

摩擦磨损与润滑

还原性气氛制备 Zr-B-N 纳米复合 涂层的结构及性能分析

张纪福¹, 刘艳梅¹, 张涛¹, 柯培玲², 张翔宇¹,
丁洋¹, Kim Kwang Ho³, 王铁钢¹

(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.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室,
浙江 宁波 315201; 3. Global Frontier R&D Center for Hybrid Interface Materials,
Pusan National University, Busan 609-735, South Korea)

摘要: **目的** 制备高纯度、超硬、高耐磨的 Zr-B-N 纳米复合涂层。**方法** 在反应气体中掺入还原性气体 H₂, 利用氢元素强还原性去除真空室以及反应气氛中残留的 O 杂质, 采用脉冲直流磁控溅射技术, 通过调节 N₂+H₂ 混合气体流量制备高纯度 Zr-B-N 涂层。利用扫描电镜、纳米压痕仪、摩擦磨损试验机等设备对涂层的微观结构、力学性能和摩擦性能进行测试, 并分析其变化机理。**结果** 随着 N₂+H₂ 流量的增加, Zr-B-N 涂层内 N 含量在 N₂+H₂ 流量为 10 mL/min 时达到最高。从截面形貌可以看出, 涂层结构由粗大的柱状晶逐步转变为玻璃状细小柱状晶结构, 涂层更加致密, 呈现典型的纳米复合结构。微量 H 元素的掺入, 减少了涂层制备过程中 O 相关化学键的生成, 制备出的 Zr-B-N 涂层晶粒的生长环境得到改善。在 N₂+H₂ 流量为 10 mL/min 时, 涂层的硬度和弹性模量达到最大值 40.26 GPa 和 532.98 GPa, 临界载荷最大约为 60.1 N, 摩擦系数较小, 为 0.72, 磨损率在此时最低, 为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** 当 N₂+H₂ 流量为 10 mL/min 时, 制备出了超硬 Zr-B-N 纳米复合涂层。适量氢元素的掺入, 充分去除真空室内氧杂质, 改善了涂层中晶粒的生长环境, 有效地提高涂层的硬度及摩擦磨损性能。

关键词: 还原性反应气氛; Zr-B-N 涂层; 磁控溅射; 纳米复合涂层; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)09-0083-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.008



扫码查看文章讲解

收稿日期: 2021-08-30; 修订日期: 2021-11-29

Received: 2021-08-30; **Revised:** 2021-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(51301181, 51875555); 天津市科技重大专项(18ZXJMTG00050); 天津市自然科学基金(19JCYBJC17100); 天津市科技特派员项目(20YDTPJC01460)

Fund: The National Nature Science Foundation of China (51301181, 51875555); Tianjin Science and Technology Major Project (18ZXJMTG00050); Tianjin Natural Science Foundation (19JCYBJC17100); Special Commissioner Project of Tianjin Science & Technology (20YDTPJC01460)

作者简介: 张纪福(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为刀具涂层技术。

Biography: ZHANG Ji-fu (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: tool coatings.

通讯作者: 刘艳梅(1976—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为硬质薄膜。

Corresponding author: LIU Yan-mei (1976-), Female, Master, Associate professor, Research focus: hard films.

通讯作者: 王铁钢(1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为刀具涂层技术。

Corresponding author: WANG Tie-gang (1978-), Male, Doctor, Professor, Research focus: tool coatings.

引文格式: 张纪福, 刘艳梅, 张涛, 等. 还原性气氛制备 Zr-B-N 纳米复合涂层的结构及性能分析[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 83-90.

ZHANG Ji-fu, LIU Yan-mei, ZHANG Tao, et al. Structure and Properties of Zr-B-N Nanocomposite Coatings Prepared in Reducing Reactive Atmosphere[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 83-90.

Structure and Properties of Zr-B-N Nanocomposite Coatings Prepared in Reducing Reactive Atmosphere

ZHANG Ji-fu¹, LIU Yan-mei¹, ZHANG Tao¹, KE Pei-ling², ZHANG Xiang-yu¹,
DING Yang¹, KIM Kwang Ho³, WANG Tie-gang¹

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China; 3. Global Frontier R&D Center for Hybrid Interface Materials, Pusan National University, Busan 609-735, South Korea)

ABSTRACT: ZrB₂ coatings have been widely used in industrial fields due to their interesting intrinsic characteristics, such as high melting point, high hardness, excellent oxidation resistance and corrosion resistance, etc. However, they are still restricted to apply on the cutting tool surface owing to their high brittleness. The addition of nitrogen atoms is expected to cause a further improvement on the film toughness through forming nanocomposite microstructure, namely the nanocrystallines ZrN or ZrB₂ are surrounded by amorphous BN phase. Usually, high purity nitrogen used as reactive gas is produced by physical liquid phase separation method. It is inevitable that small amount of oxygen impurity is remained in it. Because boron is easy to react with oxygen to form amorphous boron oxide. As a result, a large amount of amorphous boron oxide and boron nitride phases existing in the coatings severely affects their mechanical properties. To resolve the above problem, the oxygen impurities in the Zr-B-N coating must be removed. In this work, a new method to prepare high-purity, super-hard and highly wear-resistant Zr-B-N nanocomposite coatings was proposed. Namely, an appropriate amount of reducing hydrogen was mixed into the reactive gas during the coating deposition. Through reduction reaction, the combination of oxygen with elements other than hydrogen would be prohibited, and the oxygen impurities in the vacuum chamber could be removed. Therefore, the purity of the Zr-B-N coating and its related properties could also be improved. In addition, the use of reducing gas in the process of reactive deposition also lowered the technological requirements of coating equipment. A large amount of vacuum pumping time was saved. The coating efficiency was improved and the production cost is reduced.

