

几种氮化物薄膜与熔融玻璃之间的高温界面摩擦行为*

庄 业, 邵天敏, 王 慧, 张晨辉, 路新春, 高学宁

(清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 使用多弧离子镀设备制备了 AlTiN, CrN, TiN, ZrN 薄膜, 在 850 °C 条件下, 利用自行研制的高温界面摩擦试验装置对上述薄膜与熔融玻璃之间的界面摩擦行为进行了试验研究。利用 X 射线衍射分析了上述 4 种薄膜在高温试验前后的物相结构变化。此外, 在 500 °C 条件下测量了 4 种材料与熔融玻璃的高温润湿行为。试验结果表明 CrN, TiN, ZrN 3 种薄膜材料具有良好的抗高温氧化性能, 而 AlTiN 薄膜在高温下会逐渐氧化生成 Al₂TiO₅ 氧化膜, 该氧化膜能够阻止氧化反应的继续进行, 且 AlTiN, CrN, TiN, ZrN 4 种薄膜与熔融玻璃之间的接触角与界面摩擦存在对应关系。
关键词: 界面摩擦; 高温; 熔融玻璃; 氮化物薄膜; 接触角

中图分类号: O485.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)02-0025-05

The High Temperature Interfacial Friction Behavior Between Nitride Films and Molten Glass

ZHUANG Ye, SHAO Tian-min, WANG Hui, ZHANG Chen-hui, LU Xin-chun, GAO Xue-ning

(State Key Lab of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: AlTiN, CrN, TiN and ZrN films were prepared using a multi-arc plating equipment. The interfacial friction behavior between the prepared films and molten glass was experimentally studied at 850 °C using a self-made high temperature interfacial friction testing device. X-ray diffraction was used to analyze the change of microscopic physical structure of the four films before and after the experiments. In addition, Measurements were carried out at 500 °C to determine the high-temperature wetting behavior between molten glass and the four materials. The results indicate that CrN, TiN, ZrN thin films have good oxidation resistance at elevated temperature, while AlTiN film will oxidize gradually under elevated temperature and form a Al₂TiO₅ film, which will prevent the oxidation reaction going further. It was also observed that a correspondence exists between the contact angles and interfacial frictions, for each combination of the four material and molten glass.

Key words: interfacial friction; elevated temperature; molten glass; nitride film; contact angle

0 引 言

固体材料与熔融态材料在高温下的界面摩擦行为直接影响到产品的质量, 以及模具的寿命^[1]。因此一直是工业界特别是模具行业关注的重要问题。玻璃制品生产中的脱模过程是典型的高温界面摩擦的例子。常见的玻璃成型模具的材料是各类合金钢, 但是高温下零部件容易在表面形成氧化膜导致裂纹, 影响产品的质量, 缩短模具的寿命。为了提高模具的性能, 通常采用扩散, 浸渗, 涂覆, 渗

大幅度提高模具使用寿命。氮化物材料如 AlTiN, CrN, TiN, ZrN 等因其具有较高的硬度, 耐磨性能常被用作表面改性涂层, 例如 AlTiN 是目前国内外高速切削加工中常用的超硬涂层^[2], CrN 作为活塞环涂层能降低摩擦因数和磨损量^[3], 在高速钢刀具表面镀 TiN 可以提高刀具的切削性^[4], ZrN 经常被用作超硬工具表面保护材料^[5]。同时氮化物材料具有良好的抗高温氧化性能, TiN 的氧化温度约为 550 °C^[6], ZrN 的氧化温度约为 600 °C^[6], CrN 的氧化温度约为 700 °C^[6], AlTiN 的抗高温氧化温度为 700~800 °C^[7]。因此将氮化物材料作为高温抗氧化涂层具有其可行性, 文中考察了 AlTiN, CrN, TiN, ZrN 4 种氮化物薄膜作为抗高温氧化涂层的摩擦学性能。

