

AlB_2 -type WB_2 基硬质薄膜的 制备与性能研究

刘艳明◇著



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

AlB_2 -type WB_2 基硬质薄膜的 制备与性能研究

刘艳明 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了超硬自润滑硼化物薄膜—— AlB_2 -type WB_2 基超硬薄膜的制备及改性;系统地描述了工艺参数(基体偏压、沉积温度、工作压强、靶功率)及 N、C 掺杂对 AlB_2 -type WB_2 基硬质薄膜结构和性能(力学、摩擦学、热稳定性等)的影响规律及作用机制,建立了工艺参数、薄膜结构演变与性能之间的关系,揭示了三种薄膜的强化机理及退化机制,阐述了 AlB_2 -type WB_2 基硬质薄膜的潜在应用价值,为其他过渡族金属硼化物涂层的制备及改性提供了理论基础。

本书可供材料科学与工程、材料加工工程、真空技术、薄膜材料及表征、硬质及超硬薄膜制备及改性等相关专业工程技术人员参考,也可作为相关专业高等院校师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

AlB_2 -type WB_2 基硬质薄膜的制备与性能研究/
刘艳明著. —北京:中国石化出版社,2018. 8
ISBN 978-7-5114-4979-5

I. ①A… II. ①刘… III. ①硬质膜-研究 IV.
①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 193045 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 8 印张 164 千字

2018 年 11 月第 1 版 2018 年 11 月第 1 次印刷

定价:38.00 元



前言

Preface

随着轻金属尤其是钛、铝及其合金等难加工材料在自动化及航空航天等领域的广泛应用,实现这类材料的高速、高效、精密加工成为我国轻金属机加工行业的技术难题。5d 过渡族金属硼化物具有高硬度、高熔点、高的化学惰性、高的导电及导热性能,磨损过程中可形成 TmO_x (Tm 为过渡族金属) 及 H_3BO_3 , 使其具有良好的自润滑性, 且与钛、铝等有色金属及合金间的化学亲和力低, 作为硬质耐磨薄膜将在高速切削、干切削、微润滑切削工艺以及轻金属的切削刀具领域展现出广阔的应用前景。

与其他 5d 过渡族金属 (Re 、 Os 、 Ir) 相比, 我国钨矿资源丰富, 价格相对低廉, 因此 $W-B$ 体系涂层的开发成本较低。目前实验中已经发现了两种不同晶体结构的 WB_2 , 即 WB_2 -type 结构和 AlB_2 -type 结构, 前者研究成熟并出现了商业应用靶材, 而后者 AlB_2 -type WB_2 被认为是一种极具潜力的超硬自润滑薄膜, 成为理论计算和实验的研究热点。理论计算表明 AlB_2 -type WB_2 是一种存在于 65GPa 以上的高压亚稳相, 而普通的实验制备条件难以满足此要求。笔者借助磁控溅射技术成功制备出具有致密结构及优良性能的亚稳相 AlB_2 -type WB_2 薄膜, 并以 AlB_2 -type WB_2 薄膜为基础, 设计并制备了具有良好综合性能的 $W-B-N$ 、 $W-B-C$ 多元复合薄膜, 为亚稳相薄膜的制备提供了新思路, 丰富了 AlB_2 -type WB_2 基薄膜的基础研究, 为以 AlB_2 -type WB_2 为基硬质薄膜的制备提供了实验基础和技术支持, 同时对其他过渡族金属硼化物硬质薄膜的制备开辟了新途径, 可促进我国有色金属专用刀具及

其他行业(航空航天、自动化等)的发展,有着较大的经济效益和社会效益。

本书共分为5章。第1章介绍了硬质涂层的分类、发展、研究热点及问题,硬质涂层的常用制备技术及结构和性能表征方法,以及 AlB_2 -type WB_2 、W-B-N(C)硬质薄膜的研究现状。第2章讲述了采用磁控溅射技术成功制备出 AlB_2 -type WB_2 超硬薄膜,并对其结构及性能进行了研究。第3章对 AlB_2 -type WB_2 薄膜的工艺参数(基片偏压、沉积温度、工作压强、靶功率)进行了优化。第4章讲述了N掺杂对 AlB_2 -type WB_2 基W-B-N薄膜的结构和性能影响及作用机制。第5章介绍了C掺杂对 AlB_2 -type WB_2 基W-B-C薄膜的结构和性能影响及作用机制。

本书在撰写过程中,得到了中国科学院金属研究所孙超研究员、裴志亮副研究员的指导和大力支持。书中部分数据由中国科学院深圳先进研究院蒋春磊工程师提供,对其付出的辛勤劳动表示感谢。同时,本书参考了大量国内外有关教材、科技著作和学术论文,在此特向有关作者表示感谢。

本书的出版得到西安石油大学优秀学术著作出版基金资助,并获得国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 51701157)、陕西省自然科学基金基础研究计划青年项目(No. 2017JQ5031)、西安石油大学《材料科学与工程》省级优势学科的资助。

