

# 基体对氮化钛膜的微力学和摩擦性能的影响\*

张泰华<sup>1</sup>, 刘东旭<sup>1</sup>, 郇勇<sup>1</sup>, 王秀兰<sup>2</sup>

(1. 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**摘要:** 采用等离子电弧沉积法分别在 GT35 和 40CrNiMo 钢上沉积厚约为 0.5 μm 的 TiN 膜。为了检测成膜质量, 在较宽的载荷范围内分别使用显微硬度、纳米压痕和纳米划痕技术表征钢基材和 TiN/基材的微力学和摩擦性能。同 TiN/40CrNiMo 相比, TiN/GT35 的硬度高和固体润滑效果显著, GT35 是较为理想的基体材料。对这种亚微米厚的膜, 纳米压痕技术和纳米划痕技术能提供丰富的近表面的弹性-塑性变形、断裂和摩擦等的信息。

**关键词:** 氮化钛; 显微硬度; 纳米硬度; 固体润滑

**中图分类号:** TG174.444; O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2003)04-0023-04

## Effects of Different Substrates on Micromechanical and Tribology Properties of TiN Films

ZHANG Tai-hua<sup>1</sup>, LIU Dong-xu<sup>1</sup>, HUAN Yong<sup>1</sup>, WANG Xiu-lan<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080; 2. Beijing Research Institute of Aerospace Materials & Technology, Beijing, 100076)

**Abstract:** TiN coatings with 0.5 μm thickness were deposited by plasma arc deposition method on GT35 and 40CrNiMo steels. The qualities of TiN coating on different steels, including Vickers indentation, nanoindentation and nanoscratch were examined with different tips on a broad range of applied load. Micromechanical and tribology behaviors of these thin coatings were investigated and interpreted. Compared with TiN/40CrNiMo, the hardness and solid lubricating effects for TiN/GT35 were more significant. GT35 was a better substrate for TiN films. It was demonstrated that nanoindentation and nanoscratch tests can provide more information about the near-surface elastic-plastic deformation, fracture and friction properties.

**Key words:** TiN films; micro-hardness; nano-hardness; solid lubricating

## 0 引言

氮化钛(TiN)薄膜具有较高硬度、低的摩擦因数和良好的化学稳定性, 已广泛应用于机械和刀具中作保护膜来延长使用寿命, 具有显著的经济效益和广阔的应用前景。TiN 膜的性质随沉积条件、基体预处理技术的变化而变化。详细研究 TiN 膜的微力学和摩擦性能对评估薄膜表面强化和界面粘结有重要的技术和理论价值。沉积技术对 TiN 薄膜性质的影响已有大量的研究<sup>[1-5]</sup>, 而不同钢基体对 TiN 薄膜微力学和摩擦性能影响的研究则不多见。

文中用显微分析技术和纳米硬度技术(包括纳米压痕硬度和纳米划痕硬度)研究电弧沉积法和在 GT35 和 40CrNiMo 钢基材上沉积 TiN 膜的微力学和摩擦性能。通过对成膜质量的分析, 进一步为基

材的选择提供参考依据。

## 1 试验方法

### 1.1 基体材料

基体材料选 GT35 (高耐磨钢结硬质合金) 40CrNiMo (合金结构钢)。用金刚石研磨膏精研, 以去除表面污物; 用 3 种溶剂(汽油、丙酮和石油醚)超声清洗试样一定时间; 取出烘干; 存放待用。

### 1.2 薄膜制备

将试样固定于真空室中, 抽真空到  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 采用离子束高压轰击清洗试样。设定工件上的负偏压与弧电流, 然后使阴极靶材在真空室内直接放电, 产生等离子体, 沉积到加有一定负偏压的工件上, 形成约 0.5 μm 的镀层, 外观呈金黄色。最后, 在 TiN 膜上涂敷约 1 μm 的有机膜。

### 1.3 试验设备和方法

试样的显微组织和硬度用奥地利 POLYVAR

收稿日期: 2003-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10242001 和 10172086); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 KJCX2-SW-L2

作者简介: 张泰华(1966-), 男(汉), 江苏盱眙人, 高工, 博士。

MET 光学显微分析系统进行观察和测量。其中,使用的显微硬度测试附件为维氏硬度(HV);试验条件,载荷 200 g,加载时间 30 s。

纳米硬度测量使用 MTS Nano Indenter XP<sup>®</sup>系统<sup>[6]</sup>,它包括压痕方式和划痕方式 2 部分。XP 为纳米压痕硬度的标准组件。载荷最大量程为 500 mN,分辨率 50 nN;压头行程为 2 mm,分辨率 0.01 nm;压针为 Berkovich tip。试验采用应变率(0.05 s<sup>-1</sup>)控制,压痕深度为 1 μm。LFM (Lateral Force Measurement) 为该系统的划痕硬度组件。试验时,水平定位平台以 10 μm/s 匀速移动,压针用棱面在材料表面进行相对刻划。试验测试的温度 23.0 ± 0.5,环境介质气氛为空气。

