

金属和陶瓷配副件条件下 TiN 薄膜的摩擦学特性

谢红梅, 张碧云, 卢春灿, 聂朝胤
(西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715)

[摘要] 多弧离子镀 TiN 薄膜具有广泛的应用。采用多弧离子镀技术在不锈钢衬底表面沉积了 TiN 薄膜。用显微硬度计测试了 TiN 薄膜的硬度, 用往复球-盘式摩擦磨损试验机评价了在 GCr15 和 Si_3N_4 两种不同配副件及空气中干摩擦条件下 TiN 薄膜的摩擦学性能, 用表面轮廓仪测试了磨痕处的磨痕轮廓, 用配有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)观察和测试了磨痕形貌和磨痕处主要化学元素组成, 用金相显微镜观察了配副件磨损表面形貌。结果表明: 在不同配副件条件下, TiN 薄膜的摩擦因数随速度和载荷的增加均出现了降低的趋势。而在相同速度和载荷下, 以 GCr15 为配副件时 TiN 薄膜的摩擦因数小于以 Si_3N_4 为配副件时的摩擦因数。以 Si_3N_4 为配副件时 TiN 薄膜主要表现为磨粒磨损。以 GCr15 为配副件时 TiN 薄膜几乎没有磨损, 而配副件 GCr15 主要表现为磨粒与粘着磨损。

[关键词] 配副件; TiN 薄膜; 摩擦学特性

[中图分类号] TQ153.4; TG176

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0009-03

Investigation on Tribological Properties of TiN Films at Different Counterparts

XIE Hong-mei, ZHANG Bi-yun, LU Chun-can, NIE Chao-yin

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] The applications of TiN films are extensive. TiN films on stainless steel substrate were prepared using multi-arc ion plating technique. The surface hardness of the film was measured with micro hardness tester. The wear resistance of TiN films were studied using different counterparts by the ball-disk wear tester. Wear surface morphology of counterparts were investigated by OM. SEM, EDS and XPS were employed to characterize the morphology and chemical composition of wear grooves in the films. The analysis results show that the friction coefficient of TiN film is reduced with the increasement of velocity and load of different counterparts. The friction coefficient of TiN films at counterpart of GCr15 ball is lower than that of TiN films at counterpart of Si_3N_4 ball in the same condition. Tribological mechanism of TiN films at counterpart of Si_3N_4 ball is abrasion, while TiN films at counterpart of GCr15 ball which exhibits abrasion and adherence is little wear.

[Key words] Counterpart; TiN films; Tribological properties

0 引言

随着工业、农业、机械制造等行业的发展,传统的刀具已不能满足机械加工对刀具材料越来越高的要求^[1]。因此,为延长刀具寿命,提高生产效率,涂层刀具的应用越来越广泛。自 20 世纪 60 年代后期, TiN 薄膜由于硬度高,抗腐蚀能力好,沉积效率高等优点成为刀具涂层应用最为广泛的薄膜材料之一。为了有效地利用好涂层刀具,最大限度地发挥涂层刀具的优势,对涂层的力学性能及摩擦学特性的研究具有重要意义。

本文采用多弧离子镀技术在不锈钢基片上沉积了 TiN 薄膜。在不同配副件条件下,进行了空气中干摩擦状态下往复摩擦磨损试验。分析了不同配副件条件下,速度和载荷对摩擦因数的影响以及不同配副件对 TiN 薄膜的磨损机理。

[收稿日期] 2008-03-03

[基金项目] 重庆市自然科学基金资助项目(2006BB4050);西南大学科技基金资助项目(SWNUF2005001, SWNUB2005001)

[作者简介] 谢红梅(1983-),女,重庆巫山人,硕士,从事硬质薄膜研究。

1 试验方法

试验基体材料为表面抛光至 R_a 是 $0.08\mu\text{m}$, 尺寸 $10\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的不锈钢片。薄膜沉积前,用丙酮和乙醇超声波分别清洗 10min 后,用热风吹干放入真空室。采用国产多弧离子镀膜机沉积了 TiN 薄膜。所用阴极靶为纯度为 99.99% 的 Ti 靶。所用气体为高纯 N_2 (纯度 99.99%), 真空室背底真空度为 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。薄膜沉积时,氮气压为 1Pa, 基片负偏压为 50V, 弧电流为 70A, 沉积时间为 1h。

