

电弧离子镀制备 TiBN 纳米复合涂层

田灿鑫¹, 李助军¹, 刘怡飞¹, 杨兵², 付德君², 苏峰华³

(1. 广州铁路职业技术学院 机械与电子学院, 广州 510430; 2. 武汉大学 加速器实验室, 武汉 430072;
3. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641)

摘要: **目的** 在纯 N₂ 气氛环境下, 低温制备 TiBN 纳米复合涂层, 为 TiBN 涂层工业化生产积累科学数据。**方法** 采用离子源增强阴极电弧离子镀系统, 在硬质合金衬底上制备 TiBN 纳米复合涂层, 系统研究了 N₂ 气压对 TiBN 涂层晶体结构、表面形貌、硬度和耐磨性能的影响。**结果** N₂ 气压对 TiBN 纳米复合涂层的晶体结构、表面形貌、硬度及摩擦系数的影响明显。随着 N₂ 气压的升高, TiBN 涂层中的 TiN 晶相逐渐增多, TiB₂ 晶相逐渐减少, 为 TiN 晶粒和 TiB₂ 晶粒镶嵌于非晶 BN 基体的复合结构。在 0.5 Pa 气压下, 涂层硬度达 3150HV。对于对磨材料硬质合金而言, TiBN 涂层的摩擦系数为 0.4 左右。**结论** 离子源增强电弧离子镀技术可以用于 TiBN 涂层的制备, 制备出的 TiBN 涂层为纳米晶镶嵌于非晶的纳米复合涂层, 涂层的显微硬度较高。在 TiBN 纳米复合涂层的工业化生产中, 沉积 N₂ 气压不宜偏高。

关键词: 离子源增强电弧离子镀; TiBN 涂层; 显微硬度; 摩擦系数

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0151-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.023

Deposition of TiBN Nanocomposite Coatings by Cathodic Arc Plating

TIAN Can-xin¹, LI Zhu-jun¹, LIU Yi-fei¹, YANG Bing², FU De-jun², SU Feng-hua³

(1. School of Mechanical & Electronics, Guangzhou Railway Polytechnic, Guangzhou 510430, China;

2. Accelerator Laboratory, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

3. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: The work aims to gather scientific data for industrial production of TiBN coating by preparing TiBN nanocomposite coating at low temperature in pure N₂. TiBN coating was deposited on cemented carbide substrates by using ion source-enhanced cathodic arc ion plating system. Effects of N₂ pressure on crystal microstructure, morphology, hardness and wear resistance of the TiBN coating were investigated systemically. Facts proved that N₂ pressure had obvious effects on crystal microstructure, morphology, hardness and friction coefficient of the coating. As the N₂ pressure increased, TiN crystal phases in the TiB₂ coating increased while TiB₂ crystal phases decreased. The structure of TiBN coating was a composite structure with

收稿日期: 2017-02-11; 修订日期: 2017-03-20

Received: 2017-02-11; **Revised:** 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (11405117, 11405280); 科技部国际合作专项 (2015DFR00720); 广东省高等学校优秀青年教师培养项目 (YQ2015208); 广州市属高校产学研基地 (14CXY09)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (11405117, 11405280); International Cooperation Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015DFR00720), Colleges Young Teacher Training Program of Guangdong (YQ2015208), Colleges Production Base of Guangzhou (14CXY09)

作者简介: 田灿鑫 (1983—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为离子束材料表面改性。

Biography: TIAN Can-xin (1983—), Male, Ph. D., Research assistant, Research focus: ion beam for material surface modification.

通讯作者: 李助军 (1980—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为减磨耐磨涂层。

Corresponding author: LI Zhu-jun (1980—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: wear resistant coatings.

TiN crystal grains and TiB_2 crystal grains embedded in amorphous BN substrate. The microhardness was up to 3150HV at the N_2 pressure of 0.5 Pa. For grinding material cemented carbide, The friction coefficient of TiBN coating was nearly 0.4. Ion source-enhanced arc ion plating technology can be used to prepare TiBN coating, a nanocomposite coating of high microhardness with nanocrystalline embedded in amorphous substrate. The pressure of N_2 should be low during industrial production of TiBN nanocomposite coating.

