

具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜制备与力学性能

陈向阳^{1,2}, 张 瑾¹, 马胜利², 胡海霞¹

(1. 安徽理工大学, 安徽 淮南 232001)

(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 用电弧增强磁控溅射 (AEMS) 装置在高速钢(W18Cr4V)和 Si(100)基体上制备了具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜, 用 X 射线衍射 (XRD) 仪和傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析了薄膜的微观结构, 用划痕仪测试了薄膜的结合力, 用显微硬度计和销盘式摩擦磨损实验仪测试了薄膜的硬度和摩擦学性能。结果表明: 本实验条件下制备的具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的硬度为 23 GPa, 薄膜与 GCr15 钢球对磨的摩擦系数为 0.3, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的结合力和摩擦学性能较 BCN 单层薄膜有明显提高。

关键词: AEMS; 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜; 力学性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0503-04

BCN 薄膜具有硬度高、摩擦系数低和热稳定性高等优异性能, 在机械和航空航天领域应用前景广阔^[1-4]。然而, 由于在沉积 BCN 薄膜的过程中需要引入高能粒子的轰击, 导致薄膜的残余应力大, 膜基结合强度低, 薄膜在服役过程中容易萌生早期裂纹并剥落, 这严重阻碍了 BCN 薄膜的发展^[2-5]。

为了提高膜基结合力, 许多研究者进行了不同的尝试, 如改变 BCN 薄膜的成分、沉积后退火处理等先后被用来提高 BCN 薄膜中的结合力, 但结果都不理想^[2-6]。与此同时, 一些研究者试图通过沉积过渡层来提高 BCN 薄膜的结合力, 如 G. Bejarano^[7]用 B₄C 作为过渡层沉积了 B₄C/BCN/c-BN 多层薄膜, 并研究了薄膜层数对薄膜硬度和膜基结合力的影响, 发现多层薄膜膜基结合强度与单层薄膜相比提高了很多。A. Kratzsch 通过在 BCN 薄膜和基体之间沉积一层厚度为 200 nm 的 TiC 薄膜, 并在沉积 BCN 薄膜的过程中不断提高溅射离子的能量和优化 BCN 薄膜的成分来降低薄膜的残余应力, 提高薄膜的结合强度^[8]。K. Yamamoto 则试图在 BCN 薄膜和基体之间沉积一层 B₄C 来提高 BCN 薄膜的结合力^[9]。上述研究虽然在一定程度上提高了薄膜的膜基结合力, 但距工业应用要求还相差较远。

本实验用 AEMS 方法制备具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜材料, 试图通过 TiN 过渡层来提高 BCN 薄膜材料结合力, 并对比研究 TiN 过渡层对 BCN 薄膜微观结构硬度结合力及摩擦学性能的影响, 以为 BCN 薄膜未来

实际应用提供理论和技术指导。

1 实 验

用电弧增强非平衡磁控溅射 (AEMS) 设备沉积了具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜。设备沉积室内有效空间直径为 550 mm, 高为 450 mm, 室内装有加热装置, 用热电偶测量试样温度, 试样作为阳极, 靶材作为阴极, 沉积过程中试样均匀转动以提高沉积薄膜的均匀性。沉积所用靶材为高温烧结 B₄C 片和高纯 Ti 靶, 基体为高速钢和单晶硅片 (100)^[10]。装炉前先将基体用丙酮超声清洗, 沉积前在-1000 V 偏压下溅射清洗 30 min。沉积过程分为 2 步: (I) 基体偏压-150 V, 氮氩比 0.4, Ti 靶功率 1.2 kW, 沉积气压为 0.3 Pa, 沉积温度 230 °C, 沉积 TiN 层 40 min。(II) 基体偏压-150 V, 关掉 Ti 靶, B₄C 靶功率 2 kW, 氮氩比 0.4, 沉积温度 230 °C, 沉积气压为 0.3 Pa, 沉积 BCN 过渡层 140 min。为了与具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜对比, 还沉积了 BCN 单层薄膜, 沉积基体偏压-150 V, B₄C 靶功率 2 kW, 氮氩比 0.4, 沉积气压为 0.3 Pa, 沉积温度 230 °C, 沉积时间 140 min。

用 JEM-7000F 型场发射扫描电镜 (FSEM) 观察薄膜的表面形貌和薄膜磨损后的磨痕形貌; 用 D/max-3C X 射线衍射 (XRD) 仪和 EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析薄膜的微观结构组态; 用 WS-2005 涂层附着力测试仪测试薄膜的结合力, 试

收稿日期: 2015-01-09

基金项目: 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室开放研究项目 (20141604); 安徽理工大学青年教师科学研究基金资助项目 (QN201316)

作者简介: 陈向阳, 男, 1979 年生, 博士, 安徽理工大学机械工程学院, 安徽 淮南 232001, 电话: 0554-6633021, E-mail: cxy7911@126.com