收稿日期: 2006-03-20; 修回日期: 2006-03-23

基金项目: * 国家自然科学基金 (50475012) 资助项目

作者简介: 庄业(1981-), 女(汉), 浙江湖州市人, 硕士生。

射, 硬化等方法, 改变表面层的成分和结构, 从而

1 试验

1.1 试验装置

自行研制了用于测量固体材料与熔融态材料界面摩擦的高温试验装置。试验装置由高温单元,机械运动单元,测试与数据采样单元三个部分组成。如图 1 所示,高温测试单元由高温炉,上卡具,下卡具组成。上下卡具均由铬基高温合金加工而成。上卡具夹持试样,下卡具放置玻璃。上卡具上有不同重量的砝码若干片,利用砝码的自重施加载荷,加载范围为 1~10 N。上试样的尺寸为 25 mm×25 mm×4 mm,玻璃熔池的大小为 30 mm×30 mm×3 mm。为了避免在试验过程中,上试样与下卡具接触,将玻璃熔池的面积设计为大于上试样的面积,同时上试样平面凸出上卡具平面,且使熔化后玻璃的高度超出下卡具的平面 1 mm。这样就确保在试验过程中仅是上试样表面与熔融玻璃接触。机械运动单元由推杆,移动平台,升降台,电机组成。电机的功率为 15 W,输出转速为 60 r/min,平移台的运动精度为 0.01 mm。电机旋转带动平移台,传感器固定在平移台上随平移台前后运动,与传感器相连的推杆推动上试样。测试与数据采样单元由传感器,应变仪,AD 采集卡,计算机组成。传感器将数据信号送到应变仪,经过放大和滤波之后,通过计算机接收采样并处理后绘出摩擦因数变化曲线。

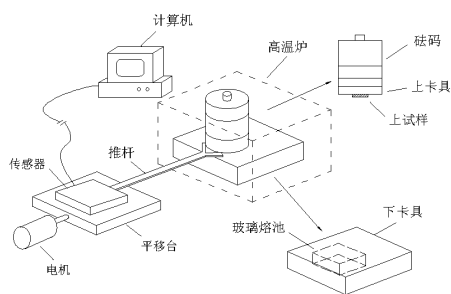


图 1 高温界面摩擦测量装置示意图

Fig.1 Schematic of the high-temperature interfacial friction measurement device

1.2 试验材料及试样制备

基材选用 2Cr13 马氏体不锈钢,所用玻璃为常用显示器玻壳专用玻璃。基材经过超声清洗后,送入多弧离子镀设备,分别以 Ti, Zr, Cr, AlTi 为靶材沉积 TiN, ZrN, AlTiN, CrN 薄膜。镀膜工艺为:将真空室抽至 6.6×10^{-3} Pa 并升温至 260℃,充入氩气使

真空度为 2.6 Pa,将轰击电压上升到 800 V,氩离子溅射清洗 5 min。清洗结束后,轰击电压下调为 400 V,将真空度抽到 6.6×10^{-3} Pa。通入氩气和氮气使真空度达到 5×10^{-2} Pa,打开弧源引弧,然后加大氮气流量使真空度为 6×10^{-1} Pa。在 100 V 的偏轰电压下镀膜约 10 min,镀膜结束后冷却 20 min 开炉取试样。

1.3 试验

为了表征试验前后材料成分及形貌发生的变化,利用 X 射线衍射仪对高温试验前后薄膜试样表面的物相结构进行了分析,还利用 Taylor Surf 表面形貌仪测量了高温试验前后试样表面的粗糙度。此外,在 500℃ 条件下测量了熔融玻璃与上述几种薄膜材料之间的接触角。