KEY WORDS: ion source-enhanced arc ion plating; TiBN coatings; microhardness; friction coefficient

涂层刀具是响应市场需求而发展起来的一项表面改性技术,在推进制造技术进步和提高企业加工效率、降低制造成本等方面发挥出越来越重要的作用^[1-2]。随着涂层技术的发展和日新月异的市场需求,涂层已经由最初的单层 TiN 涂层经多元(如 TiCN、AlTiN^[3-5])、多层 TiN/AlTiN 发展到现在的纳米复合涂层、纳米超晶格涂层^[6-8],特别是近年来国外主要涂层公司大力推广纳米晶非晶复合涂层 TiSiN、AlCrSiN^[9-10],更引起了国内涂层厂商及研究人员对纳米复合涂层的浓厚兴趣。

TiBN 纳米复合涂层的硬度高、热稳定性能好、耐磨性好,也得到了广泛的关注。Dreiling^[11]采用中温化学气相沉积技术制备的 TiBN 涂层为纳米晶非晶镶嵌结构, B 含量低于 18% 时为 nc-TiN/a-TiB, B 含量大于 18% 时为 nc-TiN/ TiB_2 ,随着 B 含量的增加,抗氧化温度随之升高。Shin^[12]采用等离子体增强化学气相沉积制备 TiBN 涂层,随着 B 含量的增加和 N 含量的减少, TiBN 结构由 fcc-TiN/a-BN 经中间态 fcc-TiN+hcp-TiB₂/a-BN 过渡到 hcp-TiB₂/a-BN。当 B 含量达到 63% 时,硬度达到最大值 34 GPa,此时为 nc-hcp-TiB₂/a-BN 结构。Yang^[13]采用电子束离子镀技术制备的 TiBN 涂层, B 含量在 3%~16% 之间,由立方 TiN 相、斜方晶 TiB 相、立方 BN 相和简单六角 TiBN 相构成,随着 B 含量的增加, TiB 和 BN 相的含量增多,硬度达到 35~45 GPa。

Karuna Purnapu Rupa^[14]采用直流反应磁控溅射制备 TiBN 涂层,随沉积氮气压从 0 Pa 提高到 1 Pa, TiBN 晶体结构由六角 TiB_2 晶相向立方 TiN 晶相过渡,同时硬度从纯 TiB_2 薄膜的 45 GPa 降低到 TiBN 薄膜的 11~19 GPa。Neidhardt^[15]采用阴极电弧离子镀制备 TiBN 涂层,随氮气压的升高, TiBN 涂层的硬度成抛物线变化。较低的氮分压下(0.05、0.1 Pa), TiBN 涂层为面心立方 TiN 结构,是 B 的置换固溶体,涂层硬度在 0.1 Pa 氮气压下达到最大(34.5 GPa),较高氮分压下(0.5、1 Pa)形成 nc-TiN/a-BN 纳米晶非晶镶嵌结构,硬度减小到 24 GPa。

不同的沉积方法、不同的工艺条件制备出的 TiBN 涂层结构、性能差异较大。涂层结构与涂层性能密切相关,涂层沉积技术及工艺条件影响涂层结构

的实现。采用离子源增强电弧离子镀技术,在纯 N_2 气氛下低温制备 TiBN 涂层的研究还较少。文中采用离子源辅助电弧离子镀技术,在硬质合金衬底上制备 TiBN 纳米复合涂层,系统研究较高沉积氮气压对 TiBN 涂层结构和力学性能的影响,为 TiBN 涂层工业化生产提供科学数据。

