doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.013

多弧离子镀制备 TiN/TiBN 纳米复合涂层的结构和性能 *

刘 丹¹,韩 滨¹,闫少健¹,柯贤文¹,付德君¹,王浪平²

(1. 武汉大学 印刷与包装系,武汉 430072; 2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001)

摘要:为了满足复合材料高速切削加工的需要,用金属 Ti 靶和纯 TiB₂ 靶作为靶材料,在 N₂ 气氛下用多 弧离子镀方法制备了 TiN/TiBN 纳米复合涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、扫 描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)分析涂层的组织结构、成分和表面形貌;利用显微硬度计、划痕 仪和球盘摩擦仪分析调制周期对涂层力学性能的影响。结果表明:TiN/TiBN 纳米复合涂层的调制周期范 围为 5.5~21 nm,主要成分为晶相 TiN、非晶 BN 和 TiB₂;调制周期对涂层的力学性能有较大的影响,随着调 制周期的减小,硬度增加,调制周期最小时最大硬度达到 29 GPa;最大膜基结合力为 88 N,且所有样品均表 现出较高的膜基结合力。随着转速的增大,摩擦因数与表面粗糙度两者表现出相同的变化趋势,摩擦因数最 大值为 0.31,其低摩擦因数与自润滑的 BN 相的存在有关。调制周期减少,界面积增加,TiN/TiBN 纳米复合 涂层的力学性能增强。

关键词:多弧离子镀;TiN/TiBN 纳米复合涂层; 膜基结合力; 摩擦因数 中图分类号:TG174.444 **文献标志码:A 文章编号:**1007-9289(2014)05-0102-07

Structure and Mechanical Properties of TiN/TiBN Nanocomposite Coatings Deposited by Multi-arc Plasma Deposition

LIU Dan¹, HAN Bin¹, YAN Shao-jian¹, KE Xian-wen¹, FU De-jun¹, WANG Lang-ping² (1. Printing and Packaging Department, Wuhan University, Wuhan 430072; 2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: In order to meet the requirement of high speeding cutting machining of composite materials, TiN/ TiBN composite coatings were synthesized on the substrates through cathodic multi-arc plasma deposition system with Ti and pure TiB₂ targets. The structure, composition and surface morphology of the coating were analyzed by X - ray diffraction (XRD), X - ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). The microhardness tester, scratch tester and ball-on-disk friction tester were applied to research the relationships between bilayer period and mechanical properties. The results indicate that the dominated components in TiN/TiBN are crystal TiN, amorphous BN and TiB₂, and the scale of bilayer thicknesses is from 5.5 nm to 21 nm. The microhardness increases with decreasing bilayer period, and the highest microhardness reaches 29 GPa. The highest adhensive force is 88 N and all coatings perform perfect adhensive force. Therefore, the bilayer period shows significant influence on mechanical properties. The friction coefficient and surface roughness display the same variation trend. The highest fiction coefficient is only 0. 31. The production of self-lubrication BN phase is the main reason for the low fiction coefficient value. The smaller the bilayer thickness is, the more the interfaces contribute to improve the mechanical properties.

Key words: multi-arc plasma deposition; TiN/TiBN nanocomposite coatings; adhesive force; friction coefficient

收稿日期: 2014-06-13; **修回日期**: 2014-09-04; **基金项目**: *国家自然科学基金(11375135); 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重 点实验室基金(AWJ-M13-03)

作者简介: 刘丹(1990-), 女(汉), 湖南湘潭人, 硕士生; 研究方向: 功能材料及其离子束改性

网络出版日期: 2014-09-11 17:09; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140911.1709.003.html 引文格式: 刘丹,韩滨, 闫少健,等.多弧离子镀制备 TiN/TiBN 纳米复合涂层的结构和性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 102-108.

