

N_2 流量比对复合磁控溅射 Zr-B-N 薄膜结构和性能的影响

王铁钢¹, 郭玉垚¹, 唐宽瑜¹, 刘艳梅¹, 林伟¹, 姜肃猛²

(1. 天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222;

2. 中国科学院金属研究所 材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

摘要:目的 在反应沉积时补充金属离子, 增加薄膜中金属氮化物硬质相的数量, 优化复合磁控溅射 Zr-B-N 薄膜的制备工艺, 揭示 N_2 流量比 ($N_2/(N_2+Ar)$) 对 Zr-B-N 薄膜结构和性能的影响规律, 进一步强化 Zr-B-N 纳米复合薄膜。**方法** 采用高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合镀膜技术沉积 Zr-B-N 薄膜, 借助 X 射线衍射仪、能谱仪、扫描电镜、纳米压痕仪、划痕测试仪和摩擦试验机, 研究 N_2 流量比对 Zr-B-N 薄膜成分、微观结构、力学性能和摩擦性能的影响。**结果** Zr-B-N 薄膜具有典型的纳米复合结构, 即 BN 非晶层包裹着 ZrB_2 、 Zr_3N_4 、 Zr_2N 、ZrN 等纳米晶, 所有 Zr-B-N 薄膜均沿 (100) 晶面择优生长。随着 N_2 流量的增加, (100) 晶面的衍射峰宽化加剧; 薄膜硬度由 36.2 GPa 下降到 21.0 GPa; 膜/基结合力逐渐增强, 临界载荷从 34.8 N 增加到 55.8 N; 摩擦系数逐渐增大。当 N_2 流量比为 42.9% 时, 摩擦系数相对较低, 约为 0.48, 归因于薄膜内形成了沿 (220) 晶面生长的 ZrN 相, 从而起到了良好的减摩作用。**结论** 当 N_2 流量比为 42.9% 时, Zr-B-N 薄膜具有纳米复合结构和良好的各项性能。

关键词: 纳米复合薄膜; Zr-B-N 薄膜; 显微硬度; 膜/基结合力; 摩擦系数

中图分类号: TG174.44; TB114.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)11-0210-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.030

Influence of Nitrogen Flow on Structure and Performance of the Zr-B-N Films Prepared by Hybrid Magnetron Sputtering Techniques

WANG Tie-gang¹, GUO Yu-yao¹, TANG Kuan-yu¹, LIU Yan-mei¹, LIN Wei¹, JIANG Su-meng²

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Division of Surface Engineering of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to reveal the influence of N_2 flow ratio on the structure and properties of Zr-B-N thin films and further strengthen the nano-composite Zr-B-N films by supplementing the metal ions during the reaction deposition, increasing the amount of metal nitride hard phases in the films and optimizing the preparation process of Zr-B-N thin films. Coating technique of high power impulse magnetron sputtering and pulsed direct current magnetron sputtering was adopted to despoit

收稿日期: 2018-04-06; 修订日期: 2018-06-10

Received: 2018-04-06; Revised: 2018-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51301181); 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目 (15JCZDJC39700); 天津市高等学校创新团队培养计划项目 (TD13-5096)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51301181), Tianjin Key Research Program of Application Foundation and Advanced Technology (15JCZDJC39700) and Innovation Team Training Plan of Tianjin Universities and Colleges (TD13-5096)

作者简介: 王铁钢 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为硬质薄膜与刀具涂层。邮箱: sytgwang@163.com

Biography: WANG Tie-gang (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hard films and cutting tool coatings. E-mail: sytgwang@163.com

Zr-B-N films. X-ray diffractometer, energy spectrometer, scanning electronic microscope, nanoindenter, scratch tester, and tribometer were used to study the influence of N_2 flow ratio on the composition, microstructure, mechanical properties, and tribological performance of Zr-B-N thin films. Zr-B-N films possessed the typical nano-composite structure, namely that the ZrB_2 , Zr_3N_4 , Zr_2N , ZrN nanocrystalline were surrounded by BN amorphous phase and all the Zr-B-N films exhibited (100) orient preferred growth. With the increase of N_2 flow rate, the diffraction peak width on (100) lattice face increased dramatically, but the film hardness decreased from 36.2 GPa to 21.0 GPa. The adhesion between the film and substrate became better and better and the critical load increased gradually from 34.8 N to 55.8 N. The friction coefficient also increased, but it was kept a low value of 0.48 as the N_2 flow ratio was 42.9%. ZrN phase growing along (220) lattice plane in the thin films could effectively reduce the friction. The Zr-B-N film possesses typical nano-composite structure and good performance when the N_2 flow ratio is 42.9%.

KEY WORDS: nanocomposite film; Zr-B-N film; microhardness; adhesion; friction coefficient

ZrB_2 晶体作为一种难熔的金属陶瓷,有许多优异的性能,如高熔点 ($>3300\text{ K}$),高硬度 (22 GPa),良好的耐腐蚀性、抗氧化性和耐磨性能,以及高热导率和电导率,是一种极具前景的多功能材料^[1-6]。它的薄膜形式常采用 CVD、PECVD、PVD 等技术来进行制备。Bunshah 等^[7]利用电子束蒸发技术在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积了 ZrB_2 晶体薄膜,当沉积温度升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZrB_2 薄膜硬度达到最大值 3000 kg/mm^2 。Stewart 等^[8]利用电子束蒸发技术也研制了具有不同 Zr、B 含量的 Zr-B 薄膜,探讨了薄膜的生长机理及微观组织演变规律。为改善薄膜的物理性能, Pierson 等^[9]采用反应磁控溅射技术研究了 O_2 流量对 Zr-B-O 薄膜结构和力学性能的影响,结果表明即使通入少量的 O_2 ,也可观察到明显的非晶结构,导致内应力和薄膜硬度降低,并且随 O_2 流量的增加,薄膜组织逐渐由 $ZrB_{2-x}O_x$ 固溶体演变成 ZrO_2 和 B_2O_3 非晶相。