由于作者学识和水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者和同行批评指正。

目 录

Contents

第 1 章 绪论	(1)
1.1 硬质薄膜及其发展历程	(2)
1.1.1 普通硬质薄膜	(2)
1.1.2 内禀性超硬薄膜	(3)
1.1.3 外禀性硬质薄膜	(5)
1.2 硬质薄膜的研究热点及问题	(10)
1.2.1 硬质薄膜制备	(10)
1.2.2 硬质薄膜组元微结构设计与其强化机制	(11)
1.2.3 高性能硬质薄膜	(13)
1.2.4 高性能靶材	(16)
1.3 硬质薄膜的制备技术	(16)
1.3.1 化学气相沉积	(16)
1.3.2 物理气相沉积	(17)
1.4 硬质薄膜的表征方法	(20)
1.4.1 薄膜的显微结构	(20)
1.4.2 薄膜的硬度	(20)
1.4.3 薄膜的摩擦磨损性能	(21)
1.4.4 薄膜的结合强度	(22)
1.4.5 薄膜的残余应力	(22)
1.5 WB_2 、W-B-N(C)硬质薄膜	(23)
1.5.1 WB_2 相的研究现状	(24)
1.5.2 W-B-N(C)硬质薄膜的研究现状	(25)
1.5.3 AlB_2 -type WB_2 、W-B-N(C)硬质薄膜的研究内容	(26)
第 2 章 AlB_2 -type WB_2 超硬薄膜的制备及表征	(29)
2.1 实验材料与方法	(30)

2.1.1	靶材与基体	(30)
2.1.2	磁控溅射设备	(30)
2.1.3	薄膜制备	(31)
2.1.4	薄膜的表征方法	(31)
2.2	实验结果与讨论	(33)
2.2.1	薄膜形貌	(33)
2.2.2	薄膜成分及化学键状态	(35)
2.2.3	薄膜相结构	(36)
2.2.4	薄膜显微结构	(38)
2.2.5	薄膜硬度和弹性模量	(39)
2.2.6	薄膜结合强度	(41)
2.2.7	薄膜摩擦磨损性能	(42)
2.3	小结	(43)
第3章	AlB_2 -type WB_2 薄膜的工艺参数优化	(44)
3.1	实验材料与方法	(45)
3.1.1	靶材与基体	(45)
3.1.2	AlB_2 -type WB_2 薄膜的制备	(45)
3.1.3	AlB_2 -type WB_2 薄膜的表征方法	(46)
3.2	实验结果与讨论	(48)
3.2.1	基片偏压对 AlB_2 -type WB_2 薄膜结构及性能的影响	(48)
3.2.2	基片温度对 AlB_2 -type WB_2 薄膜结构及性能的影响	(55)
3.2.3	工作压强对 AlB_2 -type WB_2 薄膜结构及性能的影响	(59)
3.2.4	靶功率对 AlB_2 -type WB_2 薄膜结构及性能的影响	(64)
3.3	小结	(68)
第4章	W-B-N 复合薄膜的制备及表征	(70)
4.1	实验材料与方法	(71)
4.1.1	W-B-N 薄膜的制备	(71)
4.1.2	W-B-N 薄膜的表征方法	(71)
4.2	实验结果与讨论	(72)
4.2.1	W-B-N 薄膜成分及结构	(72)
4.2.2	W-B-N 薄膜残余应力	(77)
4.2.3	W-B-N 薄膜力学及摩擦磨损性能	(78)

4.2.4 W-B-N 薄膜抗腐蚀性能 (82)

4.2.5 W-B-N 薄膜热稳定性 (82)

4.3 小结 (87)

第 5 章 W-B-C 复合薄膜的制备及表征 (88)

5.1 实验材料与方法 (89)

5.1.1 W-B-C 薄膜的制备 (89)

5.1.2 W-B-C 薄膜的表征方法 (89)

5.2 实验结果与讨论 (90)

5.2.1 W-B-C 薄膜成分及结构 (90)

5.2.2 W-B-C 薄膜残余应力 (97)

5.2.3 W-B-C 薄膜力学及摩擦磨损性能 (98)

5.2.4 W-B-C 薄膜热稳定性 (103)

5.3 小结 (104)

参考文献 (105)

第1章 绪论

随着现代科学的不断发展,表面工程成为了新世纪工程技术领域的重要学科。它通过薄膜技术、表面改性技术及涂镀层技术赋予了材料一种全新的表面,使材料具有特殊的性能及性能组合,从而在国民经济的各个领域(环保、医疗、机械、能源等)发挥着越来越大的作用。其中在机械工业中,为了提高材料表面的耐磨损、耐腐蚀、耐高温等特性,发展了硬质薄膜技术。将硬质薄膜镀于金属工件表面,不仅能保持工件本身的高强度和韧性,同时镀于表面的薄膜又能发挥其高硬度、耐磨损、自润滑、抗氧化等优势,因而在切削业、模具工业、地质钻探、纺织工业、汽车制造及航空航天等领域有着广泛的应用。