0 引 言

TiN 涂层是研究较早、生产工艺已趋向于成 熟、且具有较优力学性能的二元硬质涂层,被广 泛应用于刀具、模具等的工业生产中。然而随着 机械制造技术的飞速发展,加工对象越来越多, 对硬质涂层硬度、耐磨性、抗氧化性、耐腐蚀性的 要求也越来越高[1-5],钛基多元氮化物涂层和其他 金属氮化物涂层因其更高的硬度和更优的力学 性能而受到广泛重视,B 掺杂的 TiN 涂层就是其 中之一。如马大衍^[6]发现 PVD 制备的 Ti-B-N 涂层加入 B 元素后会出现 nc-TiN/a-BN 类型的 晶相和非晶相复合结构,使 TiBN 涂层的硬度和 抗磨损性能显著高于 TiN 涂层。另外, TiN 通过 与其他力学性能良好的涂层复合制备的多层复 合涂层性能更优,因而能更好的保护基体。李志 强^[7]通过研究不同复合层数的 TiN/TiAlN 纳米 复合涂层的性能,发现增加复合膜层数能提高涂 层的耐磨损性能。

目前,TiN/TiBN 纳米复合涂层是研究相对 较少的一种涂层材料。对于多层 TiN/TiBN 纳 米复合涂层,TiN/TiBN 纳米复合涂层的调制周 期、复合层数、沉积温度等对涂层的性能都会产 生一定的影响。K. Chu^[8]用反应磁控溅射方法 制备了 TiN/TiBN 纳米复合涂层,对其力学性 能和摩擦性能进行了系统的研究,结果指出在 5 N的载荷下 TiN/TiBN 纳米复合涂层的摩擦 因数为 0.5。 为了降低摩擦因数,获得摩擦性能更优的 TiN/TiBN 纳米复合涂层,文中用多弧离子镀方 法制备 TiN/TiBN 纳米复合涂层,通过调整衬底 的转速改变膜层调制周期,进一步研究调制周期 对 TiN/TiBN 纳米复合涂层的结构、成分及力学 性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试样制备

在表面抛光处理的 YT14 硬质合金和 Si(100)衬底材料上,采用阴极电弧离子沉积系统,在Ar和 N₂ 的气氛下沉积 TiN/TiBN 纳米复 合涂层。其中,4 个纯 Ti 靶(99.9%)固定在沉积 室内一侧,4 个纯 TiB₂ 靶安装在相对位置。

先将衬底材料依次采用丙酮和乙醇超声清洗,氮气吹干后固定在沉积腔工件架上。然后, 沉积前为进一步提高衬底表面的清洁度,用氩离 子辉光放电刻蚀清洗、预热,刻蚀气压为2Pa、偏压 -800V、占空比80%,刻蚀清洗过程持续30min; 为去除表面污染物,提高膜基结合力,对衬底材 料进行轰击,轰击离子为Ti³⁺,气压0.01Pa、偏 压-800V,轰击10min。最后,为提高膜基结合 力,沉积5min的TiN过渡层。沉积过程的具体 工艺参数见表1。通过改变工件架转速来沉积不 同调制周期的TiN/TiBN纳米复合涂层,试验采 用的5个转速分别为1.5、3、6、9和12r/min,调 制周期范围为5.5~21mm。

Process	Temperature/ °C	Pressure/ Pa	Negative Bias/ V	Current of Ti target/A	Current of TiB ₂ target/A	Time/ min
Glow(Ar)	300	2.00	- 800	0	0	30
$Bombard(Ti^{3+})$	300	0.01	- 800	70	0	10
Transition Layer	300	2.00	-200	70	0	5
Coatings	300	0.50	-200	70	70	40

表 1 TiN/TiBN 纳米复合涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the TiN/TiBN nanocomposite coatings	
--	--

1.2 表征与分析

用 HX-1000 显微硬度计测量 TiN/TiBN 纳 米涂层的硬度,载荷大小为 0.49 N,每个样品随 机抽取 10 个点进行测量,再取平均值以保证测 量值的精确。用 MS-T3000 球盘测试仪进行摩 擦性能测量,测试温度为 25~30 ℃,相对湿度为 70%~80%,用直径 Φ 3 mm 钢球对磨,球盘的载 荷为 5 N,以 0.02 m/s速度旋转并持续 30 min,测 试过程中记录摩擦因数的值。涂层膜基结合力采 用 WS-2002 划痕仪检测,其加载速度 100 N/min,

