



氮化物陶瓷薄膜

摩擦磨损机理

鞠洪博 喻利花 许俊华 冯 迪 著



黄河水利出版社

氮化物陶瓷薄膜摩擦磨损机理

鞠洪博 喻利花 许俊华 冯 迪 著

黄河水利出版社

• 郑 州 •

内 容 提 要

本书以刀具、工模具用氮化物陶瓷薄膜材料为对象,论述了工艺参数、微结构、合金成分及界面特性等与力学和室温、高温及宽温域摩擦磨损性能之间的关联,以期能对硬质陶瓷薄膜材料的后续研发及生产应用起到一定的借鉴作用。书中针对室温、高温及宽温域等服役条件,详细介绍了二元、三元及多元氮化物陶瓷薄膜材料体系的具体应用范围,从制备工艺、合金成分、界面及微结构特性、力学性能及室温、高温和宽温域服役条件下的摩擦学行为等方面展开论述。

本书可为从事硬质陶瓷薄膜材料研发及应用的工程技术人员提供选材依据,拓宽我国刀具、工模具用硬质陶瓷薄膜材料体系,也可从事硬质薄膜材料的科研人员提供数据参考。

图书在版编目(CIP)数据

氮化物陶瓷薄膜摩擦磨损机理/鞠洪博等著. —郑州:
黄河水利出版社,2018. 11
ISBN 978 - 7 - 5509 - 2213 - 6
I. ①氮… II. ①鞠… III. ①陶瓷薄膜 - 摩擦磨损
性能 - 研究 IV. ①TM28

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 281727 号

组稿编辑:王路平 电话:0371 - 66022212 E-mail:hhsllwp@126.com

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371 - 66026940,66020550,66028024,66022620(传真)

E-mail:hhslebs@126.com

承印单位:河南新华印刷集团有限公司

开本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印张:13.75

字数:320 千字

版次:2018 年 11 月第 1 版

印数:1—1 000

印次:2018 年 11 月第 1 次印刷

定价:50.00 元

前 言

切削加工是机械制造中最基本的加工方法之一,它在国民经济中占有重要的地位。我国的切削加工具有十分悠久的历史,早在距今 170 万年前的旧石器时代,云南地区的土著猿人就使用过石砸砍器。到了春秋战国时期,生铁冶铸造技术,渗碳、淬火和炼钢技术的发明为制造坚硬锋利的工具提供了有利的条件,铁质工具的出现使切削加工进入了一个新阶段。随着近现代工业革命的兴起,蒸汽机的出现带动了纺织、采矿、军事工业的发展,对于切削加工也不断提出了新的要求。

在切削加工中,刀具和被加工工件具有对立统一的关系,当一方有了进展或提出了新的问题时,经常推动另一方的发展与进步。为了满足切削加工工件对刀具性能的日益增长的各种需求,人们在实践中不断寻求提升刀具性能的方法。因此,刀具表面涂层技术应运而生。其中,过渡族金属氮化物因其优异的力学及摩擦学性能(摩擦磨损性能),在刀具涂层等领域占据着一席之地。对过渡族金属氮化物的研究大多集中于ⅣB、ⅤB 和ⅥB 族这三族中,并向多元化、智能化等方向发展,以期能够研发一种宽温域条件下均具有低摩擦系数和低磨损率的多元智能薄膜,使其适应诸如高效加工、高温加工等领域日益严苛的服役需求。

本书以刀具、工模具用氮化物陶瓷薄膜材料为对象,论述了工艺参数、微结构(微观结构)、合金成分及界面特性等与力学和室温、高温及宽温域摩擦磨损性能之间的关联,以期能对硬质陶瓷薄膜材料的后续研发及生产应用起到一定的借鉴作用。书中针对室温、高温及宽温域等服役条件,详细介绍了二元、三元及多元氮化物陶瓷薄膜材料体系的具体应用范围,从制备工艺、合金成分、界面及微结构特性、力学性能及室温、高温和宽温域服役条件下的摩擦学行为等方面展开论述。