尽管 ZrB_2 薄膜有许多优点,但迄今为止相关的研究并不多见,由于其韧性差、易脆裂,常引起突发失效,严重限制其推广应用,故需对 ZrB_2 薄膜进行增韧处理。向薄膜内掺杂一种或几种增韧相形成陶瓷基复合材料是一种行之有效的方法^[10]。通常添加 N 元素可改善硼化物薄膜形貌、耐腐蚀性和耐磨性能^[11]。Übleis 等^[12]曾利用反应磁控溅射技术向 Zr-B 薄膜中掺杂 N 元素,来改善其光学特性和耐腐蚀性能。喻利花等^[13]也制备了不同 B 含量的 ZrBN 薄膜,研究 B 靶功率对薄膜微结构、力学性能和摩擦学性能的影响,发现随 B 靶功率增加,薄膜逐渐由 fcc-ZrBN 结构演变成 fcc-ZrBN 和 hcp- ZrB_2 的双相结构,并且硬度和摩擦系数也逐渐降低。

近年来,通过向传统 MeN (Me 指 Ti、Cr、Zr 等)薄膜中添加 Si、B 等元素发展起来的纳米复合薄膜引起人们的广泛关注。它是由孤立的纳米晶粒镶嵌在很薄的非晶层中形成的一种复合结构薄膜,纳米晶硬度较高,内部无法形成位错,晶粒间的非晶层能阻挡晶界滑移,大量的两相界面增加了微裂纹扩展阻力,故这种薄膜具有高硬度、高韧性、优异的耐磨性能 and 高温热稳定性^[14-19]。若在沉积 ZrB_2 薄膜过程中

通入适量反应气体 N_2 ,有望形成 BN 非晶相包裹着 ZrB_2 或 ZrN 纳米晶粒的纳米复合结构,如图 1 所示,从而改善薄膜韧性。因为非晶 BN 相的形成能只有 -250.3 kJ/mol ^[20],远低于 ZrN 的形成能,故 N 离子的掺杂优先与 B 离子反应生成 BN 非晶相。前期研究^[21]表明,在 ZrB_2 薄膜中掺杂 N 元素后,薄膜硬度显著下降,为提高硬度,需在反应沉积时补充金属离子,来增加薄膜中金属氮化物硬质相的数量。基于以上分析,本工作采用高功率脉冲和脉冲直流复合磁控溅射技术,在不同 N_2 流量下沉积一系列 Zr-B-N 薄膜,研究 N_2 流量对薄膜成分、结构和性能的影响。

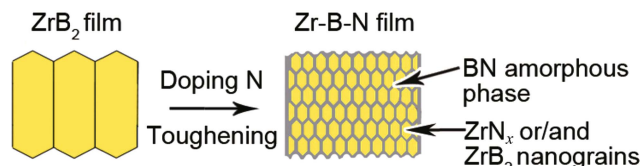


图 1 Zr-B-N 薄膜形成纳米复合结构示意图
Fig.1 Sketch map of nanocomposite structure formed by the Zr-B-N film

1 实验方法

1.1 薄膜制备

利用高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 和脉冲直流 (Pulsed DC) 磁控溅射复合系统,在镜面抛光的 304 不锈钢和单晶硅 (100) 基体上沉积 Zr-B-N 薄膜。HiPIMS 和脉冲直流磁控溅射分别连接 Zr 和 ZrB_2 靶 (纯度均为 99.9%),两靶在真空室炉体上相对安装,靶基距均为 100 mm。图 2 为实验的靶材布局图。将基片在丙酮和酒精溶液中分别超声清洗 20 min,然后用高纯 N_2 吹干装炉。在沉积薄膜之前,先通入工作气体 Ar,再开启 HiPIMS Zr 靶,在 -700 V 偏压下利用 Zr 离子轰击清洗基片 5 min,去除表面污物。此后,偏压降至 -100 V ,开始沉积 Zr 过渡层,用以提高膜/基结合力,释放薄膜应力,时间约 15 min。再通入反应气体 N_2 ,同时开启脉冲直流 ZrB_2 靶,开始沉积

Zr-B-N 薄膜, 通过改变 N_2 流量来制备不同成分和结构的薄膜。为减轻靶中毒, Ar 和 N_2 分别通到靶面和基片附近, 实验所用气体纯度均为 99.999%。薄膜厚度通过改变镀膜时间来进行控制, Zr-B-N 薄膜的具体沉积参数详见表 1。

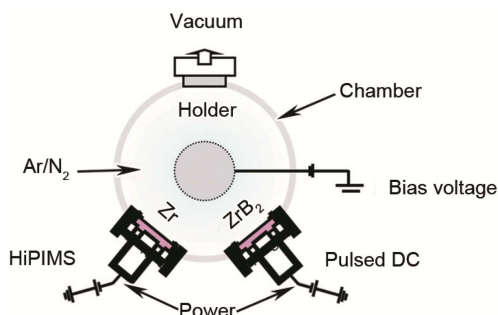


图 2 制备 Zr-B-N 薄膜时的靶材布局图
Fig.2 Layout of targets to fabricate Zr-B-N films

表 1 高功率脉冲和脉冲直流复合磁控溅射
Zr-B-N 薄膜的沉积参数

Tab.1 Detailed deposition parameters of the Zr-B-N films fabricated by combined HiPIMS and pulsed DC magnetron sputtering

