

W、Mo 离子注入对离子镀 TiN 薄膜表面结构和性能的影响

田斌¹, 刘宝辉¹, 岳文², 王成彪²

(1.北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048;

2.中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 进一步改善氮化钛薄膜的摩擦学性能。**方法** 利用金属蒸汽真空弧源(MEVVA)在离子镀 TiN 薄膜表面进行等剂量 W、Mo 离子注入。采用扫描俄歇系统、光学三维形貌仪、X 射线衍射仪和纳米压痕仪, 分别分析了 TiN 薄膜的离子注入深度、表面形貌及粗糙度、相结构和不同压入深度的薄膜硬度。在球盘滑动摩擦磨损试验机上考察了 TiN 薄膜的摩擦学性能, 并利用扫描电子显微镜和三维形貌仪对其磨损形貌进行分析。**结果** 等剂量离子注入后, TiN 表面注入层中 W 离子的含量明显大于 Mo 离子, 两种离子注入对 TiN 薄膜的表面形貌和硬度的影响较小。XRD 结果表明, W 离子和 Mo 离子注入后均发现了 Ti₂N 硬质相。两种离子注入均可以不同程度地降低 TiN 薄膜的摩擦系数和磨损率。**结论** W、Mo 离子注入均可显著改善 TiN 薄膜的摩擦学性能, 但 Mo 离子更有利于其摩擦系数的降低, 而 W 离子注入更有利于 TiN 薄膜磨损率的降低。

关键词: 离子注入; 氮化钛; 摩擦; 磨损; 钨离子; 钼离子

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0174-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.027

Effects of W and Mo Ion Implantations on Surface Structures and Properties of Ion-plated Titanium Nitride Coatings

TIAN Bin¹, LIU Bao-hui¹, YUE Wen², WANG Cheng-biao²

(1.School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2.School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to further improve tribological properties of TiN coatings. W and Mo ion implantations at same doses were performed on ion-plated TiN coatings using metal vapor vacuum arc (MEVVA) source. Ion implantation depth, morphology, surface roughness, phase structure, and nano-hardness at different implantation depth of TiN coatings were analyzed with scanning auger microprobe (SAM), three-dimensional optical profilometer, X-ray diffractometer (XRD) and nano indenter, respectively. Tribological properties of TiN coatings were investigated on a ball-on-disk sliding tribometer. Also,

收稿日期: 2017-01-15; 修订日期: 2017-05-15

Received: 2017-01-15; Revised: 2017-05-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41572362); 北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710011002); 中央高校基本科研业务费优秀教师研究项目(2652015077); 高等学校博士学科点专项基金资助课题(20130022110004)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41572362), Scientific Research Common Program of Beijing Municipal Education Commission (SQKM201710011002), Fundamental Research Funds for the Central Universities (2652015077), and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20130022110004)

作者简介: 田斌(1981—), 男, 博士, 讲师, 主要从事表面工程和摩擦学研究。

Biography: TIAN Bin (1981—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface engineering and tribology.

wear appearance was analyzed with scanning electron microscopy (SEM) and three-dimensional optical profilometer. Content of W ions in TiN coatings was obviously higher than that of Mo ions after the same dose implantations. W and Mo ion implantations had less effect on surface morphology and hardness of TiN coatings. The XRD results showed that Ti_2N phases appeared on TiN coatings after W and Mo ion implantations. The friction coefficient and wear rate of TiN coatings decreased to different extent after W and Mo ion implantations. Tribological properties of the ion-plated TiN coatings can be improved by both W and Mo implantations. However, the Mo ion implantation is more conducive to reduction of friction coefficient while the W ion implantation is more conducive to reduction of wear rate.