本书可为从事硬质陶瓷薄膜材料研发及应用的工程技术人员提供选材依据,拓宽我国刀具、工模具用硬质陶瓷薄膜材料体系,也可从事硬质薄膜材料的科研人员提供数据参考。

作者对国家自然科学基金面上项目(51374115、51574131)、国家自然科学基金青年基金项目(51801081、51801082)及国家博士后基金面上项目(2018M632251)资助致以诚挚的感谢!本书第 1 章和第 7 章 7.1 由江苏科技大学喻利花教授和许俊华教授共同编写,第 2 章~第 7 章 7.2~7.5 及第 8 章 8.1 由江苏科技大学鞠洪博博士编写,第 8 章 8.2 由江苏科技大学冯迪博士编写。全书由喻利花教授、许俊华教授和鞠洪博博士统稿。

本书编写过程中参考了许多文献资料,主要文献列于书后,在此对相关文献的作者表

示衷心的感谢！此外，感谢江苏科技大学材料科学与工程学院的博士研究生黄婷、左斌、Isaac Asempah，硕士研究生于殿、丁宁、贾沛、罗煌、鲁桂云、陈彤、马冰洋等对本书在编著过程中的协助。

由于时间仓促，加之作者水平有限，错误和不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作 者

2018 年 9 月

目 录

前 言	
第 1 章 绪 论	(1)
1.1 引 言	(1)
1.2 润滑薄膜的研究现状	(1)
1.3 薄膜的分类	(3)
1.4 设计选择膜层的基本原则	(7)
1.5 氮化物陶瓷薄膜摩擦磨损性能	(8)
1.6 本书主要内容	(9)
第 2 章 二元氮化物陶瓷薄膜	(10)
2.1 IVB 族氮化物陶瓷薄膜:TiN	(10)
2.2 VB 族氮化物陶瓷薄膜:Mo-N	(14)
2.3 VIB 族氮化物陶瓷薄膜:Nb-N	(23)
第 3 章 含铝氮化物陶瓷薄膜	(26)
3.1 Ti-Al-N 薄膜	(26)
3.2 Mo-Al-N 薄膜	(33)
3.3 Nb-Al-N 薄膜	(46)
3.4 V-Al-N 薄膜	(59)
3.5 Cr-Al-N 薄膜	(65)
第 4 章 含硅氮化物陶瓷薄膜	(70)
4.1 Ti-Si-N 薄膜	(70)
4.2 Ti-Mo-Si-N 薄膜	(72)
4.3 Nb-Si-N 薄膜	(86)
4.4 W-Si-N 薄膜	(89)
第 5 章 含碳氮化物陶瓷薄膜	(99)
5.1 Zr-C-N 薄膜	(99)
5.2 Cr-C-N 薄膜	(106)
5.3 Nb-V-C-N 薄膜	(111)
5.4 V-C-N 薄膜	(117)
第 6 章 高温自润滑氮化物陶瓷薄膜	(125)
6.1 Ti-Mo-N 薄膜	(125)
6.2 Nb-V-Si-N 薄膜	(133)
6.3 Cr-Mo-N 薄膜	(143)
6.4 Zr-V-N 薄膜	(146)

6.5	W - Ti - N 薄膜	(151)
第 7 章	含软金属氮化物陶瓷薄膜	(160)
7.1	TiN - Ag 薄膜	(160)
7.2	NbN - Ag 薄膜	(167)
7.3	Ag 在过渡族金属氮化物中存在形式的研究	(178)
7.4	ZrN - Ag 薄膜	(182)
7.5	NbN - Cu 薄膜	(189)
第 8 章	含稀土元素氮化物陶瓷薄膜	(194)
8.1	Ti - Y - N 薄膜	(194)
8.2	Nb - Y - N 薄膜	(203)
参考文献		(206)

第1章 绪论

1.1 引言

加工制造业作为国民经济的重要支柱产业之一,承担着经济增长及经济转型的重要职责。随着现代社会与科学技术的发展,机械加工工业已经获得了巨大的进步,这就对机械加工所采用的技术和加工工具提出了更苛刻的要求。在诸如应用于高速切削、干式切削等切削刀具领域就要求其表面具有较高的硬度和优异的减磨、耐磨性能。这需要在其表面镀硬质耐磨涂层材料。统计表明:我国加工制造业中每年因摩擦磨损而造成的经济损失就高达上千亿元。