从 0 加载至 100 N。

TiN/TiBN 纳米复合涂层的晶体结构用 X 射线衍射仪(Bruker-axs D8 advanced)分析。用 扫描电镜(FEI Siron SEM)和原子力显微镜 (SPM-9500J3)测量涂层表面形貌和表面粗糙 度。涂层的化学成分用 XPS(Kratos XSAM800) 测定,激发源用 Mg K 线(1 253.6 eV)。

2 结果与讨论

2.1 TiN/TiBN 纳米复合涂层的结构

图 1 是 TiN/TiBN 纳米复合涂层的表面形 貌。其中,图 1(a)~图 1(d)的转速分别为 1.5, 3,6 和 9 r/min,在转速为 1.5 r/min 时,涂层表面 存在大量的微小颗粒,而当转速增加至 3~6 r/min 时,颗粒尺寸增大,中间凹陷、四周凸起的圆盘形熔 滴增多,出现尺寸较大、较深的凹坑,这是由于转速 增大,离子轰击衬底时有一定的入射角度,使其垂 直方向的能量减少,嵌入深度比较浅,导致其容易 受其他粒子的撞击而逸出,产生凹坑^[9]。

当转速增大至 9 r/min 时,表面颗粒尺寸减 小,但数量增多,且分布趋于均匀,这是因为在大 转速情况下,衬底受到载能粒子的轰击减弱,小 颗粒被其他粒子撞击逸出的概率降低,因此数量 增多;而质量偏大的颗粒具有较大的惯性,使之 从衬底表面脱落,因此表面颗粒尺寸减小,从而 改善了薄膜的表面致密度和均匀性。

<u>і 0 µm</u> (a) 1.5 r/min (b) 3 r/min (b) 3

(c) 6 r/min





图 2 是转速为 1.5、6 和 9 r/min 时 TiN/ TiBN 纳米复合涂层的截面形貌。根据 SEM 截 面测出涂层厚度为 1.2~1.7 μm。衬底为单晶 硅,从截面形貌看各涂层均无明显分层,也没有 明显的纳米柱状晶结构和孔洞缺陷。随转速增 大,即调制周期减少,TiN/TiBN 纳米复合涂层的 厚度也随之增大,这是因为调制周期减少,致使 TiN/TiBN 纳米复合涂层界面增多,而 TiN/ TiBN 纳米复合涂层受界面效应影响,其沉积速 率和薄膜厚度都呈现增大趋势,因此厚度增大。



图 2 不同转速下制备的 TiN/TiBN 纳米复合涂层的截面形貌 Fig. 2 Cross section morphologies of the TiN/TiBN nanocomposite coatings prepared under different rotation speed

图 3 是转速为 1.5、6、9 和 12 r/min 时制备 的 TiN/TiBN 纳米复合涂层的 XRD 衍射图谱, 衬底为合金钢片。TiN/TiBN 纳米复合涂层的主 要结构为面心立方(fcc)的多晶 TiN 和六方晶体 TiB2, 衍射峰位置为 36.5°、42.7°和 79.2°, 分别对 应于 TiN(111)、(200)和(311); 衍射峰位置为 61.5°, 对应于 TiB₂ (110)。随着转速的增大, TiN(111)和(200)的衍射峰增强,说明调制周期 越小越有利于 TiN(111)和(200)择优取向晶粒 的生长。所有调制周期都存在较弱的 TiB₂(110) 和 TiN(311)峰,并且当转速为 6 r/min 和 9 r/min 时,TiB,(110)峰强度增强,说明调制周期过小或 过大都将抑制 TiB₂(110) 增长。在调制周期最大 时,各峰强度均为最弱,结晶性能最差,可能的原 因是大量的非晶硼化物的生成抑制了 TiB₂ 和 TiN 结晶。在 XRD 谱图中没有出现含硼的氮化 物相,说明氮硼化物是以非晶结构存在^[10]。



