

钛合金表面非平衡磁控溅射制备 TiN 薄膜的冲击磨损性能*

王艳^{1,2}, 周仲荣¹

(1.西南交通大学 摩擦学研究所, 成都 610031; 2.西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 文中利用非平衡磁控溅射技术在 Ti6Al4V 合金表面沉积 TiN 薄膜。固定冲击频率、改变冲击载荷, 在小载荷冲击磨损试验机上进行了系列周次的冲击磨损试验, 用台阶仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪分析磨痕深度、形貌及相结构, 并探讨了 TiN 薄膜的磨损机理。试验表明: TiN 薄膜的冲击磨损机理主要为塑性变形和疲劳剥落, 与基体材料作比较, TiN 薄膜破坏的临界冲击周次比基体材料 Ti6Al4V 合金明显提高。

关键词: TiN 薄膜; Ti6Al4V 合金; 冲击磨损性能; 磨损机理

中图分类号: TG117.3; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)04-0007-04

Impact Wear Performance of TiN Film Grown on Ti Alloys by Unbalanced Magnetron Sputtering

WANG Yan^{1,2}, ZHOU Zhong-rong¹

(1.Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031; 2.College of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039)

Abstract: TiN films were grown by unbalanced magnetron sputtering on Ti6Al4V. The impact wear tests of TiN films were carried out with a small load impact-wear testing machine by fixed-frequency and different impact-force. The depth, morphologies and phase structure of worn surface were characterized with surface profilometer, scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction (XRD), and the wear mechanism of the TiN films was discussed in detail. The results indicate the wear mechanism of the TiN films were plastic deformation and fatigue flake. As compared with the Ti6Al4V, TiN films have higher critical impact number.

Key words: TiN film; Ti6Al4V alloy; impact-wear performance; wear mechanism

0 引言

TiN薄膜具有高硬度、优良的摩擦磨损性、良好的生物相容性及化学稳定性, 这些非凡的特点使TiN薄膜在生物医用领域倍受关注。近年来国内外学者对钛合金表面TiN膜进行了广泛的研究和探索, 内容侧重于TiN薄膜的制备工艺及膜层结构性能分析, 其中考察薄膜的磨损性能一般采用静态磨损试验, 即摩擦偶件稳定接触条件下的磨损, 如针-盘试验(Pin-on-disk), 交叉辊柱试验^[1] (Crossed-cylinders, Falex lubricant), 通过此类试验可了解一部分有关TiN薄膜磨损性能的信息。但在医用实际中, 有些

TiN薄膜件承受的是动态冲击磨损, 如各种人工关节、人工心脏瓣膜、牙科植入材料等在体内服役中都会承受载荷的冲击^[2], 其服役工况与静态磨损试验相差较大。实践证明, 冲击载荷会破坏材料表面, 致使薄膜件过早失效。因此引入小载荷冲击磨损试验方法来评价薄膜抗磨性能十分重要。

文中利用非平衡磁控溅射技术在Ti6Al4V表面制备TiN薄膜, 采用固定冲击频率的方式, 研究膜层在小载荷冲击条件下的磨损性能及机理, 为进一步选择表面改性工艺方法、优化表面性能提供指导。

1 试验方法

试验用基体材料Ti6Al4V合金为西北有色金属研究院生产, 其状态为热加工成型, 热处理制度为

收稿日期: 2010-04-27;

基金项目: *国家自然科学基金创新研究群体科学基金资助(50821063); 国家973计划(2007CB714704)

作者简介: 王艳(1970—), 女(汉), 四川资阳人, 副教授, 博士生。

750 °C×1 h, 空冷。试样尺寸为 $\varphi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的薄片, 水磨、抛光至表面粗糙度 $R_a \leq 0.06 \mu\text{m}$ 。TiN薄膜的制备在UBMS450型高真空非平衡磁控溅射设备上完成。试验本底真空度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 溅射靶为纯钛(99.9%), 溅射靶电流3 A, 基体负偏压直流150 V, 靶基距为85 mm, 氩气流量达到 $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, 氮气流量为 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, 沉积总时间为15 min, 其中前4 min溅射沉积一层纯钛膜作为过渡层, 以增加膜基结合力, 然后在基体表面沉积TiN薄膜。