The pulsed direct current magnetron sputtering technique was used to fabricate a series of Zr-B-N coatings. The coating composition and microstructure were adjusted by using different N₂+H₂ flow rates. For comparison, the ZrB₂ coating was also prepared no reactive gas used. The mechanical properties, microstructure and tribological properties of the Zr-B-N coatings were systematically investigated. Their variety laws and relative influence mechanisms were deeply analyzed. The surface morphology, chemical composition, hardness, elastic modulus, friction coefficient and wear rate of the coatings were tested by SEM, XRD, EPMA, nano-indenter and tribometer, respectively. The results showed that with the increase of N₂+H₂ flow rate, the N content in the Zr-B-N coating firstly increased rapidly, and then tended to be stable. As the N₂+H₂ flow rate was 10 mL/min, N content reached the highest. The cross-sectional morphology showed that the coating structure gradually changed from coarse columnar crystals to glassy fine columnar crystals, and the coating became denser showing a typical nanocomposite structure. The doping of trace H elements reduced the generation of O-related chemical bonds during the coating preparation. The growth environment of the Zr-B-N coating was also improved. The hardness and elastic modulus of the coatings reached a maximum value of 40.26 GPa and 532.98 GPa at a N₂+H₂ flow rate of 10 mL/min. In this case, the critical load of the coating was about 60.1 N, the friction coefficient was 0.72 and the wear rate reached 1.12×10⁻⁵ mm³/(N·m). A conclusion can be drawn that the properly mixing hydrogen into reactive gas removes oxygen impurities in the vacuum chamber, and improves the growth environment of the coating. The resulted coating hardness and tribological performance are significantly improved.

KEY WORDS: reducing reactive atmosphere; Zr-B-N coating; magnetron sputtering; nanocomposite coating; microstructure; mechanical property

材料涉及现代社会各个领域，特别是对机械加工、航空航天、汽车、医疗等行业的快速发展起着至

关重要的作用^[1-4]。硼化锆是一种有金属与陶瓷双重特性的强共价键耐高温材料。ZrB₂呈六角晶体结构，

具有高硬度、高熔点 (3 246 ℃)、优异的热导率 (65~135 W·m⁻¹·K⁻¹) 和较强的抗腐蚀性等优点, 已成为航空航天、微电子和切削刀具等领域新的发展方向^[5-6]。

Stewart 等^[7]探究了硼化锆基薄膜中晶体的生长机理及微观结构演变规律, 促进了高温薄膜电子学的应用。Bunshah 等^[8]利用电子束蒸发技术在不同温度下制备出一系列 ZrB₂ 薄膜, 当沉积温度达到 900 ℃ 时, 薄膜的硬度提升到最大值 3 000 kg/mm²。为提升薄膜性能, Pierson 等^[9]采用 PECVD 技术在锆合金表面沉积出 ZrB₂ 涂层, 研究发现, 于 580 ℃ 制备的涂层中含有纳米 ZrB₂ 晶体及非晶态 Zr-B-O 化合物。之后他们在反应气体中混入氧气, 利用磁控溅射镀膜技术探究了不同 O₂ 含量对 Zr-B-O 薄膜物相和组织结构的影响。试验表明, 即使微量氧气的混入, 也会生成明显的非晶组织, 致使薄膜内应力和硬度下降, 且随 O₂ 含量的增加, 微观组织由 ZrB_{2-x}O_x 固溶体逐渐演变为 ZrO₂ 和 B₂O₃ 非晶相。

尽管大量文献对硼化锆基薄膜进行了理论性研究^[10-12], 如 ZrB₂-SiC 复合材料具有高温耐腐蚀性能^[13-14], N 元素的掺入将改善硼化锆基薄膜的韧性^[15]等, 但试验中缺乏还原性气氛对磁控溅射法制备 ZrB₂ 过程影响的研究内容。研究发现, 利用溅射法制备硼氮化物

薄膜过程中, 由于 O 极易与 B 反应生成软质 B₂O₃, 严重降低薄膜性能, 而 O 常来自于镀膜室内残留的气体或反应气体 N₂ 中的杂质, 后者因采用物理分离法制取, 故不可避免存在 O 杂质。在反应沉积过程中, 利用具有还原性的 H₂ 去除镀膜室内的 O 杂质, 有望进一步提高薄膜质量和纯度。故本课题采用磁控溅射技术, 在不同还原性气体流量下沉积一系列 Zr-B-N 薄膜, 系统性研究还原性气体流量对薄膜力学性能和微观结构的影响, 加速硼氮化物薄膜的实用化进程。

1 试验

1.1 涂层制备

试验采用脉冲磁控溅射技术进行镀膜。所用基体材料为单晶硅片 (50 mm×6 mm×0.67 mm)、304 不锈钢 (30 mm×25 mm×1 mm) 和硬质合金 (30 mm×30 mm×5 mm), 气体为 Ar (纯度为 99.999%)、N₂+H₂ (气体体积比为 9:1)。试验前, 需将基体材料在 MP-2D 型双盘金相磨抛机上进行镜面抛光、研磨等前处理, 并分别用酒精、丙酮溶液浸泡后, 超声清洗 20 min, 去除表面杂物, 再经高纯氮气充分干燥后, 将基片悬挂在样品架上。工艺流程如图 1 所示。

