

脉冲偏压幅值对TiZrN/TiN纳米多层膜微观结构和性能的影响

魏永强¹, 张晓晓¹, 张华森¹, 顾艳阳¹, 刘畅¹, 吕怿东¹, 韦春贝², 钟素娟³

(1. 郑州航空工业管理学院 机械工程学院, 河南 郑州 450046)

(2. 广东省科学院新材料研究所 特种材料表面工程全国重点实验室 现代材料表面工程技术国家工程实验室

广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510651)

(3. 郑州机械研究所有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用电弧离子镀技术和高功率脉冲磁控溅射复合方法, 在M2高速钢和单晶硅片上沉积TiZrN/TiN纳米多层膜。研究脉冲偏压幅值对TiZrN/TiN纳米多层膜微观结构、元素成分、相结构、膜基结合力、纳米硬度、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能的影响规律。研究发现, 随着脉冲偏压幅值的增加, 在脉冲偏压幅值为-500 V时薄膜粗糙度减小到0.345 μm , 薄膜厚度呈波动变化的趋势, TiZrN/TiN纳米多层膜的择优取向从(111)晶面转变为(220)晶面。当脉冲偏压幅值为-200 V时, TiZrN/TiN纳米多层膜与基体的结合力等级为HF2; 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别增加到47.02 GPa和382.28 GPa, 硬度是高速钢基体(~ 9 GPa)的5.2倍; 摩擦磨损测试结果表明, 此时薄膜的耐磨损性能较好, 磨损率降低到 $4.38 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; 同时电化学腐蚀测试发现TiZrN/TiN纳米多层膜的自腐蚀电流密度降到最低0.566 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 约为高速钢基体(9.654 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)的1/17, 薄膜腐蚀速率最慢。采用电弧离子镀和高功率脉冲磁控溅射复合方法, 可以减小薄膜表面粗糙度; 通过调控脉冲偏压幅值, 改变离子能量, TiZrN/TiN纳米多层膜的硬度、耐磨损和耐腐蚀性能相较于高速钢基体有显著提升。

关键词: 脉冲偏压幅值; 电弧离子镀; 高功率脉冲磁控溅射; 耐磨性; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)09-2384-11

1 引言

随着先进制造业的快速发展, 对关键零部件的硬度、耐磨损和耐腐蚀等性能提出了更高的要求, 利用表面处理技术在材料表面制备一层防护薄膜成为提高材料性能的有效措施之一^[1-3]。TiN薄膜具有较高的硬度、耐磨性和综合性能, 在刀具、模具和装饰等行业得到广泛应用^[4-6], 但随着苛刻服役环境的变化, 单一的二元氮化物薄膜难以满足表面质量优异、硬度高和耐磨损等要求, 通过2种或2种以上元素进行掺杂, 利用固溶强化、细晶强化和晶格畸变等效应可以提高薄膜的硬度, 减小薄膜的磨损体积, 从而降低磨损率^[7-9]。Kumar等^[10]使用磁控溅射技术制备含Zr、V元素的TiZrN和TiVN薄膜, 发现TiZrN薄膜的粗糙度(16.38 nm)低于TiVN薄膜(78.32 nm)和TiN薄膜(45.40 nm), 同时TiZrN薄膜的硬度(36.96 GPa)比TiVN和TiN(29.73、21.41 GPa)有明显提高, TiZrN薄膜

的磨损量($0.055 \times 10^{-10} \text{ m}^3$)约为TiN薄膜磨损量($0.21 \times 10^{-10} \text{ m}^3$)的1/4, TiZrN薄膜耐磨损性能增加。Salhi等^[11]使用射频磁控溅射技术沉积不同Zr含量的TiZrN薄膜, 发现Zr元素的掺杂有利于减小薄膜表面粗糙度, 提高薄膜硬度, 降低薄膜磨损率。当Zr元素含量为18.3at%时, TiZrN薄膜粗糙度最低($R_a=17 \text{ nm}$), 硬度(25 GPa)是TiN薄膜(17.5 GPa)的1.4倍, 磨损率($6.65 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)约为TiN薄膜($5.64 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)的1/8。相比于多元复合氮化物, 纳米多层薄膜和梯度薄膜可以缓解单层薄膜的应力集中、膜基结合力低和耐磨损性能差等问题, 使薄膜性能进一步提高^[8,12]。张而耕等^[13]采用电弧离子镀沉积TiAlCN单层薄膜、TiAlN/TiAlCN双层薄膜和TiAlN/TiAlCN多层薄膜, 发现多层结构可以提高薄膜的表面质量, 相较于单层和双层薄膜, TiAlN/TiAlCN多层薄膜硬度增加到10.8 GPa, 磨损率($9.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)约为TiAlCN单层薄膜磨损率($3.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)的

收稿日期: 2024-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51401182); 中国国家留学基金(CSC202108410274); 河南省自然科学基金(242300420053); 河南省高层次人才国际化培养资助项目; 广东省基础与应用基础研究基金(2024A1515010753); 新型钎焊材料与技术国家重点实验室开放课题(SKLABFMT-2023-09); 郑州航空工业管理学院科研团队(23ZHTD01010); 青年科研基金支持计划专项(24ZHQN01010); 重点重大项目成果培育与转化专项

作者简介: 魏永强, 男, 1980年生, 博士, 教授, 郑州航空工业管理学院机械工程学院, 河南 郑州 450046, E-mail: yqwei@zua.edu.cn

1/3, 多层结构可以有效提高薄膜的力学性能和耐磨损性能。

电弧离子镀(arc ion plating, AIP)和磁控溅射(magnetron sputtering, MS)是2种常用的物理气相沉积技术, 电弧离子镀具有沉积速率快、金属离化率高、膜基结合力好等优点, 但在放电过程中容易产生大量熔融液滴, 沉积在薄膜表面形成大颗粒缺陷^[14]。磁控溅射技术虽然可以实现低温沉积, 制备的薄膜表面无大颗粒缺陷, 但存在金属离化率低, 膜基结合力差等缺点^[15], 为了提高磁控溅射的金属离化率, Kouznetsov等^[16]于1999年提出了高功率脉冲磁控溅射技术(high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS), 通过降低放电频率(<10 kHz), 在较短脉冲宽度内(10~500 μs)为靶材提供高峰值功率(kW/cm²), 使靶材附近等离子体密度高达10¹⁸~10¹⁹ m⁻³, 增加了溅射原子与等离子体碰撞的几率, 提高了靶材元素的离化率^[17], 但由于阴极靶负电位较高, 容易产生离子回吸现象, 导致HiPIMS沉积速率较低^[18]。Chang等^[19]使用AIP和HiPIMS复合技术, 通过改变HiPIMS功率沉积不同的TiN薄膜, 研究发现随着HiPIMS功率从0 kW增加到4 kW, 薄膜表面大颗粒数目明显减少, 薄膜沉积速率从30.7 nm/s增加到40.1 nm/s, 薄膜硬度也有所增加, 磨损率减少约1/2。Ding等^[20]发现HiPIMS和AIP复合技术可以有效减少CrAlSiN薄膜表面大颗粒数目和直径, 薄膜从致密的柱状晶结构逐步转变为细晶粒柱状晶结构和紧凑的粒状结构, 薄膜硬度增加到27 GPa、薄膜耐磨损性能和耐腐蚀性能都有一定程度的提升。使用AIP和HiPIMS复合的方法, 可以减少单一AIP技术产生的大颗粒缺陷, 同时解决了单一HiPIMS技术沉积速率慢的缺点。