采用 HXD-1000TMC 显微硬度计(载荷 10g, 保持时间 10s)测定薄膜的显微硬度,取 5 个点进行测量,取其平均值。采用 JB-4C 表面粗糙度测量仪测得薄膜的表面粗糙度,用台阶法测得薄膜的厚度。采用瑞士 CSM 公司生产的球-盘式摩擦磨损试验机分别用偶件为 $\phi 6\text{mm}$ 的 GCr15 和 Si_3N_4 测定了薄膜的摩擦学特性(往复滑动)。试验条件:室温,空气中,干摩擦,单次滑动行程 6mm。在不同配副件条件下分别测得:相同载荷,摩擦因数与速度的关系;相同速度,摩擦因数与载荷的关系。用配

备能谱仪(EDS)的 TESCAN VEGA II LMU 型扫描电子显微镜(SEM)和 ESCALAB 250X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了用不同配副件分别摩擦 100m 后 TiN 薄膜表面磨痕形貌和磨痕处主要元素组成。采用 A xiovert 200 MAT 金相显微镜观察了配副件磨损表面形貌。

2 结果与分析

2.1 不同配副件条件下 TiN 薄膜摩擦因数比较

显微硬度计(载荷 10g, 保持时间 10s)测得薄膜的显微硬度为 1605HV, 表面粗糙度仪测得薄膜的表面粗糙度 R_a 为 0.162, 台阶法测得薄膜厚度为 2 μ m。所测 TiN 薄膜的硬度值偏低, 一方面是因为沉积过程中熔融液钛滴附着在薄膜表面, 在薄膜表面形成了大颗粒以及多弧离子镀自身存在的缺陷微孔洞的形成, 使得薄膜表面结构疏松, 硬度值相对较低; 另一方面是由于薄膜较薄, 所测显微硬度值受基体的影响较大。

在载荷为 2N, GCr15 和 Si_3N_4 两种不同配副件条件下, 摩擦因数与速度的关系见图 1。由图 1 可见, 不同配副件条件下, 摩擦因数均随速度的增加而降低。这是由于摩擦过程中接触面微观凹凸不平, 造成局部温度升高, 相对滑动速度越大, 同一点摩擦接触几率越高, 摩擦产生的热量扩散时间越短^[2], 产生的热量来不及散去, 使表面性质发生变化, 导致摩擦因数的降低。这与 G. Franke 和 B. Bochet 的理论是一致的。而在相同速度条件下, 配副件为 GCr15 时, TiN 薄膜的摩擦因数始终小于配副件为 Si_3N_4 时 TiN 薄膜的摩擦因数。这可以从后面 2.2 的图 3 中 TiN 薄膜磨痕处的 SEM 照片得到解释。从图 3 可以看出: 以 Si_3N_4 为配副件时, TiN 薄膜磨痕处较为光滑、平整, 但明显看出微孔洞的存在, 这是由于 TiN 薄膜表面粗大颗粒的脱落所致, 这也是多弧离子镀技术的固有缺陷。而以 GCr15 为配副件时发现磨痕处出现局部粘着, 产生了 1 层很薄的转移膜, 一方面起到微孔填充的作用; 另一方面, 转移膜较软, 降低了 TiN 薄膜表面的剪切力, 而 TiN 薄膜本身又具有较高的硬度, 从而使摩擦因数得到了降低。

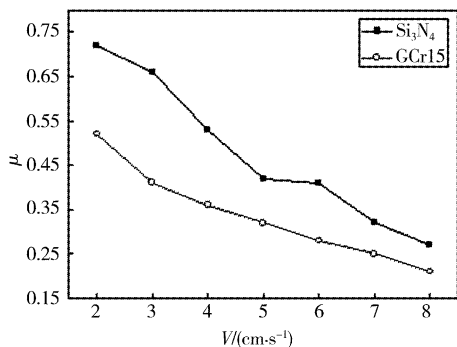


图1 摩擦因数与速度的关系(载荷 2N, 不同配副件条件下)

Figure 1 Friction coefficient-velocity curves for TiN films with 2N at different counterparts

图 2 是在速度为 4cm/s, GCr15 和 Si_3N_4 两种不同配副件条件下, 摩擦因数与载荷的关系。从图 2 可以看出, 以 Si_3N_4 为配副件时, 随着载荷的增加, 薄膜的摩擦因数有降低的趋势。但与图 1 相对比, 可看出载荷对摩擦因数的影响不如滑动速度的影

