

# 过滤电弧沉积 TiN、ZrN 和 TiN/CrN 多层纳米薄膜的性能比较

李成明<sup>1</sup>, 孙晓军<sup>2</sup>, 曹尔妍<sup>3</sup>, 吕反修<sup>1</sup>, 唐伟忠<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学材料学院, 北京 100083; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院 力学研究所, 北京 100081)

**摘要:** 用过滤电弧离子镀 (FAMIP) 技术在高速钢基体上沉积了 TiN、ZrN 单层薄膜和 TiN/CrN 多层纳米薄膜。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了薄膜及其划痕的表面形貌; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了薄膜的相组成, 结合显微探针仪、划痕试验机、金相显微镜和钻床, 研究了金属陶瓷单层和多层纳米薄膜的性能并进行比较。研究结果表明: 3 种薄膜的临界载荷值均大于 80N, 多层纳米薄膜的耐磨性明显优于 2 种单层薄膜。

**关键词:** 过滤电弧离子镀; 纳米多层薄膜; 摩擦学性能

中图分类号: O614.81\*3

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2002)-04s-0153-04

新型高性能耐磨薄膜的基本要求是同时具有高硬度和高韧性, 多层化、复合化及纳米化是提高涂层整体性能的基本方向, 其中多层薄膜, 特别是每一单层膜厚在纳米尺度范围的多层膜的硬度显著高于单层膜, 同时具有较高的韧性<sup>[1-3]</sup>, 因此其整体性能通常优于单层薄膜。当单层厚度小于 100nm 时, 界面在硬质多层薄膜中所占比例大幅度增加, 它对薄膜的性能和失效均有重要的影响, 对其进行深入研究具有重要理论和应用价值。目前针对过滤电弧和脉冲偏压沉积 TiN 薄膜的工艺和性能研究较多<sup>[4-6]</sup>, 但对于 ZrN 和 TiN/CrN 多层膜结构与性能的研究较少, 本文报道这 2 种薄膜的性能, 并通过高速钢钻头的钻削性能试验与 TiN 薄膜进行比较。

## 1 实验部分

薄膜在自制的多弧离子镀 (MIP) 装置中进行试验<sup>[7]</sup>。靶材分别使用高纯 Ti、Zr、Cr 金属靶材。试样材料为 W<sub>18</sub>Cr<sub>4</sub>V 高速钢和 W<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>Cr<sub>4</sub>V<sub>2</sub> 高速钢钻头。试样采用标准工艺锻造及热处理的高速钢毛坯, 经线切割、磨削、抛光等处理, 制成特定的尺寸和形状, 按标准镀膜工艺清洗后装入镀膜室, 抽真空至压强低于  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 在脉冲偏压-1000V 下, 用靶材的金属离子轰击加热至 450°C, 温度用红外和热电偶测量, 在-400V 下镀底层薄膜, 镀膜时间为 2min, 然后在-200V 下镀顶层薄膜。反应气体为质量分数不低于 99.99% 的 Ar 气和 N<sub>2</sub> 气, 气体流量 70 ~ 90 mL/min。靶电流为 60A, 磁场电流根据磁场强度进行调节。用扫描电子显微镜 (SEM) 及能量色散谱仪 (EDS) 分别观察试样表面形貌和测定

表面化学成分, 用显微硬度计测试显微硬度 *HV*, 用 Nano-II 型显微探针仪进行硬度和弹性模量测量, 用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结构和组成。对比试验采用 Z5125 型钻床, 试验条件:  $f = 0.16$  mm/r,  $V = 30.14$  m/min,  $n = 1600$  r/min, 乳化液冷却, 钻孔深度  $t = 18$  mm。试验材料为经调质处理的 40Cr 钢, 硬度为 200~220HB。

## 2 结果与讨论

### 2.1 点阵错配

薄膜与基体由于存在点阵错配而产生界面应力。若错配度小, 则产生均匀的弹性变形; 反之, 如果错配度大, 则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。如果应变不能获得松弛, 则使得薄膜中应力增加, 薄膜与基体的结合力降低。在 TiN 基础上的多层膜研究, 另外的一层是 ZrN 或 CrN 三种氮化物均是面心立方结构, 基体为高速钢, 在沉积温度下为体心立方结构, 它们均属于立方结构。对其组合进行错配度的结果见表 1。无量纲错配度  $\delta$  的计算公式为:

$$\delta = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \times 100 \%$$

式中:  $a_1$  为底层材料的点阵常数,  $a_2$  为上一层材料的点阵常数。若以高速钢为基体材料, 体心立方结构基体的点阵常数为 0.28611nm, 合金元素 W、Mo、Cr、V 在高速钢基体中的固溶, 使点阵常数增大到 0.28631nm, 由此可以计算各种硬质薄膜在高速钢上沉积时的错配度  $\delta$ 。从表 1 可知, 高速钢基体与 3 种氮化物的错配度都比较大, 如果直接沉积

基金项目: 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室资助项目 (01-03)。

收稿日期: 2002-05-10; 修回日期: 2002-06-25 / 联系人 孙晓军, E-mail: s-xj@163.com.