KEY WORDS: ion implantations; titanium nitride; friction; wear; tungsten ions; molybdenum ions

TiN 薄膜具有高硬度、优异的耐磨性能和耐腐蚀性,以阴极电弧镀和磁控溅射为代表的物理气相方法制备的 TiN 薄膜已经成为工业领域的成熟技术,并在刀模具领域得到广泛应用,进一步提高了 TiN 薄膜的摩擦学性能,可以使其在更加苛刻和恶劣的工作条件下依然获得较长的使用寿命^[1-4]。研究表明,离子注入可以显著改善 TiN 薄膜的表面性能,使其可在更苛刻的摩擦磨损环境下使用。在 PVD 法制备的 TiN 表面注入 C^[5]、N^[6]均可提高 TiN 薄膜的硬度,获得低的摩擦系数和磨损率。采用 MEVVA 在 TiN 薄膜表面注入 Zr^[7]和 V^[8]离子,可以使 TiN 薄膜表面获得新的相结构,并降低其摩擦系数和磨损率。采用 Al+N 双离子^[9]注入可以提高 TiN 薄膜的硬度,提高其摩擦学性能。已有研究表明,W 离子和 Mo 离子注入同样可以使 TiN 薄膜的结构和力学性能得到改变,并显著提高其耐磨性能^[10-11]。然而,现有的研究在 W、Mo 离子注入对 TiN 薄膜的微观结构和摩擦学性能影响方面的关注仍然相对较少,特别是在同等剂量条件下,W、Mo 离子注入 TiN 薄膜表面结构和性能影响的研究还未见报道。

本文采用多弧离子镀制备了 TiN 薄膜,采用 MEVVA 源在 TiN 薄膜表面分别注入了等剂量的 W 和 Mo 离子,研究了两种金属离子对 TiN 薄膜的注入深度、表面形貌、相结构、纳米硬度和摩擦学性能的影响。

1 试验

1.1 材料

以 70 mm×30 mm×1 mm 的 316L 不锈钢片作为基体材料 ($Ra=4.13$ nm, 150HV_{0.2}),采用 MIP-10-800 型多弧离子镀在其表面制备厚度约 1.6 μm 的 TiN 薄膜,采用 99.999%的高纯氮气,真空室达到 2×10^{-2} Pa 时开始进行镀膜。其工艺参数为:氮气压力 0.6 MPa,弧电流 60 A,基体温度 200 °C,基体偏压-200 V。为了获得较好的结合力,先沉积厚度约 100 nm 的纯 Ti,然后再沉积厚度约 1.5 μm 的 TiN 薄膜。采用 MEVVA

II A-H 型金属蒸气真空弧电源,分别进行同等条件 W 和 Mo 离子的常温注入,处理过程中通过试样挡板的交替开关来实现试样表面离子的间歇式注入,采用与试样基座相连接的温度传感器测量试样表面的温度,确保 316L 基体试样表面的温度不超过 100 °C。其具体注入工艺参数为:真空度 2×10^{-4} Pa,离子平均能量 80 keV,电流密度 24 μA/cm²,加速电压 26 kV,离子剂量 3×10^7 ions/cm²。在下文中分别用 TiN-W 和 TiN-Mo 表示 W 离子注入后的 TiN 薄膜和 Mo 离子注入后的 TiN 薄膜。

1.2 方法

采用 PHI-710 扫描俄歇系统 (SAM) 分析 W、Mo 离子在 TiN 薄膜表面的注入深度,采用 SiO₂ 作为标样,Ar 离子溅射速率为 9 nm/min。采用 NanoMap-D 三维形貌仪在光学模式下分析样品表面形貌,并结合扫描探针图像处理软件 SPIP (Image Metrology 公司) 进行粗糙度和磨损体积的分析。采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的相结构,Cu 靶,电压 40 kV,电流 200 mA,测量模式为连续扫描,速度 10 (°)/min,掠射角 2°。采用 MTS XP 纳米压痕仪测定薄膜试样表面不同压入深度处的纳米硬度。摩擦磨损试验在中国科学院兰州化学物理研究所生产的 MS-T 3000 球盘摩擦磨损试验仪上进行,对磨球 Si₃N₄ 直径为 4 mm,实验条件为:大气环境室温条件,干摩擦,转速 400 r/min,载荷 1.96 N,实验时间 60 min,磨痕直径 6 mm。采用 JEOL JSM-7001F 和 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 对磨损表面形貌进行分析。采用 NanoMap-D 三维形貌仪对磨损形貌进行分析,并采用 SPIP 软件对得到的任意三段磨痕的三维磨损形貌图像进行分析,从而获得其磨损体积,按照以下公式计算试样的体积磨损率:

$$R = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{V_i}{L_i} \times \pi \times d \times \frac{1}{FS} \right) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{V_i \pi d}{L_i FS} \right) \quad (1)$$

式中: R 为体积磨损率 (mm³/Nm); L_i 为第 i 段磨痕的弧长 (mm); V_i 为第 i 段磨痕对应的磨损体积

(mm^3); d 为磨痕直径 (mm); F 为接触载荷 (N); S 为滑动距离 (m)。

2 结果及分析

2.1 表面形貌

图 1 和表 1 分别为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的表面三维形貌和表面粗糙度。可见, TiN 薄膜表面整体平整, 存在数个约 $2\ \mu\text{m}$ 左右的尖峰和一些大小不等的凹坑。W 离子和 Mo 离子注入后, TiN 薄膜表面形貌没有明显的变化, 只是尖峰略微减小和变细, 这可能是离子注入过程中的溅射作用导致。同样, 表 1 中的粗糙度结果与图 1 一致, 离子注入后的表面粗糙度 (Surface roughness) S_a 与 TiN 薄膜处于同一水平, 而 W 离子注入后的 S_q 数值有所降低。可见, 在 $3\times 10^7\ \text{ions}/\text{cm}^2$ 剂量的条件下, W 离子和 Mo 离子注入后未引起 TiN 薄膜表面形貌的显著改变, 特别是不会提高其粗糙度, 这对 TiN 作为摩擦部件的防护薄膜非常重要。

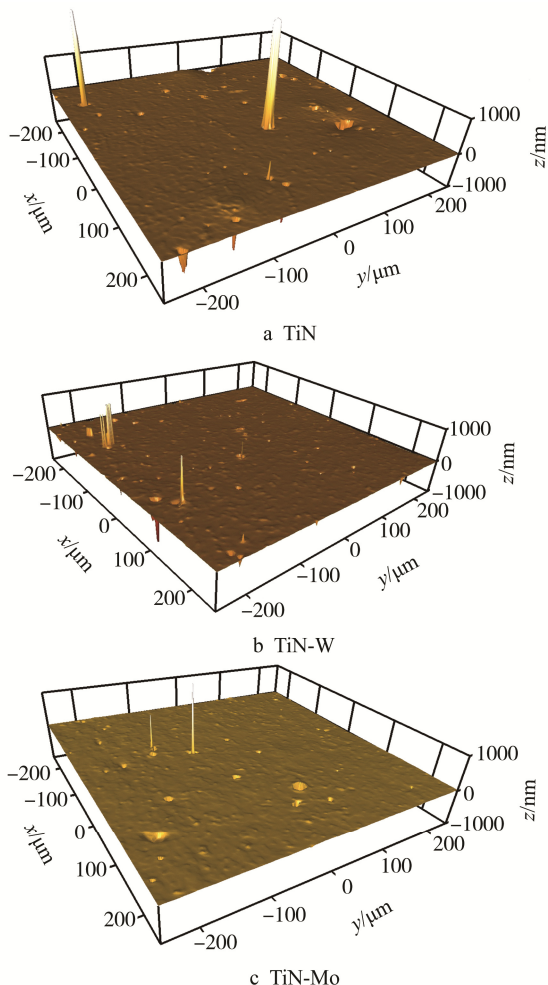


图 1 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜表面的三维形貌
Fig.1 3D surface morphology of TiN coatings after W and Mo ion implantations