Parameters	Value
Base pressure/Pa	2.0×10^{-3}
Working pressure/Pa	2.0×10^{-3}
Deposition temperature/ $^{\circ}\text{C}$	300
HiPIMS average sputtering power(Zr target)/kW	1.0
HiPIMS average sputtering current/A	~ 5.5
Pulsed DC sputtering power (ZrB ₂ target)/kW	0.6
Pulsed DC sputtering current/A	~ 2.7
Pulsed DC duty cycle/%	60
N_2 flow ratio($N_2/(N_2+Ar)$)/%	1.4 ($N_2/Ar=1/69$ mL/min) 7.1 ($N_2/Ar=5/65$ mL/min) 14.3 ($N_2/Ar=10/60$ mL/min) 28.6 ($N_2/Ar=20/50$ mL/min) 42.9 ($N_2/Ar=30/40$ mL/min) 57.1 ($N_2/Ar=40/30$ mL/min) 71.4 ($N_2/Ar=50/20$ mL/min)
Substrate rotation speed/($r \cdot \text{min}^{-1}$)	25
Distance between the target and substrate/mm	100

1.2 成分和结构

Zr-B-N 薄膜的化学成分利用 1600 型电子探针 (EPMA) 进行分析, 分别以单质 Zr 和 B 为标样。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的物相组成, 选用 Cu 靶单色 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154056$ nm) 辐射, 功率为 40 kV \times 40 mA, 衍射线束经石墨单色器

除去 $K\beta$ 射线, 衍射角 (2θ) 扫描范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 阶宽 (2θ) 为 0.02° , 每步计数时间 0.2 s。利用配有 Oxford ISIS 型能谱仪 (EDS) 的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 Zr-B-N 薄膜的断面形貌。薄膜的微观结构信息利用 JEM-2010F 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行观察, 使用聚焦离子束制备截面透射电镜样品。

1.3 性能测试

利用带有努氏压头的 Matsuzawa MMT-7 型显微硬度计测试 Zr-B-N 薄膜的显微硬度, 选取 25 g 载荷, 保压时间为 10 s。测量时, 所有压痕深度不超过薄膜厚度的 1/10, 以避免基体效应对测量结果的影响。努氏压痕间的距离需大于压痕次对角线长度的 3 倍, 避免邻近压痕的应力场影响硬度测量结果^[21]。每个样品在相同条件下测量 20 次, 取其平均值作为硬度值。

膜/基结合强度利用 J&L ST022 型划痕仪进行测试, 金刚石划针锥顶角和针尖半径分别为 120° 、200 μm 。测试时, 法向载荷逐渐从零增加到 100 N, 加载速率 1 N/s, 划行速率 0.2 mm/s, 划痕长度 20 mm。划痕仪附带的 PMG3-613U 型光学显微镜观察划痕形貌, 识别薄膜从基体上开始剥落的位置, 所测临界载荷为在同一样品上 5 次测量的平均值。

Zr-B-N 薄膜的摩擦系数在销盘式摩擦磨损试验机 (J&L Tech, Tribometer) 上测试, 对磨副选用直径为 5.5 mm 的氧化铝球 (1800HV0.2), 滑动速率 0.1 m/s, 法向载荷 3 N, 每个样品旋转 8000 转, 圆形磨痕直径为 6 mm。在滑动摩擦试验前, 所有薄膜样品和对磨副在丙酮和乙醇溶液中分别超声清洗 20 min, 吹干后安装。所有测试均在室温 (约 20°C) 和相对湿度 25%~30% 下进行, 每个样品重复测试 3 次, 所有薄膜均未被磨穿。测试中摩擦系数由计算机实时记录, 平均摩擦系数由摩擦过程进入稳定阶段的算术平均值表示。

2 实验结果与分析

2.1 薄膜成分

图 3 为不同 N_2 流量下沉积的 Zr-B-N 薄膜中各元素含量。可见, 随着 N_2 流量的增加, 薄膜成分变化分为两个阶段。当氮气流量比在 0~14.3% 范围内逐渐增大时, 薄膜中 Zr 元素含量小幅增加, N 元素含量稍有下降, B 元素含量未发生明显变化。由于此阶段 N_2 流量较少, 未造成 Zr 和 ZrB_2 靶材的明显钝化, 并且随着 N_2 流量增大, 形成更多的等离子体, 有助于提高上述两种靶材的溅射效率, 导致较多的 Zr 离子反应沉积形成薄膜。当 N_2 流量比大于 14.3% 时, 随着 N_2 流量的进一步增多, 薄膜中 N 元素含量略有增加, 而 Zr 元素和 B 元素含量近似线性缓慢降低, 两

者的原子始终保持 1.3 : 1 左右。随着镀膜室内 N_2 逐渐增多, 靶材表面钝化现象逐渐加剧, Zr 和 ZrB_2 靶材的溅射效率开始降低, 溅射粒子中 Zr 离子和 B 离子的数量相对减少, 这是导致 Zr-B-N 薄膜成分变化的主要原因。