目前AIP和HiPIMS复合技术大多制备单层薄膜^[20-22], 而多层结构可以提高薄膜的综合性能, 因此本工作采用AIP和HiPIMS复合技术, 在M2高速钢和单晶硅片上沉积TiZrN/TiN纳米多层膜, 系统研究了脉冲偏压

幅值对TiZrN/TiN纳米多层膜微观结构、元素成分、相结构、膜基结合力、纳米硬度、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能的影响规律, 为AIP和HiPIMS复合技术的进一步应用提供了实验依据。

2 实验

实验采用北京泰科诺科技有限公司生产的TSU-650型多功能离子镀膜机, 真空室规格为Φ650 mm×H700 mm, Φ代表直径, H表示高度, 极限真空为2×10⁻⁴ Pa, 试验中使用AIP-Ti靶(纯度99.995at%)、AIP-TiZr靶(50:50, at%)和HiPIMS-Ti靶(纯度99.995at%)。AIP靶材尺寸为Φ100 mm×H40 mm, 矩形磁控Ti靶尺寸为500 mm×80 mm×10 mm。样品与靶面平行放置, AIP-Ti靶和AIP-TiZr合金靶上下放置, 与HiPIMS-Ti靶对向放置, AIP-TiZr靶距离基体50 cm, HiPIMS-Ti靶距离基体20 cm, 反应气体为高纯Ar(99.999%)和N₂(99.999%)。基体材料分别为晶向(100)单晶硅片10 mm×10 mm×0.5 mm和M2高速钢Φ30 mm×H3 mm, 沉积示意图如图1所示。

镀膜过程中基体进行定点自转, 自转转速13 r/min, 利用PID温度控制系统将温度控制在200 ℃。TiZrN/TiN纳米多层薄膜制备主要包含4个阶段: ①离子清洗阶段: 开启真空系统, 待真空度达到9.9×10⁻³ Pa时, 通入高纯氩气, 流量为60 mL/min, 并开启AIP-Ti靶, 弧电流为80 A, 对基体进行离子轰击清洗, 脉冲偏压幅值依次为-300 V(2 min), -500 V(2 min), -800 V(6 min), 脉冲偏压频率为60 kHz, 占空比为40%。②过渡层沉积阶段: 将氩气流量调整为40 mL/min, 通入高纯氮气, 流量为20 mL/min, 脉冲偏压幅值、占空比和频率分别为-400 V、40%、60 kHz, 沉积TiN过渡层(10 min)。③膜层沉积阶段: 关闭AIP-Ti靶。调整脉冲偏压幅值、占空比和频率分别为-200 V、60 kHz、50%, 开启HiPIMS电源, 功率为2 kW, 占空比为6%, 频率为1 kHz, 利用步进电机控制挡板将HiPIMS-Ti靶遮挡, 先开启AIP-TiZr靶, 弧电流为

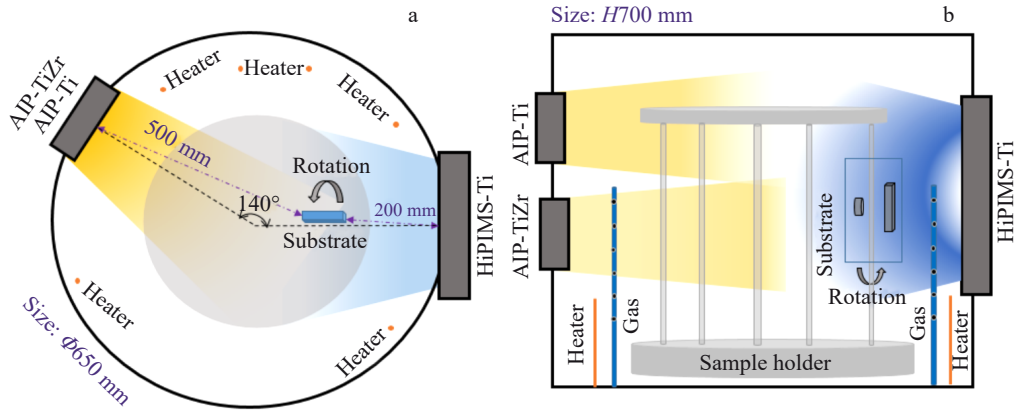


图1 AIP和HiPIMS复合沉积系统示意图

Fig.1 Schematic diagrams of hybrid system of AIP and HiPIMS: (a) top view and (b) front view

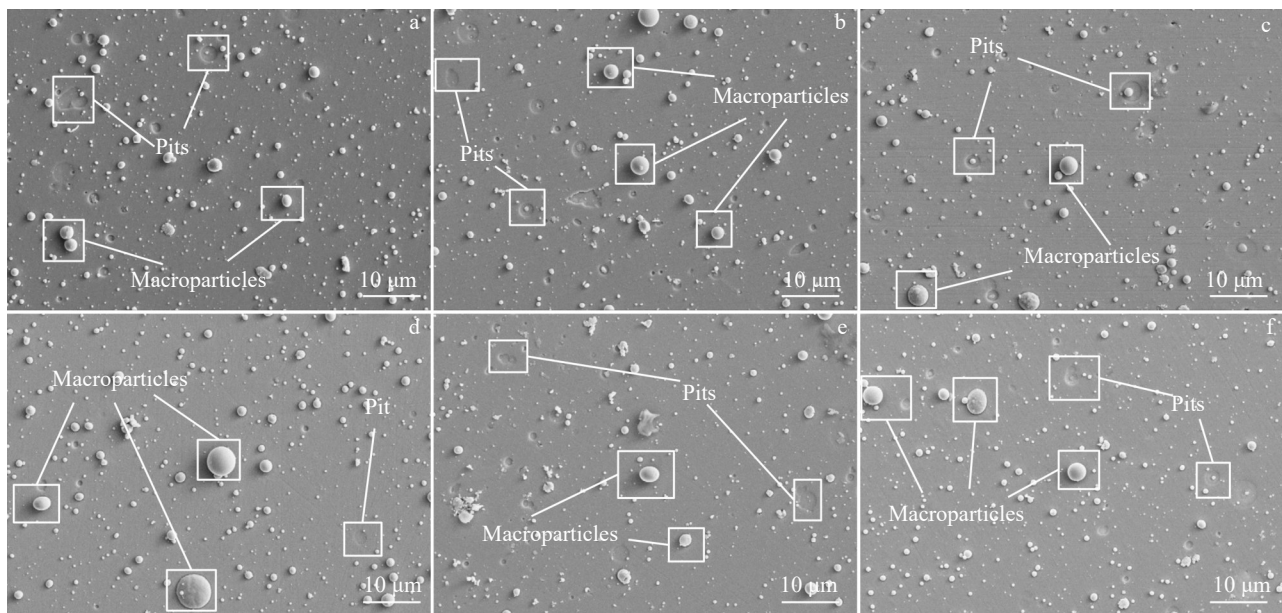


图2 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages: (a) –100 V, (b) –200 V, (c) –300 V, (d) –400 V, (e) –500 V, and (f) –600 V