每年发达国家在加工制造业中因为摩擦磨损等而造成的直接经济损失非常巨大,占其国民生产总值的2%~7%。为解决这些工业中的问题,材料表面改性应运而生。

作为我国主要工业部门关键技术之一的切削技术,其性能的优劣直接关系到零件加工的效率、制造成本的高低、交货周期的长短。目前,随着现代加工制造业的飞速发展,切削刀具正朝着复合、智能、高速、环保等方向发展,这对传统的切削刀具材料提出了更为严苛的服役要求:

- (1)优异的力学性能;
- (2)良好的热稳定性能;
- (3)理想的摩擦磨损性能;
- (4)较高的膜基结合力。

如TiN、CrN、ZrN和NbN基过渡族金属氮化物薄膜,因其具有较高的熔点、较大的硬度和良好的化学性能,受到了国内外学者的广泛关注。研究表明,当材料达到纳米尺度时,因出现了量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应而表现出与宏观尺度下不同的物理化学性质,因此纳米科技具有很大的发展潜力,对很多领域都产生了重要的影响。具有纳米结构的硬质薄膜材料应运而生,并在刀具、工模具领域占据一席之地。然而,随着加工制造业的飞速发展,对纳米结构硬质薄膜材料提出了更为严苛的性能要求。近年来,在探求新的硬质纳米涂层及改善其制备工艺等领域取得了很大进步,但如何设计、制备出满足极端工作环境下可靠的智能自适应刀具涂层,仍是广大学者研究和关注的重点。

1.2 润滑薄膜的研究现状

古往今来,改良材料表面的摩擦磨损性能一直是一项极为严苛的技术挑战。众所周知,通过润滑机械元件不但可以有效地降低元件之间的摩擦系数,提升能量传递效率,而且还能降低元件相互间的磨损率,延长使用寿命。因此,为达到降低摩擦系数及磨损率的

目的,诸如润滑油及其他一系列类似的液体润滑材料在相当长的一段时间内占据了机械元件润滑领域的主导地位。在绝大多数实际工业应用领域,液态润滑介质起到了润滑和冷却双重作用。然而,近年来,社会对环境保护及机械工件转运机制的微型化的呼声越来越高,液体润滑介质已不能完全满足现代工业的需求。因此,国内外学者正在研发兼具优异摩擦磨损性能且满足滑动抑或是线性切削条件下热管理准则的一系列固态润滑涂层。研究表明,仅美国液态润滑介质的市场估值就高达 187 亿美元,因而,尽管研发该类涂层难度十分巨大,但巨额的市场份额激发各国投入相当的国力研发固体润滑涂层。

受环保法规及润滑油成本升高等因素的影响,近年来切削工具正在逐步地向干式固态润滑材料方向发展。硬质耐磨高温涂层材料的飞速发展作为固体润滑工件的转型提供了强有力的支持。最初,氮化物或碳化物涂层由于具有较高的硬度,引起了国内外学者的广泛关注。近年来,改良该类涂层的硬度、韧性和高温抗氧化性能,具有复杂化学组分的新涂层相继被研发出来。例如,以 TiN 为母体,引入铝、铬、硅、硼等元素可以成功制备出具有优异热稳定性能的 Ti-Al-N、Ti-Al-Cr-N、TiN-Si₃N₄、TiN-TiB₂ 等涂层体系。近年来,对于硬质工具涂层的研究大多集中于涂层摩擦性能等方面。试图研发一种具有优异摩擦性能的涂层体系以降低机械元件之间的能量传输损耗,在具有高温自适应减摩 Magnéli 相的研究领域已取得了丰硕的成果。