验载荷 40 N, 加载速率 10 N/min; 用 MH-5 型显微硬度计测试薄膜的显微硬度, 载荷 20 mN, 保持时间 5 s; 用 HT-500 型销盘式磨损仪测试薄膜的摩擦系数, 载荷 1.25 N, 滑动速度 0.1 m/s, 对磨材料为直径 3 mm 的 Si₃N₄ 球, 磨损时间 30 min, 环境温度为 27 °C。磨损轮廓采用 TALYSURF-4 粗糙度轮廓仪进行表征, 薄膜的磨损率用公式 (1) 进行计算:

$$W = \frac{V}{L \cdot s} \tag{1}$$

式中: W 为磨损率, mm³ N⁻¹ m⁻¹; V 为磨损体积, mm³; L 为载荷, N; s 为磨损长度, m。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构

图 1 为具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的表面和断面 SEM 照片。从图 1a, 1c 可以看出 BCN 薄膜的表面形貌致密、粗糙度较低, 且薄膜表面有直径在 100~200 nm 的球状突起。从图 1b, 1d 可以

看出, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜断面致密, 厚度约 2.6 μm, 下层为 TiN 层, 厚度约 0.8 μm, 上层为 BCN, 厚度约为 1.8 μm; BCN 单层薄膜的厚度约为 1.7 μm。

图 2 为具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的 XRD 图谱。从图可以看出, BCN 单层薄膜的 XRD 图谱中衍射图谱中除基体的衍射峰外并没有与 BCN 相关的晶体衍射峰。具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的 XRD 图谱中除基体的晶体衍射峰外, 还出现了 TiN 的晶体衍射峰, 说明薄膜中的 TiN 以晶体形态存在。

图 3 为具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的 FTIR 图谱。从图可以看出, 在 1000~1700 cm⁻¹ 出现 1 个宽吸收峰, 该峰是 B-C 键、C-N 键、C-C 键和 B-N 键的吸收峰复合的结果, 同时说明该工艺条件下制备的 BCN 薄膜以非晶结构为主^[9]。在 1150 cm⁻¹ 处出现 1 个较强的肩峰, 一般认为, B-C 键的吸收峰位于 1080 cm⁻¹ 附近, C-N 键和 C-C 键的吸收峰位于 1200~1300 cm⁻¹ 附近, sp²B-N 键的伸缩吸收峰位于

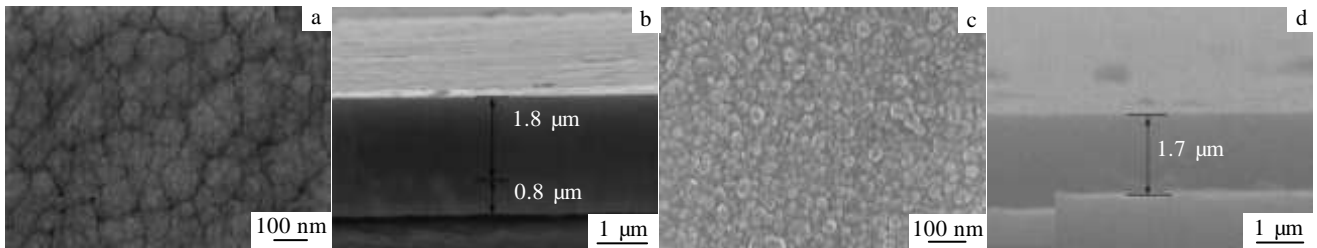


图 1 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的表面和断面形貌

Fig.1 Surface and cross-sections morphologies of BCN thin films with TiN interlayer and BCN monolayer thin films: (a) surface of BCN thin film with TiN interlayer, (b) cross-section of BCN thin film with TiN interlayer, (c) surface of BCN monolayer thin film, and (d) cross-section of BCN monolayer thin film

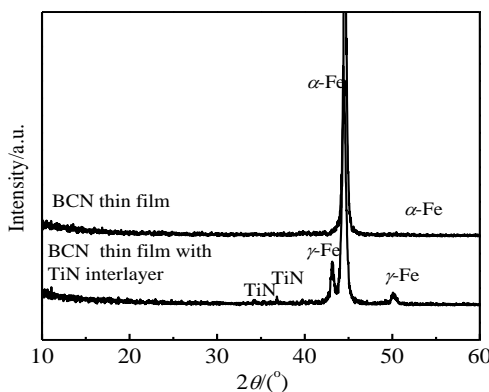


图 2 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the BCN thin film with TiN interlayer and BCN monolayer thin film