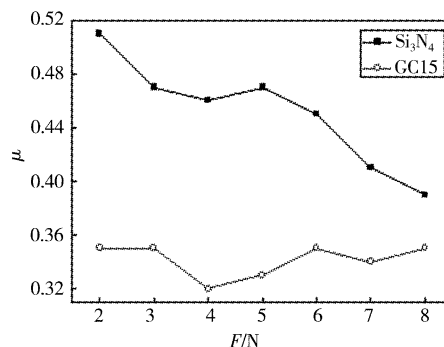


图2 摩擦因数与载荷的关系(速度 4cm/s, 不同配副件条件下)

Figure 2 Friction coefficient-load curves for TiN films with 4cm/s at different counterparts

响显著, 这与 Liu Y 等人的报道是一致的^[3]。而以 GCr15 为配副件时, 随着载荷的增加, 薄膜的摩擦因数没有明显的变化。在以 Si_3N_4 为配副件时, 载荷对摩擦因数的影响与实际接触面积的大小有关。当载荷很小时, 两表面接触处处于弹性形变状态, 随着载荷的增加, 两表面接触面由单纯的弹性形变状态转变为弹塑性变形状态, 实际接触面积随载荷的增加而增大, 导致摩擦因数降低。而以 GCr15 为配副件时, TiN 薄膜的摩擦因数随载荷的增加没有明显的变化。这是由于以 GCr15 为配副件时, GCr15 剥落的磨屑附着在薄膜表面, 在薄膜表面形成了一层极薄的转移膜, 避免了配副件与薄膜表面的直接接触, 因此, 摩擦因数变化不明显。从上面分析可以看出, TiN 薄膜在金属和陶瓷两种不同配副件条件下的摩擦因数不同, 同时摩擦因数与速度、载荷紧密相关。

2.2 不同配副件条件下 TiN 薄膜磨痕形貌比较

图 3 为在 GCr15 和 Si_3N_4 两种不同配副件条件下分别摩擦 100m 后磨痕处表面形貌的 SEM 照片。图 3a 可以看出, 以 Si_3N_4 为配副件时, 磨痕较为平滑, 磨屑数量较少。但出现明显划痕和孔洞。划痕是由于两个接触表面长时间处于相对运动状态下, 使得表面原子键断裂, 形成松脱的磨粒, 磨粒在两个摩擦表面起到磨粒磨损作用, 慢慢地被压入 TiN 薄膜表面, 进行微切削, 在 TiN 薄膜表面形成划痕^[4]。孔洞是由于多弧离子镀 TiN 薄膜中的主要缺陷之一^[5] 以及在摩擦过程中表面附着粒子脱落所致。从图 3b 可以看出, 以 GCr15 为配副件时, 摩擦过程中 GCr15 材料在 TiN 薄膜表面形成转移膜^[6], 转移膜的存在避免了偶件与 TiN 薄膜的直接接触, 极薄的转移膜在低剪切应力作用下在薄膜表面流动^[7], 同时减少了两接触面的孔洞数量, 改变了摩擦界面滑行机制, 从而降低了摩擦因数。

图 4 为载荷 2N, 速度 4cm/s, 摩擦 100m 后, 不同配副件条件下 TiN 薄膜磨痕处磨损轮廓图。由图 4a 曲线可见, 薄膜磨痕处出现了明显的凹坑, 两边出现凸起的堆积物。进一步说明了以 Si_3N_4 为配副件时 TiN 薄膜的磨损机理为磨粒磨损, 磨痕处形成犁沟。从图 4b 曲线可见在磨痕处不但几乎无磨损, 而且有部分凸起的峰出现, 这是从摩擦副 GCr15 球上脱落的磨屑附着在薄膜表面形成了转移膜的缘故。

图 5 为载荷 2N, 速度 4cm/s, 摩擦 100m 后配副件的磨损表面形貌金相照片。从图 5a 和图 5b 可明显看出, 配副件 GCr15 的磨斑直径大于配副件 Si_3N_4 的磨斑直径。这是由于 Si_3N_4 硬