涂覆了硬质薄膜的切削刀具,可以显著地提高工件寿命及工作效率,扩宽工件的使用范围,改善被加工工件的质量。目前工业上最常用的硬质薄膜材料主要是由非金属元素(B、C、N、O)所构成的单质或化合物及其与过渡族金属形成的化合物。典型的有TiN^[1]、WC^[2]、Al₂O₃^[3]、金刚石^[4]等;还有在此基础上发展的各种多元复合薄膜,如TiAlN^[5]、TiAlSiN^[6]、TiCN^[7]等。然而,随着现代制造业的发展,难切削材料和复杂工况越来越多,对加工准确度的需求也越来越高,这促进了高速切削、高性能切削、干切削及微润滑切削等工艺的发展,同时促使人们不断寻找新的超硬耐磨材料,开发新的薄膜体系及制备技术来满足工业需求。过渡族金属的硼化物^[8-14]具有高硬度、高熔点、耐磨损、高的化学惰性、高的导电及导热性能,且与钛、铝等有色金属及合金间的化学亲和力低,在切削时有一定的自润滑特性,作为硬质耐磨薄膜将在高速切削、干切削、微润滑切削工艺以及轻金属的切削刀具领域展现出广阔的应用前景。但是这类薄膜因为硼源的限制使其研究和应用不像氮化物和碳化物那样充分,因此开发新的技术制备过渡族金属的硼化物可使硬质薄膜的研究和应用迈上新的台阶。另外,由于单相薄膜体系往往不能实现产品性能的最优化,因此在硼化物基础上制备多元复合薄膜也将具有十分重要的科学和应用价值。

1.1 硬质薄膜及其发展历程

硬质薄膜一般是指为了提高材料表面耐磨耐蚀以及耐高温等性能而施加在构件表面上的覆盖层。根据硬度的大小硬质薄膜可以划分为两种：普通硬质薄膜 ($20\text{GPa} \leq H_v < 40\text{GPa}$) 和超硬薄膜 ($H_v \geq 40\text{GPa}$)。

1.1.1 普通硬质薄膜

普通硬质薄膜大多是一些过渡族金属与非金属之间构成的化合物或金属间化合物等。这些化合物一般靠金属键、共价键、离子键或离子键和金属键的混合键键合而成，通常具有高熔点、高硬度等特征。根据组成元素的不同，普通硬质薄膜可以分为五大类：金属氮化物薄膜、金属碳化物薄膜、金属氧化物薄膜、金属硼化物薄膜以及其它金属合金及化合物薄膜。表 1-1 列出了按化学成分划分的普通硬质薄膜的分类、特点及应用^[15,16]。

表 1-1 普通硬质薄膜特性

薄膜种类	成分	特点	应用
氮化物	(Ti、Zr、Hf、V、Cr、Nb、Ta、W、Mo)N 等	熔点高、硬度大、韧性适当、化学稳定性好	刀具、模具中的耐磨防护涂层，装饰涂层，集成电路的扩散阻挡层
碳化物	(Ti、Zr、Hf、W)C、Cr-C、Mo-C 等	熔点高、化学稳定性好，硬度高于同种元素氮化物，韧性较差	耐磨防护涂层，耐高温涂层，装饰涂层
氧化物	Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、TiO ₂ 等	致密、硬度大，化学稳定性好，耐高温氧化腐蚀，韧性差	耐磨防护涂层，抗高温氧化腐蚀涂层，热障涂层
硼化物	TiB ₂ 、VB ₂ 、TaB、ZrB ₂ 等	高硬度、高熔点、低电阻、化学稳定性好，非常脆，B 源不方便	研究不充分，性能需进一步开发
其他	Fe-Al、Ti-Al、Ni-Al 等，磷化物、硅化物等	抗高温氧化、硫化，抗高温冲蚀等	结构材料构件表面，抗高温氧化、硫化及高温冲蚀等

由表 1-1 可以看出，普通硬质薄膜普遍具有较高硬度、耐磨损、抗腐蚀及高温氧化等优点，但是每种薄膜侧重的优良特性并不相同。随着现代工业的不断发

展，高难加工材料越来越多，对加工准确度的要求也越来越高；同时为了降低成本，提高工作效率，减少环境污染，开发出了干式切削以及高速切削技术，此时很多普通硬质薄膜已经不能满足加工要求。因此，在 TiN、TiC、CrN 等普通硬质薄膜的研究基础上，人们开发出了一系列新型硬质薄膜，薄膜的硬度更高、磨损率更低、高温稳定性更好，并且可以集多种性能于一体，其主要的设计理念^[1]如图 1-1 所示。通过对薄膜成分、结构等的调控来提高薄膜的综合性能，包括多层、梯度、纳米多层、超晶格、纳米晶复合、多元固溶强化等硬质薄膜以及以 DLC 为代表的超硬薄膜。总而言之，根据产生机理，新型硬质薄膜可以分为两类：一类是内禀性硬质薄膜，其超硬性能由本身的分子结构决定；另一类是外禀性硬质薄膜，其硬度和力学性能主要取决于薄膜的微观结构。