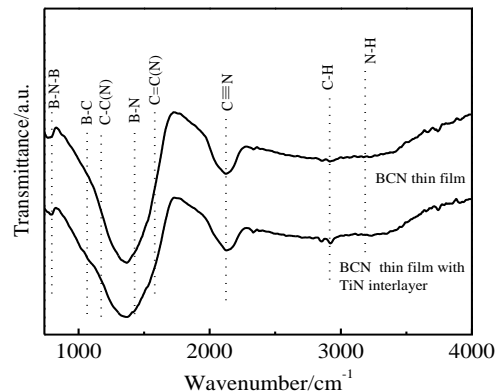


图 3 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜和 BCN 单层薄膜的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR spectra of the BCN thin film with TiN interlayer and BCN monolayer thin film

1380 cm^{-1} 附近, C=C 和 C=N 键的吸收峰在 1600 cm^{-1} 附近^[11, 12]。另外, 在 2900 和 3200 cm^{-1} 附近还出现了 C-H 键和 N-H 键的弱吸收峰, 这可能是因为在沉积过程中炉体中残留的少量 H_2 与 C 原子或 N 原子相结合所生成的微量产物^[11, 12]。

2.2 薄膜的力学性能和摩擦学性能

实验测得, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的硬度为 23 GPa, BCN 单层薄膜的硬度为 21 GPa, 如表 1。具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜多层薄膜的硬度与 BCN 单层薄膜相比并没有明显提高。

图 4 为划痕法测得的不同薄膜的声发射强度-载荷曲线。从图可以看出 BCN 单层薄膜在载荷增加到 8 N 时, 声发射强度发生突变, 薄膜的结合力为 8 N, 而具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜在载荷增加到 28 N 时, 声发射强度才发生突变, 薄膜的结合力达到了 28 N。具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的结合力与 BCN 单层薄膜相比提高了很多。

图 5 为具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜与 BCN 单层薄膜的摩擦系数曲线。从图中可以看出, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的摩擦系数稳定在 0.3 左右, BCN 单层薄膜的摩擦系数明显比具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的摩擦系数高, 并且随着时间的增加摩擦系数反复增减, 说明 TiN 过渡层的加入使 BCN 薄膜的摩擦系数降低且变得稳定, TiN 过渡层的加入有利于改善 BCN 薄膜的摩擦学性能。

为了进一步研究载荷对薄膜摩擦性能的影响, 对薄膜的磨痕形貌进行了观察, 如图 6 为薄膜经过 30 min 磨损后的磨痕形貌。图 6a 磨痕较宽且分布不均匀, 磨痕中有大量脱落, 这可能是由于 BCN 单层薄膜的结合力较低, 在摩擦过程中薄膜破裂产生大量硬质颗粒, 这些颗粒压入基体, 使摩擦系数升高, 而随着摩擦的进行, 这些颗粒又被碾碎, 导致摩擦系数下降, 如此反复进行使摩擦系数不断变化, 磨损机制以磨粒磨损中的脆性剥落为主。图 6b 中磨痕分布均匀, 磨痕中划痕和剥落较少, 这是由于在摩擦过程中不足以引起薄膜的破裂, 这样仅有一部分薄膜材料被切削而形成切

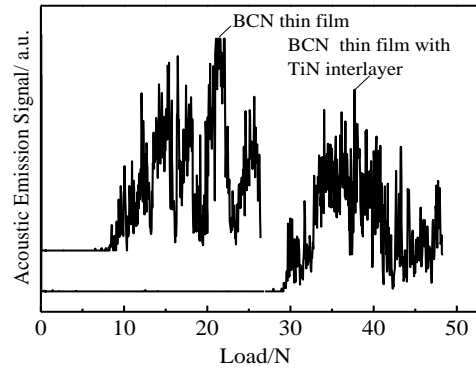


图 4 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜与 BCN 单层薄膜的声发射-载荷曲线

Fig.4 Acoustic emission-load graph for adhesion of BCN thin film with TiN interlayer and BCN monolayer thin film

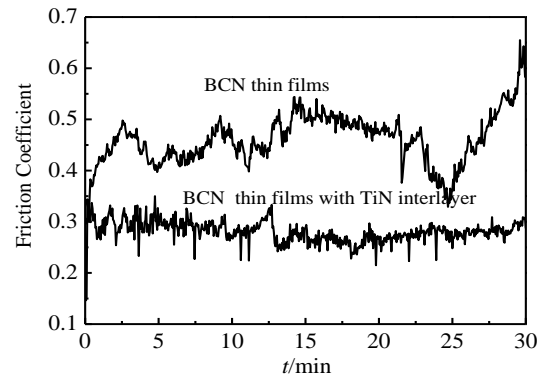


图 5 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜与 BCN 单层薄膜的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient of BCN thin film with TiN interlayer and BCN monolayer thin film