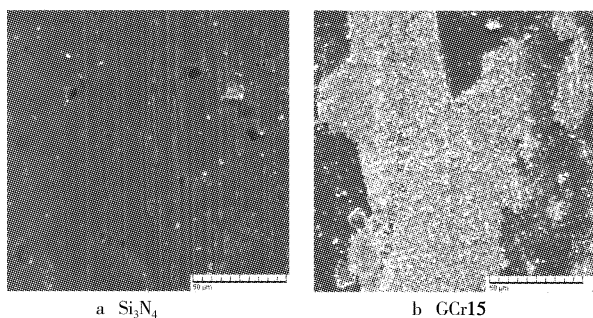


图 3 TiN 薄膜磨痕处表面形貌的 SEM 照片 1000 ×
Figure 3 SEM micrograph of wear debris around wear tracks of TiN films at different counterparts 1000 ×

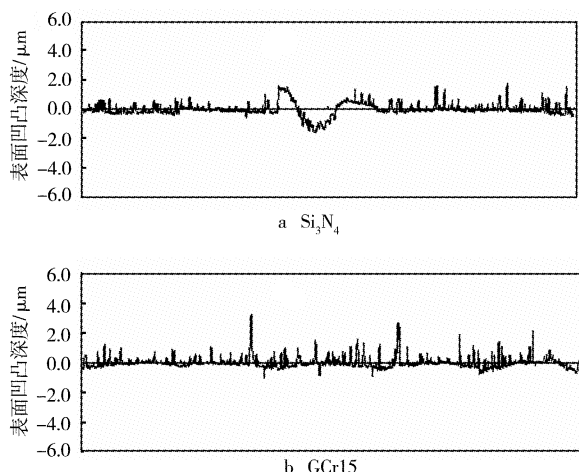


图 4 不同配副件条件下的 TiN 薄膜磨痕轮廓图
Figure 4 Surface profile spectra on friction surfaces of TiN films at different counterparts

度较 GCr15 硬度高,其磨损量较少。 Si_3N_4 磨损表面无明显划痕,较为平滑(图 5a),GCr15 磨损表面有明显划痕,并出现部分剥落(图 5b)。

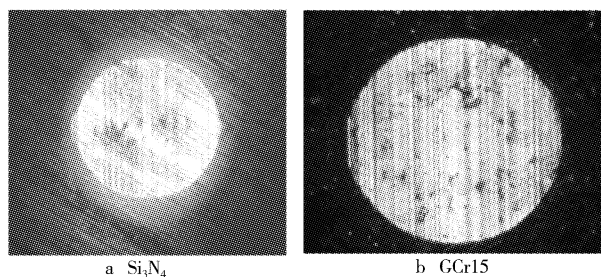


图 5 摩擦副磨痕处表面形貌的金相照片 50 ×
(载荷 2N,速度 4cm/s,摩擦 100m)

Figure 5 OM morphologies of worn surface of different counterparts 50 ×

2.3 TiN 薄膜磨痕表面元素分析

图 6 为不同摩擦副条件下,相应的磨痕处的 EDS 能谱图,从图 6a 可以看出,在磨痕处主要含有 Ti、N、O 三种元素。O 主要是薄膜表面在空气中吸附的氧气和在沉积过程中真空室内的残余的氧气在薄膜中的混入。磨痕内无 Si 元素存在,证明磨痕内无 Si_3N_4 磨屑的堆积。从图 6b 可以看出,在磨痕内主要含有 Fe、Cr、Mn、Ni、Ti、N 等 GCr15 的主要组成元素,所以在以 GCr15 为配副件时,GCr15 球剥落的磨屑附着在 TiN 薄膜磨痕处,形成