表面粗糙度用MITUTOYO SJ-400表面粗糙度仪测定, 纳米硬度及弹性模量用瑞士CSEM纳米压痕仪测定, 薄膜厚度及表面应力用AMBIOS XP-2台阶仪测定, TiN薄膜厚度为304.5 nm, Ti底厚约为75 nm。试样表征结果见表1。

表1 试样的表征结果
Table 1 Characterization results for samples

试样状态	表面粗糙度/ μm	表面应力/ Mpa	纳米硬度/ Gpa	弹性模量/ Gpa
Ti6Al4V 基体	0.06	0	3.47	130.23
TiN 薄膜	0.03	-2515	20.62	350.04

冲击磨损试验在新型小载荷冲击磨损试验上进行, 该试验机原理及结构参见文献[3-4]。选用直径为 $\varphi 6 \text{ mm}$ SiC陶瓷球, 试验频率 f 为10 Hz, 冲击载荷 F 为10~50 N, 试验在室温大气环境下进行, 接触面间无任何介质。利用Phillips X'Pert型X射线衍射仪分析相结构, AMBIOS XP-2台阶仪测量磨痕深度, Hitachi S-3400N型扫描电子显微镜结合OLYMPUS-TOKYO型金相显微镜(OM)分析磨痕形貌。

2 结果与讨论

2.1 载荷-周次效应

文中试样破坏的临界周次为200倍光学显微镜下观察到磨痕表面开始出现剥落时所对应的最大冲击周次^[5-7]。为了评价试样在不同冲击载荷下的抗磨效应, 试验时固定某一载荷, 由低到高调整冲击周次, 在光学显微镜下观察磨痕情况, 从而获得该载荷下破坏的临界冲击周次, 并与基体材料Ti6Al4V合金作比较, 绘制图1所示冲击载荷

(F)-冲击周次(N)曲线。可见在试验冲击条件下, TiN薄膜抗冲击磨损性能较基体材料Ti6Al4V明显提高; 随冲击载荷的减少, TiN薄膜临界冲击周次迅速增加, 例如当 $F=50 \text{ N}$ 时, $N_{\text{max}}=3 \times 10^5$, 而 $F=10 \text{ N}$ 时, $N_{\text{max}}=2.5 \times 10^6$; 由图1还可以推测, 如果冲击载荷足够小, TiN薄膜破坏的临界周次非常大, 甚至不会发生严重磨损。该曲线表征了试样抗多次冲击疲劳强度。

2.2 磨痕深度及形貌

在该冲击试验中, 磨损量非常少, 精密天平也很难准确称出磨损失重, 因而文中以磨痕深度表示试样的磨损程度。

图2所示为 $F=30 \text{ N}$ 磨痕深度变化曲线, 结合图3扫描电镜(SEM)所观察到的TiN薄膜表面变化情况, 试样的磨损过程可概括为以下几个阶段。

磨损初期, 在法向载荷和切向载荷(接触面上微凸体之间的相对滑动产生)的作用下, 试样表面发生明显的塑性变形, 磨痕深度增加较快, 磨痕有所显现, 见图3(a); 随着冲击周次的增加, 一方面球与试样的实际接触面积增加, 试样单位面积承受的冲击功减小, 另一方面已发生塑性变形的晶粒被强化, 试样要继续塑性变形, 就要吸收比上一次塑性变形更多的能量, 两者共同作用磨痕深度增加缓慢; 随塑性变形累积, 磨痕轮廓逐渐清晰, 见图3(b); 冲击过程中, 磨痕次外层承受较大的交变切应力^[8], 促使疲劳裂纹萌生和扩展; 同时磨痕边缘损伤也较严重, 在交变载荷的反复作用下局部出现磨屑的挤出、破碎, 损伤特征以接触疲劳为主, 见图3(c)。

