

亚微米氮化钛膜的纳米压痕和划痕测定¹⁾

张泰华 郇 勇

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

王秀兰

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要 采用等离子电弧沉积的方法, 分别在 GT35 和 40CrNiMo 钢上沉积厚约为 $0.5\mu\text{m}$ 的氮化钛 (TiN) 膜. 为了筛选基材, 采用纳米压痕和划痕技术, 评价膜基界面结合和固体润滑效果. 纳米压痕结果, GT35, 40CrNiMo 和 TiN 的纳米硬度 / 弹性模量的典型值分别约为 $11.5\text{ GPa}/330\text{ GPa}$, $6.0\text{ GPa}/210\text{ GPa}$, $30\text{ GPa}/450\text{ GPa}$. 纳米划痕结果, GT35 有较理想的膜基结合能力; GT35, 40CrNiMo, TiN 及其有机膜的摩擦系数分别约为 0.25, 0.45, 0.15, 0.10. 同 40CrNiMo 相比, GT35 是较为理想的基体材料. 纳米压痕和划痕技术能提供丰富的近表面的弹塑性变形、断裂和摩擦等的信息, 是评价亚微米薄膜力学性能的有效手段.

关键词 纳米压痕, 纳米划痕, 氮化钛, 微力学性能, 摩擦性能

引 言

由于 TiN 薄膜具有较理想的力学和摩擦学特性, 已广泛应用于机械和刀具等, 作为保护膜来延长使用寿命, 具有显著的经济效益和广阔的发展前景. TiN 膜的性质随沉积条件、基材预处理技术和选择的变化而变化. 所以, 详细研究 TiN 膜的微力学和摩擦性能对评估薄膜表面强化、界面粘附和润滑等有重要的技术和理论价值^[1]. 沉积技术对 TiN 薄膜性质的影响已做过大量的研究^[2~4], 不同钢材对 TiN 薄膜微力学和摩擦性能影响的研究并不多见.

为了延长 TiN 薄膜的耐磨寿命和提高润滑效果, 需要选择不同的钢材, 以便提高薄膜和基材的硬度、增加两者的结合强度、减小摩擦系数. 本文作者采用纳米压痕和纳米划痕技术, 研究等离子电弧沉积法在 GT35 和 40CrNiMo 钢材上沉积 TiN 膜的微力学和摩擦性能. 通过对成膜质量的分析, 进一步为基材的选择提供参考依据. 同时, 探索测定和评估亚微米膜和基材的结合强度和摩擦系数的方法.

1 实 验

1.1 基材

基材选用 GT35(高耐磨钢结硬质合金, 质量组

份 % 为 Fe-60, TiC-35, Cr-2, Mo-2, C-1), 40CrNiMo (合金结构钢, Si-0.25, Mn-0.70, C-0.41, Cr-0.82, Ni-1.45, Mo-0.18, Fe-96.19). 用金刚石研磨膏精研, 以去除表面污物; 使用 3 种溶剂 (汽油、丙酮、石油醚) 超声清洗试样一定时间; 取出烘干; 存放待用.

1.2 薄膜制备

将试样固定于真空室中, 抽真空至 $3\times 10^{-3}\text{ Pa}$, 采用离子束高压轰击清洗试样. 设定工件上的负偏压与弧电流, 然后使阴极靶材在真空室内直接放电, 产生等离子体, 沉积到工件上, 形成约 $0.5\mu\text{m}$ 的镀层, 外观呈金黄色. 最后, 在 TiN 膜上涂敷约 $1\mu\text{m}$ 的 DJB823 有机膜.

1.3 实验设备和方法

纳米压痕实验, 选用 MTS Nano Indenter XP[®] 系统的 XP 组件^[5] (www.mts.com/nano), 压针为金刚石 Berkovich tip. 控制参数: 应变率 0.05 s^{-1} , 热漂移率 0.05 nm/s , 压痕深度 $1\mu\text{m}$. 实验过程: 压针逼近试样表面, 确定表面接触零点, 加载, 保载 10 s , 卸载至 90% 并保载 100 s , 数据处理.