对显微硬度、纳米压痕和划痕硬度,每种试验条件重复进行 5 次,以验证试验的重复性和可靠性。

## 2 试验结果与分析讨论

为了比较不同载荷范围的影响,使用显微硬度和纳米压痕硬度技术分别进行测试。显微硬度测量时,GT35 和 40CrNiMo 的压痕边界清晰,硬度值分别为 HV<sub>0.2</sub> = 1042.29 ± 55.34、HV<sub>0.2</sub> = 478.50 ± 55.34。TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 中的残余压痕边缘有折皱,故无法给出较为准确的 HV 值,必须使用深度敏感的纳米压痕方法进行测量。相比较而言,GT35 的显微硬度明显高于 40CrNiMo, TiN/GT35 残余压痕明显小于 TiN/40CrNiMo,说明 GT35 是较为理想的基体材料,使 TiN/GT35 具有较好的承载能力。

显微硬度和纳米压痕硬度的定义不同<sup>[7]</sup>,但这 2 种方法反映相同的趋势。在图 1 和图 2 中,为使图面清楚和简洁,仅画出 5 条压痕试验中的 2 条。从中可看出, TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 的纳米硬度和模量有随压痕深度增加而变化的趋势。按显微硬度的测试经验,压痕深度为 1/10 ~ 1/5 膜厚时,基体对膜的力学性能测试结果无明显影响<sup>[8]</sup>,由此可大致知道 TiN 膜的硬度和模量分别为 30 GPa、500 GPa。随着压痕深度的不断增加,基体对测试结果的影响越来越大,会逐渐逼近基体的力学性能。TiN/GT35 和 TiN/40CrNiMo 在相同的压痕深度下所需的最大载荷分别为 350 mN 和 150 mN,见图 1(a)和 2(a)。从硬度和模量曲线的对比可看出,随着压痕深度的增加, TiN/GT35 硬度和模量曲线明

显高于 TiN/40CrNiMo 曲线,且变化平稳。这些说明 TiN/GT35 的承载能力高,基材和膜的变形协调。一般说来,当受到外力作用时,基材和膜的模量的差异将会导致界面应力应变的梯度变化。如果模量接近,能减小界面区的这种梯度变化,提高膜与基材的结合强度,避免膜从基材上脱落,可延长膜的耐磨寿命<sup>[9]</sup>。

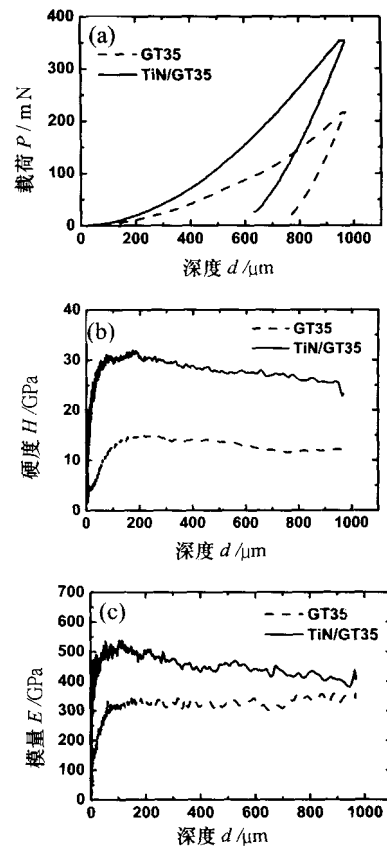


图 1 GT35 及表面 TiN 膜的纳米压痕曲线:(a)载荷-深度;(b)硬度-深度;(c)模量-深度

Fig.1 Nanoindentation curves of GT35 and TiN/GT35: (a) load vs. depth of indentation, (b) hardness vs. depth of indentation, (c) modulus vs. depth of indentation

这里, Organism/TiN/GT35 表示为在 TiN 膜上涂敷有机膜的试样。图 3(a)为 Organism/TiN/CT35 在最大法向载荷 300 mN 的纳米划痕试验结果。试验主要分 3 步。预扫描 (First Profile) 得到试样表面的形貌或粗糙度。Organism/TiN 薄膜表面比较光滑,在 100 nm 内波动。刻扫描 (Scratch Profile) 记录压头在垂直线性增加载荷作用下的划痕深度和