表 1 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的表面粗糙度
Tab.1 Surface roughness of TiN coatings after W and Mo ion implantations

Coatings	Roughness /nm	
	S_a	S_q
TiN	9.95	62.67
TiN-W	10.21	47.41
TiN-Mo	9.58	58.60

2.2 离子注入深度分布

图 2 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜表面的离子深度分布曲线。由图 2 可见, W 离子和 Mo 离子在 TiN 薄膜中的离子注入深度分布曲线均呈正态分布, 以该曲线末端开始出现较明显台阶的位置作为其注入终点位置来确定其注入深度, 则其注入深度接近, 均约 $160\ \text{nm}$ 。但是, 等剂量条件下 W 离子在 TiN 薄膜中的含量明显高于 Mo 离子。其中 TiN-W 中的 W 离子最高含量出现在 $50\ \text{nm}$ 深度附近, 约 18% (原子数分数, 全文同), 而 TiN-Mo 中的 Mo 离子最高含量出现在 $60\ \text{nm}$ 深度附近, 仅约 2% 。W 和 Mo 注入过程中会与 TiN 薄膜原子之间发生碰撞, 而 W、Mo 的相对原子质量和 Ti、N 的相对原子质量相差较大, 因此在其向内扩散的同时还涉及对表面涂层的溅射。对于 W 和 Mo 离子在 TiN 薄膜中浓度相差较大的原因, 还有待下一步结合透射电镜等更多微观结构的分析来进行解释。

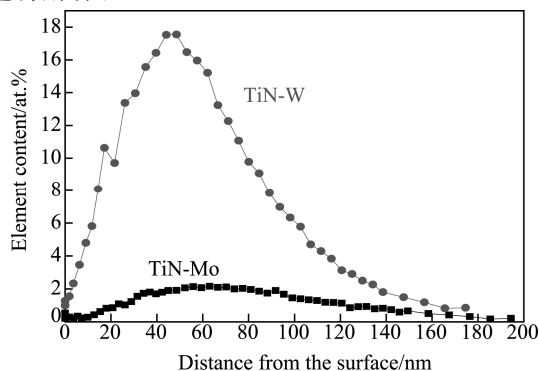


图 2 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜表面的离子深度分布曲线
Fig.2 Depth distribution profiles of W and Mo ion in TiN coatings after W and Mo ion implantations

2.3 XRD 相结构

图 3 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱。为了反映离子注入层的信息, 采用入射角为 2° 的小角掠射。可见, TiN 薄膜表面主要以 TiN 相为主, 而在 W 离子和 Mo 离子注入后, TiN 薄膜的相结构最强衍射峰始终为晶面 TiN(111)和 TiN(220), 择优取向也未发生变化, 但是出现了强度较弱的 $\text{Ti}_2\text{N}(200)$ 衍射峰位, 这说明两种离子注入都使 TiN 薄膜中的原子具有较高的能量, 并诱发了一定的 Ti_2N

新硬质相的产生。但是, 没有发现 W 和 Mo 的相结构信息, 这是由于其在薄膜中的含量相对较少, 以及其在 TiN 相结构中以固溶的形式存在, 因此没有在 XRD 图谱中得到反映。

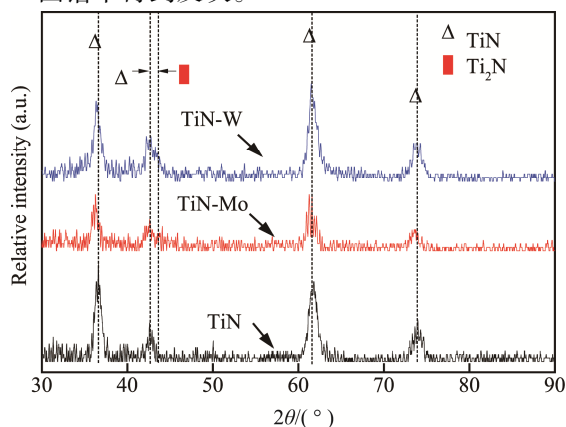


图 3 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱
Fig.3 X-ray diffraction spectrums of TiN coatings after W and Mo ion implantations