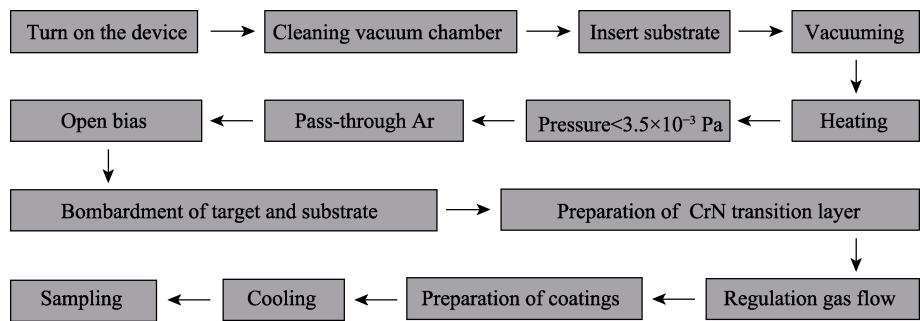


图 1 工艺流程
Fig.1 Process flow diagram

对真空室抽真空以及加热, 使真空室内压强达到 3.5×10^{-3} Pa 以下, 温度达到 400 ℃, 并保持稳定。通入 Ar 的同时, 设置脉冲偏压为 -800 V, 占空比为 87%。对基片辉光刻蚀 15 min, 开启 ZrB₂ 靶, 离子轰击清洗基片 8 min。通入 Ar 与 N₂+H₂, 开启 Cr 靶, 设置脉冲偏压为 -150 V, 沉积 CrN 过渡层, 旨在改善膜/基结合力。具体工艺参数见表 1。

1.2 性能测试

采用 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜观察涂层的微观形貌, EPMA-1610 型电子探针分析涂层化学成分, D8-Discovery X 射线衍射仪分析涂层的物相组成, 选用 Cu 靶单色 K α 射线辐射, 最大电流为 80 mA, 最高电压为 60 kV, 最高功率为 2.2 kW, 扫描速度为

表 1 还原性气氛下制备 Zr-B-N 纳米复合涂层工艺参数
Tab.1 Process parameters for the preparation of Zr-B-N nanocomposite coatings in reductive atmosphere

Parameters	Value
Base pressure/Pa	3.5×10^{-3}
Working pressure/Pa	0.6
Bias voltage/V	-150
N ₂ +H ₂ ($V_{N_2}:V_{H_2}=9:1$)/Ar flow ratio η	0/120, 4/116, 7/113, 10/110, 15/105,
ZrB ₂ target sputtering power/kW	0.8
Deposition temperature/℃	400
Substrate rotation speed/(r·min ⁻¹)	0
Deposition time/min	60
Target base distance/mm	75

0.02 (°)/s, 步长为 0.01°, 波长 λ 为 0.154 nm, 衍射角 (2θ) 扫描范围为 20°~80°。采用 Anton Paar TTX-NHT-3 型纳米压痕仪测量涂层的硬度和弹性模量, 设置施加载荷为 10 mN。采用 Anton Paar RST-3 型划痕测试仪测量膜/基结合力, 设置划痕长度为 3 mm, 划痕速度为 6 mm/min, 匀速施加法向载荷 0~80 N, 记录涂层破裂位置 (L_{c2})。采用 Anton Paar THT 型销盘式摩擦磨损试验机测试涂层的摩擦性能, 对摩擦副选取直径为 6 mm 的 Al_2O_3 球, 磨痕半径为 6 mm, 线速度为 0.1 m/s, 法向载荷为 1 N, 每个样品旋转 2 000 转。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的化学成分如图 2 所示。由图 2 可知, 随着真空室内反应气体流量增加, 涂层中 N 元素含量先显著上升, 再逐渐趋于稳定; B 元素含量先急剧下降, 后趋于缓慢; Zr 元素含量整体变化不大。在 ZrB_2 涂层中, B 含量高于 Zr 含量, 但反应气体的加入使 Zr 含量高于 B 含量。这是由于 N 元素的加入易与 B 反应生成轻质 BN 颗粒, 其平均自由程远低于 Zr^+ , 使得单位时间内达到基体表面的 Zr^+ 增多, 致使涂层内 Zr 含量偏高。相关研究^[16]表明, BN 相在 Ti-B-N 涂层内以非晶形式存在, Ti-B-N 涂层具有典型的纳米复合结构。本试验研制的 Zr-B-N 涂层也具有纳米复合结构, 由于 B 与 N 的结合能低, 大量 B 与 N 反应, 生成非晶 BN 相。Zr 原子序数较大, 其离子在负偏压电场作用下向基体做加速运动, 行程中受其他粒子碰撞的影响较小, 故涂层中 Zr 含量波动不大。随着 N_2+H_2 的持续增多, 靶表面钝化现象加剧, 致密的钝化膜降低了靶材溅射效率, 使涂层内 N 含量渐渐趋于稳定^[17]。

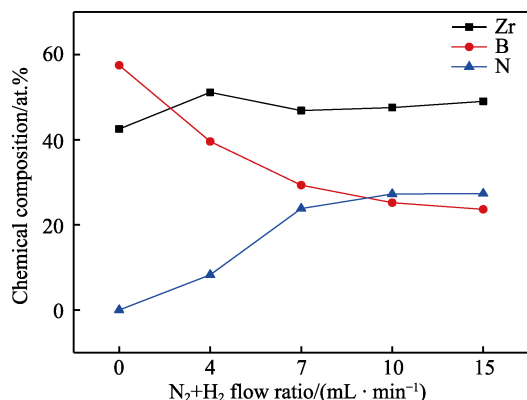


图2 不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的化学成分

Fig.2 Chemical composition of Zr-B-N coatings prepared by different N_2+H_2 fluxes

图 3 为不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的 XRD 图谱。随着 N_2+H_2 流量的增加, 涂层中(001)、