在自制的高温试验装置上进行了界面摩擦试验,试验步骤如下:首先用无水乙醇超声清洗上下卡具及试样,然后将试样装卡在上卡具之中,玻璃粉碎后装入下卡具。打开开关加热,使炉内升温至 850℃,保温 1 h 至玻璃成为熔融态,打开炉门将安装有薄膜试样的上卡具置于熔融玻璃之上,然后通过电机运动,带动平移台前进,安装于平移台上与传感器相连的推杆随之向前运动。推杆前端的 V 字形接触端面推动上卡具运动,由传感器测量试样与熔融玻璃之间的界面摩擦,通过计算机处理得到相应的摩擦因数变化曲线,每种薄膜材料在高温试验装置上均进行 7 次摩擦因数的测量。

2 结果及分析

2.1 摩擦因数

图 2~5 分别为 AlTiN, CrN, TiN 和 ZrN 4 种薄膜与熔融玻璃在高温试验装置上第 1 次试验的摩擦因数变化曲线。可以看出,当试样与熔融玻璃发生相对滑动时,必须先克服一个最大静摩擦力。最大静摩擦因数与试验次数的关系曲线如图 6 所示,总体而言,最大静摩擦因数随试验次数呈上升的趋势。对于 CrN, TiN, ZrN 3 种薄膜,数次试验中静摩擦因数的变化幅度不大。而对于 AlTiN 薄膜,随着试验次数的增加,静摩擦因数先是大幅度增大最后基本稳定在 0.6 左右。将图 6 中的 CrN, TiN, ZrN 数次静摩擦因数取平均值,AlTiN 薄膜取稳定值得到几种薄膜最大静摩擦因数的比较如图 7 所示,最大静摩擦因数值的变化规律为 TiN>AlTiN>CrN>

ZrN。为了进行参考对比,在图7中还加入了2Cr13钢的高温试验结果。

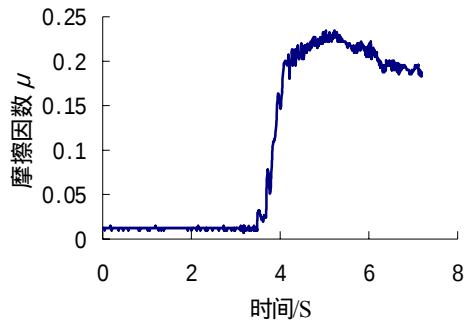


图2 AlTiN 摩擦因数随时间的变化

Fig.2 The variation of friction coefficient of AlTiN as a function of time

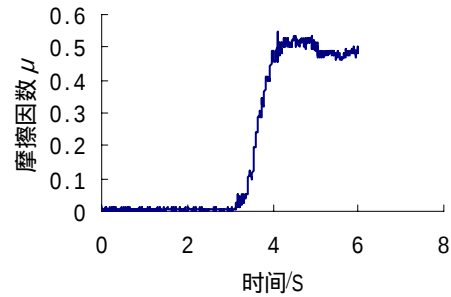


图3 CrN 摩擦因数随时间的变化

Fig.3 The variation of friction coefficient of function of CrN as a function of time