图 3 不同转速下制备的 TiN/TiBN 纳米复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of the TiN/TiBN nanocomposite coatings prepared under different rotation speed

图 4 是转速为 1.5、3、6、9 和 12 r/min 下 TiN/TiBN 纳米复合涂层各元素的 XPS 能谱图, 可以看出样品的物相应在 TiB₂、TiN 和 BN 之 间^[11]。从图 4 所示的各种元素的电子结合键能 判断,TiN/TiBN 纳米复合涂层存在的化合物相 有 TiB₂、TiN 和 BN。

其中 B1s 能谱分解为 3 个峰, B 元素主要以 TiB₂和BN形式存在,因B原子半径较小,其存 在于 N、Ti 原子中必然导致 B 与一部分 Ti 结合 形成类似于 TiB₂ 的结构^[12],另一部分与 N 结合 形成 BN,当转速从 1.5 r/min 增加至6 r/min时, BN 含量与 TiB₂ 含量均相对增加,当转速继续增 大时,BN含量相对减少。N1s芯电子能谱位于 396.5 eV 的峰位对应于 TiN 晶体, 397.4 eV 的 峰对应于非晶 BN, 而 399.7 eV 的峰位应为少量 的金属氮化物,根据其峰形面积判断,N元素主 要以 BN 和 TiN 存在,随着转速增大, BN 含量与 TiN含量相比,BN含量相对增加。Ti2p芯电子 能谱分为 Ti2p_{3/2}和 Ti2p_{1/2}两个轨道,细实线左边 的 Ti2p_{3/2} 能级 谱包含 3 个峰: 455.4、456.8 和 458.6 eV,分别对应于 TiB2、TiN 和 Ti2O3,细实 线右边为 461.4、464.2 eV,分别对应于 TiN 和 TiO₂,随转速从 1.5 r/min 增至 9 r/min 时,高能 峰处 TiN 含量增加,同时 TiB2 含量也增加。

XPS 能谱里出现的氧化物是样品在制备过 程中或转移过程中与空气接触氧化生成的,而 Ti 的氧化物含量相对较多,则是由于 Ti 靶长时间 暴露于空气被氧化而产生的。总之,TiN/TiBN 纳米复合涂层中的化合物相主要是 TiB₂、TiN 和 BN,调制周期对 TiN/TiBN 涂层的物相变化不 产生影响,但随着调制周期的减少,TiB₂、TiN 和 BN 含量发生变化。



图 4 不同转速下制备的 TiN/TiBN 纳米复合涂层各元素的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of the TiN/TiBN nanocomposite coatings prepared under different rotation speed

2.2 TiN/TiBN 纳米复合涂层的力学性能

图 5 给出在沉积时间不变的条件下,TiN/ TiBN 纳米复合涂层的硬度随涂层调制周期的变 化关系。随转速增大,即调制周期减小,TiN/ TiBN 纳米复合涂层的硬度呈增大的趋势,且所 有薄膜都具有较高的硬度值,其最大硬度值接近 29 GPa,与 K. Chu^[8]所得结果一致。



图 5 TiN/TiBN 纳米复合涂层显微硬度随转速的变化 Fig. 5 Microhardness of the TiN/TiBN nanocomposite coatings as a function of the rotation speed

硬度的增大趋势,一方面与 TiN/TiBN 纳米 复合涂层的结晶性能有关,根据前面 XRD 分析 结果,随调制周期的变小,薄膜出现 TiN(200)和 (111)择优取向及较好的结晶性,因此硬度会随 调制周期的减少而增大;另一方面还受界面效应 的影响,因调制周期减小,导致界面层数增多,界 面扩散明显,抑制了位错的产生,因此薄膜显微 硬度也表现出随着调制周期的减少而增大的 趋势^[13]。