纳米划痕实验, 选用该系统的 LFM 组件^[5] (www.mts.com/nano). 划针为金刚石 Berkovich tip, 用棱面在材料表面进行相对刻划. 控制参数: 法向力, 线性增加, 最大值分别为 40 mN , 100 mN 和 300 mN ; 横向移动, 匀速, $10\mu\text{m/s}$. 实验过程:

2003-01-12 收到第一稿, 2003-06-02 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (10242001 和 10172086)、中国科学院知识创新工程重要方向资助项目 (KJCX2-SW-L2).

压针逼近试样表面；压针以 $20\ \mu\text{N}$ 的力作用在试样上，样品台沿其 Y 方向移动 $700\ \mu\text{m}$ ，测试样表面的粗糙度。样品台回到原位，压针仍以 $20\ \mu\text{N}$ 的力作用在试样上，样品台移动 $100\ \mu\text{m}$ 后，压针以线性增加方式达到设定的最大载荷，移动 $500\ \mu\text{m}$ ，然后再以 $20\ \mu\text{N}$ 的力划完最后 $100\ \mu\text{m}$ 。样品台再次回到原位，压针仍以 $20\ \mu\text{N}$ 的力划过犁沟，扫描出犁沟的残余深度。

实验测试温度 $23.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ ，环境介质气氛为空气。对纳米压痕和划痕实验，每种条件重复五次，以验证实验的重复性和可靠性。

2 实验结果与分析

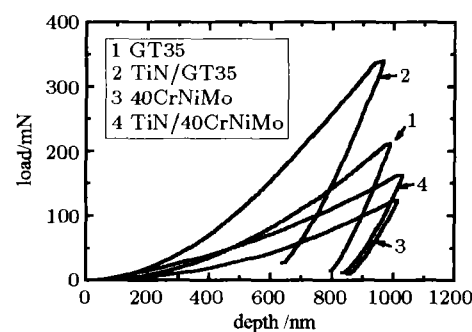
2.1 纳米压痕

为了表征 TiN 膜 / 基材系的抗载能力，采用纳米压痕技术研究其硬度和弹性模量的变化规律。

在图 1 中，为画图简洁，仅画 5 个压痕中的某一典型结果。从中可看出，GT35 和 40CrNiMo 的最大载荷、纳米硬度和弹性模量分别为 $210\ \text{mN}$ 、 $125\ \text{mN}$ 、 $11.5\ \text{GPa}$ 、 $6.0\ \text{GPa}$ 、 $330\ \text{GPa}$ 、 $210\ \text{GPa}$ ，TiN/GT35 曲线明显高于 TiN/40CrNiMo，显示基材越硬，抗载能力越强。TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 的残余压痕深度明显小于相应的基材试样，说明 TiN 膜有良好的弹性恢复能力。

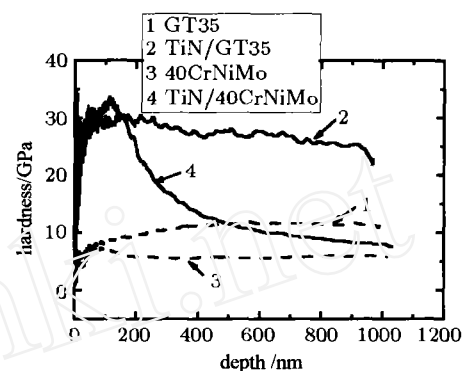
GT35 和 40CrNiMo 的硬度和模量基本不随压痕深度增加而变化，但 TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 的硬度和模量随压痕深度增加而变化。对纳米压痕实验，由于试样表面的粗糙度和压针尖端曲率半径等影响，在压痕深度约 $50\ \text{nm}$ 的初始阶段，数据不能可靠地反映材料的特性^[6]。按显微硬度的经验，压痕深度约为 $1/10\sim 1/7$ 膜厚时，基材对膜的力学性能测试结果影响不明显^[7]，由此可知，在压痕深度约 $50\sim 100\ \text{nm}$ 时，TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 的硬度和模量接近于 TiN 的硬度和模量，大致为 $30\ \text{GPa}$ 、 $450\ \text{GPa}$ 。随着压痕深度的增加，基材也开始变形，这时的测量结果应是膜基体系复合的硬度和模量。随着压痕深度的不断增加，测量结果逐渐逼近基材的性能。