(100)与(002)晶面的 ZrB_2 相衍射峰强度均有不同程度的改变, (101)晶面衍射峰强度未发生明显变化, 反应气体流量的增加未使其生长取向发生变化, 衍射峰无明显偏移。在图 2 中没有发现氮化物相的衍射峰, 这表明 N 元素主要以非晶态的形式存在于涂层中。在含氮较高的 Zr-B-N 涂层中, ZrB_2 相的(001)和(002)晶面衍射峰明显减弱、宽化, 可能归因于大量 N 与 B 或 Zr 原子反应生成软质非晶 BN 或 ZrN, 非晶层限制了 ZrB_2 晶粒的生长, 阻碍了 ZrB_2 相各晶面的结晶, 衍射峰宽化^[18-19]。刘爽^[20]通过建立缺陷超胞模型分析了 TiBN 薄膜中可能存在的点缺陷, 发现在此薄膜中 BN 的形成能最低, 最先形成 Ti(B,N)置换固溶体, 当薄膜中 B 与 N 含量增多后, 会形成非晶。Deng 等^[21]采用直流磁控溅射技术制备 TiB(N)涂层时发现, 随着 N_2 流量的增加, 涂层中(001)与(002)晶面的结晶逐渐转变为无定形的微结构, 涂层的硬度、弹性模量和耐磨性等都得到明显的改善, 与本次试验结果较为相似。本试验制备 ZrBN 涂层是根据能量最低原理, 优先形成能量较低的非晶, 而 BN 所需结晶温度或动能较高, 故本次 XRD 衍射图中没有出现 BN 晶相。在反应气体流量为 15 mL/min 时, 衍射峰增强, 这可能是沉积离子迁移率受靶材表面钝化的影响造成的。由于反应气体 N_2 增多后, 结晶程度升高, 使晶粒团簇堆积, 此时沉积离子的动能较低, 离子吸附能力较弱, 沉积后失去了扩散能力, 晶体的形核速率慢, 致使薄膜晶粒尺寸增大, 衍射峰增强。

为定量评估不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的微观结构, 采用谢乐公式计算平均晶粒尺寸, 见式(1)。

$$R_a = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 为波长; B 为衍射峰的半高宽; θ 为相应的布拉格角。经计算, 未通入 N_2+H_2 反应气体时, 涂层中晶粒尺寸最大为 6.8 nm。随着 N_2+H_2 气体流量的增多, 晶粒细化。当反应气体流量为 10 mL/min 时, 晶粒尺寸最小约 3.9 nm。继续增加反应气体流量至 15 mL/min, 晶粒尺寸又增加至约 5.5 nm。

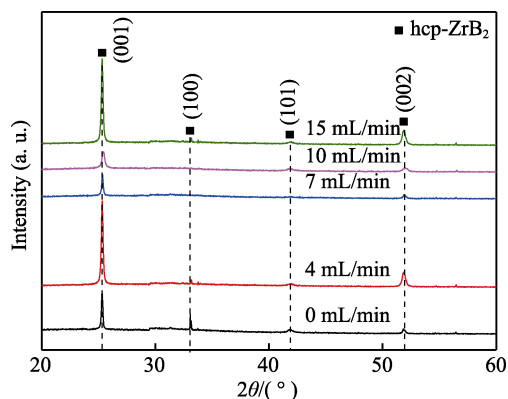


图3 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of Zr-B-N coatings prepared with different

2.2 微观结构

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的表面形貌如图 4 所示。可以发现, 在反应室未通入 N_2+H_2 时, 沉积涂层表面具有较多的颗粒物 (熔滴造成), 且尺寸较大。随着 N_2+H_2 的不断加入, 涂层的表面颗粒物边界由清晰转变得模糊, 颗粒尺寸逐渐减小。当 N_2+H_2 流量加至 10 mL/min 时, 涂层表面最平整致密, 没有明显的大颗粒物和针孔等缺陷存在, 涂层沉积较为均匀。沉积 ZrB_2 涂层时, 由于腔体中存在氧杂质, 使靶面异常放电, 靶材电流增大, 导致靶面易产生小熔池, 较多液滴没有离化而直接从靶面飞出, 部分液滴在电场中与电子相撞, 尺寸减小后, 沉积到基体表面, 部分液滴则直接沉积到基体表面, 使涂层表面颗粒物增多, 表面粗糙度增大。随着反应室中 H_2+N_2

的不断加入, 大量非晶 BN 与晶体聚合, 非晶相的高界面聚合能限制了晶粒的生长, 如图 4b—d 所示。另外, 大量氮气吸附于基体和靶材表面时, 基体与靶面不断产生氮化物, 靶面钝化, 使离子的散射能量和自由行程减小, 造成涂层表面的瘤状物和液滴减少, Bujak 等^[22]证实了这一现象。沉积离子迁移率受靶材表面钝化的影响, 由于反应气体 N_2 大量增加后, 结晶程度升高, 使晶粒团簇堆积。此时沉积离子的动能较低, 离子吸附能力较弱, 沉积后失去了扩散能力, 晶体的形核速率慢, 致使涂层晶粒尺寸增大, 涂层表面缺陷增多, 如图 4e 所示。

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的截面形貌如图 5 所示, 膜/基分界清晰。从图 5a 观察到, 经过磁控溅射技术制备出的 ZrB_2 涂层, 结构致密, 无