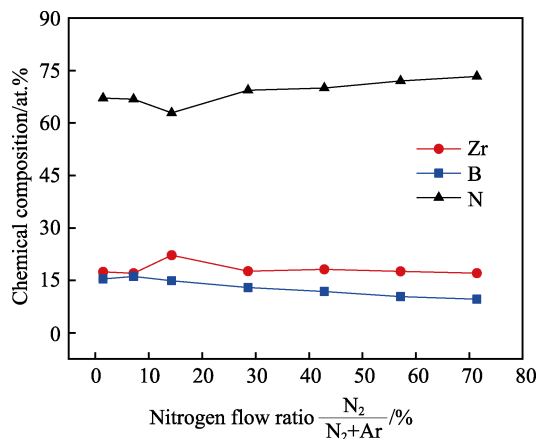


图 3 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的化学成分
Fig.3 Chemical composition of Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

图 4 为不同 N_2 流量下沉积的 Zr-B-N 薄膜的 XRD 图谱。可见, 所有薄膜都呈多晶态, 并伴有局部衍射峰宽化现象, 当 $2\theta=33.8^\circ$ 、 67.0° 时, 均检测到了 ZrB_2 相衍射峰, 分别对应于 (100) 和 (200) 晶面。随着 N_2 流量的增加, 薄膜的择优取向未发生明显变化, 均沿 (100) 晶面择优生长, 但衍射峰出现明显宽化, 因为更多非晶 BN 相的形成, 抑制了薄膜中晶粒生长。另外, N_2 流量的增加对 Zr_2N (111) 晶面上的衍射峰影响不大。

当 N_2 流量比为 28.6% 时, 在 $2\theta=54.4^\circ$ 的位置, 薄膜中检测到了 Zr_3N_4 (431) 晶面的衍射峰, 而其他薄膜的 Zr_3N_4 相衍射峰均发生在 (251) 晶面上, 具体原因尚不清楚。当 N_2 流量比为 42.9% 和 57.1% 时, 在 $2\theta=56.3^\circ$ 附近, 薄膜中检测到了 ZrN (220) 晶面衍射峰。进一步增加 N_2 流量至 71.4% 时, 上述衍射峰消失, 而在 $2\theta=57.4^\circ$ 左右出现了 Zr_3N_4 (112) 晶面的微弱衍射峰。所有薄膜中的氮化物衍射峰强度均远低于 ZrB_2 (100) 晶面衍射峰强度, 表明薄膜中以 ZrB_2 相居多, 从靶材溅射出的 ZrB_2 粒子未完全发生氮化反应。由于 Zr 靶的溅射产额大于 ZrB_2 化合物靶材的溅射产额, 上述现象也间接表明脉冲直流磁控溅射的溅射效率要高于高功率脉冲磁控溅射的溅射效率^[22,23]。

前期研究表明^[21], 在沉积 ZrB_2 薄膜时, 通入少量氮气可形成大量 BN 非晶相, 并且在图 4 中可明显观察到衍射峰宽化现象, 故本工作研制的 Zr-B-N 薄膜具有典型的纳米复合结构, 即 ZrB_2 、 Zr_3N_4 、 Zr_2N 、 ZrN 纳米晶粒弥散分布于 BN 非晶相中, 下节将结合微观结构观察进行讨论。

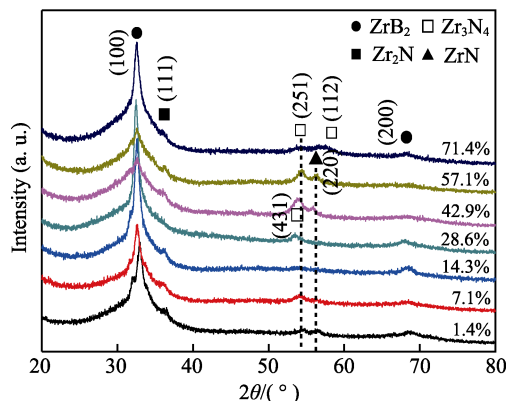


图 4 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的 XRD 图谱
Fig.4 XRD spectra of the Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

2.2 微观结构

不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的断面 SEM 像如图 5 所示。图 5a—5f 的所有薄膜结构均匀致密, 无针孔等缺陷, 呈无特征的玻璃结构。如前所述, N 元素的掺杂形成大量的 BN 非晶相, 抑制薄膜内晶粒生长, 细化了晶粒。经与之前研究的 ZrB_2 薄膜截面形貌进行对比, 发现 Zr-B-N 薄膜组织更加致密, 非晶相塑性好, 可改善 ZrB_2 薄膜韧性^[21]。随着 N_2 流量的增加, 薄膜显微结构在 SEM 观察下无明显变化, 在图 5a、5d、5f 中, 薄膜截面上的纹理是由于切断试样时受力不均所致。当 N_2 流量达到 71.4% 时 (图 5g), 薄膜截面出现少量介于柱状纤维晶粒和玻璃结构之间的组织, 因为 N_2 流量较高时, 金属锆氮化物纳米晶粒的数量也相对增多, 这与上面 XRD 结果相一致。

经上述分析, 在反应沉积金属硼化物薄膜时, N 元素的掺杂具有明显的抑制晶粒生长作用和较强的形成纳米复合结构能力。另外, 从图 5 也可以看到, 所有的 Zr 过渡层与 Zr-B-N 薄膜和 Si 基体间均结合良好。

