

TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的性能对比研究

Comparison of Properties of TiB₂ coatings
and Ti-B-N coatings

孙荣幸, 张同俊, 戴伟, 李松
(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

SUN Rong-xing, ZHANG Tong-jun, DAI Wei,
LI Song (State Key Laboratory of Die & Mould Technology,
Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

摘要: 用磁控溅射法在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢上沉积了 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层。用场发射电子扫描显微镜 (FESEM) 和小掠射角 X 射线衍射 (GAXRD) 研究了涂层的结构与形貌, 并对涂层的显微硬度进行了检测分析。研究表明: 通入 N₂ 后, Ti-B-N 涂层变得更为光滑平整, 涂层结构由纳米柱状晶转为非晶结构, 显微硬度降低。在室温无润滑条件下, 检测了涂层的耐磨性能, 结果表明 Ti-B-N 涂层的摩擦系数低于 TiB₂ 涂层, 但涂层的耐磨性并没有得到提高。

关键词: 磁控溅射; TiB₂ 涂层; Ti-B-N 涂层; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)04-0041-03

Abstract: TiB₂ and Ti-B-N coatings were prepared by magnetron sputtering on 1Cr18Ni9Ti stainless steel. The microstructure and morphology of the TiB₂, Ti-B-N coatings were investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and glancing angle X-ray diffraction (GAXRD). The microhardness of the films was tested and analyzed. The results showed that, when nitrogen was introduced, the surface of Ti-B-N coatings became very smooth, the structure of the coatings transformed from columnar nanostructure into amorphous state. The microhardness of Ti-B-N coatings decreased. Sliding friction and wear investigation were also performed at room temperature without lubrication. It is found that the friction coefficient of the Ti-B-N coatings is lower than that of the TiB₂ coatings, but the wear resistance doesn't show improvement.

Key words: magnetron sputtering; TiB₂ coating; Ti-B-N coating; microhardness; wear resistance

近年来,在机械、锻造和成型器件上使用耐磨硬质涂层变得越来越重要,这不仅可以节约成本,而且还可以提高材料的使用寿命。TiB₂ 具有一系列优异的理化性能:高硬度、高熔点、高电导率和热导率、优良的化学稳定性等。可以用其制作超硬膜,以提高工、模具表面的硬度,延长使用寿命,还可以用于耐高温烧蚀的开关触点的表面改性等等。但是, TiB₂ 涂层作为耐磨涂层在使用过程中很容易破碎,其柱状晶的 (001) 织构使其具有各向异性,而且,其垂直于表面的晶界提供了短的裂纹扩展路径,使它的韧性得到大大降低^[1]。为了提高 TiB₂ 涂层的韧性和耐磨性能,可以在 TiB₂ 涂层中掺杂氮元素,制备具有纳米晶或非晶的 Ti-B-N 多元涂层。

本工作用磁控溅射的方法在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面沉积了 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层, 并对比研究了二者的性能。

1 实验

1.1 试样制备

涂层的制备在超净室的 SPF-430H 射频溅射系统上进行,靶材为 Ti 和 TiB₂ 组成的机械复合靶。基材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,尺寸为 27mm×15mm,用金相精磨并抛光,经丙酮和乙醇超声波清洗干燥后,用 Ar 离子溅射清洗 20min,以清除基片表面的杂质和吸附气体。背底真空度为 1×10⁻⁴ Pa,工作气体为 99.99% 的高纯 Ar 气,工作气压为 0.67Pa,反应气体为 N₂,流量为 0% 和 10% (体积分数)。溅射功率为 300W,靶基距为 9.5cm,基片偏压为-100V,沉积温度为室温,沉积时间为 2h。沉积涂层前,先对基片沉积约 50nm 的 Ti 过渡层,以提高涂层与基片的结合力。

1.2 性能检测

采用 FEF-Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜

(FESEM) 观测涂层横截面形貌, 同时测得涂层厚度在 300~400nm 之间; 采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层进行结构分析, 激发源为 Cu K α , 波长 λ 为 0.154056nm; 采用 HXS-1000A K 维氏显微硬度计测定薄膜的硬度, 加载载荷为 0.1N, 载荷持续时间为 10s; 采用 WTM-1E 型可控气氛微型摩擦磨损实验仪测涂层的摩擦系数, 薄膜在无润滑室温条件下完成摩擦实验, 摩擦副为 GCr15, 载荷为 0.5N, 转速为 300r/min, 半径为 3mm, 摩擦时间为 120min。