2.4 力学性能

图 4 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜表面不同压入深度的纳米硬度。由图 4 可见, W 离子和 Mo 离子注入后, TiN 薄膜的硬度出现一定的下降, 但幅度较小, 考虑到硬度平均值的误差, TiN-W 表面的硬度和 TiN-Mo 差别并不显著。采用显微硬度计对 TiN 薄膜试样进行表面硬度测试, 结果表明 TiN 薄膜的硬度为 $(716 \pm 71) \text{HV}_{0.02}$, 而离子注入后, TiN 薄膜表面显微硬度的变化不明显。这是由于 W 离子和 Mo 离子注入后的深度均只有 160 nm 左右, 而显微硬度测试的涂层深度反映的是涂层整体的硬度。

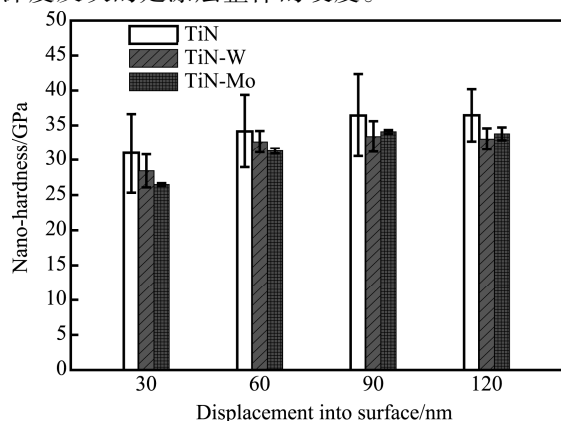


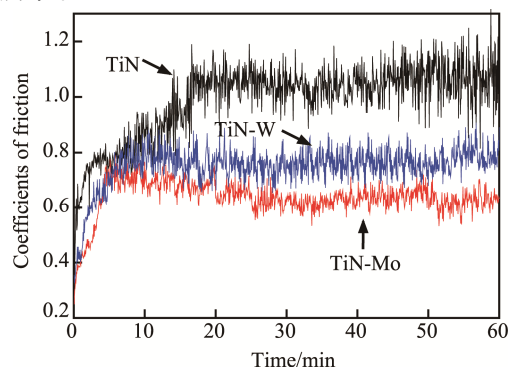
图 4 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜表面不同压入深度的纳米硬度

Fig.4 Nano-hardness of TiN coatings at different load depth after W and Mo ion implantations

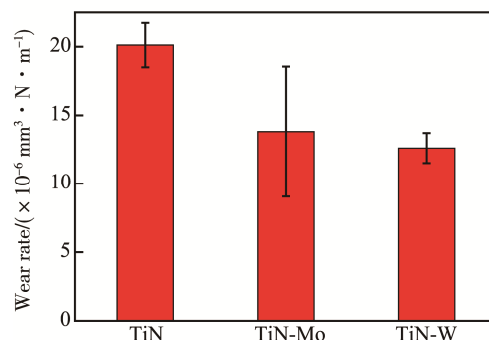
2.5 摩擦学性能

图 5 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的摩擦学性能对比。由图 5a 可见, 摩擦系数曲线可以分为两个