随着冲击能量进一步累积, 试样进入严重磨损阶段, 试样表层及次表层裂纹萌生并扩展, 当裂纹折向表面, 裂纹上的材料折断脱落下来即形成剥层, 冲击磨痕深度迅速增加, 见图3(d)及图4。

2.3 磨损机理

为进一步分析TiN薄膜的冲击磨损机理, 对试样进行了冲击前的X射线常规分析及冲击后磨痕(图3(b))的微区X射线衍射分析。结果发现, 冲击后试样的相未发生本质变化, 仅主峰位置有移动且其半高宽变大, 表明试样内应力增加。

冲击磨损试验是一种典型的动态磨损试验, 其

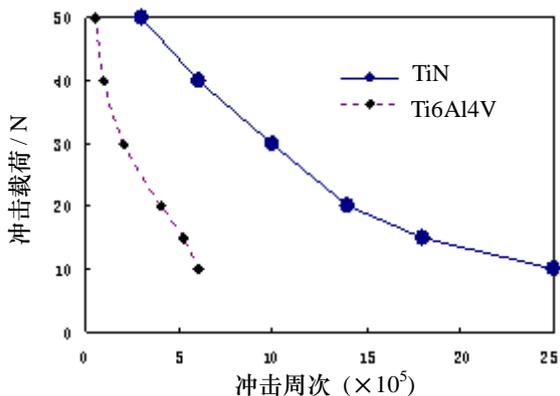


图 1 冲击载荷(F)–冲击周次(N)曲线

Fig.1 Impact force (F) vs. impact cycles(N) curves

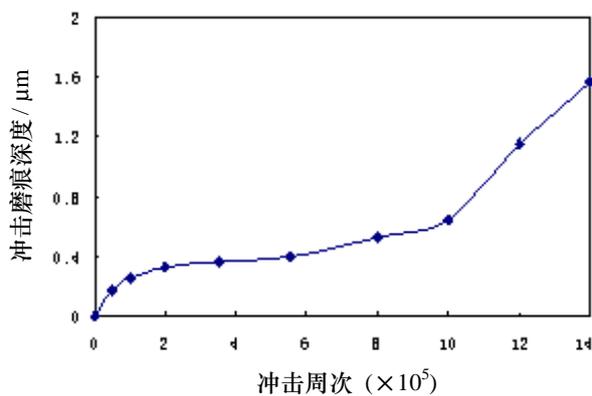
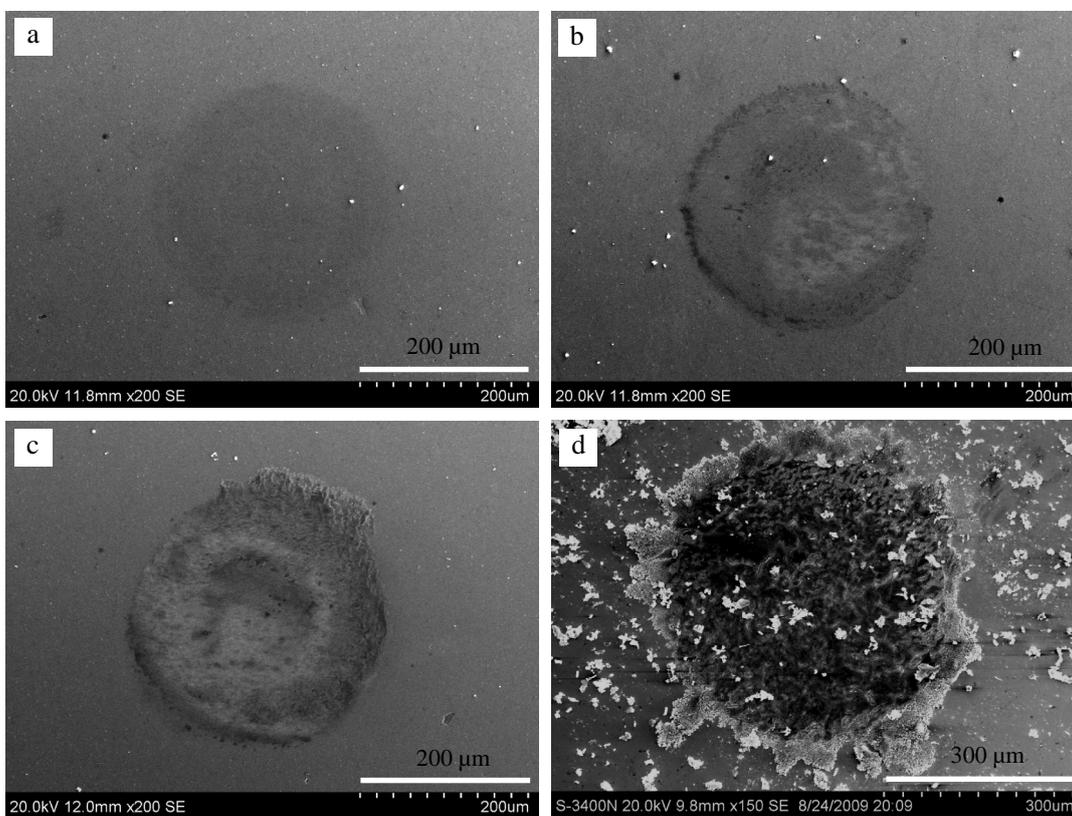