硬质涂层在干式切削刀具领域的飞速发展从侧面证明了固态润滑介质能够有效地节约能量传递过程中的损耗,从而达到降低成本这一结论。然而,目前对高温固态润滑介质的研究尚处于起始状态,对该类涂层在高温下的能量耗散机制尚不十分清楚。由于在接触面中的氧化剂相结构转变罕有发生,固态润滑涂层在机械元件中的实际应用还十分有限。在文献中,学者系统地报道了固态润滑材料体系及摩擦磨损过程中,接触表面易切削润滑层的形成机制。目前,大气环境下,应用最为广泛的固态润滑体系是过渡族金属硫化物、石墨、类金刚石和氟乙烯等。上述体系在环境温度超过 300 °C 后会发生剧烈的氧化反应。与之相反,硬质涂层在此温度下的化学稳定性很好。为满足日益严苛的润滑涂层服役要求,有学者提出了新的硬质润滑涂层设计准则。首先是硬度的要求。硬度是保证工具服役寿命和服役质量的决定性因素之一。在机械元件接触面中所引入的涂层,往往对硬度的要求不是很高,因为较低硬度的涂层会使得接触面的载荷重新分布,进而达到避免疲劳断裂的效果。其次是涂层对服役环境的耐受力。绝大多数机械元件的服役环境在服役过程中会发生不同的变化,因为机械在运转过程中会发生中断或停止,这就使涂层的服役环境变化多端。例如,服役温度的剧烈变化、服役环境的腐蚀介质和氧化物变化,等等。最后便是对涂层服役性能的稳定性的要求。机械传动系统的设计准则要求传递能量过程中能量的损失最小化,同时要求各个机械元件之间在不同载荷、速率和服役温度条件下的摩擦磨损性能基本保持稳定。

随着近现代航空航天技术的飞速发展,对应用于该领域的元器件提出了十分严苛的减重要求。为此,国内外研究机构投入相当的人力、物力来研发高温固态润滑介质。先进的固体润滑材料在诸如喷气联合静态轴承和机翼螺旋桨轴承、火箭和飞机推进器部分部件、高速马赫飞机及返回式航天飞机表面等领域有着大量的需求。

表面技术在经历了三个阶段,四代涂层的发展过程中,其制备方法也得到了长足的进

步与改良。主要制备方法有以下四类。

1.2.1 热喷涂技术

热喷涂技术是利用热源将事先配比好的喷涂材料加热至熔化或者半熔化状态,之后以一定的速度喷涂到事先预处理好的衬底表面从而形成某种特定涂层的方法。利用热喷涂技术可以在材料表面喷涂上某种特定的涂层,从而达到防腐、耐磨、减摩、抗高温、抗氧化、隔热、绝缘、导电、防微波辐射等目的。热喷涂技术是众多表面改性技术中的重要组成部分之一。

1.2.2 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积技术指的是利用物理方法,在真空条件下将液体或者固体汽化成气态的分子、原子,或者被电离成离子,并通过等离子体(或者低压气体)过程,在衬底表面沉积具有某些特定功能的涂层技术。经过多年的发展,目前诸如溅射镀膜、真空蒸镀、离子镀膜、电弧等离子体镀及分子束外延等都是物理气相沉积的主要方法。物理气相沉积技术可以沉积多种涂层体系,例如金属涂层、合金涂层、陶瓷涂层、半导体涂层、聚合物涂层等。

1.2.3 化学气相沉积(CVD)

作为一种材料气相生长方法,化学气相沉积指的是把一种或者几种特定的气体通入放置有衬底材料的反应舱中,借助空间气相化学反应在衬底表面上沉积涂层的技术。化学气相沉积具有诸如沉积条件要求简单(常压和低压都可行),制膜设备简单,易操作,可批量通过工业生产,能在形状不规则的基片上制备均匀性好的涂层等一系列优点。目前,化学气相沉积技术主要有等离子体增强 CVD、热丝 CVD、有机化合物 CVD 等。

1.2.4 湿法沉积

作为湿法冶金的重要过程之一,湿法沉积是指从溶有所要提取的金属,并已除去杂质的溶液中析出金属或金属化合物的过程。目前,湿法沉积应用最广泛的是置换法和电积法。置换法是将一种选定的金属加入溶液中,使被提取的金属从溶液中置换出来,加入的金属则进入溶液。如在硫酸铜溶液中加入铁屑(粉),铜便以固体状态析出,而铁则溶解于溶液中。电积法即电解沉积,是用不溶性阳极使电解质中欲提取的金属在阴极上析出。

1.3 薄膜的分类

当前研究最广泛的硬质薄膜主要分为两大类:一类是本征硬质薄膜,如金刚石、立方 BN 及一些其他 B-N-C 体系化合物等;另一类是非本征硬质薄膜,主要包括纳米硬质复合膜和纳米结构多层膜两大类。

