

文章编号: 1004 - 0609(2004)08 - 1308 - 05

反应磁控溅射制备 Ti-Si-N 薄膜的摩擦磨损性能^①

马大衍¹, 马胜利¹, 徐可为¹, S. Veprek²

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 慕尼黑工业大学 无机材料化学研究所, 德国, 慕尼黑 D-85747)

摘要: 用反应磁控溅射方法, 在不锈钢表面沉积 Ti-Si-N 薄膜。用原子力显微镜观察薄膜的表面形貌, Ti-Si-N 颗粒尺寸小于 0.1 μm, 用亚微压入仪测试薄膜硬度, 当硅的摩尔分数为 9.6% 时, 薄膜硬度出现最大值 47 GPa。球-盘式摩擦磨损结果表明, Ti-Si-N 薄膜的耐磨性能明显优于 TiN 薄膜, 加入少量硅元素后, TiN 薄膜的抗磨损性能有显著提高, 但 Ti-Si-N 薄膜的室温摩擦系数较高(0.6~0.8), 高温下摩擦系数也仅轻微降低(550 °C, 0.5~0.6)。由于 Ti-Si-N 薄膜的摩擦系数可能与磨损中氧化物生成量的增加有关, 常温下 Ti-Si-N 薄膜的摩擦系数随硅摩尔分数的增加而增大, 而高温下 Ti-Si-N 薄膜的摩擦系数随硅含量上升而降低。

关键词: Ti-Si-N 薄膜; 反应磁控溅射; 摩擦学

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Tribological behavior of Ti-Si-N coatings prepared by magnetron sputtering reactive deposition

MA Da-yan¹, MA Sheng-li¹, XU Ke-wei¹, S. Veprek²

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute for Chemistry of Inorganic Materials,

Technical University Munich, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Munich, Germany)

Abstract: Multiphase nanocomposite thin films composed of nanocrystalline TiN and nano-sized amorphous Si₃N₄ were deposited on stainless steel substrate at 550 °C using magnetron sputtering reactive deposition technique. The micro-hardness of Ti-Si-N films can reach 47 GPa when molar fraction of silicon is 9.6%. Sliding friction and wear investigations were performed using ball-on-disk typed high temperature tribometer without lubrication. The wear resistant properties of TiN film increase remarkably with certain addition of silicon, while friction coefficient remains high (about 0.6~0.8) at room temperature and reduces only slightly at elevated temperature (0.5~0.6 at 550 °C). The friction coefficient increases with increasing molar fraction of silicon at room temperature, but it will decrease with increasing molar fraction of silicon at elevated temperature, because the friction coefficient may relate to the increasing of oxides formations during wear test.

Key words: Ti-Si-N coating; reactive magnetron sputtering; tribological behavior

硬质薄膜材料及其超高硬度现象备受材料界关注。在传统 TiN、TiC 薄膜材料的基础上添加不同金属或非金属元素的多元及多层硬质薄膜相继获得

成功^[1-7], 不同程度地优化了薄膜成分和结构, 改善了薄膜的强度和韧性, 已部分应用于刀具、模具等要求耐磨损、抗腐蚀及抗高温氧化等领域^[8, 9]。

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA338010); 国家自然科学基金资助项目(50271053; 50371067); 教育部博士点基金资助项目 收稿日期: 2003-12-09; 修订日期: 2004-03-08

作者简介: 马大衍(1976-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 马大衍, 电话: 029-82668614; E-mail: madayan@mailst.xjtu.edu.cn

Veprek 等^[11-13]于 1995 年最早提出了非晶非金属氮化物(Si_3N_4 , BN, ...) 包覆纳米晶过渡金属氮化物(TiN, W_2N , VN, ...) 的骨架式纳米复合结构的概念^[10], 其制备的纳米复合薄膜硬度可达 45~80 GPa, 在氮气中, 经 1 000~1 100 °C 退火处理后硬度仍可保持稳定。作为主要用于抗磨损领域的 TiSiN 纳米薄膜, 其摩擦磨损性能的研究十分重要。目前, 此类薄膜的研究工作还仅局限于纳米结构和硬度, 而对其摩擦磨损特性的考察, 国内外还较少见有文献报道^[14]。