图 2 TiN 薄膜的冲击磨痕深度曲线 ($F=30\text{ N}$)

Fig.2 Impact scar depth vs. impact cycles curves of TiN films



(a) $N=1 \times 10^5$ (b) $N=2 \times 10^5$ (c) $N=8 \times 10^5$ (d) $N=1.5 \times 10^6$

图 3 TiN 薄膜磨痕变化过程的 SEM 照片 ($F=30\text{ N}$)

Fig.3 SEM morphologies of damage process of TiN films

试验条件非常接近在冲击载荷下服役的零件,即先是较大的冲击,接着是在一定载荷下的磨损。从整个磨损过程看, TiN 薄膜的冲击磨损机制主要是塑性变形和疲劳剥落,其冲击失效的机理可描述为:在冲击磨损初期,接触的将是表面上一些比较高的突点,它们支撑着整个载荷,承受很大的压应力,

以致使微突体发生了塑性变形,试件的实际接触面积增加。随着冲击次数的增加,塑性变形会叠加在一起。塑性变形时,晶粒内部的位错塞积及位错反应会导致显微裂纹的产生,外应力的继续作用会使裂纹扩展,表面产生的微裂纹主要沿与表面成 45° 角左右向内倾斜扩展;亚表层内的裂纹总是倾向于