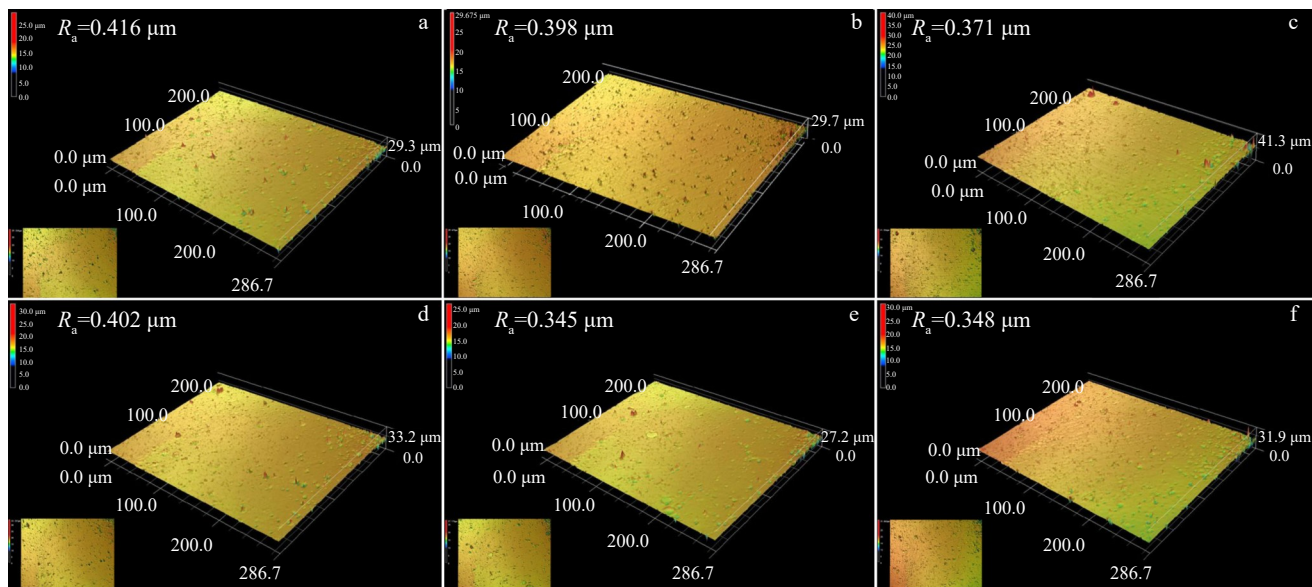


图3 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的表面二维和三维形貌

Fig.3 Two-dimensional and three-dimensional morphologies of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages: (a) –100 V, (b) –200 V, (c) –300 V, (d) –400 V, (e) –500 V, and (f) –600 V

粒缺陷减少，薄膜表面粗糙度减小到0.345 μm 。

3.2 截面形貌

图4为不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的截面形貌。由于不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜都采用的AIP-Ti进行离子轰击,AIP沉积TiN过渡层,Ti层和TiN层厚度基本一致。基体对金属离子的吸引作用和高能离子轰击溅射作用相互竞争^[28],使TiZrN单层(λ_{TiZrN})和TiN单层(λ_{TiN})的厚度变化,引起

TiZrN/TiN纳米多层膜沉积速率和调制周期(Λ)的改变。如图4a~4c所示,随着脉冲偏压幅值从–100 V增加到–300 V,薄膜厚度先减小后增大,调制周期也呈现出先减小后增大的趋势;在脉冲偏压幅值为–300 V时,基体对沉积离子的吸引作用增大,薄膜厚度增加,TiZrN/TiN纳米多层膜厚度达到最大715 nm,对应TiZrN/TiN纳米多层膜的调制周期为32.2 nm。当脉冲偏压幅值从–400 V增加至–600 V时,薄膜总厚度呈现出先增大后减小的趋

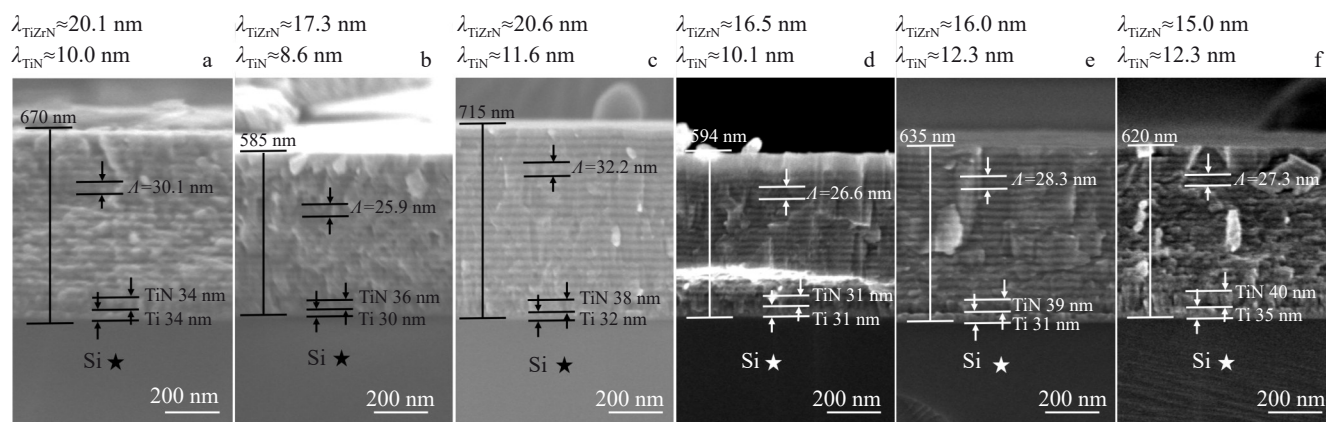


图4 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V, (d) -400 V, (e) -500 V, and (f) -600 V

势;当脉冲偏压幅值为-400 V时,高能离子轰击引起的溅射作用起主导作用,薄膜厚度降低到594 nm;当脉冲偏压幅值增加至-500 V时,较高的脉冲偏压幅值在一定程度上可以减少HiPIMS-Ti靶前的Ti离子回吸效应^[29],到达基体的Ti离子数量增加,基体对HiPIMS-Ti的吸引作用大于溅射效应,引起TiN单层的厚度增加至12.3 nm,薄膜厚度增加到635 nm。

3.3 薄膜成分

图5为不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的元素含量。随着脉冲偏压幅值的增加,薄膜中的Ti元素和Zr元素先减少后增加再减少,而N元素含量则先增加后减少再增加。当偏压幅值从-100 V增加到-200 V时,高能离子轰击引起的溅射作用占主导地位,每个调制周期的中的TiZrN层和TiN层厚度分别从20.1和10.0 nm减小至17.3和8.6 nm,薄膜中的Ti元素和Zr元素含量分别从40.58at%、13.18at%减少到39.47at%和10.39at%,N元素含量则从46.24at%增加到50.13at%。当脉冲偏压幅值增加到-300 V时,基体对沉积离子的吸引能力增加,