作者简介: 李成明, 男, 1962 年 9 月出生, 博士, 副教授, 主要从事硬质和超硬膜及表面合金化研究。

在基体上, 会形成较大的本征应力。在高速钢和氮化物之间增加组成氮化物金属的过渡层则能够减少界面应力。从热膨胀系数的匹配性而言, 3种氮化物中, TiN的膨胀系数与高速钢的膨胀系数11.76

最接近; 而 Cr 在钢中的固溶度相对较大。因此, TiN 和 CrN 通过较小的界面过渡可获得结合力良好的镀层; 而 ZrN 需要的过渡层较大, 以减少界面应力和热应力; TiN 和 CrN 多层膜的综合应力最小。

表1 多层膜中的错配度计算值

Table 1 Calculated mis-match of the multi-layer film

Substrate or bottom coating	Top coating					
	Ti	TiN	Cr	CrN	Zr	ZrN
High speed steel	3%	47.4%	0.76%	44.9%	12.8%	59.5%
TiN coating		0		1.70%		8.22%
CrN coating		1.74%		0		9.23%

## 2.2 过滤电弧离子镀沉积 ZrN 薄膜的基本性能

ZrN 薄膜结合力测试的划痕及表面形貌示于图 1。可见载荷超过 100N 时薄膜仍未明显剥落, 说明薄膜与基体的结合力较大。该薄膜表面的大颗

粒分布稀疏, 表明过滤电弧对薄膜的优化作用十分明显。ZrN 和 TiN 薄膜硬度分别为 25.5Gpa 和 21GPa, 临界载荷值大于 100N。图 2 为 ZrN 薄膜的 XRD 图谱, 可以看出该薄膜由单一 ZrN 相组成。

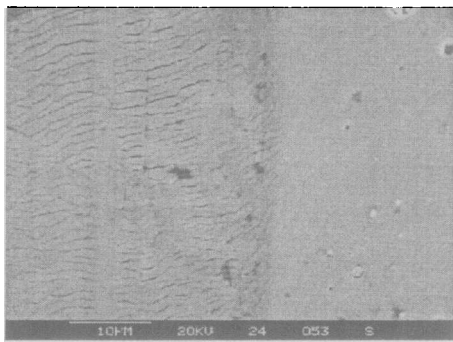


Fig.1 Scratch and surface micrograph of ZrN film  
图 1 ZrN 薄膜结合力划痕的形貌

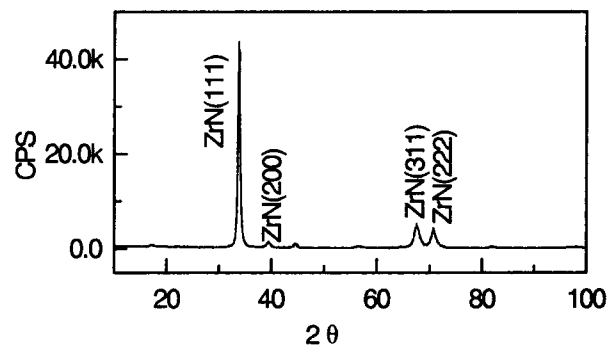


Fig.2 XRD analysis of ZrN film  
图 2 ZrN 薄膜的 XRD 图谱

## 2.3 TiN/CrN 多层膜的形貌和结构

在沉积过程中, 两种单层膜之间形成了 Ti 和 Cr 的复合氮化物, 并且和单层膜的厚度接近, 所以, 实际形成的是 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜。图 3 分别为这种多层薄膜截面的 SEM 和金相照片。可

见由于多层膜中每层之间没有明显的界面, 所以每一单层的厚度难以用 SEM 分辨, 但可以看出每层的厚度分布非常均匀。断面形貌显示出明显的多层薄膜特征, 而未发现单层膜生长的特征柱状结构, 在基体上能够看到高速钢中的碳化物颗粒。利用俄