1.3.1 本征硬质薄膜

材料本身的强键就能使其获得高硬度的薄膜材料,即为本征硬质薄膜材料。目前,主要的本征超硬薄膜材料研究对象有多晶金刚石、立方 BN、 β - C_3N_4 及它们的衍生物(CN_x)等。金刚石的硬度很高且制备工艺已经很成熟,但是它的缺点是高温稳定性不好,温度超过 600 °C 时会发生氧化失效。此外,金刚石材料易与铁族金属发生化学反应,使得切削刀具的基底材料的选用受到很大限制。立方 BN 薄膜具有硬度高、高温稳定性好等优点,但是其制备工艺尚未成熟,生产成本较高。

1.3.2 纳米结构复合膜

1.3.2.1 纳米结构复合膜概述

纳米结构复合膜是指将两种不同的或多种不同的材料融合在一起制备的陶瓷薄膜,其得到的结构可以是纳米晶/纳米晶结构,也可以是纳米晶/非晶结构。典型的纳米晶/非晶类薄膜结构示意图如图 1-1 所示。

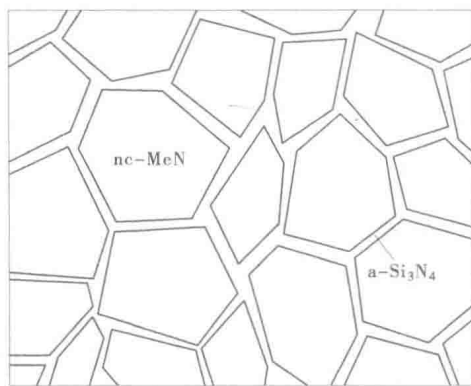


图 1-1 典型的纳米晶/非晶类薄膜结构示意图

当材料尺寸小到 100 nm 至几百纳米时,材料的抗塑性变形能力主要与其内部位错有关,理论上晶粒越小,在晶界上堆积的原子就会越多,这就增大了材料的比表面积,使得其表面能升高,晶粒与晶粒间的作用发生改变,从而位错的移动受到晶界的阻碍。由此可以看出,晶界决定了材料发生塑性变形的难易程度,材料内部的所有晶间区域决定了材料的性能。假如晶界增多,滑移减少,就会直接抑制材料内部裂纹的形成和扩展,从而使材料力学性能得到强化。Veprek 等学者通过研究制备了 Ti-Si-N 薄膜,发现了超硬现象,并于 1995 年首次提出了设计超硬纳米复合膜的基本原理。其认为应采用多元系统,选择本身强度高且相互之间互不相溶,能形成清晰界面的组成相,并且要保证制备时温度不要过高。随后根据此原理利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法进行实验,制备出了硬度超过 40 GPa 的 Ti-Si-N(nc-TiN/a-Si₃N₄)薄膜。

根据组成相晶体结构的不同,可以将纳米级复合薄膜分为纳米晶/纳米晶结构复合薄膜和纳米晶/非晶结构复合薄膜两种。根据组成材料不同可以分为三类:nc-MeN/a-AB、nc-MeN/nc-AB、nc-MeN/Me。其中,nc 代表纳米晶;a 代表非晶;Me 代表过渡族

金属,一般包括 Ti、Cr、W 等;AB 为氮化物、碳化物、硼化物;Me 为不易形成氮化物的 Cu、Ni、Ag 等软质金属。其中关于第三种体系(nc - MeN/Me)的研究直到 1998 年才由 Musil 等提出。Zeman 等制备了 Zr - Cu - N 复合膜,发现此类复合膜的微结构及薄膜内的 Cu 含量会随着实验过程中氮气流量的变化而变化,且存在 Cu 含量较高和降低两个过渡区,能够得到的薄膜最高硬度可达 35 GPa。Han 等对 TiN - Ag 复合膜的研究表明,随着薄膜中 Ag 含量的升高,薄膜晶粒尺寸逐渐降低。

1.3.2.2 纳米结构复合膜的致硬机理

目前,纳米结构薄膜硬度强化机理主要有如下几种:细晶强化、固溶强化、界面复合及共格/协调应变等。

1. 细晶强化

目前,国内外学者普遍认为,纳米薄膜的硬度与晶粒尺寸存在一定的关系。随着薄膜晶粒尺寸的降低,薄膜硬度出现升高的现象。薄膜晶粒尺寸与其硬度之间的关系可由 Hall - Petch 表述,其具体公式如下:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K \times d^{-\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