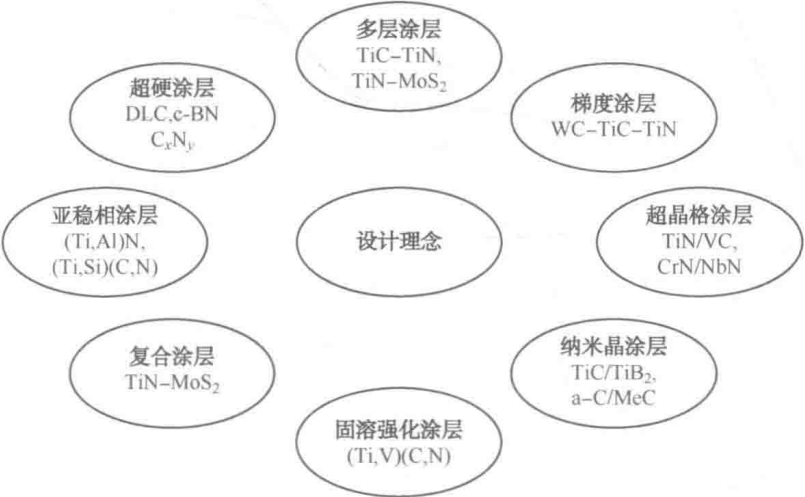


图 1-1 新型硬质防护薄膜的设计理念^[17]

1.1.2 内禀性超硬薄膜

硬度表征的是材料抵抗永久塑性变形的能力，而塑性变形在分子尺度上的表现即为材料内部化学键的断裂与晶体结构的破坏。因此，具有特殊晶体结构和（或）高键阻抗^[18]及高键强度^[19]的材料往往有潜力成为硬质薄膜的主要成分，这种硬质薄膜一般具有单一的相结构，被称为内禀性硬质薄膜。

Kaner 等^[20]提出内禀性超硬薄膜的设计要求，即材料具有强方向性共价键（B、C、O、N 等轻元素具备）和/或高的价电子浓度（5d 过渡族金属 TMs，如 W、Re、Os、Ir 等具备），强方向性共价键可以抵抗材料的弹塑性变形，而由短而强的共价键组成的“三维网络”是硬质材料的关键结构，另外高价电子浓度可提供给材料高的体模量。根据此设计准则，单相超硬材料可以分为三大类^[21]：C 形成的单质；B、C、O、N 等轻元素形成的化合物；B、C、O、N 等轻元素与过渡

族金属 TMs 形成的化合物。具体如下:

(1) 金刚石薄膜

金刚石是天然物质中最硬的材料(70~100GPa),同时具有高耐磨、低摩擦等优良特性,常被应用于硬质合金刀具和高速钢刀具表面,是目前应用最为广泛的超硬薄膜材料,常见的制备方法有热丝法、高能等离子体喷射法、火焰燃烧法等。但是金刚石用于硬质薄膜也存在很多局限性:不能加工铁基材料,容易与铁发生反应;不能在高温下使用,超过 800℃ 就趋于石墨化。

(2) 类金刚石薄膜(DLC)

类金刚石薄膜是一种由 sp^2 键(石墨结构)和 sp^3 键(金刚石结构)杂化的碳原子组成的亚稳态结构的非晶碳。 sp^3 键决定薄膜的力学性能,包括硬度和耐磨性等;而 sp^2 键则控制薄膜的物理性能,包括电学、光学等性能;可通过调整工艺参数来控制薄膜中 sp^3/sp^2 键比率而获得各种性能^[22-25]。对于硬质薄膜而言,往往希望材料中的 sp^3/sp^2 键比率较高。DLC 薄膜制备的相关工艺主要有:离子束沉积^[26]、磁控溅射沉积^[27]、等离子体化学气相沉积^[28]、脉冲激光沉积^[29]、电弧离子镀等^[30]。

(3) 立方氮化硼涂层(*c*-BN)

c-BN 是目前硬度仅次于金刚石的超硬材料,但是其比金刚石具有更高的抗氧化温度^[31],且不易与黑色金属反应^[32],成为超硬薄膜领域中另一种被广泛应用的材料。但目前制备的 *c*-BN 薄膜还存在以下问题^[32-34]:有与 Fe 反应的趋势;膜基结合强度较弱;薄膜厚度较小;薄膜中有 sp^2 键的 BN 相存在,在一定程度上恶化了薄膜的性能;成分偏离理想化学计量比;外延生长困难。最重要的是高压(>5GPa)制备增加了薄膜成本,从而大大限制了 *c*-BN 的应用。

(4) 氮化碳(β - C_3N_4 和 CN_x) 薄膜

β - C_3N_4 是人类第一次从理论上预言的一种具有超硬性能的新材料,硬度甚至超过金刚石^[35-37],因为 C—N 键比 C—C 键更短更强,后来有计算表明其剪切模量仅是金刚石的 60%^[38]。到目前为止还没有人成功制备出 β - C_3N_4 薄膜,但近年来制备出的 CN_x 薄膜仍然表现出良好的性能^[39-42],均达到了超硬材料的标准,如 Wei 等^[41]制备的 CN_x 薄膜硬度为 40~70GPa。不过普遍存在的问题是制备的 CN_x 薄膜中氮不足(β - C_3N_4 中 $x=1.33$),结晶性较差。