1 实验

图 1 为离子源增强电弧离子镀设备示意图。如图 1 所示,有 4 列 12 个靶位。一侧两列为 Cr 靶,用于沉积过渡层提高膜层附着力。一侧两列为 TiB_2 靶,用于沉积 TiBN 层。在工艺运行过程中采用离子源对工件进行等离子体清洗,确保工件表面洁净。实验所用的衬底材料为镜面抛光硬质合金(显微硬度 $(1400 \pm 100)\text{HV}$),分别依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗并吹干,然后安装在工件架上,封闭真空室。在 Ar 气氛、2 Pa 气压、-800 V 偏压的条件下,开启离子源对工件进行等离子体清洗,以保证衬底表面清洁无污物。刻蚀结束后先沉积 250 nm CrN 过渡层^[16],再沉积 $(1.5 \pm 0.3) \mu\text{m}$ TiBN 层。制备过程中温度控制在 150 °C,具体工艺参数见表 1。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-axs D8 ad-

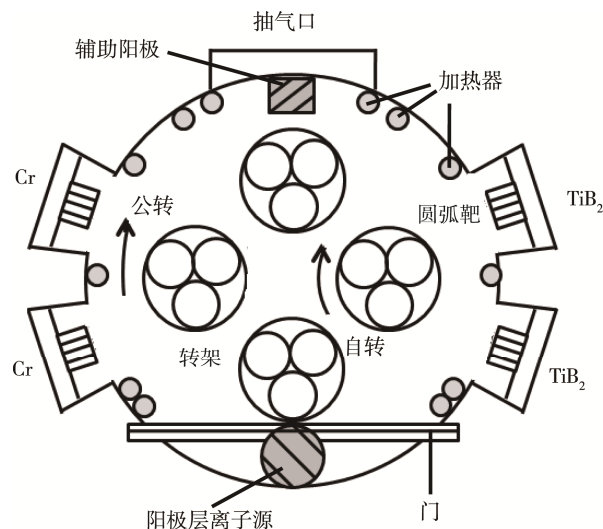


图 1 阴极电弧离子镀膜系统示意
Fig.1 Cathodic arc plating system

表 1 TiBN 涂层沉积参数
Tab.1 Deposition parameters of the TiBN coatings

沉积参数	数值
离子源电压/V	800
离子源电流/A	2
靶材料	TiB ₂ , Cr
沉积气压/Pa	0.25~4
沉积气体	N ₂
沉积温度/℃	150
弧靶电流/A	50 (TiB ₂)、70 (Cr)
负偏压/V	150
沉积时间/min	5 (CrN), 40 (TiBN)

vanced) 测定涂层的晶体结构。采用场发射扫描电子显微镜 (FEI SironMP SEM) 观察涂层的表面形貌。用 HX-1000 显微硬度计测量 TiBN 涂层的显微硬度, 硬质合金衬底上的载荷大小为 0.49 N, 随机抽取 10 个点测量并取平均值, 以保证测量值的准确性。室温下用 MS-T3000 球盘摩擦仪测试 TiBN 涂层的摩擦性能, 相对湿度为 70%~80%, 对磨材料为硬质合金球, 载荷 4.9 N, 球盘转速 0.02 m/s, 对磨时间 60 min, 测试过程中记录摩擦系数的值。

2 结果与讨论

2.1 涂层结构

图 2 为 TiBN 涂层的 XRD 图谱, 可知有明显的三个宽化的衍射峰, 经比对 XRD 衍射卡片 65-0975、35-0741, 衍射峰对应面心立方 TiN(111)、(200)、(220)

和六角 TiB₂(100)、(101)、(110), 这表明 TiBN 薄膜中有 TiN 和 TiB₂ 两种晶相。随着沉积氮气压的升高, TiN 晶相的衍射峰逐渐增强, TiB₂ 晶相的衍射峰逐渐减弱, 这说明随着沉积氮气压的升高, TiN 晶粒有增大趋势, 并对 TiB₂ 晶粒生长有一定的抑制作用。由 TiN(220)和 TiB₂(110)形成的第三个峰位, 随气压的升高, 有向 TiN(220)峰偏移的趋势, 这进一步说明了气压的升高抑制了 TiB₂ 晶粒的生长。衍射图谱中没有出现明显的 BN 晶相, 说明 BN 以非晶或亚纳米晶的形式存在于 TiBN 薄膜中。