当受外力作用，基材和膜力学性能尤其弹性模量的差异将会导致界面应变的梯度变化。模量接近，会使膜基界面约束变形协调，提高结合强度，避免膜从基材上脱落，从而延长膜的耐磨寿命。这种变形协调性越好，越不易在界面产生裂纹。膜基性能协调性的概念对于理想膜基设计具有重要的生产指



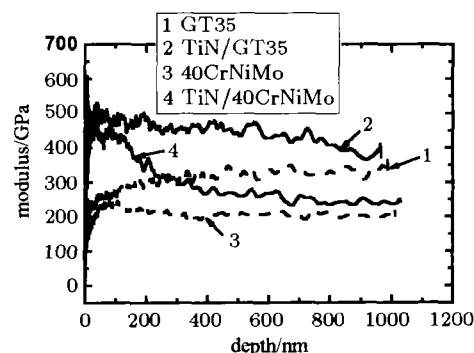
(a) 载荷 - 深度曲线

(a) Load-depth curves



(b) 硬度 - 深度曲线

(b) Hardness-depth curves



(c) 模量 - 深度曲线

(c) Modulus-depth curves

图 1

Fig.1

导意义。对比 TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 的硬度和模量曲线可看出，随着压痕深度的增加，TiN/GT35 硬度和模量曲线变化平稳，并逐渐高于 TiN/40CrNiMo 曲线，说明 TiN/GT35 的承载能力高，膜基变形协调。图 1 给出了界面区域硬度和模量的分布，由此可定性推测 TiN/GT35 界面结合较理想。

2.2 纳米划痕

为了表征 TiN 膜与基材的结合能力和固体润滑

效果, 采用纳米划痕技术研究界面结合强度和摩擦系数的变化规律. 在划痕测试中, 在最大法向力相同的情况下, 相同的划痕位置代表着有相同的法向力, 定义摩擦系数 = 横向力 / 法向力, 在相同的划痕位置, 通过比较摩擦系数也可知横向力的大小.

为了便于说明问题, 以最大法压力为 100 mN 的典型实验结果为例. 图 2 中, TiN/GT35 在划痕位置 251 μm 处, 横向力曲线出现明显的波动, 这是由于压针划到界面所致. 目前, 该处对应的载荷定义为膜基粘附失效的临界载荷^[7], 其数值为法向力 30.2 mN, 横向力 4.7 mN. 这是一个综合指标, 代表着膜基体系的综合承载能力. 主要由膜基结合强度、薄膜和基材的硬度和模量、膜的结构和厚度等因素决定. TiN/40CrNiMo 在划痕位置 153 μm 处, 临界法向力和横向力分别为 10.6 mN 和 1.9 mN. 说明 TiN/GT35 的界面结合强度要比 TiN/40CrNiMo 高.

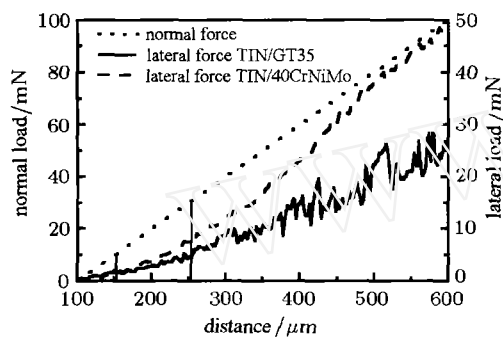
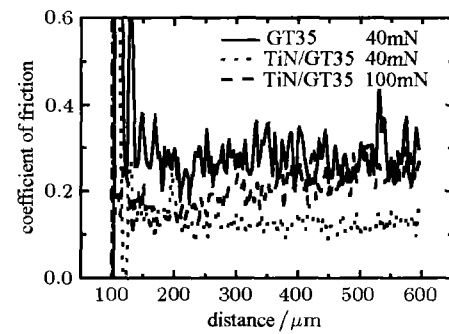