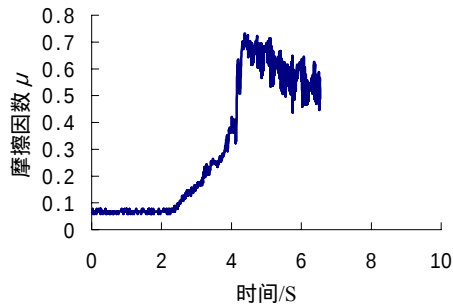


图4 TiN 摩擦因数随时间的变化

Fig.4 The variation of friction coefficient of TiN as a function of time

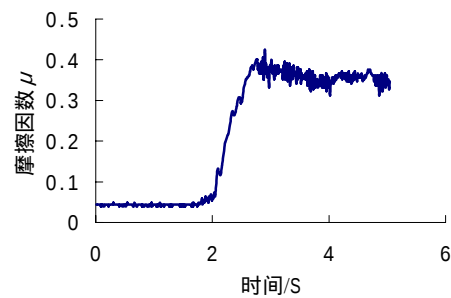


图5 ZrN 摩擦因数随时间的变化

Fig.5 The variation of friction coefficient of ZrN as a function of time

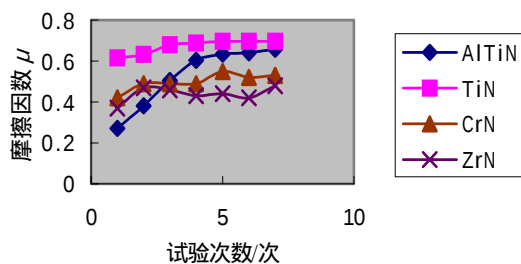


图6 AlTiN,CrN,TiN,ZrN 4种薄膜的最大静摩擦因数随试验次数的变化情况

Fig.6 The variation of maximum friction coefficient of AlTiN,,CrN,TiN,ZrN films as the number of experiments increased.

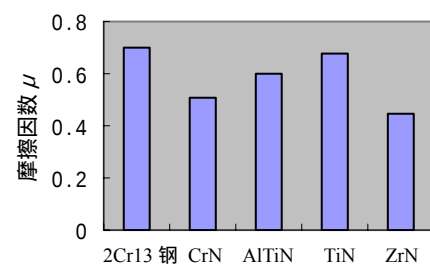


图7 几种薄膜及2Cr13基体材料与熔融玻璃间最大静摩擦因数对比

Fig.7 A comparison of the maximum friction coefficient of molten glass, several films and the base material 2Cr13

2.2 X射线衍射

图8~11分别为CrN,TiN,ZrN和AlTiN 4种薄膜材料试验前及经7次摩擦试验后的X射线衍射

分析结果。对于CrN,TiN,ZrN 3种薄膜材料,试验前后衍射峰位和强度基本未发生变化,表明没有新的物质生成。

对于AlTiN, 在 40.0° , 53.6° , 61.9° 出现的三强峰与AlTi₂N 的三强峰对应, 证明AlTiN薄膜中的主要成分是AlTi₂N^[8]。高温试验后除了原有的衍射

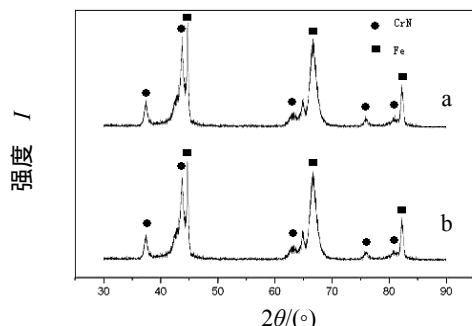


图8 CrN 薄膜 XRD 曲线 (a)高温试验前 (b)高温试验后
Fig.8 The XRD curves of CrN/TiN/ZrN/AlTiN film (a)before the high temperature test (b) after the high temperature test

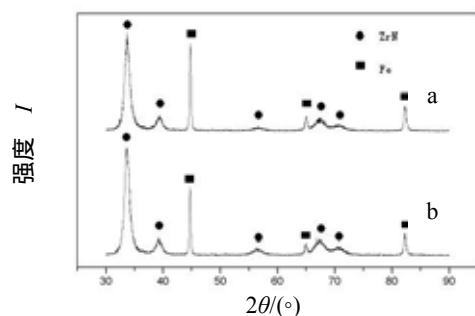


图 10 ZrN 薄膜 XRD 曲线 (a)高温试验前 (b)高温试验后

Fig.10 The XRD pattern of ZrN film (a)before the high temperature test (b)after the high temperature test

2.3 表面粗糙度

表面粗糙度是影响摩擦因数的重要因素之一。表 1 为试验前后, 薄膜表面粗糙度变化情况TiN, CrN, ZrN 3 种薄膜试验前后粗糙度未发生明显变化, 而AlTiN薄膜的粗糙度则有了较大幅度的升高。一般来说, 氧化膜的形状与其生长过程的环境条件有关, 缓慢生长的氧化膜是相当光滑的, 但在较高温度下形成的氧化膜则具有粗糙的外形, AlTiN在高温试验过程中表面反应生成了Al₂TiO₅, 增加了表面的粗糙度。