阶段: 磨合阶段和稳定磨损阶段。TiN 薄膜在经过大约 16 min 磨损后进入稳定磨损阶段, 而 W 离子注入后, TiN 薄膜的磨合阶段时间显著缩短, 大约只有 10 min, Mo 离子注入后则将 TiN 薄膜的磨合阶段时间缩短至 6 min 左右。在稳定磨损阶段, TiN 薄膜的摩擦系数曲线整体处于 TiN-W 和 TiN-Mo 薄膜摩擦曲线之上, 其平均摩擦系数分别为 1.05、0.77、0.65。可见, W 离子注入和 Mo 离子注入均可显著降低 TiN 薄膜的摩擦系数, 而 Mo 离子注入后, 其减摩效果更显著。这可能是摩擦过程中, Mo 氧化物可以在比 W 氧化物更低的温度下形成, 从而更早形成润滑层。W、Mo 离子注入可以改善 TiN 薄膜的磨损状态, 从而有效降低其磨损量, 这在图 5b 中得到了验证。与 TiN 薄膜相比, TiN-W 和 TiN-Mo 的磨损率分别下降了 37.34% 和 31.38%, 表明 W 离子注入对薄膜耐磨性能的改善优于 Mo 离子注入, 这可能是由于同等剂量注入的条件下, TiN 涂层中 W 离子的含量显著高于 Mo 离子所致。



a 摩擦系数



b 磨损率

图 5 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的摩擦系数和磨损率
Fig.5 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of TiN coatings after W and Mo ion implantations

2.6 磨损表面

图 6 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的磨损形貌。不同 TiN 薄膜磨损表面均呈现犁沟形貌, 表明磨料磨损是其主要磨损机理。比较可见, TiN 薄膜磨痕的宽度约为 0.6 mm, 而 TiN-W 磨痕的宽度约为 0.4 mm, TiN-Mo 磨痕的宽度约为 0.6 mm, 同样从磨痕深度上

看, TiN-W 和 TiN-Mo 均不同程度地变浅, 因此 W 离子和 Mo 离子注入后均可以显著减少 TiN 的磨损。而与 TiN-Mo 相比, TiN-W 薄膜的磨痕宽度明显变窄变浅, 因此其磨损率更低, 但其磨痕表面的犁沟起伏较大, 会产生较大的摩擦阻力, 因此其摩擦系数较高, 这很好地解释了图 5 的结果。

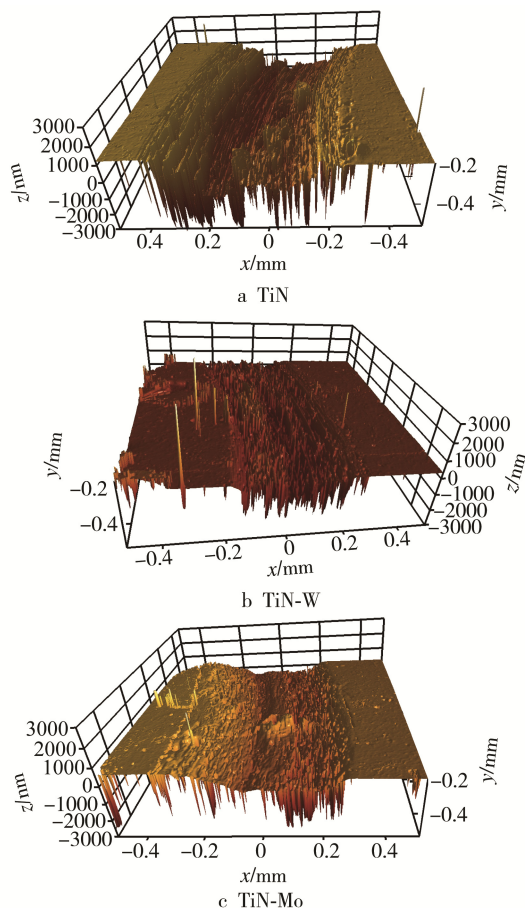


图 6 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜的磨损形貌

Fig.6 Worn surface morphology of TiN coatings after W and Mo ion implantations

图 7 为 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜磨损表面的 SEM 形貌。可见, TiN 涂层表面的磨损形貌以明显的犁沟为主, 也有块状粘着存在, 表明其磨损程度较剧烈。TiN-W 试样表面磨痕的犁沟数量减少, 块状粘着的面积明显变小, 而 TiN-Mo 试样表面的犁沟同样明显变浅, 表明 TiN-W 和 TiN-Mo 的磨损剧烈程度得到明显改善, 从而获得较低的摩擦系数。TiN-Mo 磨损表面的犁沟比 TiN-W 试样的数量少, 深度浅, 其摩擦系数进一步降低, 这与图 5a 的结果一致。