为了确定涂层中 B 原子的化学键合形式, 验证 B 原子在涂层中存在的形式, 对不同氮气压下制备的 TiBN 涂层进行 XPS 检测, 经 XPSPEAK 拟合后的图谱见图 3。图 3 中, 190.5 eV 峰值对应于 BN 相的结合能, 189 eV 为 TiB₂ 相。如图 3 所示, 随着沉积氮气压的变化, B 元素只有 BN 和 TiB₂ 两相存在, 且 TiB₂ 有减少的趋势。结合 XRD 分析的结果可以判定,

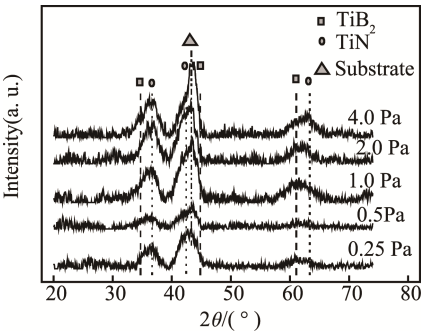


图 2 不同氮气压下 TiBN 涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of TiBN coatings

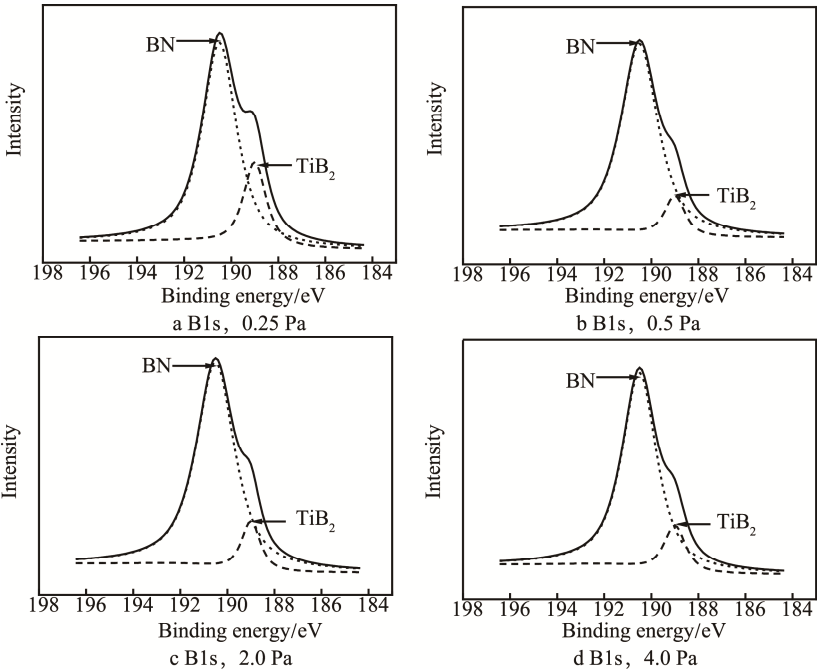


图 3 不同沉积氮气压下 TiBN 涂层中 B 元素的 XPS 能谱
Fig.3 XPS spectra of B element of TiBN coatings at different deposition nitrogen pressure

TiBN 涂层中的 B 元素以非晶 BN 和晶体 TiB_2 的形式存在, TiBN 涂层是 TiN 晶体和 TiB_2 晶体相镶嵌于非晶相 BN 基体形成的纳米复合材料。

从图 4 看出, 各沉积气压下, TiBN 涂层表面大颗粒较少, 结构较平滑。在 0.25 Pa 和 0.5 Pa 的低气压下, 表面金属熔滴很少, 涂层致密性较高, 这可能是在低气压下沉积离子拥有较高的表面迁移能力, 使薄膜表面平坦。2.0 Pa 的膜层表面颗粒数目有所增加, 并且表面针孔状的疏松结构增多, 为大的金属熔滴在表面剥落所