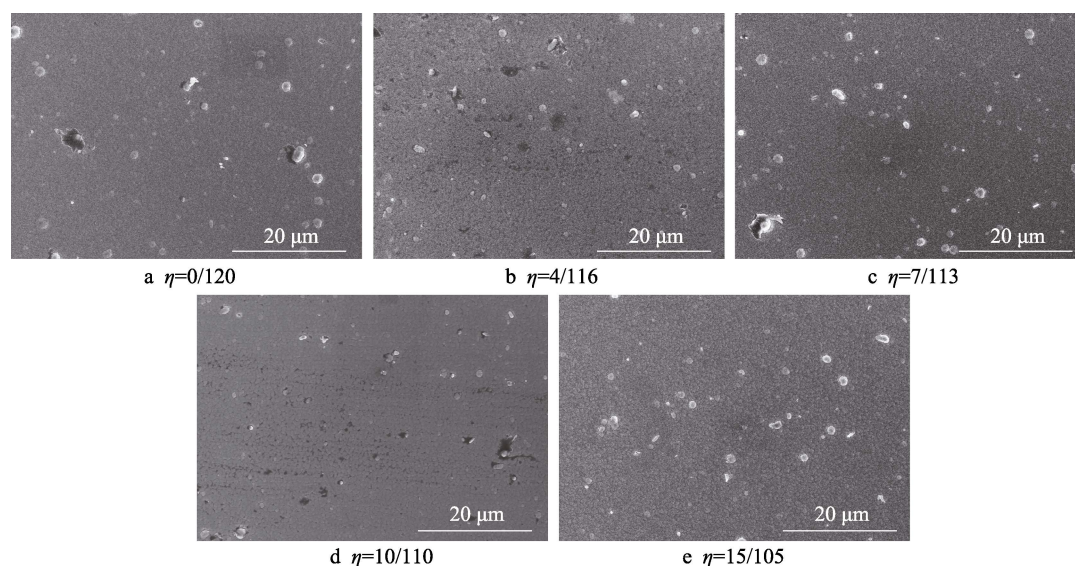


图 4 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of Zr-B-N coatings prepared by different N_2+H_2 fluxes

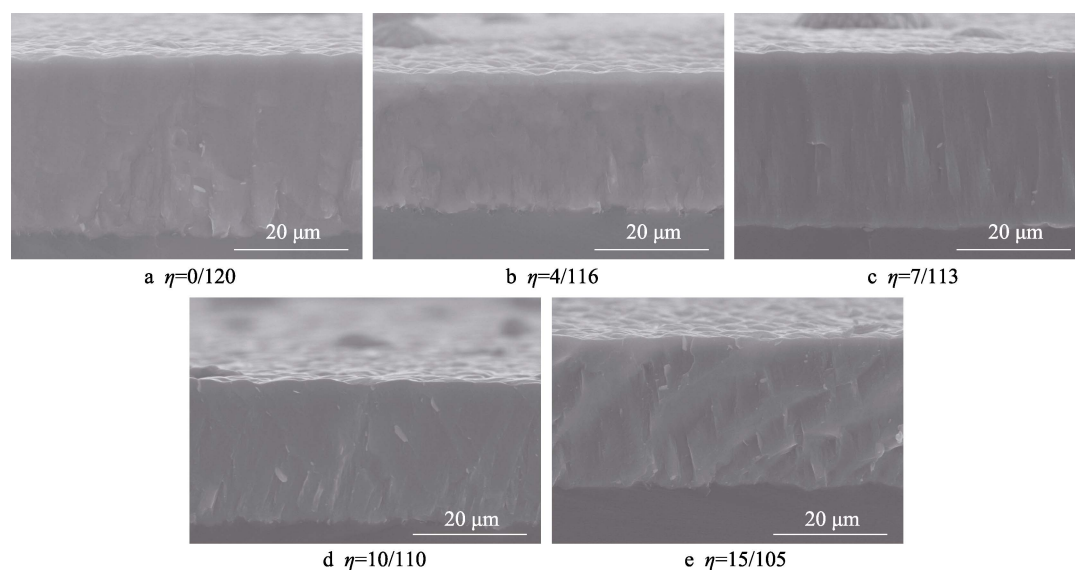


图 5 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的截面形貌
Fig.5 Cross-sectional morphology of Zr-B-N coatings prepared by different N_2+H_2 flow rates

明显宏观缺陷,下层呈现较为粗大的柱状晶结构。随着反应气体的增多,表面颗粒物减少的同时,截面表现出柱状晶逐渐细化的现象,涂层慢慢转变为均匀致密的柱状微观结构,又逐渐形成向玻璃状结构转变的细小柱状晶结构,如图 5b—d 所示。结合图 3 涂层的 XRD 图谱可知,此时 Zr-B-N 涂层在(001)和(002)晶面处呈现出微弱的 ZrB_2 衍射峰,未检测到 N 元素的存在, N 元素以非晶的形式存在涂层中,形成非晶相包裹纳米晶的纳米复合结构充分细化晶粒,涂层结构较为致密^[23]。当 N_2+H_2 流量达到 15 mL/min 时,涂层演变成玻璃状与等轴晶相互转变的微观结构,如图 5e 所示。结合图 3 涂层的 XRD 图谱可知,此时衍射峰强度增加,表明此时 Zr-B-N 涂层中结晶程度升高。这可能是由于靶材表面产物的增多,使其钝化,溅射粒子所含能量减小,在基体表面迁移运动受限,晶粒团簇堆积,与图 4c 表面形貌的结果相吻合。在所有涂层中,没有发现明显的针孔等缺陷存在,这表明全部涂层结构致密。