进一步观察薄膜的微观结构, 当 N_2 流量比为 71.4% 时, Zr-B-N 薄膜截面的 HRTEM 照片和快速 Fourier 转换 (FFT) 图谱如图 6 所示。图 6 中未见连续的晶格条纹, 在局部微区内分布有极小的纳米晶粒, 表明薄膜内存在大量非晶相, 这与前面的分析结果相一致。由于通入大量反应气体 N_2 , 更多的 B 原子与之反应生成 BN 非晶相, 强烈抑制晶体生长, 细化晶粒。插图中 FFT 图谱是根据图 6 中方框区域进行换算得来的, 可见电子衍射花样不仅有一个满散的中心斑点, 而且还有一些强度较弱的衍射环, 它们分别对应于薄膜内的非晶相和超细纳米晶^[24]。

2.3 薄膜硬度

图 7 为不同 N_2 流量下沉积的 Zr-B-N 薄膜的努氏

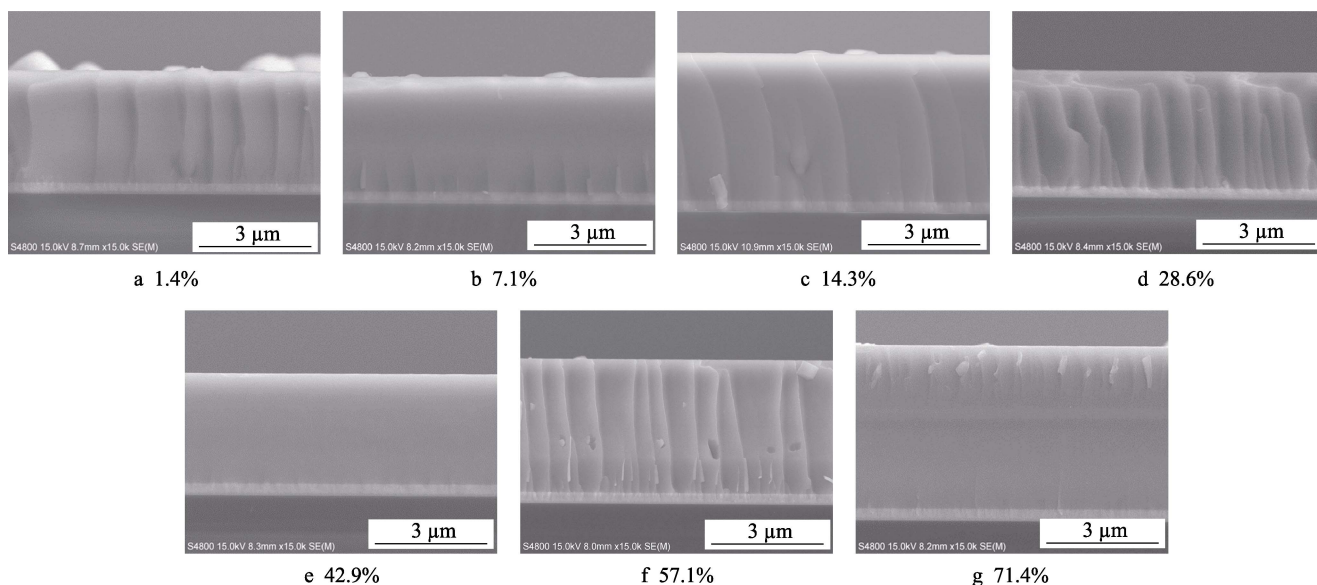
图 5 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的断面形貌

Fig.5 Fractured cross-sectional morphologies of the Zr-B-M films deposited at different nitrogen flow ratio

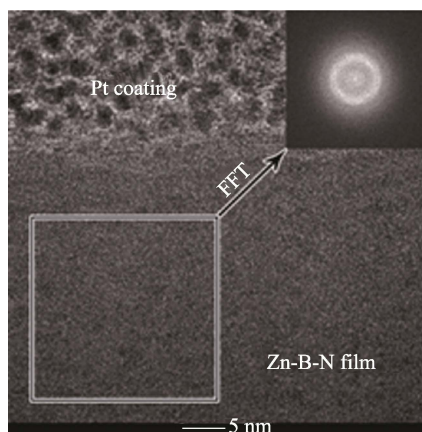
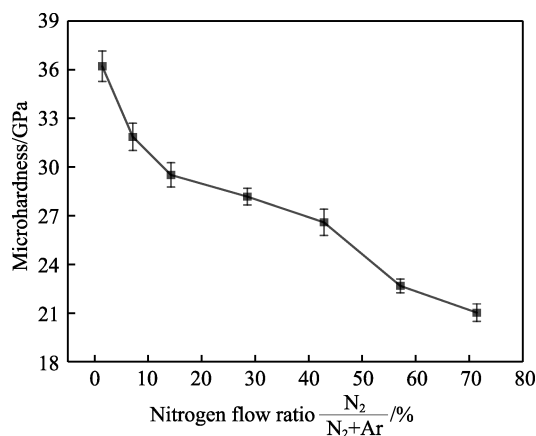
图 6 N_2 流量比为 71.4% 时沉积的 Zr-B-N 薄膜截面 HRTEM 像

Fig.6 Cross-sectional HRTEM image of the Zr-B-M film at the nitrogen flow ratio of 71.4%