TiN 薄膜在摩擦过程中会在摩擦表面上形成具有一定润滑效果的 Ti 氧化物, 从而一定程度上减少其摩擦磨损, 这也是包括 TiN 在内的金属氮化物在干摩擦过程中的自润滑机制, 然而 Ti 氧化物的失效温度较低, 通常在 400 °C 左右会出现失效^[12-13]。而

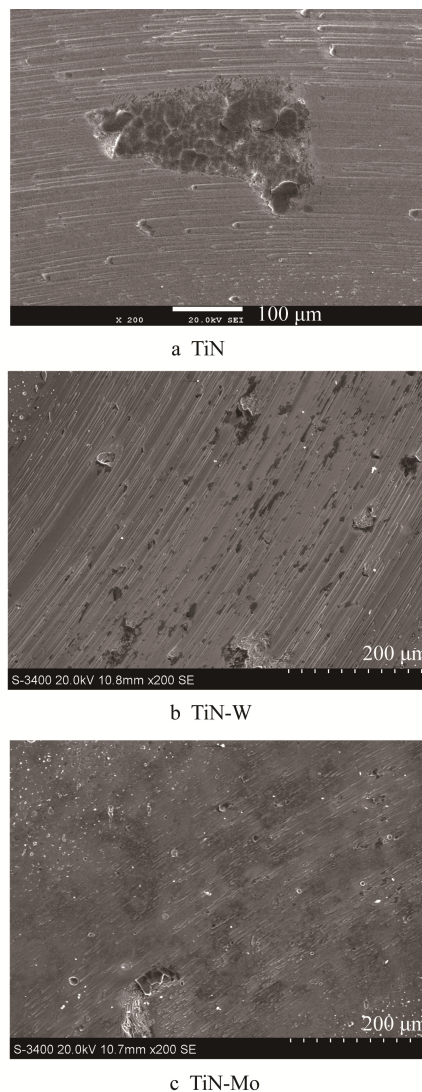


图 7 W、Mo 离子注入后 TiN 薄膜磨损表面的 SEM 形貌
Fig.7 SEM images of worn surface of TiN coatings after W and Mo ion implantations

W 离子和 Mo 离子的注入过程中, 在真空室壁和管道壁中残余的氧气和水的作用下, 会在 TiN 涂层表面形成少量的 W 氧化物和 Mo 氧化物。Mo 氧化物和 W 氧化物均具有较好的润滑性能, 特别是在大气环境下, 摩擦过程中的高温作用可以在摩擦表面不断形成^[13], 在降低 TiN 薄膜摩擦剧烈程度的同时, 显著延缓摩擦表面温度的快速升高, 还可以有效延长 Ti 氧化物的润滑时间, 有效降低 TiN 薄膜的摩擦系数。由于 Mo 氧化物比 W 氧化物的形成温度要低, 形成时间较早^[14-15], 因此其减摩效果体现得更早更显著, 形成的磨痕犁沟起伏较小, 不仅具有更短的磨合时间, 而且在稳定磨损阶段具有更低的摩擦系数。而同等剂量下 W 离子在注入层中的含量明显高于 Mo 离子, 因此其润滑作用体现的时间更长, 从而体现出更加优异的耐磨性能。