此时吸引作用占主导地位,TiZrN单层和TiN单层增加到20.6和11.6 nm,Ti元素和Zr元素含量增加到42.89at%和12.75at%,N元素含量则减少到44.37at%。当继续增加脉冲偏压幅值,基体对沉积离子的吸引作用增加,同时HiPIMS-Ti靶的Ti离子回吸效应减弱,且Ti原子离子化率大于Zr原子离子化率^[30],基体对Ti离子的吸引作用优于对Zr离子的吸引作用,薄膜中的Ti元素含量增加到42.19at%,Zr元素含量则相对减小到9.1at%。

3.4 相结构

图6为不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的XRD图谱。在脉冲偏压幅值从-100 V增加到-600 V的过程中,除基体峰之外,TiZrN/TiN纳米多层膜中出现了(111)和(220)晶面的衍射峰。薄膜生长过程中表面能和应变能的竞争变化引起薄膜择优取向的变化^[31],当脉冲偏压幅值为-100 V时,应变能占主导地位,薄膜以(111)晶面为择优取向。随着脉冲偏压幅值的增加,沉积离子能量增大,引起吸附原子迁移率增大,有利于获得低表面能的(220)晶面取向^[32]。当脉冲偏压幅值增加到

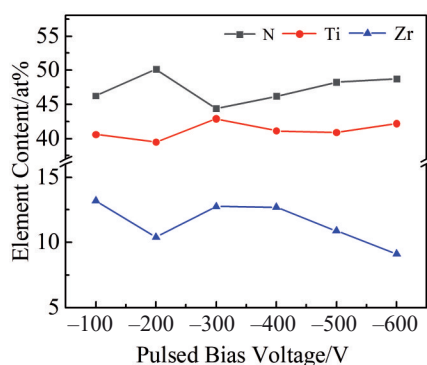


图5 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的元素含量

Fig.5 Elements contents (at%) of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages

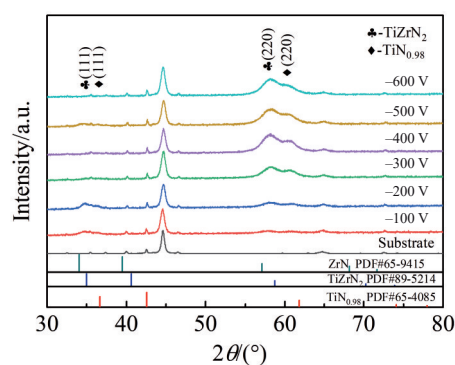


图6 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages

−200 V 时,(220)晶面的衍射峰强度逐渐增加至和(111)晶面衍射峰强度接近,当脉冲偏压幅值增加到−300 V 时,TiZrN/TiN 多层膜转为以(220)晶面为择优取向,此时离子能量较高,在高能离子轰击作用下,平行于衬底的(220)晶面具有较低的再溅射速率,薄膜以(220)晶面为择优取向^[33]。当脉冲偏压幅值从−300 V 增加至−600 V 时,(220)晶面的衍射峰强度逐渐增强,表明 TiZrN/TiN 纳米多层膜在(220)晶面的结晶程度增强。由于 TiN 的晶格常数为 0.426 nm,ZrN 的晶格常数为 0.461 nm,且两者具有相同的面心立方结构,当 Zr 原子(0.160 nm)替换 TiN 中的 Ti 原子(0.147 nm)时,会形成晶格常数介于 TiN 相和 ZrN 相之间的置换固溶体,使所制备薄膜的衍射峰相较于 TiN_{0.98} PDF#65-4085 标准卡片向小角度偏移,而相较于 ZrN PDF#65-9415 标准卡片向大角度偏移^[11]。

根据谢乐公式^[32]计算 TiZrN/TiN 纳米多层薄膜晶粒尺寸和平均晶粒尺寸,如式(1)所示:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(1)

式中, K 为 Scherrer 常数,取 0.89; D 为晶粒尺寸; β 为衍射峰的半高宽(弧度); θ 为衍射角($^{\circ}$),铜 X 射线波长 λ 为 0.154 056 nm,(111)和(220)晶面的晶粒尺寸以及平均晶粒尺寸 D_a 如表 2 所示,晶粒尺寸在 3.59~5.14 nm 之间变化。

脉冲偏压幅值从−100 V 增加到−400 V 时,平均晶粒尺寸先增大后减小,在脉冲偏压幅值增加到−200 V 时,TiZrN 相在(111)晶面具有较高的结晶度,晶粒尺寸达到最大 8.72 nm,平均晶粒尺寸也增加到 5.14 nm。继续增加脉冲偏压幅值,TiZrN/TiN 纳米多层膜的平均晶粒尺寸先增大后减小,在脉冲偏压幅值为−500 V 时,TiN 相在(111)晶面的晶粒尺寸增加到 7.61 nm,平均晶粒尺寸增加至 4.40 nm。当脉冲偏压幅值增加至−600 V 时,离子轰击增强,有利于促进形核和细化晶粒^[34],使 TiZrN/TiN 纳米多层膜的平均晶粒尺寸减小到 3.59 nm。

3.5 膜基结合力

图 7 为不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜的洛氏压痕形貌。如图 7a~7d 所示,当脉冲偏压幅值从

−100 V 增加至−400 V 时,TiZrN/TiN 纳米多层膜压痕周围只有少量环形裂纹,多层膜的界面结构使裂纹偏移,阻止了塑性变形,薄膜未出现剥落现象,结合膜基结合力评定标准^[35]可知,薄膜膜基结合力等级为 HF2。如图 7e 所示,当脉冲偏压幅值增加至−500 V 时,离子轰击能量增加,TiZrN/TiN 纳米多层膜压痕周围出现分层剥落,在高能离子的轰击下,薄膜生长过程中的应力增加^[36],导致膜基结合力降低到 HF6 等级。如图 7f 所示,当脉冲偏压幅值增加至−600 V 时,基体对 Ti 离子的吸引作用增强,每个调制周期中 TiN 层的占比增加(如图 4f 所示),压头压入过程中,TiN 软质层易发生位错运动,吸收剪切应变产生的能量,使 TiZrN/TiN 纳米多层膜压痕周围未发现剥落现象,位错运动引起压痕周围出现环形裂纹,膜基结合力达到 HF3 等级^[37-38]。