(5) 硼碳氮(BCN)薄膜

硼碳氮(BCN)是一种新型的人工合成的宽带隙薄膜材料,其具有两种结构,即 *c*-BCN 和 *h*-BCN^[43]。*c*-BCN 的性质类似于金刚石和 *c*-BN,具有金刚石的硬度和 *c*-BN 的热稳定性,*c*-BCN 的高硬度来源于 B、C 和 N 原子之间强的共价键;*h*-BCN 的性质介于石墨和 *h*-BN 之间^[15]。当 BCN 用于硬质薄膜时,需严格控制工艺参数,避免 *h*-BCN 的生成,因此存在一定的制备难度。

(6) 硼与过渡族金属结合的化合物($\text{TmB}_{x>1}$)薄膜

前面几种超硬材料的合成条件都比较苛刻,造成它们的应用成本较高,因此人们尝试开发新型超硬材料。根据 Kaner 等^[20]的报导,将具有高体模量、低硬度的过渡族金属(W、Re、Ir、Os等)与小的、可以形成强共价键的轻原子(B、C、N、O)结合,可制备出超硬材料。而为了获得更多强的共价键以增加材料的硬度,硼化物 $\text{TmB}_x(x>1)$ 是个不错的选择。

近年来,Latini 小组采用脉冲激光沉积法(PLD)先后成功制备出不同硬度的超硬 TmB_x 薄膜: ReB_2 薄膜(52GPa)^[1]、 $\text{Ru}_2\text{B}_3/\text{RuB}_2$ 薄膜(49GPa)^[12]、 $\text{IrB}_{1.1}$ 薄膜(43GPa)^[14]、 $\text{RhB}_{1.1}$ 薄膜(44GPa)^[14]、 WB_4 薄膜(42~50GPa)^[13],但薄膜厚度只有0.3~0.8 μm ,且粗糙度较高,这限制了其在精密切削、高速切削等刀具涂层上的应用。另外,Reza等利用固溶强化机制来进一步提高硼化物的硬度^[44,45],2011年其在 WB_4 (块体)中掺入1.0%(原子)含量的Re,使 WB_4 的硬度从43GPa增加至50GPa;2012年其在 WB_4 (块体)中分别加入Ta[1.0%(原子)]、Mn[4.0%(原子)]、Cr[10.0%(原子)],材料的硬度分别提高至(52.8 $\pm$ 2.2)GPa,(53.7 $\pm$ 1.8)GPa,(53.5 $\pm$ 1.9)GPa;固定Ta的含量,改变Mn和Cr的含量,其制备出的 $\text{W}_{0.94}\text{Ta}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}\text{B}_4$ 硬度为(55.8 $\pm$ 2.3)GPa, $\text{W}_{0.93}\text{Ta}_{0.02}\text{Cr}_{0.05}\text{B}_4$ 硬度为(57.3 $\pm$ 1.9)GPa。由此可见,选择合适的元素进行微量掺杂可以成为制备超硬硼化物薄膜材料的一种途径。

1.1.3 外禀性硬质薄膜

内禀性硬质薄膜的高硬度来自于强化学键及特殊的分子结构,但对于绝大部分情况下均为非完美晶体的薄膜而言,各种晶界、相界、多层结构中的层界,以及这些界限界定的微结构,都有可能在分子尺度之外引起硬度的增加。这一类硬质薄膜的结构一般是多元且复杂的,被称为外禀性硬质薄膜。

外禀性硬质薄膜的硬度及其他性能源于对材料特殊的微观结构及成分设计,主要包括:①多元复合薄膜,通过掺杂使结构产生变化;②纳米技术薄膜,包含纳米多层结构薄膜,纳米复合结构薄膜以及纳米柱状结构薄膜。现分别对这几种薄膜进行简单的介绍。

(1) 多元复合薄膜

二元薄膜刀具由于基体与薄膜二者的硬度、弹性模量及热膨胀系数相差较远,晶格类型也不尽相同,导致薄膜残余应力增加,结合力较弱。同时人们往往希望材料既要有高的硬度,又要有好的韧性;既要有好的稳定性,又要求膜基之间有较高的结合力。而正是这些互相矛盾的要求催生了多元复合薄膜的发展,通过向薄膜中掺入合金化元素为高性能硬质薄膜的开发开辟了新的道路。以TiN为例,人们开发出了多种多元复合薄膜,如 TiCN ^[46]、 TiAlN ^[5]、 TiBN ^[47]、 TiAlVN ^[48]、 TiAlCrN ^[49]、 TiAlCrSiN 及 TiAlCrSiYN ^[50]等薄膜,而不同的掺杂元素

在薄膜中的作用也不尽相同^[51-54]：

① Cr、Y 元素可以提高薄膜的抗高温氧化能力。以 Y 为例，在高温情况下，Y 或 YO_x 会向氮化物晶界偏析，从而阻止晶粒间及基底与薄膜间的元素互扩散，可以有效地提高薄膜的抗氧化能力。同时 Cr 和 Y 还可以通过连续形核机制生成更多的等轴晶，降低薄膜的缺陷密度，并细化晶粒提高薄膜硬度。