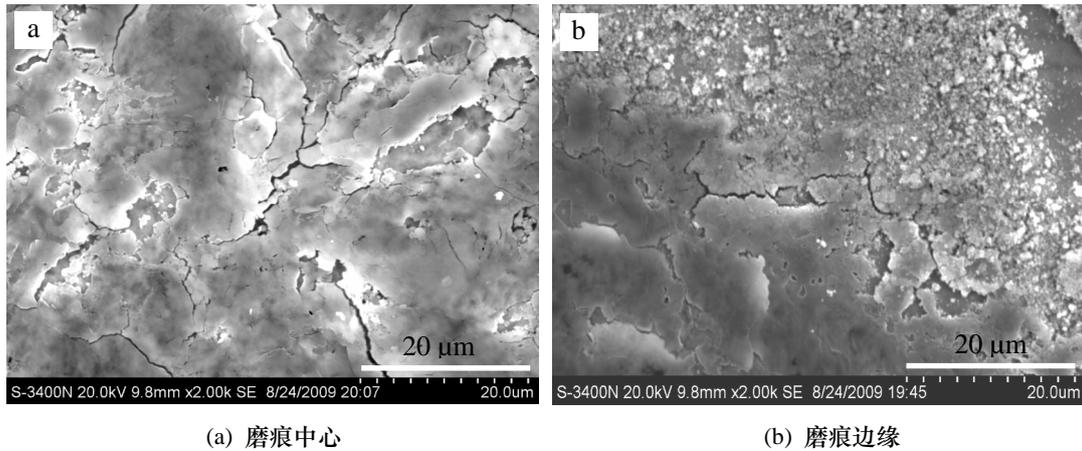


图4 TiN薄膜冲击磨痕形貌($F=30\text{ N}$, $N=1.5\times 10^6$)

Fig.4 SEM morphologies of impact scar of TiN films

联结临近的缺陷,一部分沿着与表面平行的方向扩展,另一部分向表面延伸,最后表面裂纹与亚表面裂纹扩展交汇导致剥落^[9-10],磨痕表面出现许多大小不一的剥落坑,见图4(a);磨痕边缘磨屑挤出并发生疲劳破碎,见图4(b)。试验用TiN薄膜通过预沉积一定厚度的纯Ti层,然后再沉积TiN层,有效的提高了膜基结合力。因此,该试验过程中未发现膜层的整体剥落现象。由于本试验膜层较薄且磨痕直径小,很难制备满意的磨痕断面,对裂纹萌生部位(膜层内部或膜基界面)的认识尚不够深入,有待进一步研究。

由上述磨损机理分析可知,要提高试样的抗冲击磨损性能,一方面要求试样表面具有高的硬度,以抵抗冲击载荷作用下的变形,降低变形引起裂纹成核的机会;另一方面当微裂纹产生后,要求试样表面具备减小裂纹在外应力下扩展速度的能力,而裂纹的扩展阶段往往是材料磨损速率的控制因素^[1,9-10]。因此,对2.1中TiN薄膜的临界冲击周次比基体材料Ti6Al4V合金明显提高的原因,结合表1的试样表征结果分析如下:

(1) TiN硬质相具有较高的硬度和耐磨性,可以提高试样表面抵抗塑性变形的能力;溅射使得薄膜结晶细化,起到细晶强化的作用;同时溅射过程中离子对沉积薄膜的轰击作用将产生大量的位错、空位团、间隙原子等缺陷,使得已产生的裂纹扩展受到阻力,起到损伤强化的作用。这样,TiN薄膜推迟了裂纹产生的时间和减小了裂纹

在外应力作用下的扩展速度,因而提高了试样抗磨能力。

(2) 表面残余压应力的存在,对耐磨性能的提高是很有利的。这是因为溅射所产生的表面残余压应力,在冲击过程中将抵消一部分由交变载荷产生的拉应力,从而抑制疲劳裂纹的萌生;另外在残余压应力场中,残余压应力通过增加裂纹闭合力而抑制裂纹早期扩展^[11],从而有效的延缓了裂纹快速扩展的进程。

(3) 非平衡磁控溅射技术拓宽等离子体区域,提高了沉积基片附近的等离子体密度,利用离子轰击对基体和生长薄膜的作用,制备出的薄膜致密、平滑,降低了试样表面粗糙度,增大了冲击磨损初期球-试样的实际接触面积,减小了表面接触应力,改善了冲击磨损初始状态。

3 结 论

(1) 利用非平衡磁控溅射技术在Ti6Al4V合金表面制备出TiN薄膜。小载荷冲击试验表明,TiN薄膜的冲击磨损机制主要是塑性变形和疲劳剥落。

(2) 与基体材料Ti6Al4V合金相比,TiN薄膜的临界冲击周次明显提高。主要原因在于:TiN薄膜较高的硬度以及溅射对试样表面的细晶强化、损伤强化等作用,提高了试样表面的硬度及强度;溅射产生的表面残余压应力将抵消一部分冲击过程中交变载荷所产生的拉应力;溅射后试样表面

(下转第14页)