3.6 纳米硬度及强化机理

图 8 为不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜的载荷-位移曲线、硬度和弹性模量。从图 8a 中可以看出,随着压入载荷的增加,压入位移也随之增加,在卸载过程中,卸载曲线没回复到初始位置,表明卸载时发生了塑性变形。载荷-位移曲线整体光滑连续,未发现间断和突变点,表明薄膜内部缺陷少。从图 8b 中可以看出,随着脉冲偏压幅值的增加,TiZrN/TiN 纳米多层膜的硬度总体呈现先增大后减小的趋势。多层界面会阻碍位错的运动和扩展,提高薄膜的硬度^[39],TiZrN/TiN 纳米多层膜的硬度均在 38 GPa 以上,是 M2 高速钢基体硬度(~9 GPa)的 4.2 倍以上。随着脉冲偏压幅值从−100 V 增加至−200 V,TiZrN/TiN 纳米多层膜的平均晶粒尺寸从 4.28 nm 增加到 5.14 nm,晶界数量降低,产生的晶界滑移较少,同时 Zr/(Ti+Zr)的值较大,达到 0.208,Zr 元素固溶强化作用较强^[10],使薄膜硬度和弹性模量增加到 47.02 GPa 和 382.28 GPa,其中硬度是高速钢基体(~9 GPa)的 5.2 倍。当脉冲偏压幅值增加到−300 V 时,薄膜平均晶粒尺寸减小到 4.08 nm,薄膜的硬度和弹性模量分别减小到 40.3 GPa 和 326.72 GPa。当晶粒尺寸较小(~10 nm)时,由于晶界的大量存在而产生晶界滑移,会出现反 Hall-Petch 现象,使薄膜硬度随着晶粒尺寸的减小而降低^[40]。当脉冲偏压幅

表 2 不同脉冲偏压幅值下的 TiZrN/TiN 纳米多层膜的晶粒尺寸
Table 2 Grain size of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages

Pulsed bias voltage/V	TiN _{0.98}		TiZrN ₂		D_a /nm
	(111)	(220)	(111)	(220)	
−100	3.05	2.62	6.66	4.79	4.28
−200	3.35	3.84	8.72	4.65	5.14
−300	-	4.06	-	4.09	4.08
−400	-	4.10	-	3.94	4.02
−500	7.61	3.77	2.31	3.91	4.40
−600	-	3.11	-	4.07	3.59

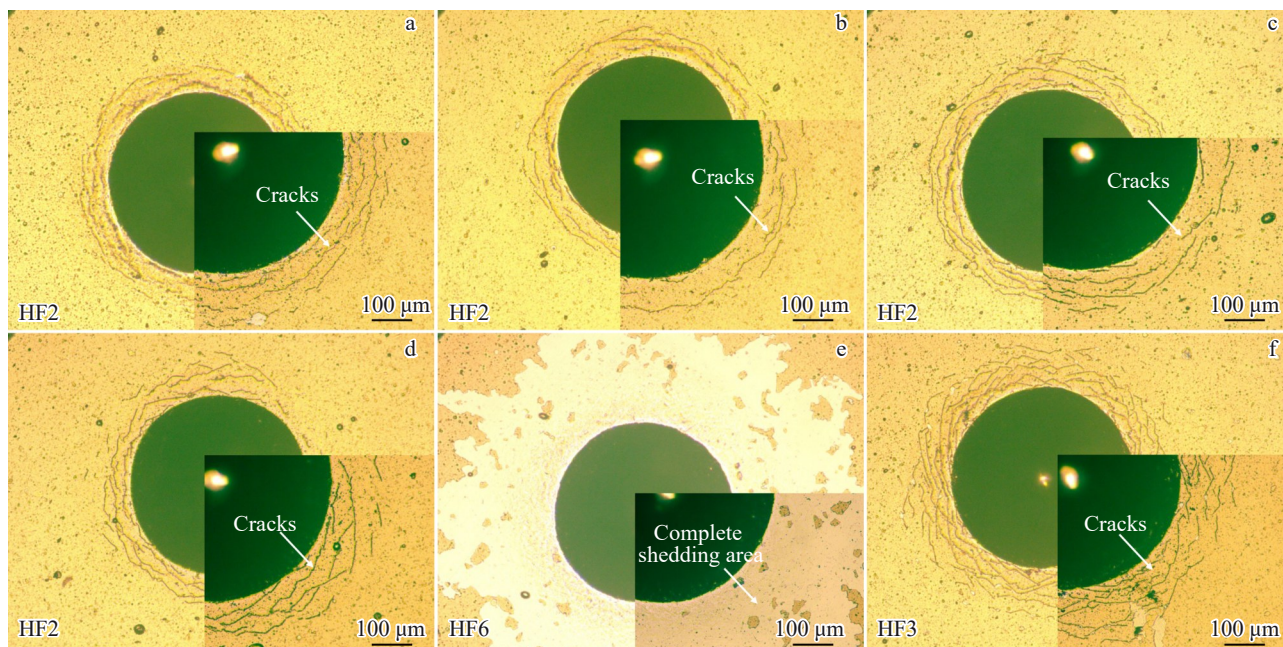


图7 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的洛氏压痕形貌

Fig.7 Morphologies of Rockwell indentation of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V, (d) -400 V, (e) -500 V, and (f) -600 V

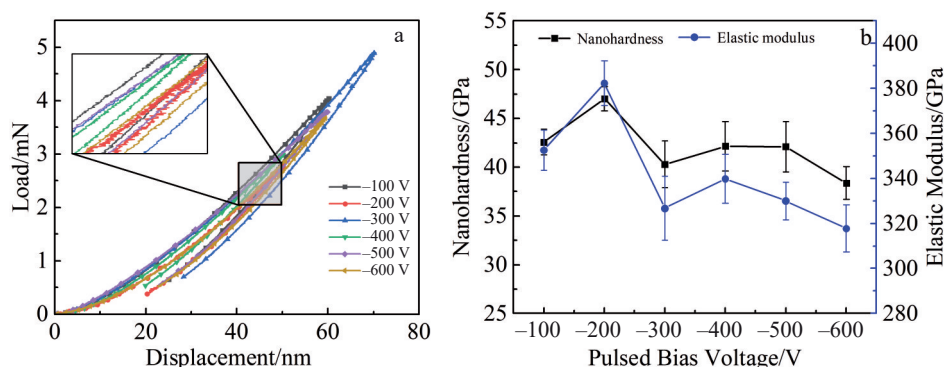


图8 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的载荷-位移曲线、硬度和弹性模量

Fig.8 Load-displacement curves (a), nanohardness and elastic modulus (b) of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages

值增加到-500 V时,基体对沉积离子的吸引能力增加,高能离子对薄膜的轰击作用增加,薄膜更加致密(如图4c所示),薄膜硬度增加到42.1 GPa。脉冲偏压幅值增加至-600 V时,Zr元素占薄膜中金属元素的比例 $Zr/(Ti+Zr)$ 的值达到最小0.177,Zr元素固溶强化作用最弱,且晶粒尺寸减小到3.59 nm,更容易产生晶界滑移,导致薄膜硬度和弹性模量分别减小到38.37 GPa和317.80 GPa。

3.7 薄膜摩擦学性能

图9为不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜不同区域的磨痕形貌和对磨球磨痕形貌。由图9a~9c可以发现,脉冲偏压幅值从-100 V增加至-500 V时,TiZrN/TiN纳米多层膜的磨痕区域均有犁沟存在,在摩擦过程中,由于薄膜表面大颗粒脱落后混入摩擦副与接触面之间,在摩擦过程中被破碎成为细小的颗粒磨料,在后续的摩擦