硬度,可以看出随着 N_2 流量的增加,薄膜硬度从 36.2 GPa 近似线性降至 21.0 GPa。结合前面的 XRD 分析结果,在反应沉积时增加 N_2 流量,将有更多的 N 原子与 B 原子反应形成 BN 非晶相,薄膜中大量的非晶相将严重抑制 ZrB_2 、 ZrN 、 Zr_2N 、 Zr_3N_4 晶粒的生长。对于多晶结构薄膜,根据 Hall-petch 模型^[25-28]可知,薄膜材料晶粒尺寸越小,强度越高,因为薄膜中大量的晶界能阻碍位错运动,起到晶界强化作用。但本文中研制的 Zr-B-N 薄膜具有纳米复合结构,其强化机理可归于两点:一是纳米晶粒硬度较高,非晶相塑性好,两相界面内聚能高,晶体相和非晶相在热力学上呈分离趋势;二是细小的纳米晶内无法形成位错,晶粒间的薄非晶层可阻挡晶界滑移,大量的两相界面增加了微裂纹扩展阻力。Vepřek 等^[16]研究表明,纳米复合涂层的硬度受晶粒取向、纳米晶尺寸及纳米晶在非晶层中的分布情况共同影响。本研究中 Zr-B-N

薄膜硬度随 N_2 流量增加而降低的现象,可归因于 N_2 流量增大导致薄膜中软质非晶 BN 相含量迅速增加,抑制了晶粒生长,使得纳米晶粒间非晶层逐渐变厚^[29],最终 Zr-B-N 薄膜的硬度完全取决于 BN 非晶相的特性^[30]。

图 7 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的显微硬度
Fig.7 Microhardness of the Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

2.4 膜/基结合力

膜/基结合力是指薄膜的附着力,常用划痕法进行测试,即用金刚石划针在薄膜表面匀速划过,同时法向连续增加载荷,薄膜完全与基体剥离时的最小载荷为临界载荷 L_c ^[31]。图 8 是利用不同 N_2 流量制备的 Zr-B-N 薄膜的临界载荷。随着 N_2 流量的增多,膜/基结合力逐渐增大,最高达到 55.8 N (此时划痕形貌见图 9b),最小为 34.8 N (此时划痕形貌见图 9a)。这与 Zr-B-N 薄膜化学成分、微观结构和物相组成密切相关。随着 N_2 流量的提高,薄膜中 BN 非晶相逐渐增多,晶粒尺寸随之减少,较小的晶粒尺寸有助于

增强膜/基结合力。已有研究指出^[32], 划痕测试中, 在剪切应力和压应力的联合作用下, 柱状晶粒更容易发生穿晶断裂, 伴随着裂纹的迅速扩展, 薄膜很容易从基体上剥离。而小尺寸晶粒在复杂应力作用下可轻微滑移或倾斜, 能缓冲释放界面处的部分应力, 不利于裂纹萌生和薄膜剥落。另外, 薄膜中软质 a-BN 相的增多, 在一定程度上也可缓冲外载荷引起的晶粒滑移, 降低抗弹性形变能力, 显著改善薄膜韧性^[29]。基于上述两点, 反应沉积时 N_2 流量的增多, 使 Zr-B-N 薄膜临界载荷逐渐增大, 即膜/基结合逐渐增强。

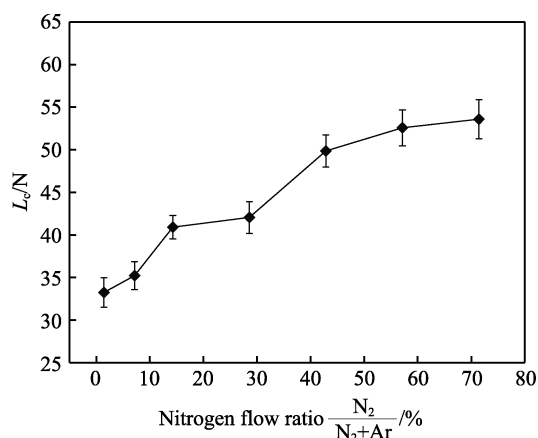


图 8 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的临界载荷
Fig.8 Critical load of the Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

划痕测试后, 不同 N_2 流量下沉积的 Zr-B-N 薄膜完全从基体上剥离处的典型形貌如图 9 所示, 图中载荷箭头的位置展示了薄膜完全脱离基体, 已用 EDS 分析进行确认。经分析, 载荷箭头左侧灰色区域为残余的 Zr-B-N 薄膜, 右侧白色区域为 304 不锈钢基体。关于膜/基结合失效, 有两种不同的机制: 一是薄膜与基体的分离; 二是薄膜在外载荷作用下自身的断裂^[33,34]。文中的划痕测试表明, 本实验中上述两种机制同时发挥作用。

2.5 摩擦性能

图 10 为不同 Zr-B-N 薄膜的平均摩擦系数。304 不锈钢基体的摩擦系数为 0.61, 所有 Zr-B-N 薄膜的摩擦系数均低于不锈钢基体, 在 0.48~0.58 的范围内变化。随着 N_2 流量的增加, 薄膜平均摩擦系数逐渐增大, 当 N_2 流量比为 42.9% 和 57.1% 时除外。根据图 7 中硬度测试结果可知, 反应 N_2 增多, 薄膜中形成大量软质 BN 非晶相, 导致硬度下降。摩擦测试时, 法向载荷保持恒定, 故薄膜硬度越低, 在稳定摩擦阶段与对磨副的摩擦接触面积越大, 摩擦力也越大, 这是薄膜平均摩擦系数增大的主要原因^[35]。但是, 当 N_2 流量比为 42.9% 和 57.1% 时, 结合图 4 中 XRD 分析结果, Zr-B-N 薄膜较低的摩擦系数 (约为 0.48) 可归因于沿 (220) 晶面生长的 ZrN 新相。Deng 等人^[36]