致。进一步增大 N_2 气压, 在 4.0 Pa 时可观察到清晰的白色熔坑, 直径大约为 4~5 μm , 表面伴随有大量的金属熔滴, 孔状结构明显。由图 4 中更大倍率小插图可以看到, 膜层表面熔滴数量更多并且主要颗粒尺寸集中在 0.5 μm 以下。从表面形貌观察可知, 数目众多的疏松孔状结构和表面颗粒会影响涂层硬度(如后文图 5 所示), 因为随着气压的升高, 分子平均自由程减小, 粒子相互碰撞几率增加, 能量损失较多, 更易于剥落形成疏松的多孔结构, 不利于涂层硬度的实现。

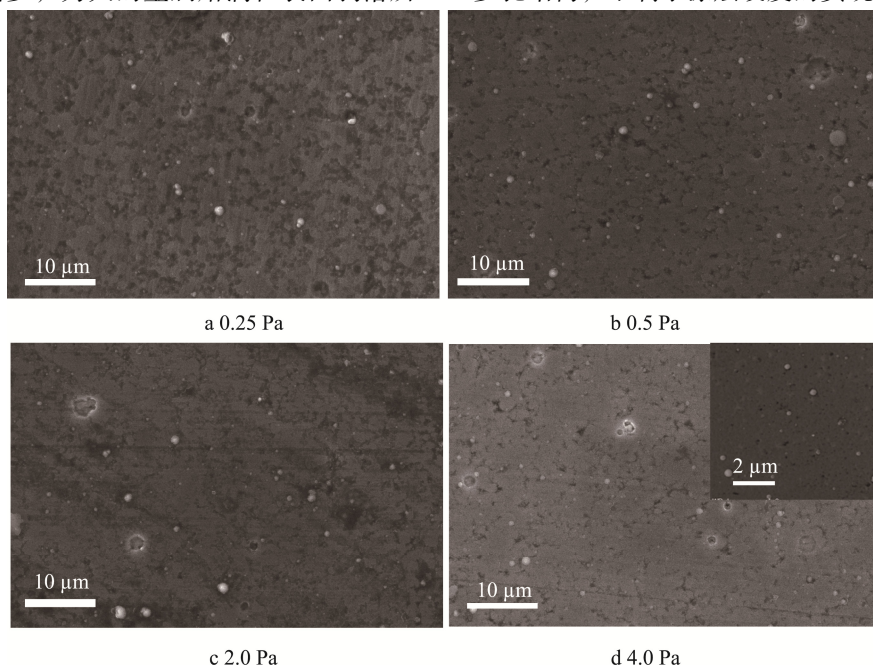


图 4 不同沉积氮气压下 TiBN 涂层表面 SEM 图
Fig.4 SEM graphs of the surface of TiBN coatings

2.2 涂层力学性能

图 5 为 TiBN 涂层硬度随沉积氮气压的变化曲线, 随气压从 0.25 Pa 增到 0.5 Pa, TiBN 涂层硬度从 2850HV 增大到 3150HV。低 N_2 气压条件下, 气体离子与金属离子碰撞概率低, 离子到达工件表面的能量高, 迁移能力较强, 增强了薄膜表面致密性, 使 TiBN 涂层硬度偏高。随 N_2 气压进一步升高, TiBN 涂层硬度明显降低(2000HV), 可能是薄膜结构疏松、表面颗粒和缺陷增多所致(如图 4 所示)。通过谢乐公式不精确计算, 在低气压下沉积的 TiBN 涂层中, 晶粒尺寸较小(10 nm 左右)。高压下制备的 TiBN 涂层中, 晶粒尺寸偏大(15 nm 左右), 大尺寸晶粒不利于硬度的提升。这一结论与 Veprek 理论计算结果一致^[17]。此结果与 Karuna Purnapu Rupa^[14]的研究结果近似。