本文作者用反应磁控溅射方法在不锈钢表面沉积了 TiSiN 薄膜, 并研究了薄膜的摩擦磨损性能。

1 实验

用慕尼黑工业大学无机材料化学所的反应磁控溅射实验设备制备了 TiSiN 薄膜, 薄膜基体为 1Cr18Ni9Ti(摩尔分数, %) 不锈钢, 试样经研磨, 抛光, 超声波清洗后放入反应室。工艺参数沉积气压为 0.2 Pa, N_2 流量为 7.0~12.0 mL/min, 溅射电源电流 5.0 A, 测射电源电压 500 V, 试样偏压 25 V, 电流 0.04 A, 沉积时间 40 min, 薄膜厚度为 5.0~6.0 μm 。

经 X 衍射(XRD) 以及 X 光电子谱(XPS) 分析表明: 薄膜中仅存在 TiN 和非晶 Si_3N_4 相, 详细相的组成分析见文献[11]。用原子力显微镜观察薄膜的表面形貌, KEVEX 能谱仪测定薄膜的成分, Fischerscope 100 型亚微压入仪测量薄膜的显微硬度。采用 Vickers 正四棱锥金刚石压头, 载荷为 30 mN, 对每个试样测试 6 点, 取平均值计算硬度, 并用 WS-2000 型涂层附着力滑痕仪评定薄膜的膜基结合性能。

用 THT07-135 型球-盘式高温摩擦磨损试验机进行摩擦学实验。薄膜在无润滑条件下, 分别在室温和 550 °C 下完成摩擦磨损实验。空气湿度为 45%, 摩擦副为 GCr15, 直径 d 3 mm, 粗糙度 R_a 小于 0.05 μm , 硬度为 HRC 61, 载荷为 5 N, 摩擦线速度为 20 cm/s, 滑动距离为 300 m。磨痕形貌用光学显微镜观察, 用 TR240 便携式表面粗糙度仪测出的 TiSiN 球盘磨损磨痕深度, 用工具显微镜读出磨痕宽度, 计算出总的磨损体积 V , 通过比磨损率 r 来评价膜层的耐磨性能, 比磨损率 r 根据公式(1)求得:

$$r = V / (p \cdot l) \quad (1)$$

式中 p 为法向载荷(N); l 为滑动距离(m)。

2 结果与讨论

图 1 所示为 TiSiN 薄膜表面原子力显微形貌。可以看出, 薄膜表面形貌的立体结构, 表面结晶完整, 颗粒清晰可见, 尺寸小于 0.1 μm 。薄膜表面大都具有较好的均匀性, 粗糙度 RMS 值小于 10 nm。由于沉积完成后, 气氛中一些大颗粒散落在薄膜表面, 使得表面有少量突起。图 2 所示为 TiSiN 薄膜的断口形貌, 薄膜呈细小颗粒的致密类玻璃形态。

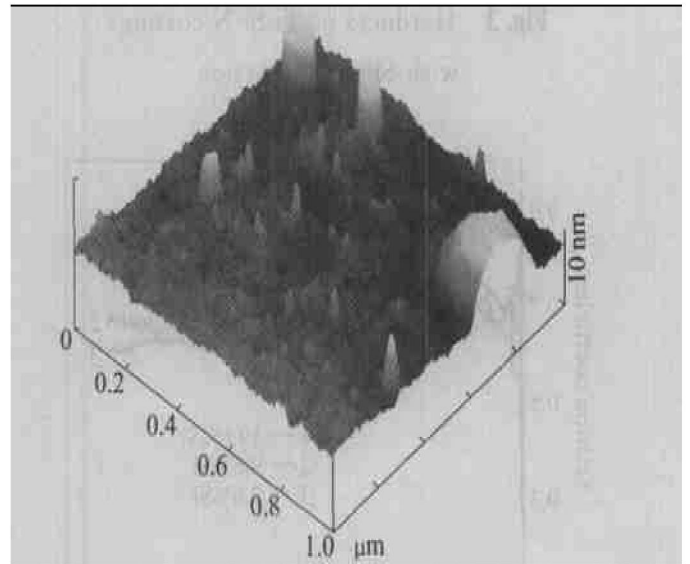


图 1 TiSiN 薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 1 AFM morphology of TiSiN coating