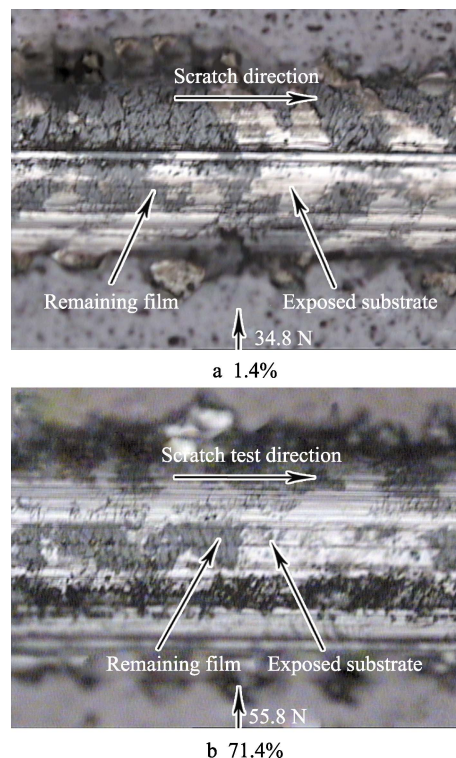


图 9 不同 N_2 流量比下沉积的 Zr-B-N 薄膜的划痕形貌
Fig.9 Typical scratch tracks of the Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

曾研究 ZrN 涂层在与淬硬钢球对磨时, 摩擦系数仅在 0.2~0.4 的范围内变化, 可见 Zr-B-N 薄膜中 ZrN 相的生成具有良好的减摩作用, 这为过渡族金属硼氮化物薄膜设计提供了重要实验依据。

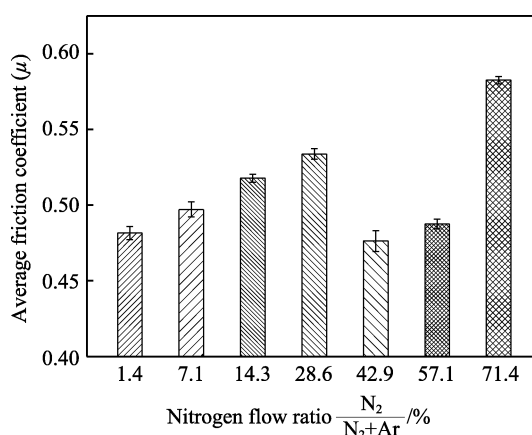


图 10 不同 N_2 流量比下沉积 Zr-B-N 薄膜的平均摩擦系数
Fig.10 Average friction coefficient of the Zr-B-N films deposited at different nitrogen flow ratios

3 结论

1) 利用高功率脉冲和脉冲直流复合磁控溅射技术沉积 Zr-B-N 薄膜, 形成了 BN 非晶层包裹着 ZrB_2 、 Zr_3N_4 、 Zr_2N 、ZrN 纳米晶粒的复合结构。随着 N_2 流量的增加, 薄膜内 BN 非晶相逐渐增多, 抑制了晶粒

生长,细化了晶粒。

2) 随着 N_2 流量的增加, Zr-B-N 薄膜硬度近似线性降低,由 36.2 GPa 降到 21.0 GPa;而膜/基结合力逐渐增强,临界载荷从 34.8 N 增加到 55.8 N。以上规律受薄膜内晶粒取向、纳米晶尺寸及纳米晶在非晶层中的分布情况共同影响。

3) Zr-B-N 薄膜的摩擦系数随着 N_2 流量的增加逐渐增大,但当 N_2 流量比为 42.9%和 57.1%时,薄膜摩擦系数相对较低,约为 0.48。这是由于此时薄膜内形成了沿 (220) 晶面生长的 ZrN 相,起到良好的减摩作用。通过控制 ZrN 相,可实现 Zr-B-N 薄膜摩擦性能的优化。

参考文献:

- [1] PIERSON J F, BELMONTE T, CZERWIEC T, et al. Low temperature ZrB_2 remote plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Thin solid films, 2000, 359(1): 68-74.
- [2] ZHANG X H, XU L, DU S Y, et al. Fabrication and mechanical properties of ZrB_2 -SiCw ceramic matrix composite[J]. Materials letters, 2008, 62(6-7): 1058-1060.
- [3] CHAMBERLAIN A L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics[J]. Journal of the American ceramic society, 2010, 87(6): 1170-1174.
- [4] ZAHRA A, ROUHOLLAH M A, MASOUD S N, et al. Influence of ZrB_2 nanoparticles on the mechanical and thermal behaviors of carbon nanotube reinforced resin composite[J]. Journal of materials science and technology, 2016, 32(7): 611-616.
- [5] 刘天伟, 鲜晓斌, 武胜, 等. 不同偏压下钎表面多弧离子镀 TiN 薄膜性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 34(9): 1437-1440.
- [6] 林英华, 雷永平, 符寒光, 等. Ni 添加对 TiB_2/TiB 钛基复合涂层组织与力学性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(12): 1520-1528.
- [7] LIN Ying-hua, LEI Yong-ping, FU Han-guang, et al. Effect of Ni addition on microstructure and mechanical properties of TiB_2/TiB titanium matrix composite coatings[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(12): 1520-1528.
- [8] BUNSHAH R F, NIMMAGADDA R, DUNFORD W, et al. Structure and properties of refractory compounds deposited by electron beam evaporation[J]. Thin solid films, 1978, 54(1): 85-106.
- [9] STEWART D M, MEULENBERG R W, LAD R J. Nanostructure and bonding of zirconium diboride thin films studied by X-ray spectroscopy[J]. Thin solid films, 2015, 596: 155-163.
- [10] PIERSON J F, BILLARD A, BELMONTE T, et al. Influence of oxygen flow rate on the structural and mechanical properties of reactively magnetron sputter deposited Zr-B-O coatings[J]. Thin solid films, 1999, 347(1-2): 78-84.
- [11] CHEN L, PEI Z L, XIAO J Q, et al. $TiAlN/Cu$ nanocomposite coatings deposited by filtered cathodic arc ion plating[J]. Journal of materials science and technology, 2017, 33(1): 111-116.
- [12] LIU Y M, DENG D Y, LEI H, et al. Effect of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of $WB_2(N)$ films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of materials science and technology, 2015, 31(12): 1217-1225.
- [13] ÜBLEIS A, MITTERER C, EBNER R. Optical properties and corrosion behavior of sputtered Zr-B and Zr-B-N coatings[J]. Surface and coatings technology, 1993, 60: 571-576.
- [14] 马青松, 马胜利, 徐可为. 脉冲直流 PCVD 技术在盲孔底部沉积 Ti-Si-N 薄膜[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(5): 738-741.
- [15] MA Qing-song, MA Sheng-li, XU Ke-wei. Deposition of Ti-Si-N thin films at the bottom of deep hole by pulsed D. C. PCVD[J]. Rare metal materials and engineering, 2005, 34(5): 738-741.
- [16] MUSIL J, JIROUT M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films[J]. Surface and coatings, 2007, 201(9-11): 5148-5152.
- [17] 聂朝胤, AKIRO A, 卢春灿, 等. 电弧离子镀法制备 Cr-Si-C-N 薄膜[J]. 金属学报, 2009, 45(11): 1320-1324.
- [18] NIE Chao-yin, AKIRO A, LU Chun-can, et al. Cr-Si-C-N hard films prepared by arc ion deposition method[J]. Acta metallurgica sinica, 2009, 45(11): 1320-1324.
- [19] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J, KARVANKOVA P, et al. Different approaches to superhard coatings and nano-composites[J]. Thin solid films, 2005, 476: 111-117.
- [20] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: impurities, deposition and annealing temperature[J]. Thin solid films, 2012, 522(1): 274-282.
- [21] LAWALA J, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P, MATTHEWS A, et al. Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al based PVD amorphous/nanostructured coatings[J]. Surface and coatings technology, 2017, 310: 59-67.
- [22] AUDRONIS M, LEYLAND A, MATTHEWS A, et al. Characterization studies of pulse magnetron sputtered hard ceramic titanium diboride coatings alloyed with silicon[J]. Acta materialia, 2008, 56: 4172-4176.
- [23] KUBASCHEWSKI O, ALCOCK C B, SPENCER P J. Materials thermochemistry[M]. Berlin: Pergamon Press, 1993.

- [21] WANG T G, LIU Y M, ZHANG T F, et al. Influence of nitrogen flow ratio on the microstructure, composition, and mechanical properties of DC magnetron sputtered Zr-B-O-N films[J]. Journal of materials science and technology, 2012, 28(11): 981-991.
- [22] KONISHI T, YUKIMURA K, TAKAKI K. Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS[J]. Surface and coatings technology, 2016, 286(25): 239-245.
- [23] ANDERS A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering(HiPIMS)[J]. Surface and coatings technology, 2014, 257(25): 308-325.
- [24] 王振玉, 徐胜, 张栋, 等. N_2 流量对 HiPIMS 制备 TiSiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(5): 540-546.
- WANG Zhen-yu, XU Sheng, ZHANG Dong, et al. Influence of N_2 flow rate on structures and mechanical properties of TiSiN coatings prepared by HIPIMS method[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(5): 540-546.
- [25] VEPREK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with $H_V=80$ to ≥ 105 GPa[J]. Surface and coatings technology, 2000, 133-134: 152-159.
- [26] HAN Z Y, LI H K, LIN G Q, et al. Influence of nitrogen flow rate on the microstructure and properties of N and Me ($Me=Cr, Zr$) Co-doped diamond-like carbon films[J]. Journal of materials science and technology, 2010, 26(11): 967-972.
- [27] REBOUTA L, TAVARES C J, AIMO R, et al. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2000, 133-134: 234-239.
- [28] VEPREK S, REIPRICH S. A concept for the design of novel superhard coatings[J]. Thin solid films, 1995, 268(1-2): 64-71.
- [29] CHENG C H, LEE J W, HO L W, et al. Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr-B and Cr-B-N films[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1711-1720.
- [30] ZHANG G A, WANG L P, YAN P X, et al. Structure and mechanical properties of Cr-B-N films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 486(1-2): 227-232.
- [31] XU Y, LI L H, CAI X, et al. Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(15): 6824-6827.
- [32] WANG T G, JEONG D, LIU Y M, et al. Study on nanocrystalline Cr₂O₃ films deposited by arc ion plating: mechanical and tribological properties[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(10): 2638-2644.
- [33] KOBAYASHI A, YATSUZUKA M. Bonding strength of DLC film on zirconia coating prepared by gas tunnel type plasma spraying[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(24): 5914-5918.
- [34] LIU H B, TAO J, XU J, et al. Corrosion and tribological behaviors of chromium oxide coatings prepared by the glow-discharge plasma technique[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(1-2): 28-36.
- [35] WANG T G, ZHAO S S, HUA W G, et al. Design of a separation device used in detonation gun spraying system and its effects on the performance of WC-Co coatings[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(12): 1637-1644.
- [36] DENG J X, LIU J H, DING Z L, et al. Unlubricated friction and wear behaviors of ZrN coatings against hardened steel[J]. Materials and design, 2008, 29(9): 1828-1834.