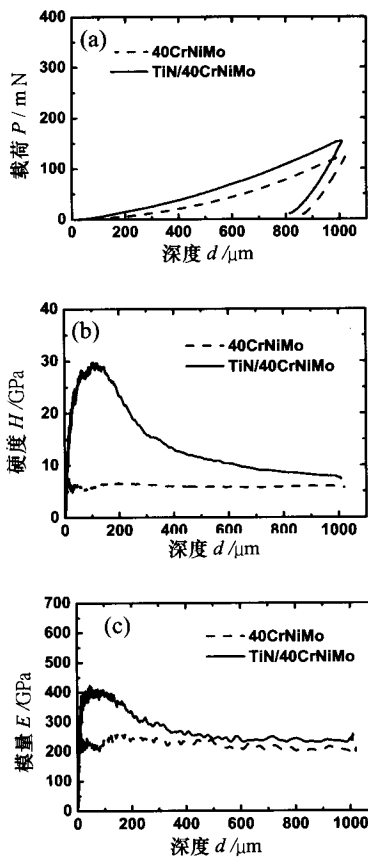


图 2 40CrNiMo 及表面 TiN 膜的纳米压痕曲线:(a)载荷-深度;(b)硬度-深度;(c)模量-深度

Fig.2 Nanoindentation curves of 40CrNiMo and TiN/40CrNiMo: (a) load vs. depth of indentation; (b) hardness vs. depth of indentation; (c) modulus vs. depth of indentation

位置的关系。在初始阶段,随着线性载荷的增加,划痕深度也近似线性增加,压针在有机膜内刻划。当深度增至 -132 nm 对应位置为 165 μm 时,划痕曲线明显变化。对应的摩擦因数也明显增加,见图 3(b)。当深度增至 -600 nm 对应位置为 330 μm 时,划痕曲线再次明显变化。说明压针划到 GT35 中了<sup>[8]</sup>。后扫描(Final Profile)反映卸载后残余划痕的形貌,即表面损坏信息。在 100~330 μm 范围内,由于残余划痕深度明显小于划痕深度,说明 TiN 膜有较好的弹性恢复能力。在 330~600 μm 范围内,Final Profile 出现振荡,特别在 450~600 μm 范围内剧烈,见图 3(c)最上边有碎屑剥落的那部分划痕,因为 TiN 膜在压针之前破裂。

在图 4 中,当最大法向载荷为 40 mN 时,GT35

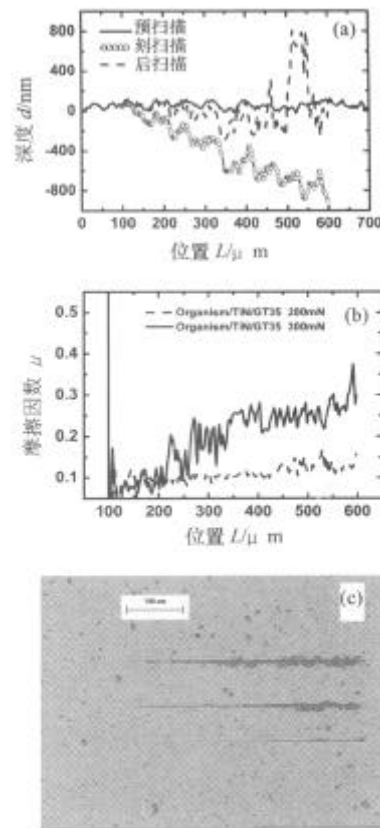


图 3 Organism/TiN/GT35 划痕试验结果:(a)划痕深度-位置;(b)摩擦因数-位置;(c)划痕显微形貌  
Fig.3 The scratch test result of Organism/TiN/GT35: (a) the scratch depth vs. distance; (b) the friction coefficients; (c) the optical images of scratch track

和 TiN/GT35 的摩擦因数约分别为 0.3 和 0.12, TiN/GT35 的摩擦因数明显降低了。当最大法向载荷为 100 mN 时, TiN/GT35 在 100~250 μm 内的摩擦因数较稳定,约为 0.12,说明压针在 TiN 中刻划。随后,摩擦因数逐渐变大,说明压针在基体中越划越深,摩擦因数最终接近基体的摩擦因数。在图 3(b)中,对 Organism/TiN/GT35,当最大法向载荷为 200 mN 时,摩擦因数在 100~400 μm 范围内稳定,约为 0.10,说明压针未划到基底 GT35 中。随后,摩擦因数稍微变大,说明压针逐渐划到基体中,残余划痕为图 3(c)最下边那条。由于在 TiN/GT35 上涂敷有机膜,200 mN 的摩擦因数曲线在 100~400 μm 范围内低于 40 mN 的摩擦因数曲线,说明有机膜润滑作用明显。当最大法向载荷为 300 mN 时, Organism/TiN/GT35 在 100~165 μm 内摩擦因数稳定,约为 0.10,说明压针主要在有机膜中刻划。在 165~330 μm 范围内摩擦因数逐渐增加,说明压针主要在有