图 2 法向力或横向力与划痕位置的曲线

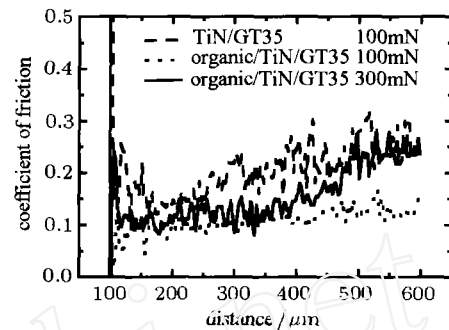
Fig.2 Normal or lateral load-distance curves

下面, 主要从摩擦系数曲线比较各试样摩擦学性能的差异. 在图 3(a) 中, 当最大法向力为 40 mN 时, GT35 和 TiN 的摩擦系数分别约为 0.25, 0.15, TiN 膜的摩擦系数明显降低, 说明固体润滑效果显著.

当最大法向力为 100 mN 时, TiN/GT35 在 100~250 μm 范围内的摩擦系数较稳定, 约为 0.15, 说明压针在 TiN 中刻划. 随后, 摩擦系数逐渐变大, 说明压针在基材中越划越深, 这时应是膜基的复合摩擦系数, 它逐渐接近基材的摩擦系数. 在 TiN 膜的试样上涂敷有机膜. 在图 3(b) 中, 对 Organic/TiN/GT35, 当最大法向力为 100 mN 时, 摩擦系数稳定, 约为 0.10, 说明压针在有机膜和 TiN 中刻划, 有机膜的润滑效果明显. 当最大法向力为 300 mN 时, Organic/TiN/GT35 在 100~200 μm 范围内摩擦系数稳定, 约为 0.10, 说明压针主要在有机膜中刻划. 在 200~450 μm 范围内摩擦系数逐渐增加, 说明压针主



(a)

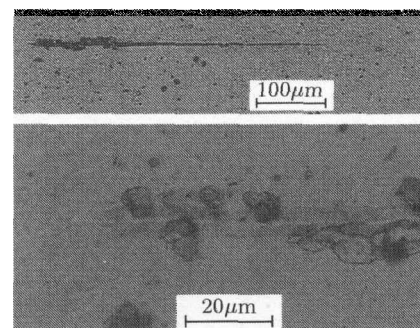


(b)

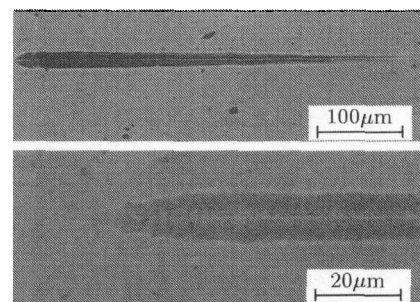
图 3 TiN/GT35 的摩擦系数

Fig.3 The friction coefficients of TiN/GT35

要在有机膜和 TiN 中刻划. 随后, 摩擦系数增加较快, 说明压针在基材 GT35 中越划越深. 从划痕显微照片图 4(a) 的上半部和摩擦曲线相比, 摩擦系数



(a) Organic/TiN/GT35



(b) Organic/TiN/40CrNiMo

图 4 300 mN 的划痕及其局部形貌

Fig.4 Optical micrographs of the scratches and their ends with normal load 300 mN

开始变大时 (200 μm 处), 对应于残余划痕的起点, 摩擦系数快速变大时 (450 μm 处), 有 TiN 碎屑剥落, 见图 4(a) 下半部的划痕末端局部放大照片。

40CrNiMo 的摩擦系数为 0.45。对其膜结构来说, 摩擦系数的变化趋势与 GT35 相似, 但摩擦系数高于 GT35 及其膜结构。与 Organic/TiN/GT35 不同的是, TiN 膜凹入 40CrNiMo 中, 并呈鱼椎骨状, 见图 4(b)。这是由于基材 40CrNiMo 的硬度较低所致, 反映 40CrNiMo 的承载能力较差。