2.4 接触角

氮化物薄膜的表面能因为其各自的性质不同, 相差很远, 因此氮化物薄膜与熔融玻璃之间的润湿行为也可能成为影响摩擦因数的一个原

因之外, 在 18.8° , 26.5° , 33.7° 出现了新的衍射峰, 对应着Al₂TiO₅的三强峰, 说明经过高温试验后, AlTiN被氧化生成了Al₂TiO₅^[9]。

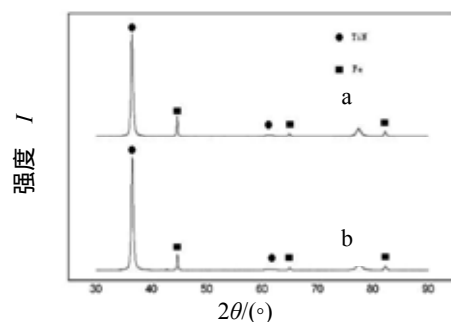


图9 TiN 薄膜 XRD 曲线 (a)高温试验前 (b)高温试验后
Fig.9 The XRD pattern of TiN film (a)before the high temperature test (b) after the high temperature test

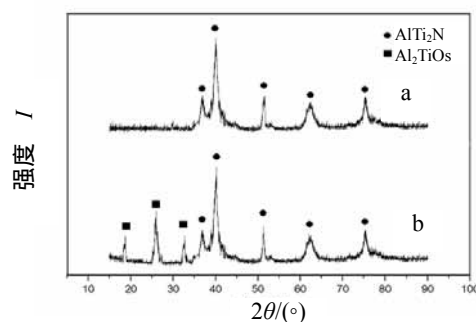


图 11 AlTiN 薄膜 XRD 曲线 (a)高温试验前 (b)高温试验后

Fig.11 The XRD pattern of AlTiN film (a)before the high temperature test (b)after the high temperature test

因。将重量约为 0.01 g 的玻璃放置在不同薄膜试样表面, 放入炉内在 500 的温度下保温 3 h, 使玻璃转化为熔融状态, 用照相机拍摄玻璃与试样表面的接触状态, 结果如图 12 所示, 在AlTiN薄膜上的玻璃中有大量气泡存在, 可能是氧化生成的外形粗糙的Al₂TiO₅吸附了气体, 在加热过程中

表 1 试验前后粗糙度对比

Table 1 A comparison of surface of roughness, before and after experiment

粗糙度 Ra	AlTiN	TiN	CrN	ZrN
试验前/nm	109.54	58.48	51.72	403.84
试验后/nm	131.75	55.29	46.90	404.62