过程中充当切削和推挤的作用,发生磨粒磨损从而形成犁沟^[41]。如图9b所示,在脉冲偏压幅值为-200 V时,薄膜硬度最大为47.02 GPa,具有较高的承载能力,减少了薄膜与对磨球的实际接触面积,对磨球的磨痕直径减小到445 μm^[42]。如图9c所示,在脉冲偏压幅值增加至-500 V时,离子轰击强度增加,薄膜应力增大,薄膜的膜基结合力为HF6等级(如图7e),在摩擦过程中薄膜出现剥落,破碎后充当磨料,导致磨损加剧,其对应的对磨球磨痕直径增加到525 μm。在脉冲偏压幅值增加至-600 V时,由于此时基体对大颗粒的排斥作用最大,大颗粒数量最少,磨痕区域未出现明显犁沟,磨痕区域粘着物较多,主要磨损机制为粘着磨损。

图10为抛光后的M2高速钢基体和不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的摩擦系数曲线和磨损率。

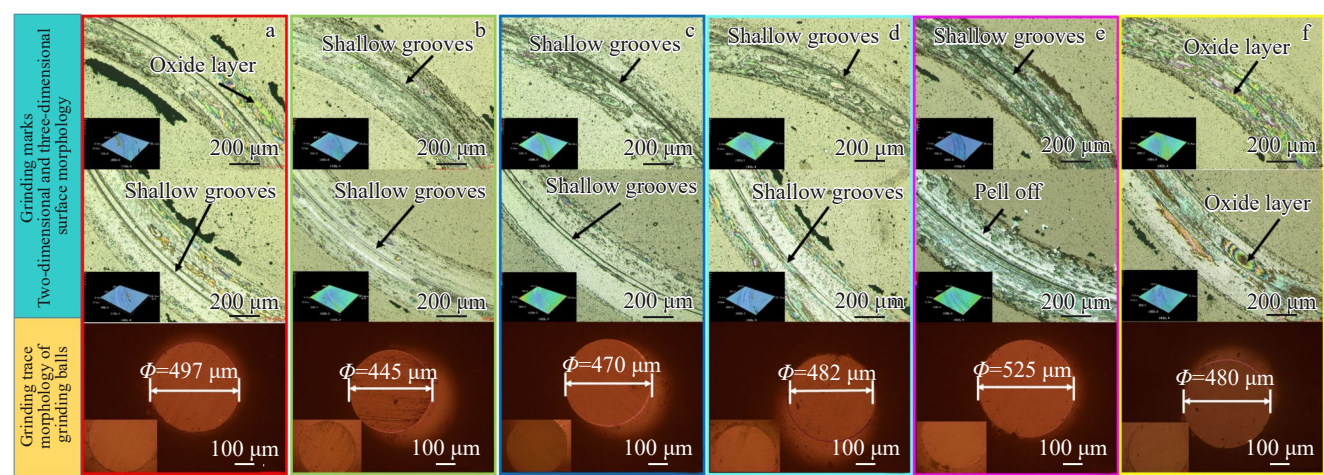


图9 不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN多层膜的磨痕形貌和对磨球磨痕形貌

Fig.9 Wear morphologies of TiZrN/TiN nano-multilayer films and counter grinding balls with different pulsed bias voltages: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V, (d) -400 V, (e) -500 V, and (f) -600 V

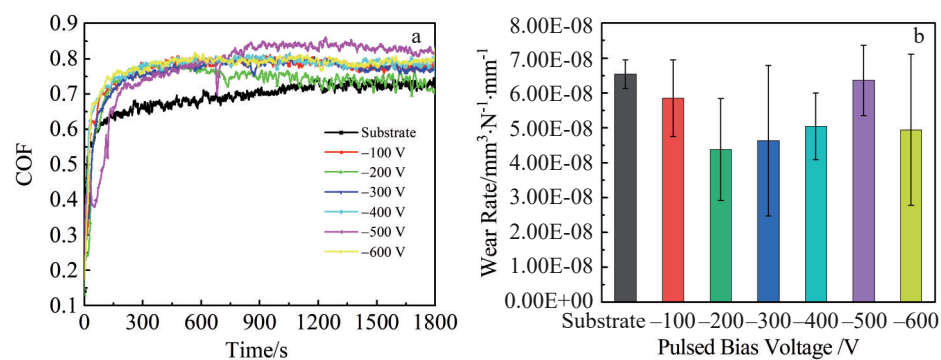


图10 M2高速钢基体和不同脉冲偏压幅值下TiZrN/TiN纳米多层膜的摩擦系数曲线和磨损率

Fig.10 Coefficient of friction (COF) curves (a) and wear rate (b) of M2 high-speed steel substrate and TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages

TiZrN/TiN 纳米多层膜在前 300 s 完成了跑合(磨合)阶段,该阶段中薄膜的摩擦系数剧烈上升;300 s 后 TiZrN/TiN 多层膜开始进入稳定摩擦阶段,摩擦系数趋于稳定,在 0.749~0.792 之间。由于抛光后的高速钢基体表面光滑,摩擦系数较小,稳定摩擦系数约为 0.71。当脉冲偏压幅值为-500 V 时,由于膜基结合力差,在磨擦过程薄膜出现剥落,切向摩擦力增大,导致摩擦系数增大,使摩擦开始 750 s 后摩擦系数出现剧烈下降,随后摩擦系数开始上升至 0.85 左右。TiZrN/TiN 纳米多层膜的磨损率均小于 M2 高速钢基体($6.54\times10^{-8}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$)。随着脉冲偏压幅值的增加,TiZrN/TiN 纳米多层膜的磨损率呈现先减小后增大的趋势。在脉冲偏压幅值为-200 V 时,薄膜硬度达到最大 47.02 GPa,抵抗磨损能力更强,稳定摩擦系数减小到 0.749,磨痕区域犁沟较浅,磨损率达到最小 $4.38\times10^{-8}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ [42]。在脉冲偏压幅值为-500 V 时,TiZrN/TiN 纳米多层膜的膜基结合力较差,如图 7e 所示,在摩擦过程中出现薄膜剥落现象,导致磨损

率增加至 $6.35\times10^{-8}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。

3.8 薄膜耐蚀性

图 11 为不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜腐蚀后的表面形貌,腐蚀后的 TiZrN/TiN 纳米多层膜表面均存在大量点状腐蚀坑。如图 11a、11b 所示,当脉冲偏压幅值为-100 和-200 V 时,TiZrN/TiN 多层膜腐蚀形貌中点状腐蚀坑分布较为稀疏。随着脉冲偏压幅值的增加,TiZrN/TiN 纳米多层膜腐蚀形貌中点状腐蚀坑数量增加。如图 12e 所示,在脉冲偏压幅值为-500 V 时,薄膜表面大颗粒和凹坑缺陷较多,腐蚀介质更容易在薄膜表面缺陷处进行腐蚀,同时,在高能离子轰击下,薄膜内部应力较大,在腐蚀过程中薄膜脱落导致腐蚀加剧,使 TiZrN/TiN 纳米多层膜腐蚀形貌中点状腐蚀坑最为密集,腐蚀情况最为严重。

图 12 为 M2 高速钢基体及不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜的极化曲线和自腐蚀电位(E_{corr})-自腐蚀电流密度(i_{corr})。相比于 M2 高速钢基体的自腐蚀电