图 6 为不同气压下 TiBN 涂层的摩擦系数曲线和平均摩擦系数的变化曲线, 对磨材料为硬质合金, TiBN 涂层的摩擦系数较低。0.25 Pa 低气压下制备的涂层的跑入阶段较长, 随气压升高, 跑入阶段变短,

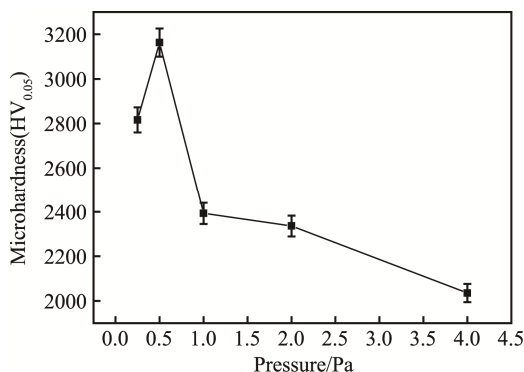


图 5 不同 N_2 气压下的 TiBN 涂层硬度
Fig.5 Micro-hardness of TiBN coatings

2 Pa、4 Pa 较高气压下制备的涂层摩擦系数随摩擦时间起伏较大(如图 6a 所示), 这可能与涂层表面疏松多孔形貌有关(如图 4)。分析图 2、图 4、图 5 可知, TiBN 涂层的晶体结构、表面形貌及显微硬度的变化对 TiBN 涂层摩擦系数的变化有较明显的影响, 对平均摩擦系数的影响不明显(如图 6b 所示), 这可能与

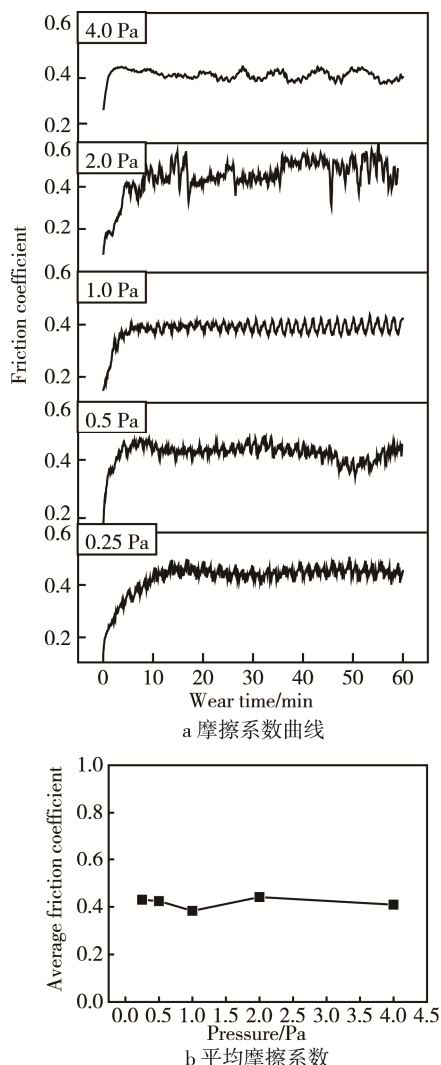
图 6 不同 N_2 气压下的 TiBN 涂层摩擦系数

Fig. 6 Friction coefficient of TiBN coatings (a) pattern of friction coefficient (b) average friction coefficient

TiBN 涂层与对磨材料硬质合金之间的摩擦关系有关, 因果关系需待进一步研究。

3 结论

1) XRD、XPS 分析表明, TiBN 涂层为纳米晶 TiN 与纳米晶 TiB_2 镶嵌于非晶 BN 基体的复合结构。

2) 随着沉积 N_2 气压的升高, 涂层硬度成抛物线变化趋势, 在 0.5 Pa 气压下沉积的 TiBN 涂层的硬度最大, 为 3150HV。对于对磨材料硬质合金而言, 涂层的平均摩擦系数较低 (0.4), 并且变化不大。

3) 氮气压对 TiBN 涂层的结构、显微硬度和摩擦系数影响明显, 涂层表面颗粒较少。低气压下 TiBN 涂层硬度较高, 摩擦系数更稳定, 说明在 TiBN 沉积过程中, 氮气压不宜偏高。

参考文献:

[1] CHEN Yun, DU Hao, CHEN Ming, et al. Structure and Wear Behavior of AlCrSiN-based Coatings[J]. Applied

Surface Science, 2016, 370: 176—183.