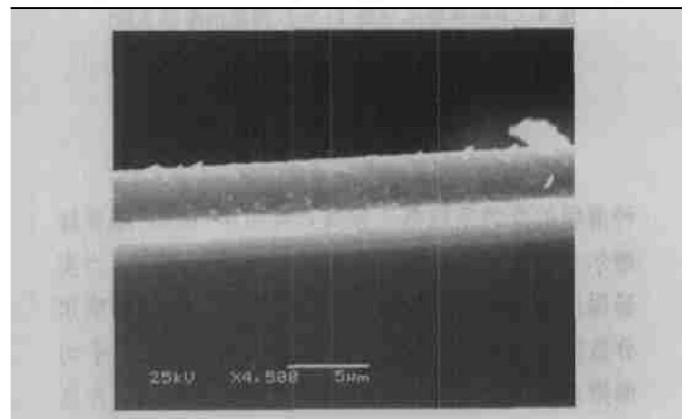


图 2 TiSiN 薄膜断口的 SEM 像

Fig. 2 SEM fractograph of TiSiN film

图 3 所示为 TiSiN 薄膜的亚微压入硬度。可以看出, 薄膜硬度随硅摩尔分数的增大先增大后减小, 在硅摩尔分数为 9.6% 左右时, 薄膜硬度达到最大, 为 47 GPa 左右。

图 4 所示为不同硅摩尔分数的 TiSiN 薄膜室温水下的摩擦系数与磨损距离的关系。可以看出, 3

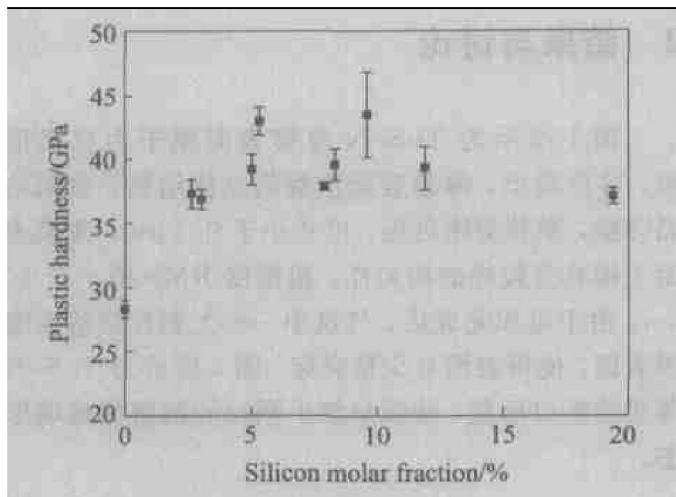


图3 TiSiN 薄膜硬度随硅含量变化的曲线

Fig. 3 Hardness of TiSiN coatings with Si molar fraction

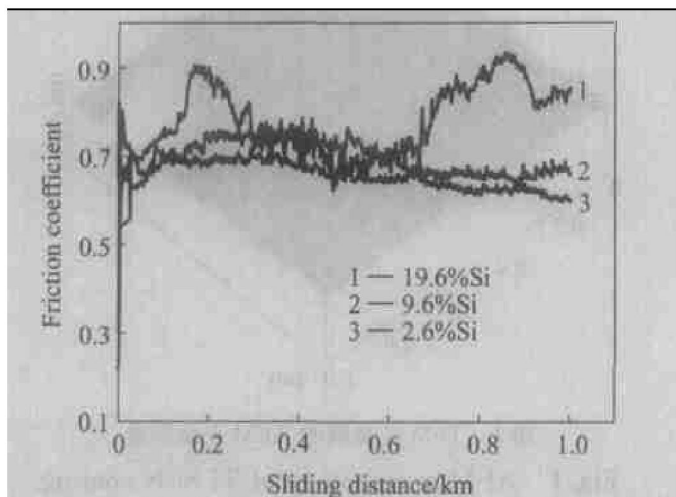


图4 不同硅摩尔分数 TiSiN 薄膜的摩擦系数

Fig. 4 Friction coefficient of TiSiN coatings with Si molar fraction at room temperature