② Si 元素可以提高薄膜的力学性能及热稳定性。一方面 Si 可以通过细化晶粒提高薄膜硬度；另一方面，Si 的加入可以在氮化物薄膜中生成 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，比如在 TiAlSiN 体系中， $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 可以抑制 $fcc\text{-(TiAl)N}$ 在高温下向 $fcc\text{-TiN}$ 和 $h\text{-AlN}$ 的转变，从而提高薄膜的热稳定性。

③ Zr、V 和 Hf 元素可以提高薄膜的抗磨损性。以 Zr 元素为例，它可以稳定 $fcc\text{-TiN}$ ，并且在磨痕的塌陷区形成 Zr 的氧化物薄膜，从而降低扩散磨损，提高薄膜的抗磨损能力。

④ B、C、N 等轻元素可以提高薄膜的力学性能、摩擦磨损性能及热稳定性。如在 TiB_2 中掺入 N，N 可以通过固溶强化增加薄膜硬度；在 TiAlN 中掺入 B，B 除了有固溶强化作用外，在加工过程中会产生所谓的“即时”现象，即通过 B 元素扩散形成 BN，从而得到有利于切削加工的润滑膜；在 TiN 中掺入 C，通过控制 C、N 的相对含量，可形成不同成分梯度结构的 TiCN 薄膜，降低薄膜的内应力，提高韧性，增加薄膜厚度，防止裂纹扩展；在 TiBC 薄膜中，C 可以通过固溶强化增加薄膜硬度，同时控制 C 含量可生成一定的 $\alpha\text{-C}$ ，从而提高薄膜的抗磨损能力。

(2) 纳米技术薄膜

随着纳米技术的发展和涂镀技术的进步，纳米结构薄膜材料也引起了广大研究者的兴趣。Musil 总结出四种类型的微观结构(图 1-2)可以提高薄膜的硬度^[55]。

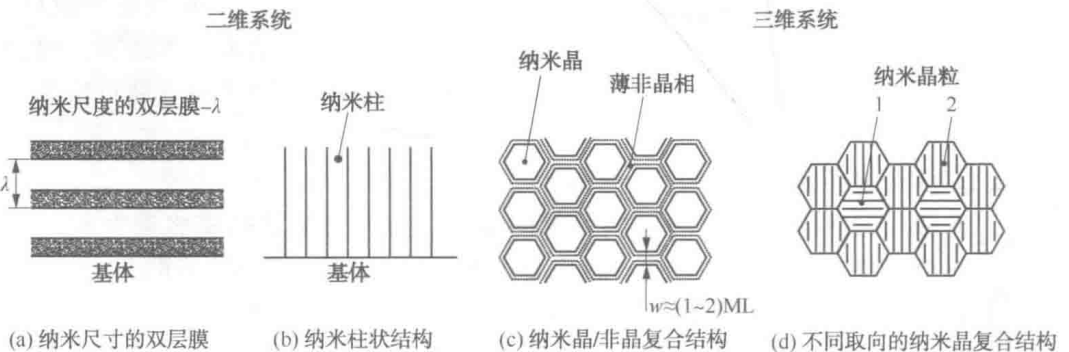


图 1-2 高硬度纳米复合薄膜的四种纳米结构示意图

根据现有的研究报道，图 1-2 中的后两种结构属于纳米晶复合薄膜的范畴。因此，薄膜特殊的微观结构设计可以分为三类：纳米多层结构、纳米复合结构和

纳米柱状结构。

① 纳米多层结构薄膜

纳米多层结构薄膜通常是由两个成分或结构不同的单层薄膜交替沉积而成,且每个单层的厚度在纳米量级,如图 1-2(a)所示。Koehler 等^[56]于 1970 年最早提出了通过形成周期性的异质外延结构来提高材料硬度的理念,其基本思想是通过引入界面来控制位错的产生和运动。同时指出多层薄膜必须选择弹性模量相差较大的 A(弹性模量大)、B(弹性模量小)两种组元来交替沉积,因为当位错优先在具有低模量的 B 中产生时,在外力作用下,由于高弹性模量 A 层的镜像排斥力使这些位错的运动在 B/A 界面处被抑制从而提高了薄膜硬度。也有人补充认为,A、B 两组元的结构不同,在界面处的结构障碍会阻碍位错运动从而产生强化^[57];A、B 两单层界面处的共格应力应变也可以抑制位错运动而产生强化^[58]。但不论是哪种强化作用,都要求 A、B 两层之间形成锋锐的原子尺度界面以更好的阻碍位错运动,并且调制周期 λ 应该在纳米尺度范围内,使 Frank-Read 位错源不能在其中开动,大大降低位错密度,实现材料硬度的大幅提高。通过这种纳米多层结构的设计来实现薄膜硬度的提高已经被多种薄膜体系所证实,如 Ti/TiN、W/WN_x、Hf/HfN^[59]等。但是,实际出现的一些研究结果却不能用 Koehler 理论来解释,如在异质外延结构的 TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N 多层膜^[60]和多晶 Ti/TiN 多层膜^[59]中,当调制周期为 5~8nm 时薄膜才具有最高硬度,并不是调制周期越小薄膜硬度越高,原因是纳米多层结构薄膜的性能依赖于薄膜调制周期的大小以及膜层之间的尖锐界面,当调制周期太小时,很难获得锋锐的界面,会导致薄膜硬度降低。