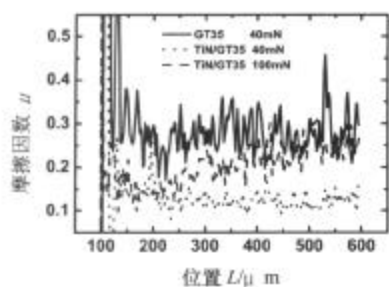
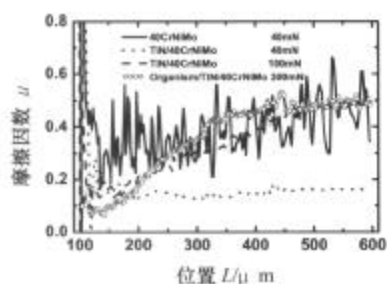
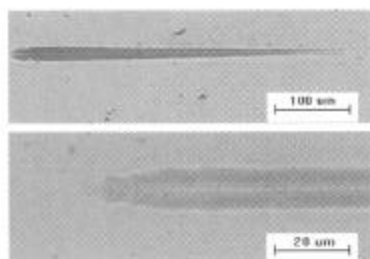


图4 TiN/GT35的摩擦因数

Fig.4 The friction coefficients of TiN/GT35



(a) TiN/40CrNiMo的摩擦因数



(b) Organism/TiN/40CrNiMo 划痕及其局部形貌

图5 40CrNiMo 表面 TiN 膜体系摩擦因数-位移曲线及划痕形貌

Fig.5 Friction coefficients-scratch displacement curve for TiN film on 40CrNiMo and the scratch morphologies (a) the friction coefficients of TiN/40CrNiMo (b) the optical images of whole and local regions on the scratched TiN/40CrNiMo steel

机膜和 TiN 中刻划。随后，摩擦因数逐渐稳定，说明压针在基体 GT35 中越划越深。从划痕显微照片和摩擦曲线相比，摩擦因数开始变大时，压针划入基体 GT35，这时对应于残余划痕的起点。因为基体 GT35 的塑性变形能力明显高于 TiN。

对于 40CrNiMo 及其膜结构来说，摩擦因数的变化趋势与 GT35 相似，但摩擦因数要高于 GT35 及其膜结构，详见图 5。图 5(a)中 300 mN 的曲线对应于图 5(b)中上边划痕，下边照片是上边划痕端部

的放大。与 Organism/TiN/GT35 不同的是，TiN 膜凹入 40CrNiMo 中，并呈鱼椎骨状，这是由于基体 40CrNiMo 的硬度较低所致，反映 40CrNiMo 的承载能力较差。

### 3 结论

(1) TiN 膜硬度高于基体的硬度，提高了基体的耐磨能力。同基体相比，TiN 膜和 Organism/TiN 膜的摩擦因数明显降低，固体润滑效果显著。

(2) 同 40CrNiMo 相比，GT35 硬度高、模量大、摩擦因数低，与膜的力学性质较为接近，是较理想的基体材料。

(3) 纳米深度敏感压痕技术和纳米划痕技术能提供丰富的近表面的弹塑性变形和摩擦等的信息，是评价薄膜力学性能的有效手段。

### 参考文献：

- [1] 赵文珍. 材料表面工程导论 [M]. 西安:西安交通大学出版社, 1998.
- [2] 胡树兵, 崔崑, 李志章. TiN/Ni-W 复合涂层的滑动磨损特性 [J]. 摩擦学学报, 2001,21(4):246-250.
- [3] Quaeysaegens C, Dhaen J, Stals L M, et al. Correlation between the interface structure of a TiN coating deposited onto AISI 304 and the coating adhesion [J]. Surf. Coat. Technol. 1993,61(1-3): 227- 232.
- [4] Hocking MG, Vasantaree V, Sidky P S. Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications [M]. Wiley, New York, 1989.
- [5] Huang J -H, Tsai Y -P, Yu G -P. Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of TiN film on stainless steel by HCD ion plating [J]. Thin Solid Films 1999,355-356:440-445.
- [6] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度计及其在微机电系统中的应用 [J]. 现代科学仪器, 2002,(1):32-37.
- [7] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应 [J]. 力学进展, 2002, 32(3):349-364.
- [8] Bhushan B. Handbook of Micro/Nanotribology [Z]. 2nd ed. CRC, Boca Raton, FL, 1999.
- [9] 石森森. 固体润滑材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

作者地址: 北京市北四环西路 15 号 LNM 100080

Tel : (010)62541733 E-mail: Zhangth@lnm.imech.ac.cn