种薄膜的摩擦系数都比较高, 为 0.6~ 0.8。随着硅摩尔分数的增加, 薄膜摩擦系数有轻微增大。当实验温度增加到 550 °C 时, 如图 5 所示, 不同硅摩尔分数的 TiSiN 薄膜的摩擦系数都有所降低, 平均摩擦系数为 0.5~ 0.6。与室温磨损结果相反, 在高温下, 随硅摩尔分数的增加, 薄膜的摩擦系数有所降低。Kim 等^[15]研究了室温下不同湿度 TiSiN 薄膜的摩擦系数, 结果表明随着空气湿度增大, 摩擦系数随之减小。分析认为, 可能非晶 Si₃N₄ 和水反应生成的 SiO₂ 或者 Si(OH)₂ 作为润滑膜层减少了摩擦。本文研究结果与空气湿度为 50% 时的结果基本一致。温度升高引起薄膜摩擦系数减小的原因可能与氧化物的生成有关, 而高温下摩擦系数随硅摩尔分数增加而减小, 则可能由于薄膜中非晶 Si₃N₄

含量的增加使磨损过程中生成的 SiO₂ 或者 Si(OH)₂ 增多所致。

图 6 所示为 TiN 薄膜室温及高温摩擦系数曲线。可以看出, TiN 薄膜摩擦系数较 TiSiN 薄膜有所降低, 但其抗磨损性能明显低于 TiSiN 薄膜。当磨损距离大约在 120 m 时, TiN 薄膜即失效。

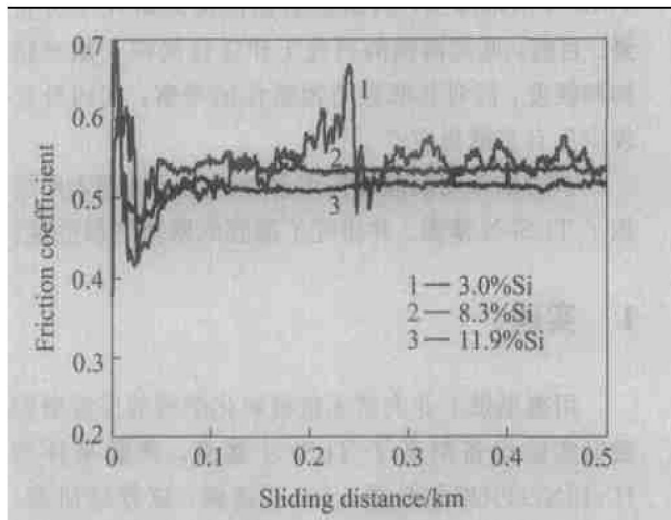


图5 不同硅摩尔分数的

nc-TiN/a-Si₃N₄ 薄膜的摩擦系数

Fig. 5 Friction coefficient of nc-TiN/a-Si₃N₄ coatings with Si molar fraction at 550 °C