了转移膜。

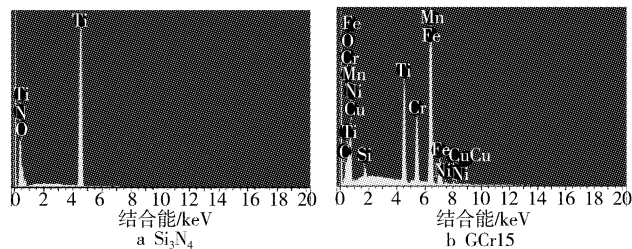


图 6 TiN 薄膜磨痕处能谱图

Figure 6 EDS spectra on wear track of TiN films at different counterparts

为进一步考察在以 GCr15 为配副件时 TiN 薄膜磨痕处元素的化学结合键态的存在形式,我们进行了 X 射线光电子能谱分析。图 7 所示为在以 GCr15 为配副件时,TiN 薄膜表面磨痕处主要元素的 XPS 分析结果。图 7a 为磨痕内 O1s 图谱,根据谱峰的形状特征将其拟合为 2 个不同的峰,其中位于 532eV 的强峰归属于空气中薄膜表面吸附的氧和沉积过程中真空室内残余的氧在薄膜表面的吸附^[8];而处于 530.1eV 的谱峰归属于 Fe_2O_3 。图 7b 所示为 Fe2p 图谱。可见在 711eV 附近有一对称峰,归属于 Fe_2O_3 。进一步说明在摩擦过程中转移膜中 Fe 以 Fe_2O_3 的形式存在,在摩擦过程中起到润滑作用,降低了摩擦因数。

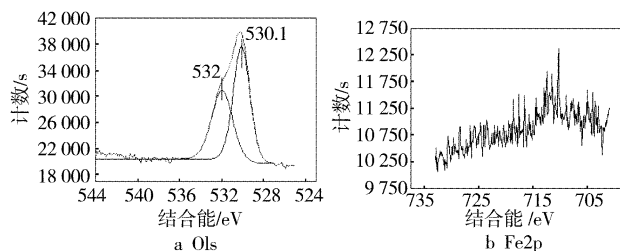


图 7 在 GCr15 配副件下 TiN 薄膜磨痕处 O1s 和 Fe2p 的 XPS 图谱

Figure 7 XPS spectrum of TiN films at counterpart of GCr15 ball

从以上的分析可以看出,在不同的配副件条件下,对薄膜的磨损机理是不同的。 Si_3N_4 为配副件时,磨痕内无 Si_3N_4 球磨屑存在,摩擦磨损主要表现为磨粒磨损。而以 GCr15 为配副件时,磨痕内含 Fe、Cr、Mn、Ni、Ti、N 等 GCr15 的主要组成元素,证明了薄膜表面形成了转移膜,由于转移膜的形成避免了 TiN 薄膜的磨损。同时转移膜中的 Fe 以 Fe_2O_3 的形式存在,在摩擦过程中起到润滑作用,从而降低了摩擦因数。

3 结 论

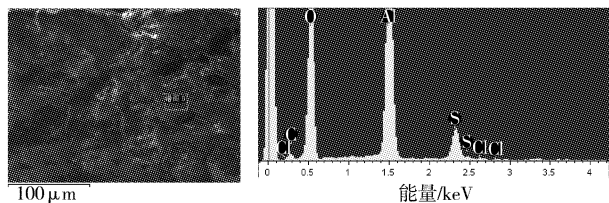
1) 在 GCr15 和 Si_3N_4 两种不同配副件条件下,摩擦因数均随速度和载荷的增加而降低。在相同的速度和载荷下,GCr15 为配副件时 TiN 薄膜的摩擦因数总小于 Si_3N_4 为配副件时薄膜的摩擦因数。

2) Si_3N_4 为配副件时,TiN 薄膜表面磨痕处主要表现为磨粒磨损。GCr15 为配副件时,TiN 薄膜表面磨痕处几乎无磨损,这是由于 GCr15 剥落磨屑附着在薄膜磨痕处,在薄膜表面形成转移膜避免了配副件与薄膜表面直接接触。同时转移膜的形成降低了薄膜表面的剪切应力,并且转移膜中的 Fe 以 Fe_2O_3 的形

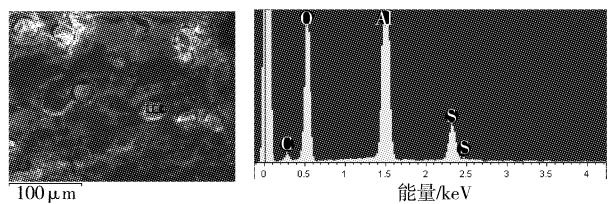
(下转第 32 页)

分析也得到相同的结果(见图 5b)。

上述的分析表明:低硫酸浓度下得到的氧化膜与高硫酸浓度下得到的氧化膜大不相同,低硫酸浓度时,氧化膜更致密,同时 EDS 分析表明氧化膜中有 C 和 SO_4^{2-} 存在(见图 5a),吸附性可能更强,膜层颜色转变为黑色。但有关这一点还需进行进一步的研究。



a 氧化膜致密部分的微观形貌EDS分析



b 氧化膜孔洞部分的微观形貌EDS分析

图 5 2A12 低 H_2SO_4 浓度下阳极氧化膜的微观形貌 EDS 分析

Figure 5 The surface topography of 2A12 anode oxidation films with low concentration(EDS) H_2SO_4