所有 TiN/TiBN 纳米复合涂层样品具有较高的硬度,一是由于 TiN/TiBN 纳米复合涂层多 层膜韧性的增强,使其具有更高的断裂阻力和韧 性值来抑制裂纹的产生^[14];二是多晶 TiN 嵌于 非晶的 BN 相内,非晶相 BN 可以阻止晶相 TiN 的塑性变形,从而提高了样品的硬度^[15]。

图 6 是 TiN/TiBN 纳米复合涂层的膜基结 合力随转速的变化关系。转速为 1.5~6 r/min 时,膜基结合力呈增大趋势,转速为 9~12 r/min 时,膜基结合力呈下降趋势。所有 TiN/TiBN 纳 米复合涂层均表现出较高的膜基结合力,且在转 速为 6 r/min 时达到最大结合力(88 N)。较高的 膜基结合力是源于过渡层的作用:一方面,优化 设计的 TiN 过渡层使涂层的内应力减小;另一方 面 TiN 过渡层由混合层和扩散层组成,通过 Ti、 N 原子的扩散能显著提高膜基间的膜基结 合力^[16]。





图 7 是 TiN/TiBN 纳米复合涂层的摩擦因 数和粗糙度随转速的变化趋势。可以看出,摩擦 因数和均方根粗糙度(RMS)有着相同的变化趋 势。转速从 1.5 r/min 增至 3 r/min 时,均方根 粗糙度和摩擦因数均下降;转速从3 r/min 增加 到 9 r/min 时,均方根粗糙度和摩擦因数均上升, 这与前面的薄膜表面形貌观测结果一致,表明大 颗粒和凹坑数量的增加导致摩擦因数和均方根 粗糙度增大;而当转速从 9 r/min 增至 12 r/min 时,又均呈下降趋势。所有调制周期的样品都呈 现较低的摩擦因数,这主要是因为膜层中存在自 润滑作用的 BN 相^[17]。各调制周期的摩擦因数 整体呈现下降趋势,这与 TiN/TiBN 纳米复合涂 层的调制周期大小、涂层硬度等有关,调制周期 减少,界面犁耕效应减弱,TiN/TiBN 纳米复合涂 层的摩擦因数减少;同时,硬度越大,摩擦因数 越小。







3 结 论

(1)通过衬底转速的变化可以制备不同调制 周期的 TiN/TiBN 纳米复合涂层,其主要成分是 TiN、BN 和 TiB₂,其中 TiN 为多晶结构。

(2) TiN/TiBN 纳米复合涂层的调制周期对 其硬度有显著的影响,随着调制周期的减小, TiN/TiBN 纳米复合涂层的硬度增加,当转速为 12 r/min,即调制周期最小时,有最大硬度值为 29 GPa。TiN/TiBN 纳米复合涂层的最大膜基 结合力为 88 N,其他调制周期的样品均具有较强 的结合力。

(3) TiN/TiBN 纳米复合涂层的摩擦因数主 要受表面粗糙度影响,在转速为 1.5 r/min 时摩 擦因数达到最大值 0.31,表面均方根粗糙度在转 速为 3 r/min 时达到最小值。

参考文献

- [1] Huang M D, Liu Y, Meng F Y, et al. Thick CrN/TiN multilayers deposited by arc ion plating [J]. Vacuum, 2013, 89: 101-104.
- [2] 宿福利,高见,李洪林,等. TiN/TiSiNTiN/TiBN 纳米复 合涂层显微结构与力学性能研究 [J]. 工具技术, 2011, 45(12): 39-43.
- García-González L, Hernández-Torres J, García-Ramírez P J, et al. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1/ 2/3): 362-366.
- [4] Tritremmel C, Daniel R, Rudigier H, et al. Mechanical and tribological properties of AlTiN/AlCrBN multilayer films synthesized by cathodic arc evaporation [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 246: 57-63.
- [5] Calişkan H. Selection of boron based tribological hard coatings using multi - criteria decision making methods [J]. Materials & Design, 2013, 50: 742-749.
- [6] 马大衍,马胜利,徐可为,等.纳米复合Ti-B-N 薄膜的结构和摩擦学性能 [J].稀有金属材料与工程,2005,34 (10):89-92.
- [7] 李志强,曾燮榕,韩培刚,等.电弧离子镀TiN/TiAIN-TiN/TiBN纳米复合涂层摩擦磨损性能研究[J]. 深圳大 学学报(理工版),2008,25(1):103-106.
- [8] Chu K, Shen Y G. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films [J]. Wear, 2008, 265(3/4): 516-524.
- [9] Lee K W, Chen Y H, Chung Y W, et al. Hardness, internal stress and thermal stability of TiB₂/TiC multilayer coatings synthesized by magnetron sputtering with and