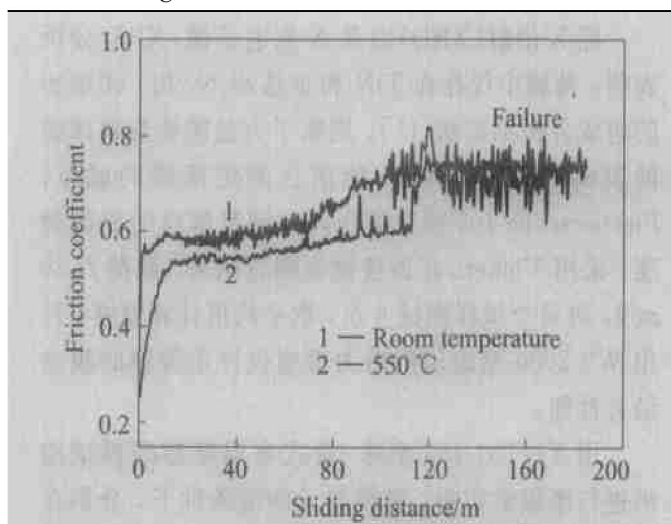


图6 TiN 薄膜的摩擦系数

Fig. 6 Friction coefficients of TiN coating

在室温和 550 °C 时, 不同硅摩尔分数的 TiSiN 薄膜和 TiN 薄膜的比磨损率及其对应的硬度值如表 1 所列。结果表明: TiSiN 膜的硬度大大高于 TiN 膜层; TiN 薄膜中加入硅元素后, 薄膜的比磨损率显著下降; 随着膜层中硅摩尔分数的增加, 比磨损率维持在较低水平。当实验温度提高到 550 °C 时, TiSiN 薄膜的比磨损率有所上升, 但仍低于 TiN 薄膜的比磨损率。

表 1 TiSiN 和 TiN 薄膜的比磨损率

Table 1 Wear rates of TiSiN and TiN coatings

Si molar fraction/ %	L_c/N	Hardness/ GPa	Wear rate/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	
			25 °C	550 °C
0	24	20	7.8×10^{-2}	6.2×10^{-2}
2.6	27	33.1	8.3×10^{-5}	
3.0	32	32.8		9.6×10^{-3}
8.3	36	44.6		9.9×10^{-4}
9.6	43	47.4	2.0×10^{-5}	
11.9	45	38.9		7.8×10^{-4}
19.3	47	28.7	1.4×10^{-4}	

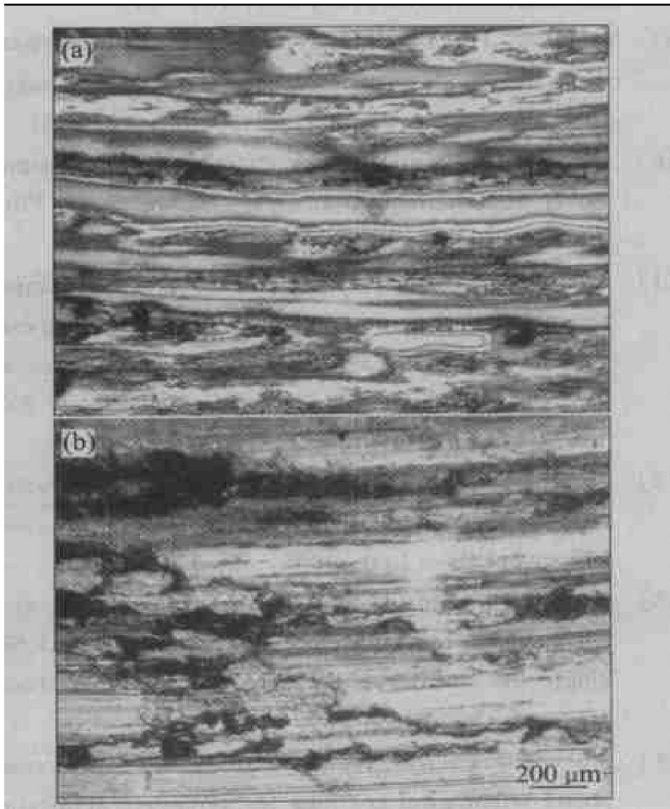


图 7 不同硅摩尔分数 TiSiN 薄膜的室温磨损磨痕形貌

Fig. 7 Morphologies of TiSiN coatings worn tracks with various silicon molar fractions at room temperature
(a) —2.6% Si; (b) —19.3% Si

图 7 所示为硅摩尔分数为 2.6% 和 19.3% 时的 TiSiN 薄膜的室温磨损磨痕形貌。由图 7(a) 可见, 低硅摩尔分数的 TiSiN 薄膜磨痕内布满沿磨损方向的划痕, 说明在磨损过程中, 微观犁沟的作用比较明显。在磨损过程中, GCr15 钢球与 TiSiN 薄膜接触时产生的摩擦力使少量 TiSiN 硬颗粒从膜层脱离, 这些颗粒很容易嵌入硬度较低的 GCr15 钢球表面, 并在随后的磨损中挤压刺入 TiSiN 薄膜内, 对镀层产生犁削作用, 被磨损薄膜布满细小沟槽的表面上形成分散有片状或带状脱落的形貌。薄