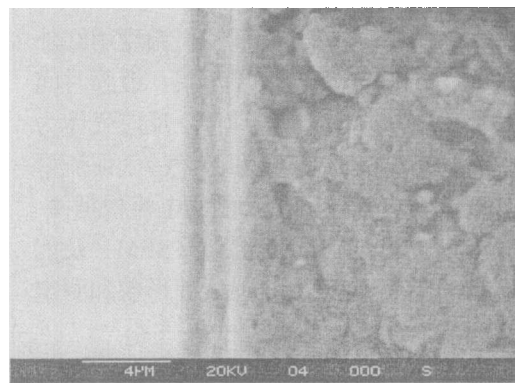
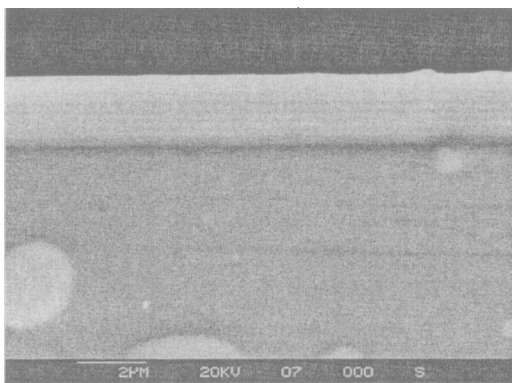


Fig.3 SEM cross-section and fracture micrographs of multilayer TiN/CrN  
图 3 多层膜 TiN/CrN 截面的 SEM 照片和金相照片

电子谱(AES)进行深度剥层分析,结果显示 TiN、TiCrN、CrN、CrTiN 各单层的厚度约在 80-90nm 之间。图 4 为多层膜的 XRD 分析结果,可见多层膜由 TiN 和 CrN 组成,实际上在这两层膜之间还有 Ti 和 Cr 形成的固溶体氮化物,此时用 XRD 难以分辨。用纳米压痕仪测得的薄膜硬度为 29GPa。

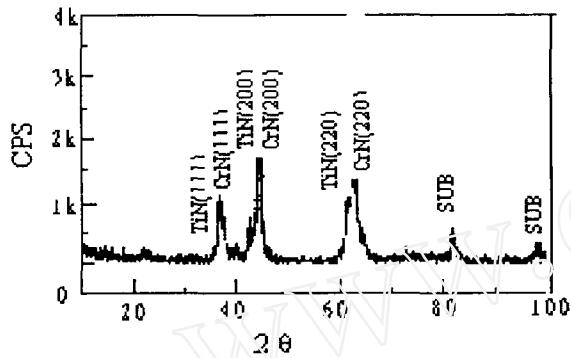


Fig.4 XRD analysis of the multilayers TiN/CrN

图 4 TiN/CrN 多层膜的 XRD 图谱

## 2.4 TiN/CrN 多层膜的结合力

在对 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层薄膜进行划痕试验过程中发现,划痕初期产生弹性变形,薄膜表面未见损伤,当载荷增大至 60N 开始出现平行于划痕边缘的直线裂纹和在划痕后的半圆裂纹。载荷增大至 80N 时,薄膜表面出现少量剥落。结果说明,该多层薄膜具有良好的抗塑性变形能力和高的韧性,同时具有较强的结合力。

高性能的多层薄膜的获得,是利用 FAMP 技术及其工艺优选的结果。在这种镀膜技术中,从阴极表面发射出来的离子具有的能量在 50~60eV,在过滤磁场和基板阴极电场的加速作用下,离子的能量会更大。如 Ti 离子的能量在负偏压  $V_s$  作用下的能量可表示为:  $1.6(10+V_s)$  eV。高能离子的轰击有利于清洗工件表面,并产生金属离子的注入,使结合力提高。在成膜过程中,持续的离子轰击在膜中产生较大的压应力。但压应力可产生两种倾向,一是改善膜层的疲劳极限,二是过高的压应力也可导致膜层剥落。在本实验中应用脉冲偏压技术,可通过调节占空比,使两次加偏压之间有一个短暂的停留,避免产生过强的压应力,调节脉冲偏压可有效地控制膜层中的压应力。

## 2.5 TiN、ZrN 和 TiN/CrN 多层膜钻头的切削性能

将 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜沉积于钻头表面,薄膜均匀致密,没有剥落,说明结合状态良好。采用  $\phi 6$ mm M<sub>2</sub> 高速钢直柄磨制麻花钻,对比未镀膜钻头和镀 TiN、ZrN 和多层薄膜的钻头的切削性能,