2.3 力学性能

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的硬度与弹性模量如图 6 所示。可以看出,涂层的硬度与弹性模量呈现相同的变化趋势,随着 N_2+H_2 流量的增加,先增大、后减小。未通入反应气体时,沉积的 ZrB_2 硬度和弹性模量分别为 38.6 GPa 和 515.27 GPa。在 N_2+H_2 流量为 10 mL/min 时,分别取得最大值 40.26 GPa 和 532.98 GPa。试验前期未掺入 H_2 ,仅采用 N_2 作为反应气体制备 Zr-B-N 涂层时,随着 N_2 流量的增多,涂层的硬度均未超过 35 GPa,可能是由于界面氧杂质与纳米尺度界面交互作用引发微缺陷,而本试验还原性气体的掺入充分还原了真空室内的氧杂质,使涂层硬度得到提高。通过涂层化学成分测试结果可知,随着 N_2+H_2 流量从 0 mL/min 逐渐增加至 10 mL/min 的过程中, Zr-B-N 涂层中所含 N 元素含量也逐渐增

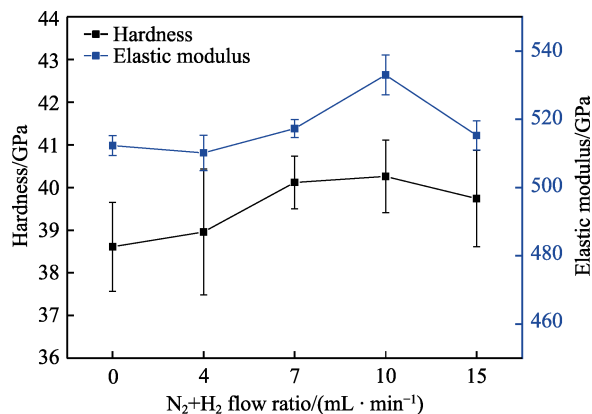


图 6 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的硬度与弹性模量

Fig.6 Hardness and elastic modulus of Zr-B-N coatings prepared by different N_2+H_2 fluxes

加, B 元素含量逐渐下降, Zr 元素含量较为稳定,且由 XRD 测试结果可知,涂层中仅检测到 ZrB_2 相衍射峰。这是由于随着 N_2+H_2 流量的增加, Zr-B-N 涂层中的 N 元素并未与金属 Zr 结合,而是与靶材溅射出的 B 元素优先结合,生成大量非晶 BN。同时,还原性气体的加入不断还原真空室内氧杂质,减少了涂层制备过程中 O 相关化学键的生成,制备出的 Zr-B-N 涂层晶粒的生长环境得到改善,涂层呈现细小的柱状晶结构。由截面形貌也可看出, N_2+H_2 流量为 10 mL/min 时,晶粒组织更加致密,此时硬度与弹性模量取得最大值。

H/E 和 H^3/E^{*2} 也是反映涂层力学性能的重要指标,在一定程度上分别代表涂层的抗弹性变形和抗塑性变形能力。Leyland 等^[24]认为, H/E 值越大,涂层往往表现出更好的韧性。Musil 等^[25]发现,涂层具有较高 H/E 值的同时,弹性模量越低,涂层具有越优异的摩擦性能。Chang 等^[26]认为,涂层的 H^3/E^{*2} 比值与涂层的耐磨性成正比, H^3/E^{*2} 的增加有望提高涂层的弹性回复率,改善涂层的韧性。由图 7 可见, Zr-B-N 涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2} 呈现相似的变化趋势,随着 N_2+H_2 的通入,制备出的 Zr-B-N 涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2} 值均高于 ZrB_2 涂层。当 N_2+H_2 流量为 10 mL/min 时, H/E 和 H^3/E^{*2} 值达到最大,分别为 0.078、0.2 GPa,推测此时 Zr-B-N 涂层具有较好的耐磨损性能和韧性,需要进一步实验求证。

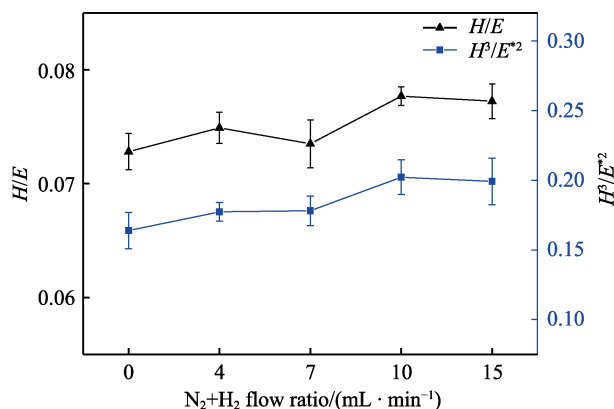


图 7 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2}

Fig.7 H/E and H^3/E^{*2} of Zr-B-N coatings prepared with different N_2+H_2 flow rates

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的划痕形貌如图 8 所示。可以看出,通入 N_2+H_2 后,涂层的膜/基结合力有不同程度的提升。涂层的膜/基结合力受诸多因素的影响,结合微观形貌、硬度和弹性模量分析,经充分去除氧杂质后,制备出的高纯度 Zr-B-N 涂层具有致密的纳米复合结构。涂层内部缺陷的减少,以及 H/E 和 H^3/E^{*2} 值的提升,使 Zr-B-N 涂层在 N_2+H_2 流量为 10 mL/min 时,临界载荷达最大值 60.1 N,大量的两相界面有效阻挡了裂纹的萌生和扩展,在划痕边界处未发生涂层大面积剥落现象。

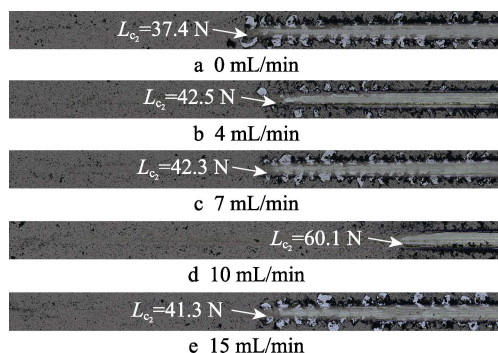


图 8 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的划痕形貌
Fig.8 Scratch morphology of Zr-B-N coatings prepared under different N_2+H_2 flow rates