- [2] TKADLETZ M, SCHALK N, DANIEL R, et al. Advanced Characterization Methods for Wear Resistant Hard Coatings: A Review on Recent Progress[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 285: 31—46.
- [3] TENTARDINI E K, BLANDO E, HUBLER R. TiN Structural Modifications Induced by Bias Voltage in a New Dynamic Controlled Magnetron Sputtering Apparatus[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 175—177: 626—629.
- [4] LIU Jia, MA Cui-ying, TU Gui-zhao, et al. Cutting Performance and Wear Mechanism of Sialon Ceramic Cutting Inserts with TiCN Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 146—150.
- [5] XIAO Bai-jun, CHEN Yi, DAI Wei, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Cutting Performance of AlTiN Coatings Prepared via Arc Ion Plating Using the Arc Splitting Technique[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 311: 98—103.
- [6] VERESCHAK A A, GRIGORIEVAS N, VERESCHAKA A S, et al. Nano-scale Multilayered Composite Coatings for Cutting Tools Operating under Heavy Cutting Conditions[J]. Procedia CIRP, 2014, 14: 239—244.
- [7] YOUSAF M I, PELENOVICH V O, YANG B, et al. Influence of Substrate Rotation Speed on the Structure and Mechanical Properties of Nanocrystalline AlTiN/MoN Coatings Synthesized by Cathodic Arc Ion-plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 265: 117—124.
- [8] CHEN Li, XU Yu, DU Yong, et al. Effect of Bilayer Period on Structure, Mechanical and Thermal Properties of TiAlN/AlTiN Multilayer Coatings[J]. Thin Solid Films, 2015, 592: 207—214.
- [9] 田灿鑫, 周小东, 周思华, 等. 电弧离子镀制备 TiSiN 纳米复合涂层[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 15—19.
- TIAN Can-xin, ZHOU Xiao-dong, ZHOU Si-hua, et al. Deposition of TiSiN Nanocomposite Coatings by Arc Ion-plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 15—19.
- [10] CHEN Mo-han, CHEN Wang-lin, CAI Fei, et al. Structural Evolution and Electrochemical Behaviors of Multilayer Al-Cr-Si-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 296: 33—39.
- [11] DREILING I, RAISCH C, GLASER J, et al. Characterization and Oxidation Behavior of MTCVD Ti-B-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 479—486.
- [12] SHIN Jung-ho, CHOI Kwang-soo, WANG Tie-gang. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Ti-B-N Coatings Deposited by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2012, 22: 722—728.
- [13] YANG Q Q, ZHAO L H, WEN L S. A Study of the Composition and Properties of EB-ion Plating Ti-B-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 78: 27—30.
- [14] KARUNAPURNAPURUPA P, CHAKRABORTI P C, MISHRA S K. Structure and Indentation Behavior of Nanocomposite Ti-B-N Films[J]. Thin Solid Films, 2014, 564: 160—169.
- [15] NEIDHARDT J, CZIGANY Z, SARTORY B, et al. Nano-composite Ti-B-N Coatings Synthesized by Reactive Arc Evaporation[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 4193—4200.
- [16] ZENG Xian-ting, ZHANG Sam, HSIEH Joe. Development of graded Cr-Ti-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 102: 108—112.
- [17] VEPREK S, REIPRICH S. Concept for the Design of Novel Superhard Coatings[J]. Thin Solid Films, 1995, 268: 64—71.