3 结 论

通过上面的纳米压痕和划痕测试可知, GT35, 40CrNiMo 和 TiN 的纳米硬度 / 弹性模量分别约为 11.5 GPa/330 GPa, 6.0 GPa/210 GPa, 30 GPa/450 GPa; GT35, 40CrNiMo, TiN 和有机膜的摩擦系数分别为 0.25, 0.45, 0.15, 0.10。由此可知: (1) 同钢基材相比, TiN 膜的硬度和模量高于基材, 提高了基材的抗载和耐磨能力; TiN 膜和 Organic/TiN 膜的摩擦系数明显降低, 润滑效果显著; (2) 同 40CrNiMo 相比, GT35 的硬度高、模量大、摩擦系数低, 有较好的抵抗载荷和协调变形等能力。GT35 力学性质接近 TiN 膜, 是较理想的基材材料。

纳米压痕和划痕技术能提供丰富的近表面弹塑性变形、断裂和摩擦等的信息, 是评价亚微米薄膜

力学和摩擦性能的有效手段。

参 考 文 献

- 1 赵文珍. 材料表面工程导论. 西安: 西安交通大学出版社. 1998 (Zhao Wenzhen. Introduction to Surface Engineering. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998 (in Chinese))
- 2 Quaeys C, D'Haen J, Stals LM, et al. Correlation between the interface structure of a TiN coating deposited onto AISI 304 and the coating adhesion. *Surface Coating and Technology*, 1993, 61(1-3): 227~232
- 3 Hocking MG, Vasantasree V, Sidky PS. *Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications*. Wiley, New York, 1989. 86~338
- 4 Huang JH, Tsai YP, Yu GP. Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of TiN film on stainless steel by HCD ion plating. *Thin Solid Films*, 1999, 355-356: 440~445
- 5 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度计及其在微机电系统中的应用. 现代科学仪器. 2002, 1: 32~37 (Zhang Taihua, Yang Yemin. Nano-hardness tester and its application in MEMS. *Modern Scientific Instruments*, 2002, 1: 32~37 (in Chinese))
- 6 Moody NR, Strojny A, Medlin DL, et al. Substrate composition effects on the interfacial fracture of tantalum nitride films. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(6): 2306~2313
- 7 Bhushan B. *Handbook of Micro/Nanotribology*. 2nd, Boca Raton: CRC Press, 1999

NANOINDENTATION AND NANOSCRATCH MEASUREMENTS ON SUB-MICRON TIN COATINGS¹⁾

Zhang Taihua Huan Yong

(*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Wang Xiulan

(*Beijing Research Institute of Aerospace Materials & Technology, Beijing 100076, China*)

Abstract Nanoindentation and nanoscratch studies were conducted on the TiN coatings with the thickness of 0.5 μm on GT35 and 40CrNiMo steels synthesized by vacuum magnetic-filtering arc plasma deposition to evaluate the adhesion between TiN coatings and steel substrates and tribological properties. The nanoindentation studies showed that TiN/GT35 exhibited much greater load-carrying capacity compared to TiN/40CrNiMo. The hardness values measured for GT35, 40CrNiMo and TiN were approximately 11.5 GPa, 6.0 GPa and 30 GPa, respectively, and the elastic moduli approximately 330 GPa, 210 GPa and 450 GPa, respectively. Nanoscratch measurements also showed that TiN/GT35 exhibited much greater wear resistance compared to TiN/40CrNiMo. The friction coefficients of GT35, 40CrNiMo, TiN, organic coating were approximately 0.25, 0.45, 0.15, and 0.10 respectively. These studies demonstrated that the GT35, which were stronger and more abrasion resistant than 40CrNiMo, is the better substrate for TiN coating. Nanoindentation and nanoscratch tests can provide more information about the near-surface elastic-plastic deformation, friction and wear properties.

Key words nanoindentation, nanoscratch, titanium nitride, mechanical properties, tribological properties

Received 12 January 2003, revised 2 June 2003.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10242001 and 10172086) and the Chinese Academy of Science Foundation (KJCX2-SW-L2).