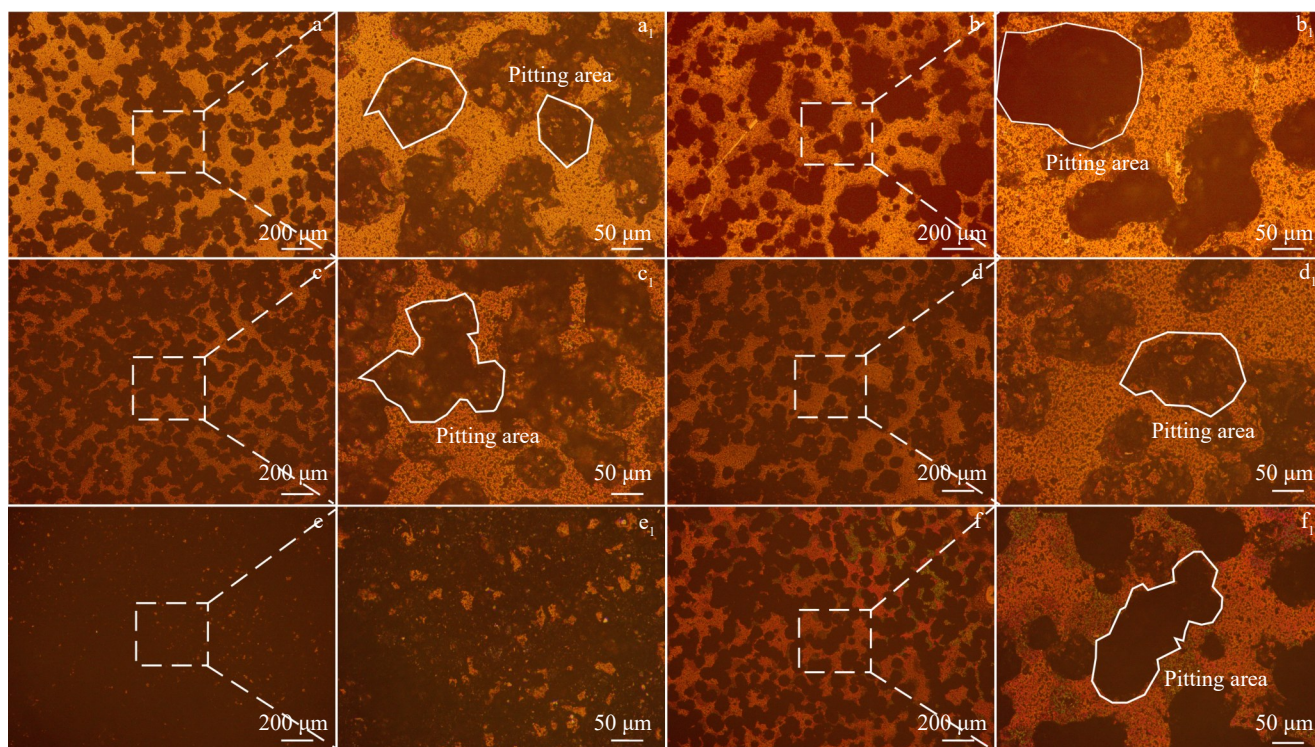


图 11 不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜腐蚀后的表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages after corrosion: (a, a₁) -100 V, (b, b₁) -200 V, (c, c₁) -300 V, (d, d₁) -400 V, (e, e₁) -500 V, and (f, f₁) -600 V

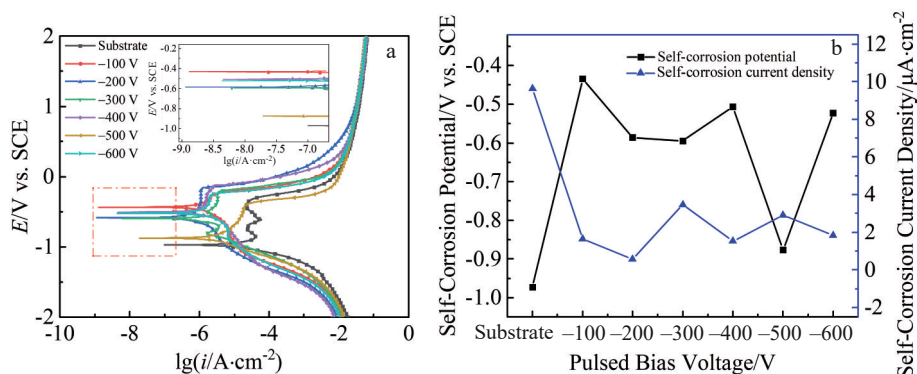


图 12 不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 多层膜的电化学腐蚀结果

Fig.12 Electrochemical corrosion results of M2 high-speed steel substrate and TiZrN/TiN nano-multilayer films with different pulsed bias voltages: (a) Tafel polarization curves and (b) E_{corr} and i_{corr} values

位 -0.973 V vs.SCE 和自腐蚀电流密度 $9.654 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 不同脉冲偏压幅值下 TiZrN/TiN 纳米多层膜的自腐蚀电位提高了 $0.097\sim 0.539$ V, 自腐蚀电流密度降低了 $6.175\sim 9.079 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当脉冲偏压幅值为 -200 V 时, 薄膜腐蚀坑数量较少, 自腐蚀电流密度最小, 为 $0.566 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 约为高速钢基体 ($9.654 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 $1/17$, 薄膜的腐蚀速率最慢, 自腐蚀电位为 -0.586 V vs. SCE。当脉冲偏压幅值为 -500 V 时, 薄膜腐蚀坑最密集, 且薄膜内部应力较大, 加剧了薄膜的腐蚀过程, 此时薄膜自腐蚀电位最低, 为 0.876 V vs. SCE, 薄膜耐腐蚀性能最差。

4 结 论

1) 随着脉冲偏压幅值的增加, 基体对带负电的大颗粒排除作用增加, TiZrN/TiN 纳米多层膜表面粗糙度总体呈先减小后增大再减小的趋势, 在脉冲偏压幅值为 -500 V 时薄膜粗糙度减小到 $0.345 \mu\text{m}$, 薄膜厚度呈波动变化的趋势, 在脉冲偏压幅值为 -300 V 时, 薄膜厚度增加到 715 nm。

2) 随着脉冲偏压幅值的增加, 薄膜的择优取向由(111)晶面转变为(220)晶面, 薄膜的晶粒尺寸在 $3.59\sim 5.14$ nm 之

间变化;TiZrN/TiN纳米多层膜的硬度随着脉冲偏压幅值的增加总体呈现先增大后减小的趋势,当脉冲偏压幅值为-200 V时,薄膜硬度和弹性模量分别增加到47.02 GPa和382.28 GPa,薄膜的膜基结合力等级为HF2。

3)不同脉冲偏压幅值制备的TiZrN/TiN纳米多层膜稳定摩擦系数在0.749~0.792之间,在脉冲偏压幅值为-200 V时,薄膜的磨损率降低到 $4.38 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$,且薄膜的自腐蚀电流密度减小到 $0.566 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,自腐蚀电位为-0.586 V vs.SCE,此时薄膜耐磨损性能和耐腐蚀性能较好。