膜中的硅摩尔分数较高时, PVD 制备的 TiSiN 薄膜的磨痕中出现细小沟槽及层片状脱落(见图 7(b)), 膜层的磨损是由微观切削和疲劳磨损共同作用形成的。从表 1 给出的划痕法测试硅摩尔分数变化对膜基结合力的影响结果发现, 随着硅含量增加, 膜基结合强度 L_c 也随之增加, 从而引起膜层磨损机制变化。

硅摩尔分数较低时, TiSiN 薄膜的摩擦系数有较大波动, 通过对其高温磨痕形貌(见图 8)的分析发现, 磨痕内除大量的黑色氧化物痕迹外, 还出现了坑状凹痕, 在光学显微镜下放大观察, 可发现这些凹痕内有许多细小裂纹形成(见图 8(b))。分析认为, 这可能与低硅摩尔分数薄膜的抗氧化性较低有关。据文献[16]报道, PVD 制备的 TiSiN 薄膜的抗氧化性随着硅摩尔分数的升高而增加。当 TiSiN 薄膜中硅摩尔分数较低时, 其较差的抗氧化性使薄膜表面在较深的范围发生氧化并有可能弱化膜基界面结合强度和自身硬度。因此, 薄膜容易在磨损过程中发生脱落, 这些脱落的氧化物颗粒在钢球的作用下压入滑道, 造成磨痕内的坑状凹痕, 并形成裂纹。

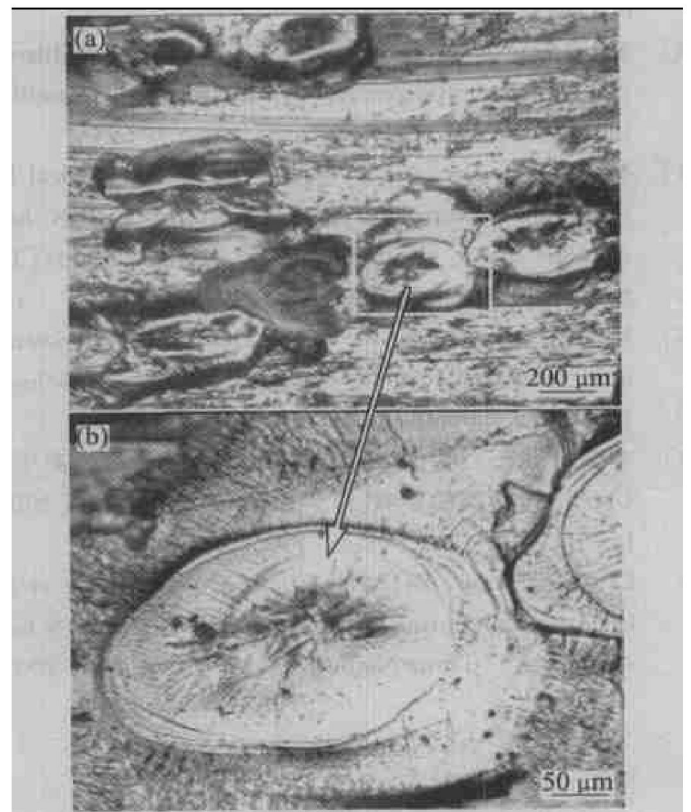


图 8 含 3.0% Si 的 TiSiN 薄膜的高温磨损磨痕形貌

Fig. 8 Morphologies of TiSiN coatings worn track with 3.0% Si at high temperature