虽然纳米多层结构的设计可以大幅提高材料的综合性能,但在制备过程中却较难控制各层的厚度,尤其是具有复杂形状的工件,且各膜层之间在沉积过程中也很难保证成分均匀、界面锋锐,同时高温工作环境下相邻界面元素的互扩散也会导致薄膜的性能下降,而采用单层的纳米复合薄膜则能较好地解决这些问题。

② 纳米复合薄膜

纳米复合薄膜是指由纳米尺寸的晶粒(颗粒)所构成的薄膜,或纳米颗粒镶嵌于某种薄膜中构成的复合薄膜。因此纳米复合薄膜通常至少由两相组成,第一相是纳米晶(nc-),第二相可以是纳米晶(nc-)也可以是非晶(a-)。根据两相结构的不同,纳米复合薄膜可以分为两类^[34]:纳米晶/纳米晶结构,如 nc-Ge/SiO₂^[61];纳米晶/非晶结构,如 WC/a-C^[2]。而根据两相的硬度不同,纳米复合薄膜的结合方式也有两类:硬相/硬相复合,如 nc-TiN/a-Si₃N₄^[62];硬相/软相复合,如 nc-CrN/Cu^[63]。但不论是哪种复合结构和形式,都要求两种材料完全或近似完全不相容,只有这样才能实现相的分离,出现原子尺度的锋锐界面。总而言

之, 纳米复合结构是通过在材料的各个方向上均匀地引入周期性相界来提高材料的硬度。目前已发展了多种体系的纳米复合薄膜, 主要有以下七种类型:

- $nc\text{-MeN}/a\text{-氮化物}$, 比如 $nc\text{-MeN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{W}, \text{V}$)^[64-66];
- $nc\text{-MeN}/nc\text{-氮化物}$, 比如 $nc\text{-TiN}/nc\text{-BN}$ ^[67];
- $nc\text{-MeN}/a\text{-C}$, 比如 $nc\text{-TiN}/\text{DLC}$ ^[68];
- $nc\text{-MeN}/\text{金属}$, 比如 $nc\text{-ZrN}/\text{Cu}$, $nc\text{-(Ti, Al)}/\text{AlN}$, $nc\text{-CrN}/\text{Cu}$ ^[63];
- $nc\text{-MeN}$ 或者 $\text{MeC}/a\text{-硼化合物}$, 比如 $nc\text{-Ti(B, O)}/\text{quasi-}a\text{-(TiB}_2\text{、TiB 和 B}_2\text{O}_3\text{)}^{\text{[69]}}$;
- $nc\text{-WC}+nc\text{-WS}_2/\text{DLC}$ ^[70];
- $nc\text{-MeC}/a\text{-C}+a\text{-氮化物}$, 比如 $nc\text{-Mo}_2\text{C}/a\text{-C}+a\text{-Mo}_2\text{N}$ ^[71]。

目前研究较热的涂层体系是 $\text{TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[62,72,73], Veprek 等在 Koehler 固体强化理论的基础上, 提出了纳米晶/非晶超硬复合材料的设计理念: 结晶组元尺寸要尽可能小 ($<10\text{nm}$) 以致晶体结构近乎完美而不存在位错等缺陷, 此时材料在外力作用下主要靠晶界滑移来变形, 而晶界滑移比位错滑移需要更多的能量, 因此材料变形受阻致硬度提高; 非晶相要尽可能薄 (几个原子层厚度) 同时具有较高的弹性模量及三维骨骼状结构, 以降低裂纹的产生及运动, 当非晶相较厚时, 材料往往以非晶相性能为主而使硬度降低。这种纳米晶/非晶复合结构可以使材料具有超硬性能, Veprek 团队已经成功制备出硬度高达 $80\sim105\text{GPa}$ 的 $nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4/nc\text{-TiSi}_2$ 多相纳米复合薄膜^[72], 这甚至超过了块体金刚石的硬度, 在硬质涂层领域引起了很大的轰动, 加之 Veprek 提出的非晶氮化硅 ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$) 包裹过渡族金属氮化物纳米晶 ($nc\text{-TmN}$) 的结构模型 ($nc\text{-TmN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$) 和理论解释, 从而吸引了大量研究者的兴趣。之后, Veprek 团队制备出的其他氮化物体系的纳米复合薄膜 $nc\text{-Tm}_n\text{N}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Tm}=\text{Ti}, \text{W}, \text{V}$) 的硬度也超过 50GPa ^[74]。近些年来, 他们尝试将 $nc\text{-TmN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系中的 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相用其他共价氮化物来代替, 例如 BN, 而实验证明具有 BN 界面层的 $nc\text{-TmN}/a\text{-BN}$ 纳米复合薄膜也具有超高硬度 ($>50\text{GPa}$)^[75,76]。这种独特的微观结构设计除了可以提高材料硬度之外, 还可以提高材料的高温硬度及抗氧化能力, 因为在高温下聚集在 TiN 晶界的 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 可以阻止氧的扩散^[77]。