参考文献 References

- [1] Terek V, Kovačević L, Drnovšek A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130316
- [2] Ning Zheda(宁哲达), Wang Yiqing(王一晴), Chen Tiantian(陈天天) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4773
- [3] Yang Bin, Bai Wenbo, Zheng Yang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(8): 2167
- [4] Gao J M, Xu J, Li J Q *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2024, 179: 112942
- [5] Liu H Y, Gong Y L, Ma D L *et al.* *Ceramics International*[J], 2024, 50(12): 21658
- [6] Deng Zhenzhen, Dai Zhengfei, Wu Weibo *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(10): 2755
- [7] Li Chao(李超), Du Feifei(杜菲菲), Lv Wenzhang(吕汶璋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2141
- [8] Wei Y Q, Zong X Y, Jiang Z Q *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 96(5): 1677
- [9] Zhao Yanhui, Zhao Shengsheng, Ren Ling *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(11): 3284
- [10] Kumar A, Mulik R S. *Tribology International*[J], 2023, 189: 108997
- [11] Salhi F, Aissani L, Fellah M *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 27: 101519
- [12] Tu R, Jiang M Q, Yang M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 866: 144696
- [13] Zhang Ergeng(张而耕), Fu Qiaohui(付巧慧), Liang Dandan(梁丹丹) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2024, 53(23): 143
- [14] Xia Fei(夏飞), Zhang Dong(张栋), Zou Changwei(邹长伟) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2014, 34(10): 1035
- [15] Li Chunwei(李春伟), Miao Hongtao(苗红涛), Xu Shuyan(徐淑艳) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(6): 82
- [16] Kouznetsov V, Macák K, Schneider J M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 290
- [17] Wei Yongqiang(魏永强), Gu Yanyang(顾艳阳), Jiang Zhiqiang(蒋志强). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2022, 35(5): 70
- [18] Christie D J. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2005, 23(2): 330
- [19] Chang C L, Lo K C, Yang F C *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 2050
- [20] Ding J C, Zhang T F, Yun J M *et al.* *Coatings*[J], 2017, 7(8): 119
- [21] Chang C L, Luo G J, Yang F C *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 192: 110449
- [22] Vyskočil J, Mareš P, Hubička Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 446: 128765
- [23] Song Y T, Wang L G, Shang L L *et al.* *Tribology International*[J], 2023, 177: 107942
- [24] Huang Meidong(黄美东), Lin Guoqiang(林国强), Dong Chuang(董闯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(5): 510
- [25] Wei Yongqiang(魏永强), Hou Junxing(侯军兴), Jiang Zhiqiang(蒋志强) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(6): 28
- [26] Song Zhihui(宋智辉), Dai Mingjiang(代明江), Li Hong(李洪) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(9): 306
- [27] Wei Yongqiang(魏永强), Wen Zhenhua(文振华), Jiang Zhiqiang(蒋志强) *et al.* *Vacuum*(真空)[J], 2013, 50(6): 7
- [28] Fan Q X, Zhang S, Ma D Z *et al.* *Vacuum*[J], 2022, 204: 111348
- [29] Wu Zhongzhen(吴忠振), Tian Xiubo(田修波), Gong Chunzhi(巩春志) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 405
- [30] Cui Guanying(崔贯英), Zhang Jun(张钧). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2010, 30(3): 329
- [31] Ghailane A, Oluwatosin A O, Larhlmi H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2022, 574: 151635
- [32] Xu Y, Li G D, Li G *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 564: 150417
- [33] Zhao J P, Wang X, Chen Z Y *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 1997, 30(1): 5
- [34] Zhang M, Hu X G, Yang X X *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22: s115
- [35] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 143-144: 481
- [36] Tu R, Yuan Y, Yang M *et al.* *Coatings*[J], 2022, 12(6): 845
- [37] Huang Ruming(黄儒明), Dai Mingjiang(代明江), Lin Songsheng(林松盛) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(10): 136
- [38] Cai Zhihai(蔡志海), Di Yuelan(底月兰), Zhang Ping(张平). *Journal of Shenyang University of Technology*(沈阳工业大学学报)[J], 2011, 33(4): 375
- [39] Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Zhen(张震), Zhang Jun(张钧) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1320

- [40] Padmanabhan K A, Sripathi S, Hahn H *et al. Materials Letters*[J], 2014, 133: 151
- [41] Tian Canxin(田灿鑫), Zou Changwei(邹长伟), Wang Zesong(王泽松) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 52(3): 181
- [42] Cao H S, Liu F J, Li H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(11): 3596

Effects of Pulsed Bias Voltage on Microstructure and Properties of TiZrN/TiN Nano-Multilayer Films

Wei Yongqiang¹, Zhang Xiaoxiao¹, Zhang Huasen¹, Gu Yanyang¹, Liu Chang¹, Lv Yidong¹, Wei Chunbei², Zhong Sujuan³

(1. School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China)

(2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, State Key Laboratory of Special Materials Surface Engineering, Institute of New Materials, Guangdong

Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

(3. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: TiZrN/TiN nano-multilayer films were deposited by hybrid method of arc ion plating and high-power impulse magnetron sputtering techniques on M2 high-speed steel and single crystal silicon substrates. The microstructure, element composition, phase structure, adhesion strength between the film and substrate, nanohardness, friction and wear properties and corrosion resistance of TiZrN/TiN nano-multilayer films were investigated. Results show that with the increase in pulsed bias voltage, the surface roughness of TiZrN/TiN nano-multilayer films is decreased to 0.345 μm when the pulsed bias voltage is -500 V , and the thickness of the films exhibits a fluctuant trend. The preferred orientation of TiZrN/TiN nano-multilayer films shifts from (111) crystal plane to (220) crystal plane. At a pulsed bias voltage of -200 V , the adhesion strength level between TiZrN/TiN nano-multilayer films and substrate reaches to HF2. The nanohardness and elastic modulus of the TiZrN/TiN nano-multilayer film are increased to 47.02 GPa and 382.28 GPa, respectively. The hardness is 5.2 times higher than that of M2 high-speed steel substrate (about 9 GPa). At the pulsed bias voltage of -200 V , the wear rate reaches $4.38 \times 10^{-8}\text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$, which indicates that the TiZrN/TiN nano-multilayer films have good wear resistance. The electrochemical corrosion test shows that the self-corrosion current density of TiZrN/TiN nano-multilayer films reaches the minimum value of $0.566\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which is approximately 1/17 of that of the high-speed substrate ($9.654\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$), and the film exhibits the slowest corrosion rate. Using the hybrid method of arc ion plating and high-power impulse magnetron sputtering can reduce the surface roughness of TiZrN/TiN nano-multilayer films. With the increase in pulsed bias voltage, the ion energy can be changed, which significantly enhances the hardness, wear resistance, and corrosion resistance of TiZrN/TiN nano-multilayer films compared with those of the M2 high-speed steel substrate.

Key words: pulsed bias voltage; arc ion plating; high-power impulse magnetron sputtering; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Wei Yongqiang, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, P. R. China, E-mail: yqwei@zua.edu.cn