屑, 而另一部分未被切削仅有塑变, 被推向两侧和前缘, 磨损机制以微观犁削和微观抛光作用为主。从薄膜的摩擦系数和磨痕分析可以看出, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的摩擦学性能较 BCN 单层薄膜有明显改善, 分析认为这主要是由于 TiN 作为过渡层有效地降低了膜基和膜膜结合面的晶格畸变, 提高了膜基结合力, 从而使 BCN 薄膜在对磨过程中不容易剥落。

由表 1 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜与 BCN 单层薄膜的磨损率对比知, 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的磨损率为 $0.9 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, BCN 单层薄膜的磨损率为 $2.6 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ 。具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的耐磨性能比 BCN 单层薄膜有明显提高。

表 1 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜与 BCN 单层薄膜的硬度及磨损率对比

Table 1 Micro-hardness and volume wear rates of BCN thin films with TiN interlayer and BCN monolayer thin films		
Films	Micro-hardness/GPa	Volume wear rate/ $\times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$
BCN thin film	21	2.6
BCN thin film with TiN interlayer	23	0.9

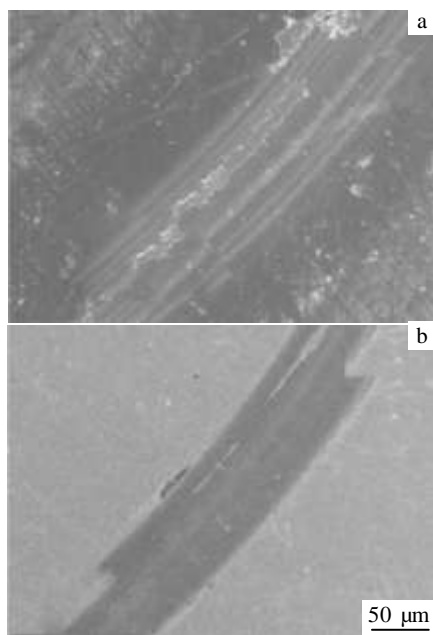


图 6 BCN 单层薄膜与具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜的磨痕
Fig.6 Worn tracks of BCN monolayer thin film (a) and BCN thin film with TiN interlayer (b)

3 结 论

1) 所制备的具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜结构致密, BCN 层以非晶结构为主, TiN 层以晶体结构为主。

2) 具有 TiN 过渡层的 BCN 薄膜结合力和摩擦学性能与 BCN 单层薄膜相比均有明显改善, 这主要是由于 TiN 作为过渡层有效地降低了膜基和膜膜结合面的晶格畸变, 提高了膜基结合力, 从而改善了薄膜的摩擦学性能。

Synthesis and Mechanical Properties of BCN Thin Film with TiN Interlayer

Chen Xiangyang^{1,2}, Zhang Jin¹, Ma Shengli², Hu Haixia¹

(1. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: BCN thin film with TiN interlayer was deposited on HSS (W18Cr4V) and Si(100) substrates by arc enhanced reactive magnetron sputtering (AEMS). Microstructure of the thin film was characterized by XRD and FTIR. Adhesion to the substrate of the thin film was characterized by scratch test. Hardness and tribological behavior of the thin films were investigated by microhardness indenter and pin on disc tribometer, respectively. The result shows that micro-hardness and the friction coefficient against GCr15 steel balls of the BCN thin film with TiN interlayer is 23 GPa and about 0.3, respectively. Besides, the adhesion and tribological properties of the BCN thin films with TiN interlayer are obviously better than those of the BCN monolayer thin films.

Key words: AEMS; BCN thin film with TiN interlayer; mechanical properties

参考文献 References

- [1] Kurapov D, Neuschutz D, Cremer R *et al.* *Vacuum*[J], 2003, 68(4): 335
- [2] Sugiyama T, Tai T, Sugino T. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 80(22): 4214
- [3] Martinez E, Lousa A, Esteve J. *Diamond Relat Mater*[J], 2001, 10(9-10): 1892
- [4] Chen X, Wang Z, Ma S *et al.* *Diamond Relat Mater*[J], 2010, 19 (10): 1225
- [5] Yang T S, Tsai T H, Lee C H *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2001, 398-399: 285
- [6] Kurooka S, Ikeda T, Tanaka A. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*[J], 2003, 206: 1088
- [7] Bejarano G, Caicedo J M, Baca E *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2006, 494(1-2): 53
- [8] Kratzsch A, Ulrich S, Leiste H *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 1999, 116-119: 253
- [9] Yamamoto K, Keunecke M, Bewilogua K *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2001, 142-144: 881
- [10] Zhang Jianmin(张建民), Wang Li(王立), Liang Changhui(梁昌慧). *Journal of Shaanxi Normal University, Natural Science Edition*(陕西师范大学学报, 自然科学版)[J], 1999, 27(1): 36
- [11] Linss V, Rodil S E, Reinke P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 467(1-2): 76
- [12] Liu Zhenliang(刘振良), Liao Zhijun(廖志君), Fan Qiang(范强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 568