3 结论

用反应磁控溅射方法沉积得到了 $Ti_{1-x}Si_xN$ 薄膜, $Ti_{1-x}Si_xN$ 薄膜的显微硬度比 TiN 薄膜的显微硬度明显要高, 当硅含量达到 9.6% 时, 硬度可达 47 GPa。在室温和高温条件下, 不同硅摩尔分数的 $Ti_{1-x}Si_xN$ 薄膜相对于 TiN , 均表现出良好的耐磨性, 且 $Ti_{1-x}Si_xN$ 薄膜表现出较高的摩擦系数, 室温条件下, 摩擦系数随着薄膜中硅摩尔分数增加而增大, 但在高温条件下呈相反趋势。通过磨痕形貌的对比观察, 发现在硅摩尔分数较低时, 薄膜的磨损机制主要是微观犁沟的作用, 而硅摩尔分数较高时, 磨损机制为微观切削与疲劳磨损机制的共同作用。

REFERENCES

- [1] Archer N J. The plasma assisted chemical vapor deposition of TiC , TiN and TiC_xN_{1-x} [J]. *Thin Solid Films*, 1981, 80: 221 - 225.
- [2] Rebenne H E, Bhot D G. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant application: deposition processes, properties and performance [J]. *Surf Coat Technol*, 1994, 63: 1 - 13.
- [3] Subramanian C, Strafford K N. Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications [J]. *Wear*, 1993, 165: 85 - 94.
- [4] Matthes B, Broszeit E, Kloos K H. Tribological behaviour and corrosion performance of $TiB-N$ hard coatings under plastic manufacturing conditions [J]. *Surf Coat Technol*, 1993, 57: 97 - 104.
- [5] Heim D, Hochreiter R. $TiAlN$ and $TiAlCN$ deposition in an industrial PACVD plant [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 98: 1553 - 1556.
- [6] 李成明, 张勇, 曹尔妍, 等. 磁过滤对多弧离子镀 ($TiAl$) N 薄膜的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S1): 179 - 182.
- LI Cheng-ming, ZHANG Yong, CAO Er-yan, et al. Deposition and properties of high quality ($TiAl$) N hard coatings [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(S1): 179 - 182.
- [7] 李成明, 孙晓军, 曹尔妍, 等. 过滤电沉积 TiN , ZrN 和 TiN/CrN 多层纳米薄膜的性能比较 [J]. *摩擦学报*, 2002, 22(S4): 153 - 156.
- LI Cheng-ming, SUN Xiaojun, CAO Er-yan, et al. Performance of TiN , ZrN and TiN/CrN multilayer nanofilms deposited by FAMIP [J]. *Tribology*, 2002, 22(S4): 153 - 156.
- [8] MA Sheng-li, LI Yan-huai, XU Ke-wei. Investigation on processing of industrial set-up plasma enhanced chemical vapor deposition with pulsed DC power [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 131: 131 - 135.
- [9] Yan P X, Hui P, Zhun W G, et al. An investigation of the pulsed plasma for deposition of thin film materials [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 102: 175 - 181.
- [10] Veprek S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 268: 64 - 69.
- [11] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in $n\alpha-TiN/\alpha-Si_3N_4/\alpha$ and $n\alpha-TiSi_2$ nanocomposites with $HV = 80$ to 105 GPa [H]. *Surf Coat Technol*, 2000, 133 - 134: 152 - 163.
- [12] Veprek S, Reiprich S, Li S Z. Superhard nanocrystalline composite materials: the $\alpha-TiN/\alpha-Si_3N_4$ system [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2640 - 2649.
- [13] Durand-Drouhin O, Santana A E, Karimi A, et al. Mechanical properties and failure modes of $TiAl(Si)$ N single and multilayer thin films [J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 163 - 164: 260.
- [14] Voevodin A A, O'Neill J P, Zabinski J S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 116 - 119: 36 - 45.
- [15] Kim S H, Jang J W, Kang S S, et al. Synthesis and mechanical evaluation of nanocomposite coating layer of $n\alpha-TiN/\alpha-Si_3N_4$ on SKD 11 steel by sputtering [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 130 - 131: 283 - 288.
- [16] Vaz F, Rebouta L. Characterization of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ nanocomposite films [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 133 - 134: 307 - 313.

(编辑 李艳红)