without substrate rotation [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 177-178: 591-596.

- [10] Dreiling I, Raisch C, Glaser J, et al. Characterization and oxidation behavior of MTCVD Ti-B-N coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(2/3); 479-486.
- [11] Aouadia S M, Namavar F, Gorishny T Z, et al. Characterization of TiBN films grown by ion beam assisted deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 160(2/ 3): 145-151.
- [12] Cicek H, Baran O, Demirci E E, et al. The effect of nitrogen flow rate on TiBN coatings deposited on cold work tool steel [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, 28(12): 1140-8.
- [13] Kao C M, Lee J W. Microstructures and mechanical properties evaluation of TiAlN/CrSiN multilayered thin films with different bilayer periods [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(5): 1438-43.
- [14] Wu M K, Lee J W. Influence of bilayer period and thick-

ness ratio on the mechanical and tribological properties of CrSiN/TiAlN multilayer coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(7): 1886-92.

- [15] Jörg N, Zsolt C, Bernhard S, et al. Wear-resistant Ti-B-N nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation [J]. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2010, 28(1): 23-31.
- [16] 宫秀敏,孙伟,叶卫平. TiN 多弧离子镀过渡层的组成及其 对涂层结合力的影响[J]. 新技术新工艺,2000(9):35-37.
- [17] Dreiling I, Raisch C, Glaser J, et al. Temperature dependent tribooxidation of Ti-B-N coatings studied by Raman spectroscopy [J]. Wear, 2012, 288: 62-71.

作者地址:湖北省武汉市洪山区珞瑜路 129 号 430072 武汉大学印刷与包装系 Tel:(027)68753587 E-mail:804227803@qq.com

(责任编辑:黄艳斐)

2014 全国荷电粒子源、粒子束学术会议在兰州顺利召开

由中国电工技术学会、中国机械工程学会、中国粒子加速器学会、北京电机工程学会下属相关专业 委员会(专业组)联合举办,中国科学院近代物理研究所和甘肃省粒子束辐射工程技术研究中心承办的 2014 全国荷电粒子源、粒子束学术会议,于 2014 年 9 月 15—18 日在中国科学院近代物理研究所(兰州)召开。

此次大会共有 91 位代表参加了会议,参会代表来自清华大学、北京大学、北京航空航天大学、武汉 大学、装甲兵工程学院、哈尔滨工业大学、大连理工大学等高校,中国工程物理研究院、中国原子能科学 研究院、中国科学院上海应用物理研究所、中国科学院电子学研究所、北京机械工业自动化研究所等科 研院所及相关企业,共计 34 个单位。

大会共安排特邀报告 12 个,专题报告 21 个,墙报 24 个。会议报告内容涉及离子源、电子枪、中子 源、加速器、粒子束材料表面改性等。会议期间参会代表还参观了近代物理研究所的科研装置,包括 SSC、主环、实验环、浅层治癌终端、320 kV 高压平台和 ADS 项目等。

大会期间成功召开了中国电工技术学会电子束离子束专委会会议,主任委员清华大学张济忠教授 总结了专委会工作,会议审议推选装甲兵工程学院谭俊教授为下一届委员会主任,并选举出下一届专 委会 15 名常务委员。

(本刊编辑部 供稿)