2.4 摩擦学性能

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的磨痕形

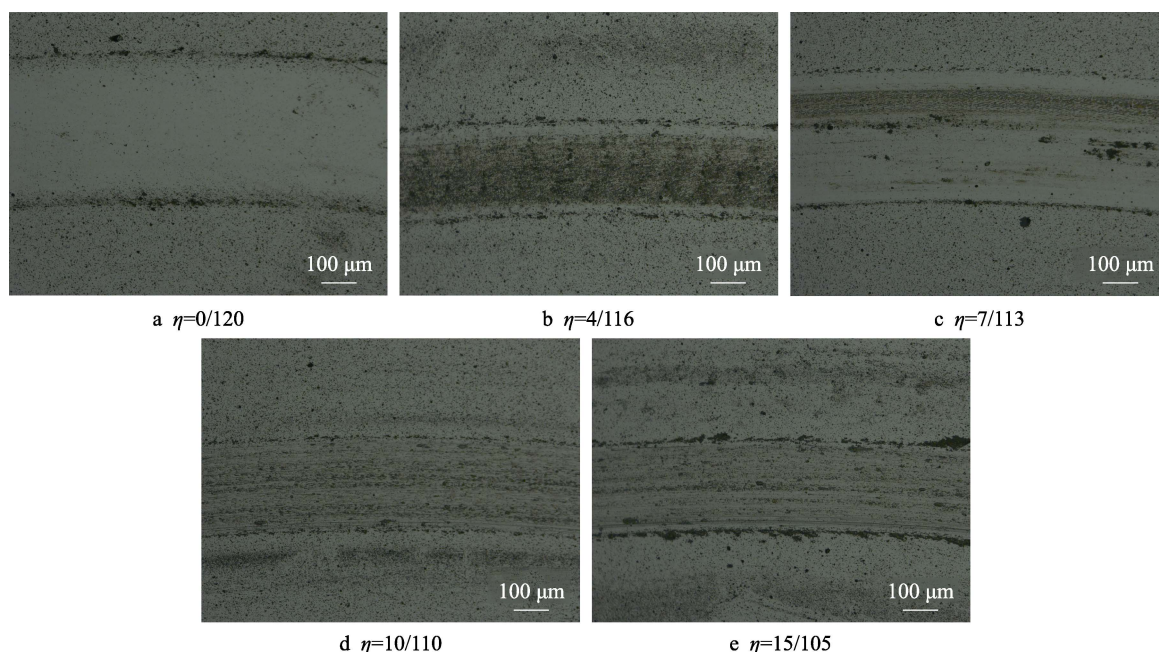


图 9 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的磨痕形貌
Fig.9 Wear scar of Zr-B-N coatings prepared by different N_2+H_2 flow rates

不同 N_2+H_2 流量下制备的 Zr-B-N 涂层的平均摩擦系数和磨损率如图 10、11 所示。由图 10 可见, 随着 N_2+H_2 流量的增加, Zr-B-N 涂层的平均摩擦系数呈现先增大、后减小、再增大的趋势。 N_2+H_2 流量较小时, 涂层中的 ZrB_2 硬质相多, 涂层脆性大, 摩擦过程中硬质相易发生脆性剥落, 并参与对摩擦副界面摩擦, 使摩擦系数增大, 磨损率提高。如图 9 所示, N_2+H_2 流量为 4 mL/min 时, 磨损形貌呈现犁沟状, 此时磨损较为严重, 可能是由于涂层脆性剥落以及对摩擦件中脱落的硬质颗粒参与磨损所致。进一步增加 N_2+H_2 流量至 10 mL/min, 涂层中软质相的增多, 包裹硬质相, 涂层结构由粗大柱状晶转变为细小柱状晶结构, 随着涂层结构的致密, 磨痕变窄, 磨屑减少, 同时摩擦系数变小为 0.72, 磨损率在此时最低为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

貌如图 9 所示。由图 9 可以看出, 涂层形貌均比较光滑, 磨痕边缘连续, 且存在磨屑堆积, 主要表现为磨粒磨损。未通入 N_2+H_2 反应气体时和 N_2+H_2 流量为 7 mL/min 时, 磨痕宽度较宽。 N_2+H_2 流量为 10 mL/min 时, 磨痕宽度最窄, 且此时磨屑较少, 磨损较轻。不同 N_2+H_2 流量下制备涂层的磨损情况与涂层内部结构的致密性有较大联系, 良好的结构致密性使涂层具有较少的内部缺陷。外部施加载荷时, 涂层抵抗裂纹的形成与扩展的能力越强, 使涂层在摩擦磨损试验中不易脱落产生磨屑, 有效地缓解了磨屑在对磨副间的粘着磨损, 提高了涂层的耐磨损性能。根据图 5 可知, Zr-B-N 涂层在 10 mL/min 时具有细小的柱状晶结构, 且无明显缺陷, 同时此时涂层硬度、弹性模量、 H/E 值最高, 涂层具有较好的韧性, 使其更不易剥落, 表现出良好的摩擦磨损性能。