3 结论

1) 离子注入后, TiN 薄膜表面的 W 离子含量明显高于 Mo 离子, 其表面形貌和粗糙度没有明显变化, 但表层纳米硬度略有降低。

2) W 离子和 Mo 离子注入均可显著改善 TiN 薄膜的摩擦学性能, 其中 TiN-W 薄膜的磨损率更低, 而 TiN-Mo 薄膜的摩擦系数降低更显著。

3) 磨料磨损是 TiN 薄膜的主要磨损机理, 基于金属氮化物的自润滑机制, 离子注入后在 TiN 摩擦表面形成的 W 氧化物和 Mo 氧化物具有较好的润滑效果, 同时可以延长 Ti 氧化物的润滑时间, 从而显著改善了 TiN 薄膜的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] 袁琳, 高原, 张维, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 20—22.
YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Effect of Negative Bias Voltage on TiN Coatings Deposited by MAIP[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 20—22.
- [2] 谢红梅, 张碧云, 卢春灿, 等. 金属和陶瓷配副件条件下 TiN 薄膜的摩擦学特性[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 9—11.
XIE Hong-mei, ZHANG Bi-yun, LU Chun-can, et al. Investigation on Tribological Properties of TiN Films at Different Counterparts[J]. Surface Technology, 2008, 37(3): 9—11.
- [3] YANG J H, CHENG M F, LUO X D, et al. Surface Properties and Microstructure of Implanted TiN Films Using MEVVA Ion Source[J]. Materials Science and Engineering, A, 2007, 445—446: 558—562.
- [4] AZUSHIMA A, TANNO Y, IWATA H, et al. Coefficients of Friction of TiN Coatings with Preferred Grain Orientations under Dry Condition[J]. Wear, 2008, 265: 1017—1022.
- [5] CHANG C L, WANG D Y. Characterization of Surface Enhancement of Carbon Ion-implanted TiN Coatings by Metal Vapor Vacuum Arc Ion Implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, 2002, 194: 463—468.
- [6] MANORY R R, LI C L, FOUNTZOULAS C, et al. Effect of Nitrogen Ion-implantation on the Tribological Properties and Hardness of TiN Films[J]. Materials Science and Engineering, A, 1998, 253: 319—327.
- [7] PURUSHOTHAM K P, WARD L P, BRACK N, et al. Tribological Studies of Zr-implanted PVD TiN Coatings Deposited on Stainless Steel Substrates[J]. Wear, 2003, 254: 589—596.
- [8] DENG B, TAO Y, GUO D L. Effects of Vanadium Ion Implantation on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of TiN Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 9080—9086.
- [9] NAROJCZYK J, WERNER Z, MOROZOW D, et al. Wear Resistance of TiN Coatings Implanted with Al and N Ions[J]. Vacuum, 2007, 81: 1275—1277.
- [10] MANORY R R, MOLLICA S, WARD L, et al. The Effects of MEVVA Ion Implantation on the Tribological Properties of PVD-TiN Films Deposited on Steel Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 136—140.
- [11] DENG B, TAO Y, WANG Y, et al. Study of the Microstructure and Tribological Properties of Mo+C-implanted TiN Coatings on Cemented Carbide Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228S1: S597—S600.
- [12] AIZAWA T, MITSUO A, YAMAMOTO S, et al. Self-lubrication Mechanism via the in Situ Formed Lubricious Oxide Tribofilm[J]. Wear, 2005, 259: 708—718.
- [13] HU S B, TU J P, MEI Z, et al. Adhesion Strength and High Temperature Wear Behaviour of Ion Plating TiN Composite Coating with Electric Brush Plating Ni-W Interlayer[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141: 174—181.
- [14] GASSNER G, MAYRHOFFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli Phase Formation of PVD Mo-N and W-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3335—3341.
- [15] YAO S H, SU Y L, KAO W H, et al. A Wear-resistant Coating-oxidized Graded Multilayer TiN/W Coating[J]. Materials Letters, 2010, 64: 99—101.