但是, Veprek 提出的这一模型缺乏足够的实验依据。上海交大的胡晓萍^[78]和 Hultman 等^[79]采用模拟研究以及孔明^[80]采用对复合膜直接观察的研究均表明, $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复合膜中的 Si_3N_4 界面相并不是非晶态, 而是在 TiN 晶体的模板效应下形成的晶体态并与 TiN 形成共格外延生长结构。李戈扬^[81]指出, 高硬度 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 涂层中的 TiN 晶粒并非等轴晶, 而是纳米直径的柱状晶; 就 Si_3N_4 界面相来说也并非以 1 个单分子层 ($\sim 0.3\text{nm}$) 的非晶态存在, 而是厚度约 3 个分子层 ($\sim 0.7\text{nm}$) 的晶体态, 也指出 Si_3N_4 界面相与相邻的 TiN 晶体形成了共格结构。而

Veprek 也承认了这一结果, 认为 Si_3N_4 其实是一种“赝晶”, 并在近期所发表的论文中采用了 Si_3N_4 为晶体态并与 TiN 形成共格结构的模型^[82]。同时在 2005 年 Veprek 就将之前认为的 1~2 个分子层厚的 Si_3N_4 界面层是“amorphous”改成了“X-ray amorphous”^[83], 并且在之后的工作中将“nc-TiN/a-Si₃N₄”改成了“nc-TiN/Si₃N₄”^[84]。但在制备技术方面, 十余年来始终没有人在这类材料中重复出 Veprek 超过金刚石硬度的结果, Veprek 将其归咎于沉积过程中缺乏足够高的沉积温度和氮分压, 甚至归咎于涂层中存在不可避免的微量氧^[85]。总的来说, 这种结构的强化机制是比较复杂的, 有待科学工作者们的进一步研究。

③ 纳米柱状结构

物理气相沉积(PVD)薄膜的结构依赖于基体温度 T_s 与薄膜熔点 T_m 之比 T_s/T_m 及镀膜时单个粒子传递给基片的能量^[55], 这是材料科学的基本原理在 PVD 薄膜上的表现。描述溅射薄膜形貌的经典模型为 Thornton 模型^[86], 如图 1-3 所示。

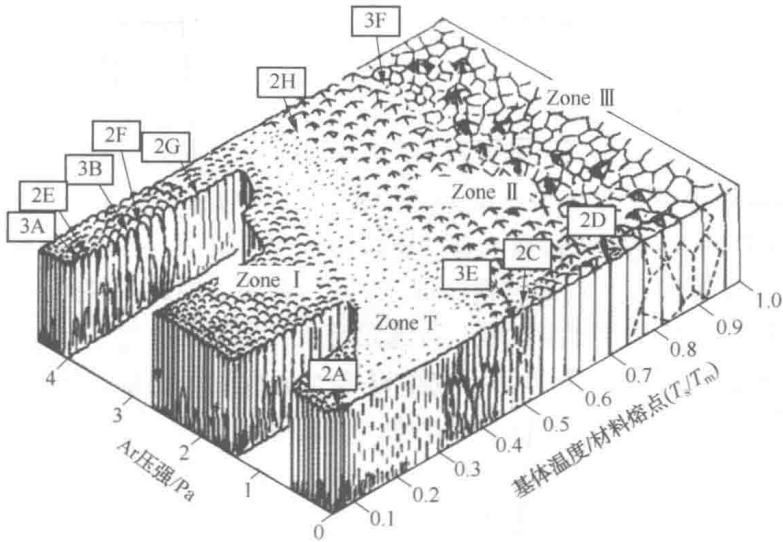


图 1-3 基底温度和氩气气压对薄膜组织结构的影响^[86]

Thornton 指出, 对于溅射薄膜, 具有细纤维状致密组织的过渡区(T 区)是大多数薄膜希望得到的组织结构, 此时薄膜致密光滑, 而细纤维状可以认为是 Musil 提出的纳米柱状结构。由图 1-3 可得, 对于薄膜结构有影响的参量是基片温度 T_s 和沉积室的气压 P 。当沉积室压强较低时, 沉积粒子与工作气体之间的碰撞程度降低, 使沉积粒子能量增强而获得 T 区组织。当 T_s 在一定取值范围内时, 可实现薄膜组织向 T 区的转变。但当 T_s 过低时, 由于能量不足难以使薄膜形成 T 区结构和高的膜基界面结合。因此, 为得到 T 区组织而采取的降低沉积温度的措施受到了化学热力学和结晶学的限制, 但近年来追求硬质薄膜的低温沉积已成为硬质薄膜制备的研究热点。通常情况下, 形成致密薄膜组织所需 T_s 的下限随负偏