3 结 论

1) 低 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构与高 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构完全不同。在低 H_2SO_4 浓度(1%)中得到的氧化膜膜层比高 H_2SO_4 浓度(20%)中得到的氧化膜膜层致密,并对低 H_2SO_4 浓度(1%)条件下所生成的氧化膜膜层致密部分与孔洞部分分别进行能谱分析表明,以氧和铝元素为最主要,说明应为 Al_2O_3 。

2) 同时 EDS 分析表明低 H_2SO_4 浓度(1%)条件下的氧化膜中有 C 和 SO_4^{2-} 存在,吸附性可能更强,膜层颜色转变为黑色。疏松程度随 H_2SO_4 浓度的增加而增大。

3) 在低 H_2SO_4 浓度中得到的氧化膜的硬度与膜厚都要高于高 H_2SO_4 浓度中所得到的氧化膜的硬度与膜厚。且氧化膜层粗糙度也较高 H_2SO_4 浓度中的大,其机制还有待于作进一步的研究。

[参 考 文 献]

- [1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京:中国标准出版社,1989. 92
- [2] 胡传妍. 表面处理手册[M]. 北京:北京工业大学出版社,2004. 2-8
- [3] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 5-6
- [4] 安家菊,魏晓伟. 大电流下铝合金快速硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(6):29-31
- [5] 朱琪敏,王炯敏. 铝及其合金硬质阳极氧化整体着色工艺[J]. 材料保护,2003,36(6):51-52

料保护,2003,36(6):51-52

- [6] 王平,魏晓伟. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. 表面技术,2005,34(6):28-29,32
- [7] 张允诚,胡如南,向荣. 电镀手册(上册)[M]. 北京:国防工业出版社,1997. 909
- [8] Luo Zhuangzi, Zhang Zhaozhu, Liu Weimin, et al. Tribological properties of solid lubricating film/micro-arc oxidation coating on Al alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(6): 1231-1236
- [9] Uma Rani R, Sharma A K. Studies on the development of a conductive surface on dielectric anodic film[J]. Galvanotechnik, 2004, 95(3): 588-602
- [10] 康育华. 一次 LY12 氧化膜耐高压不合格的事故分析[J]. 电镀与环保,2002,22(2):40
- [11] 徐源, Thom. G E. 多孔型铝阳极氧化膜孔洞形成过程的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1989,9(1):1-10

(上接第 11 页)

式存在,摩擦过程中在薄膜表面流动起到润滑作用,从而降低了摩擦因数。

3) Si_3N_4 硬度较 GCr15 硬度高,摩擦相同距离,其磨损量较少。 Si_3N_4 磨损表面无明显划痕,较为平滑。GCr15 磨损表面有明显划痕,并出现部分剥落。

[参 考 文 献]

- [1] 白秀琴,李健. 低温磁控溅射与普通多弧离子镀 TiN 薄膜的摩擦学性能比较[J]. 中国表面工程, 2006, (19):12-16
- [2] 李光,孙跃,夏立芳,等. 类金刚石碳膜的摩擦学性能及摩擦机制[J]. 金属热处理,2001, (26):1-4
- [3] Liu Y, Erdemir A, Meletis EI. An investigation of relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coating[J]. Surf. Coat. Technol., 1996, (86/87):564
- [4] 关世瑛. TiN 薄膜对碳钢和铬钢耐磨性影响的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报,2002, (8):87
- [5] 邱万奇,刘正义. 电弧离子镀 TiN 薄膜中的缺陷及其形成原因[J]. 中国表面工程,2006,19(1):43-46
- [6] 张俊彦. 薄膜/涂层的摩擦学设计极其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2006, (26):387-396
- [7] 沟引宁,孙鸿,黄楠,等. 磁过滤真空弧源沉积技术制备 C/C 多层类金刚石及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2006, (2): 121-124
- [8] Lu Fuhxing, Chen Hongying. XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere[J]. Thin Solid Films,1999, (355/356):374-379

《表面技术》杂志

欢迎点击进入:

www.bmjs2007.com