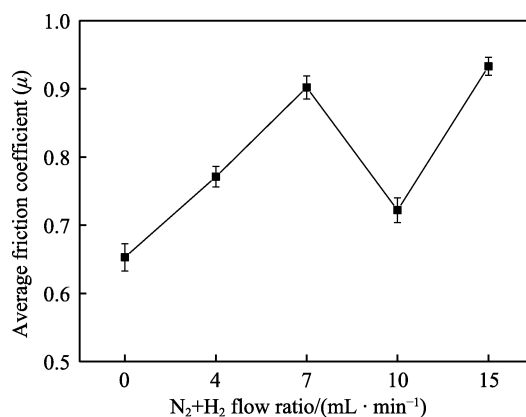


图 10 不同 N_2+H_2 流量下制备 Zr-B-N 涂层的平均摩擦系数
Fig.10 Average friction coefficient of Zr-B-N coatings prepared with different N_2+H_2 flow rates

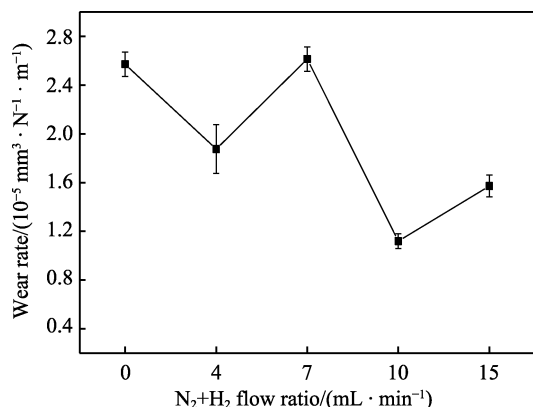


图 11 不同 N₂+H₂ 流量下制备 Zr-B-N 涂层的磨损率

Fig. 11 Wear rate of Zr-B-N coatings prepared with different N₂+H₂ flow rates

3 结论

1) 反应气体的加入使膜层中的 B 原子数减少, B 与 N 生成的 BN 相对分子量小, 自由程大, 使膜层中 B 的含量较低, 质量较大的 Zr 原子含量较均匀。随着 N₂ 的持续增多, 靶面钝化现象逐步加重, 涂层逐渐处于氮饱和状态。

2) 根据 XRD 图分析可知, Zr-B-N 涂层内主要由沿(001)晶面择优生长的 hcp-ZrB₂ 晶粒组成, 没有观察到氮化物的衍射峰, 这表明 N 元素主要以非晶的形式存在于 Zr-B-N 涂层中。氮气含量的增多, 使薄膜表面的大颗粒物与液滴明显减少, 表面光滑致密, 涂层结构由粗大的柱状晶转变为致密的玻璃状细小柱状晶结构。

3) 微量 H 元素的掺入, 充分还原了真空室内氧杂质, 制备出的 Zr-B-N 涂层晶粒的生长环境得到改善, 当 N₂+H₂ 流量为 10 mL/min 时, 制备的 Zr-B-N 涂层的硬度和弹性模量达到最大值 40.26 GPa 和 532.98 GPa。此时涂层的临界载荷也最大, 约为 60.1 N, 摩擦系数为 0.72, 磨损率也最低, 约为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

参考文献:

[1] 王铁钢, 张姣姣, 阎兵. 刀具涂层的研究进展及最新制备技术[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(7): 727-738.
WANG Tie-gang, ZHANG Jiao-jiao, YAN Bing. Latest Progress in Surface Modification of Cutting Tools with Coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(7): 727-738.

[2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.

[3] JAYASEELAN D D, ZAPATA-SOLVAS E, BROWN P, et al. In Situ Formation of Oxidation Resistant Refractory Coatings on SiC-Reinforced ZrB₂ Ultra High Temperature Ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society,

2012, 95(4): 1247-1254.

[4] FENG Xiao-qiang, WANG Xin, LIU Yuan, et al. Pursuing Enhanced Oxidation Resistance of ZrB₂ Ceramics by SiC and WC Co-Doping[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(16): 5311-5318.

[5] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-Based Materials Selection for 2000 °C+Hypersonic Aero Surfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5887-5904.

[6] LIU Chang-qing, LI Ke-zhi, LI He-jun, et al. In Situ Synthesis Mechanism of ZrB₂-ZrC-C Composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10297-10302.

[7] 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: 155-159.

[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] 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.

[10] GRIGORIEV O N, ZHUNKOVSKI H L, VEDEL D V, et al. Features of Zirconium Boride-Chromium Interaction[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2019, 58(7/8): 455-462.

[11] GRIGORIEV O N, PANASYUK A D, PODCHERNYAEVA I A, et al. Mechanism of High-Temperature Oxidation of ZrB₂-Based Composite Ceramics in the ZrB₂-SiC-AlN System[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2018, 57(1/2): 71-74.

[12] GAO Yuan, LIU Zong-de, LIU Cong-cong. Room and High-Temperature Mechanical Properties of ZrB₂-Based Composite Alloyed with Ti and Refractory Metal Nb[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 94: 105387.

[13] CHENG Chun-yu, LI He-jun, FU Qian-gang, et al. A SiCnw/PyC-Toughened ZrB₂-SiC Coating for Protecting Si-SiC Coated C/C Composites Against Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 360-366.

[14] HU Cheng-long, TANG Su-fang, PANG Sheng-yang, et al. Long-Term Oxidation Behaviors of C/SiC Composites with a SiC/UHTC/SiC Three-Layer Coating in a Wide Temperature Range[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 1-8.

[15] 张姣姣, 王铁钢, 阎兵, 等. 复合磁控溅射 Zr-B-N 涂层微结构的控制及性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(6): 479-486.
ZHANG Jiao-jiao, WANG Tie-gang, YAN Bing, et al. Synthesis and Tribological Properties of Zr-B-N Coatings by High Power Impulse and Pulsed DC Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2018, 38(6): 479-486.

(下转第 101 页)