2 结果与分析

2.1 结构与形貌分析

图 1 为具有代表性的 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层断面横截面 SEM 形貌。TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层皆厚度均匀, 结构致密, Ti-B-N 涂层更为光滑、平整。

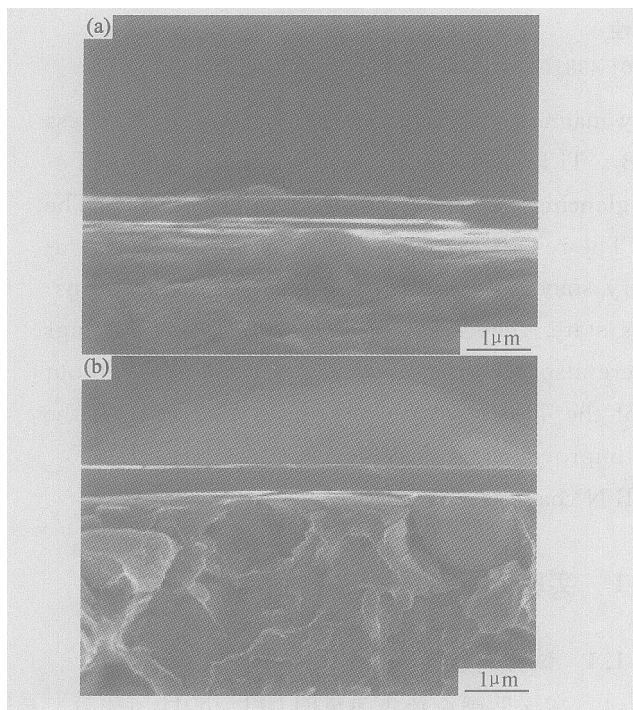


图 1 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层横截面的 SEM 形貌

(a) TiB₂; (b) Ti-B-N

Fig. 1 SEM morphologies of cross-sectional surface for TiB₂ and Ti-B-N coatings (a) TiB₂; (b) Ti-B-N

图 2 为 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的小掠射角 X 射线衍射图谱。入射角为 2°, 其中 Fe 峰来自基体。Ti-B-N 涂层中除了基体的衍射峰外, 没有出现其他衍射峰, 可以认为该涂层为非晶结构。TiB₂ 涂层中, 在 $2\theta=27.3^\circ$ 处出现了较强的 TiB₂(001) 峰, 在 $2\theta=56.7^\circ$ 处出现了很弱的 TiB₂(002) 峰, 应用 Scherrer 公式^[12]由 X 射线最强衍射峰的半高宽计算该涂层的晶粒直径为 4.76nm, 因此 TiB₂ 涂层为具有 (001) 择优取向的纳米

柱状晶。由以上分析可知, N₂ 的通入, 使涂层由柱状晶转为非晶结构。在其他反应磁控溅射制备的 Ti-B-N 涂层中也发现了晶体结构转变的现象, Wiedemann 等^[3]对该现象进行了解释, 认为在原子填充密度小 (TiB₂ 为 $0.45\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 的金属中掺杂非金属, 易于形成非晶。实验证明, Ti-B-N 涂层的非晶结构主要来自于反应溅射, 采用非反应沉积法制备的 Ti-B-N 涂层具有纳米晶结构, 由面心 Ti(NB) 相和密排六方 Ti(BN)₂ 相构成^[1]。

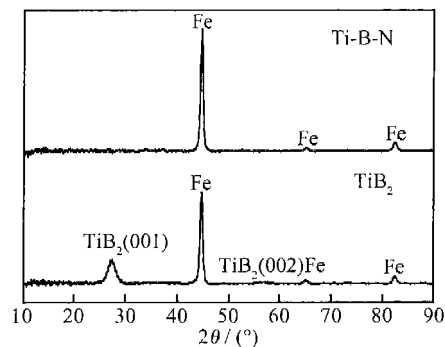


图 2 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of TiB₂ and Ti-B-N coatings