气体逸出进入了熔融玻璃。对照片进行图像处理, 进而测量接触角的大小, 所得数据如表 2 所

示,其中 ZrN, CrN, AlTiN, TiN 试样与玻璃的接触角依次减小,说明它们对玻璃的润湿性依次增大。

表 2 熔融玻璃与氮化物薄膜的接触角

Table 2 The contact angles between molten glass and nitride films

薄膜材料	AlTiN	CrN	TiN	ZrN
接触角	69.2°	105.3°	68.5°	132.3°

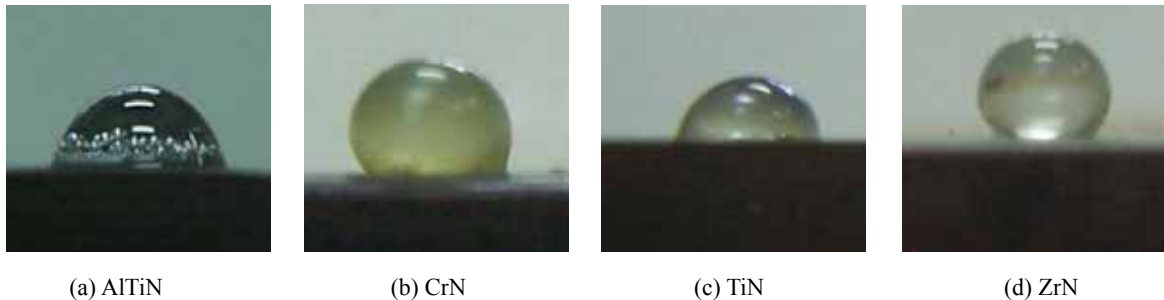


图 12 熔融玻璃与 4 种薄膜在 500 °C 下的接触角

Fig.12 The contact angles between molten glass and four films at 500 °C

2.5 分析讨论

试验是在 850 °C 的条件下进行的,根据文献记载 CrN, TiN, ZrN 3 种薄膜的氧化温度均低于 850 °C,但是上述薄膜都没有发生氧化反应。这可能是因为整个试验过程的时间较短,约为 30 s 左右,且上卡具从室温状态放入炉内,初始温度较低,上述因素导致试验过程中薄膜的温度可能未达到 850 °C。从另一个角度,高温试验结果也证明了 CrN, TiN, ZrN 3 种薄膜材料具有良好的抗高温氧化性能。同时试验结果表明上述 3 种氮化物薄膜与熔融玻璃之间的界面摩擦行为较为稳定。AlTiN 薄膜在高温下发生了氧化,表面粗糙度也有明显的增加。最初反应速度比较快,随着氧化膜的形成,表面生成致密的保护膜,阻止反应的扩散过程,因此氧化的速度会逐渐减低^[10]。反映在摩擦因数变化曲线上,为摩擦因数不断增大最后基本保持稳定。AlTiN, CrN, TiN, ZrN 4 种氮化物薄膜与熔融玻璃之间的界面摩擦和界面润湿行为之间具有规律性,表现为随接触角的增大摩擦因数降低。

3 结 论

(1) 试验结果表明 CrN, TiN, ZrN 3 种薄膜材料具有良好的抗高温氧化性能。AlTiN 在较高的温度下会逐渐氧化生成 Al_2TiO_5 , 并使表面粗糙度增加,导致与熔融玻璃之间的界面摩擦增大。最初反应速度比较快,随着氧化膜的形成,表面生成致密

的保护膜,阻止反应的继续进行,因此氧化的速度会逐渐减低,摩擦因数趋于稳定。

(2) AlTiN, CrN, TiN, ZrN 4 种薄膜与熔融玻璃之间的界面摩擦与接触角具有对应关系,随接触角的增大,润湿能力降低,摩擦因数也随之降低。

参考文献:

- [1] 程培源. 模具寿命与材料 [M]. 北京:机械工业出版社, 1999:175-178.
- [2] 钟平. 工艺与工艺装备 [J]. 现代制造工程, 2005(2): 91-92.
- [3] 赵晚成. CrN 活塞环涂层的摩擦学性能 [J]. 润滑与密封, 2005 (2): 59-66.
- [4] 中国齿轮专业协会. 氮化钛涂层高速钢刀具的应用 [M]. 北京:机械工业出版社, 1991:1-3.
- [5] Rodriguez R J, Garcia J A, Medrano A, et al. Tribological behavior of hard coatings deposited by arc evaporation PVD [J]. Vacuum, 2002,67:559.
- [6] Panjan P, Navinsik B, Cvelbar A. High temperature oxidation TiN/CrN multilayers reactively sputtered at low temperature [J]. Surface and Coating Technology 1998(98):1497-1502.
- [7] 陈淑花, 潘应君, 陈大凯. TiAlN 膜层的研究进展 [J]. 工具技术, 2004, 38(10):6-10.

(下转第 35 页)