试验结果如图 5 所示。对比图中所示结果可以明显看出,多层薄膜的耐磨性能明显优于两种单层薄膜。

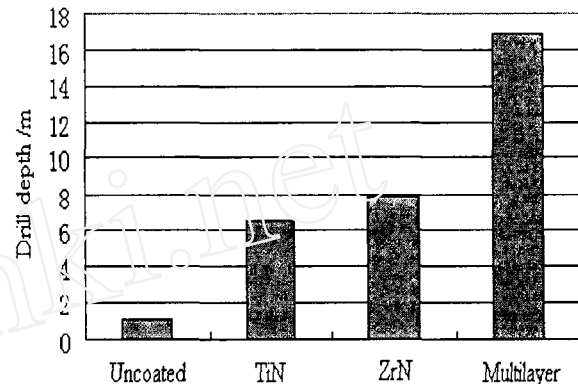


Fig.5 The drill depth of 4 drills

图 5 4 种钻头的钻削深度

在不考虑磨擦区域的温度和化学磨损的条件下,材料的耐磨性随材料断裂韧性和强度的增加而提高。耐磨性和硬质薄膜机械性能之间的关系为<sup>[8]</sup>:

$$W_R = K_{IC}^{0.5} E^{-0.8} H^{1.43}$$

式中:  $W_R$  是耐磨性,  $K_{IC}$  为薄膜的断裂韧性,  $E$  为弹性模量,  $H$  为薄膜的硬度。TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜已显示出较高的硬度值,耐磨性的提高更主要的原因是薄膜的断裂韧性。一般来讲,材料硬度的增大将导致韧性的降低。然而, TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜硬度的提高,并没有伴随着韧性的下降<sup>[20]</sup>。尽管不能象整体材料一样,直接测量断裂韧性,但从纳米压痕的加载-卸载曲线,可知 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜有较小的塑性变形功,因而具有较大的抗塑性变形能力,体现在薄膜上具有更高的耐磨性。

## 3 结论

a. 用过滤电弧离子镀技术在高速钢基体和钻头表面沉积了 TiN、CrN 及 TiN/CrN 多层纳米薄膜,其中多层薄膜各单层的厚度为 80~90nm。

b. 3 种薄膜的临界载荷均大于 80N; 3 种薄膜的硬度顺序为: TiN/CrN > ZrN > TiN; 3 种薄膜的耐磨性顺序为: TiN/CrN > ZrN > TiN。TiN/CrN 多层纳米薄膜具有更加优异的耐磨性。

## 参考文献:

- [1] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 322-330.

- [2] Jing J., Meng Y., Wen S. Mechanical properties and fracture toughness of multilayer hard coatings using nanoindentation [J]. *Thin solid films*, 2000, 371: 178-182.
- [3] Veprek S., Argon A. S. Mechanical properties of superhard nanocomposites [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 148-147: 175-182.
- [4] Li Zhengyang, Zhu Wubiao, Zhang Yong, Li Guiying, Cao Eryan. Effects of superimposed pulse bias on TiN coating in cathodic arc deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 131: 158-164.
- [5] Anders A. Growth and decay of macroparticles: A feasible approach to clean vacuum arc plasma [J]. *J Appl. Phys*, 1997, 82 (8): 3679-3688.
- [6] Anders A, Anders S, Brown I. Effect of duct bias on transport of vacuum arc plasma through curved magnetic filters [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75 (10): 4900-4905
- [7] LI C M (李成明), ZHANG Y (张勇), CAO E Y (曹尔妍), *et al.* Deposition and properties of high quality (TiAl)N hard coatings (高质量(TiAl)N 薄膜的沉积和性质) [J]. *The Chinese journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2001, 11 (S1): 179-182.
- [8] Ding J. N., Meng Y. G., Wen S. Z. Mechanical properties and fracture toughness of multilayer hard coatings using nanoindentation [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 178-182.
- [9] Wang X., Kolitsch A., Moller W. Roughness improvement and hardness enhancement in nanoscale Al/AlN multilayered thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(14): 1951-1953.

## Performance of TiN, ZrN and TiN/CrN Multi-layer Nano-Films Deposited by FAMIP

LI Cheng-ming<sup>1</sup>, SUN Xiao-jun<sup>2</sup>, CAO Er-yan<sup>3</sup>, LU Fan-xiu<sup>1</sup>, TANG Wei-zhong<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The films of TiN, ZrN and multilayered TiN/CrN were deposited on high speed steel substrate of using filtered arc MIP. The critical load of the films was measured to be over 80N by scratching test. The surface and scratched track of the films were observed with a scanning electron microscope, while the phase composition of the films determined by X-ray diffraction analysis. The drilling depths of the driller coated with the films were comparatively investigated as well. The results show that the driller coated with multilayer TiN/CrN has a remarkably higher drilling depth than that coated with TiN or ZrN film.

**Key words:** FAMIP; nano-multilayer films; tribological performance

**Author:** LI Cheng-ming, male, born in 1962, Ph.D., Associate Professor.