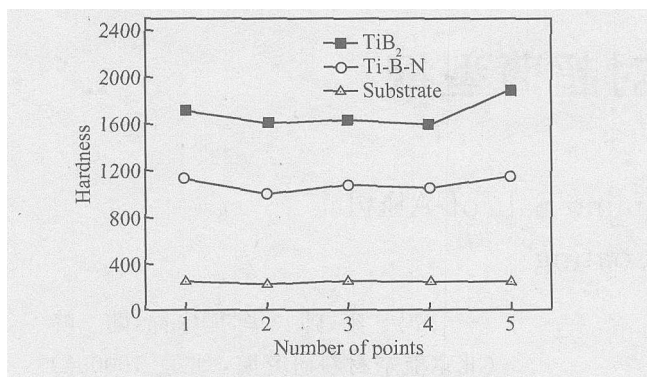
2.2 显微硬度分析

传统的显微硬度计受对角线分辨率的限制, 不能准确地测量薄膜的硬度。20 世纪 80 年代中后期发展起来的纳米压入仪通过连续记录压入深度, 可以在微米甚至纳米深度上获得膜的真实硬度, 但是由于压痕尺寸效应显著, 不同深度上获得的硬度值不同, 这给研究和比较薄膜硬度带来很大的困难。为此, 很多学者提出了显微硬度模型用以描述涂层的真实硬度, 如 Joensson-Hogmark, Burnett-Rickerby 模型等^[4], 但是这些模型只对特定条件下的薄膜成立。

图 3 为 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的显微硬度。可以看出, 两种涂层的显微硬度比基体硬度有了大幅度提高。由于涂层太薄, 受到软基体的影响, 测得硬度不能代表涂层的本征硬度, 但这两种涂层的测量条件完全相同, 可以进行比较。Ti-B-N 涂层的显微硬度比 TiB₂ 低, 这与文献[5]的报道是一致的。TiB₂ 涂层为晶粒细小的纳米晶, 内部含有大量的晶界, 可以阻止晶界滑移从而提高涂层硬度, N₂ 的加入导致涂层由纳米柱状晶转为非晶结构, 因此 Ti-B-N 涂层硬度降低。此外, 硼化物涂层的硬度由共价键 B-B 决定^[6], 加入 N₂ 后, 共价键 B-B 减少, 引起涂层硬度降低。

2.3 摩擦性能分析

图 4 为 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层室温条件下的摩擦系数曲线。可以看出两种薄膜的摩擦系数都比较高, 为

图3 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的显微硬度Fig. 3 Microhardness of TiB₂ and Ti-B-N coatings

0.4~0.6, Ti-B-N 涂层摩擦系数低于 TiB₂ 涂层。摩擦系数受多种因素的影响,当施加的载荷较小时,表面粗糙度对摩擦系数有较大的影响,与 TiB₂ 涂层相比, Ti-B-N 涂层表面更为光滑平整,因此测得摩擦系数较低。

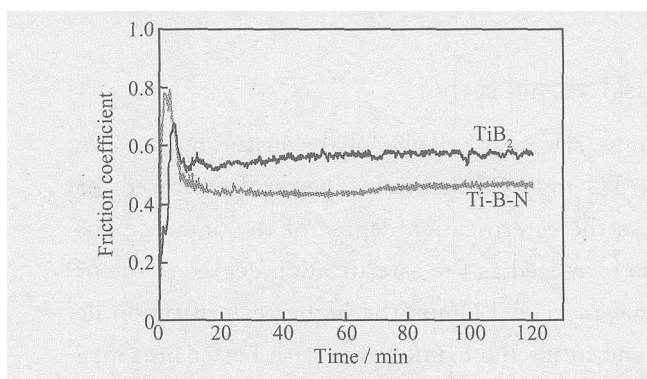
图4 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层的摩擦系数Fig. 4 Friction coefficient of TiB₂ and Ti-B-N coatings

图5为 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层磨痕的表面形貌。经过 2h 的摩擦磨损, TiB₂ 涂层磨痕内布满沿磨损方向的划痕,没有出现涂层剥落现象(见图 5a), Ti-B-N 涂层磨痕中出现了沟槽及层片状脱落(见图 5b)。在相同磨损条件下,两类薄膜磨痕形貌的差别与膜基结合力和硬度有关。一般情况下,硬度越高耐磨性越好, Ti-B-N 涂层的硬度低于 TiB₂ 涂层,故耐磨性较差。

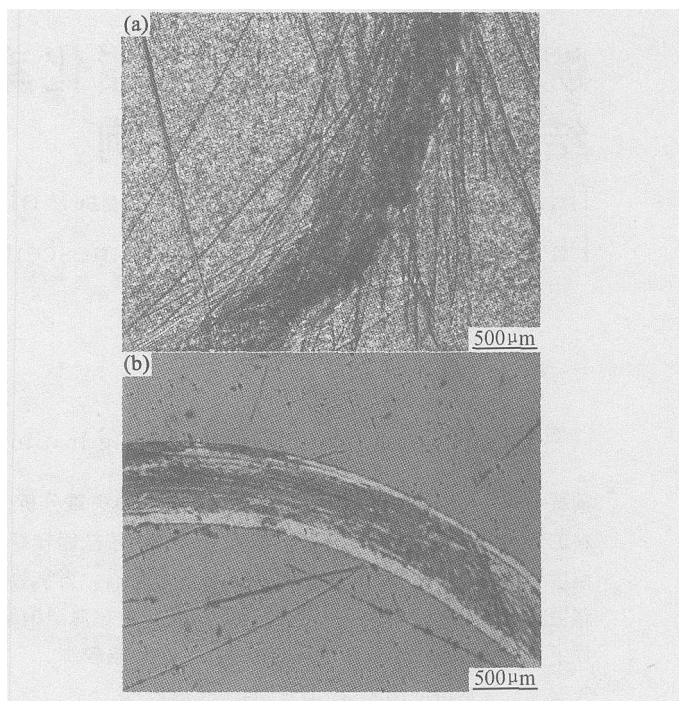
N₂ 的通入,降低了涂层的摩擦系数,却没有提高涂层的耐磨性,推测其原因是因为通入了过量的 N₂,涂层硬度急剧降低,从而导致其耐磨性降低。

3 结论

(1) TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层皆厚度均匀,结构致密, Ti-B-N 涂层更为光滑、平整。

(2) TiB₂ 涂层为具有(001)择优取向的纳米柱状晶, Ti-B-N 涂层为非晶结构,且其显微硬度低于 TiB₂ 涂层。

(3) 室温条件下, Ti-B-N 比 TiB₂ 涂层表现出更低

图5 TiB₂ 和 Ti-B-N 涂层磨痕的表面形貌 (a) TiB₂; (b) Ti-B-NFig. 5 Surface morphologies of wear track of TiB₂ and Ti-B-N coatings (a) TiB₂; (b) Ti-B-N

的摩擦系数,但 Ti-B-N 涂层出现了涂层剥落现象。

(4) 用反应溅射法制备具有优良性能的 Ti-B-N 涂层,需严格控制 N₂ 的流量。

参考文献

- [1] WIEDEMANM R, WEIHNACHT V, OETTEL H. Structure and mechanical properties of amorphous Ti-B-N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 302-309.
- [2] 刘彭义, 张丽丽, 叶海, 等. 纳米二氧化钛薄膜的磁控溅射制备和结构特性表征[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2004, 25(3): 293-301.
- [3] JUNG D H, KIM H, LEE G R, et al. Deposition of Ti-B-N films by ICP assisted sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175: 638-642.
- [4] 王章忠. 硬基体上 TiN 薄膜涂层硬度的测定[J]. 新技术新工艺, 2001, (8): 20-21.
- [5] ZHONG D, SUTTER E, MOORE J J, et al. Mechanical properties of Ti-B-G-N coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 320-325.
- [6] OTT R D, RUBY C, HUANG F, et al. Nanotribology and surface chemistry of reactively sputtered Ti-B-N hard coatings[J]. Thin Solid Films, 2000, 377-378: 602-606.

基金项目: 东莞市科技发展专项资助基金(2003D1011)

收稿日期: 2005-08-08; 修订日期: 2006-01-12

作者简介: 孙荣幸(1981-), 女, 硕士研究生, 从事 Ti-B-G-N 系硬质耐磨涂层的研究, 联系地址: 武汉华中科技大学模具技术国家重点实验室(430074)。