需要指出的是,该关系式在一定的晶粒尺寸范围内才能成立。其主要适用于微米量级,因为晶粒尺寸在微米量级时,晶界所占体积与晶粒相比可以忽略不计,而且晶粒内塞积的位错数量有一定限度,满足位错塞积模型。当晶粒尺寸在毫米量级以上时,由于晶粒尺寸过大,可以看作趋向无穷大,即 $\sigma_s = \sigma_0$ 。另外,当晶粒尺寸过大时,位错塞积中的位错数量也相当大,在外加作用力下,位错塞积末端的位错还在受力运动,领先位错的应力集中已使得位错源开动,这与位错模型不符。当晶粒尺寸达到纳米量级时,界面所占体积随晶粒直径减小显著增加,已经成为材料的组成部分。此外,晶粒直径过小,导致晶粒有利取向的位错数量减少,使领先应力集中远小于位错源开动所需的临界应力。这也违背了位错模型。

2. 固溶强化

固溶强化指的是在薄膜母体晶格中的间隙位置、缺陷位置或母体晶格中其母体原子位置中溶入其他原子,其他原子的引入引发母体晶格产生不同程度的畸变,从而形成应变场,进而使得薄膜中的位错滑移阻力加大,最终导致薄膜硬度升高。

3. 界面复合

Veprek 等在研究和设计纳米级超硬薄膜时提出了界面复合机理。界面复合理论认为当薄膜中出现非晶相时,非晶相会首先在晶界处形成,从而分割晶体相,形成网状结构。这样即使晶体内部形成位错,也难以越过晶界滑移出来,薄膜得到强化。

4. 共格/协调应变

共格/协调应变理论指的是在薄膜中同时存在晶体相和非晶相两种相结构时,当薄膜中非晶相达到一定的尺度时,会被薄膜中的晶体相同化成孪晶体,在孪晶体和原来的晶体相的界面处会出现共格或者协调应变效应,从而使得该类薄膜内产生一定程度的交变应力场,导致晶格出现一定程度的畸变,最终导致薄膜出现硬度强化效果。

1.3.3 纳米结构多层膜

1.3.3.1 纳米结构多层膜概述

对于由 A、B 两种不同的纳米材料交替沉积而制备的具有多层结构的纳米薄膜来说,一般将调制周期定义为相邻两层的厚度之和,将调制比定义为相邻两层的厚度比。在制备纳米结构多层膜的过程当中,可以按实验方案任意调节和控制纳米结构多层薄膜的调制周期和调制比,以达到其特定性能要求。目前,普遍认为,所制备的纳米结构多层膜的调制周期的厚度是组成其单个调制层的晶格常数的数倍时,这种纳米结构多层膜被称为超晶格薄膜。Koehler 等在 1970 年首次提出了纳米结构多层膜的硬度强化设想,当所制备的纳米结构多层膜不同纳米材料之间的晶格常数十分接近,且其调制层的厚度足够薄(一般为纳米量级)时,其纳米结构多层膜会出现强化现象。近年来,随着多层膜的理论研究和实验设备的不断改善,它的研究体系也从最初的金属/金属多层膜,逐渐发展到金属/陶瓷多层膜、陶瓷/陶瓷多层膜等。纳米结构多层膜示意如图 1-2 所示。

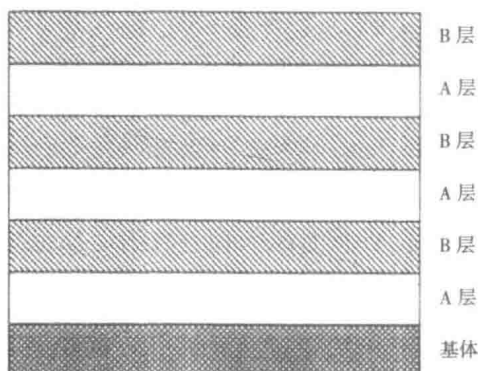


图 1-2 纳米结构多层膜示意

1.3.3.2 纳米结构多层膜致硬理论

目前,纳米结构多层膜致硬的理论主要有以下几种。

1. Hall - Petch 理论

Hall - Petch 理论是一种把晶粒尺寸跟材料的力学性能联系起来的理论,其具体计算公式为式(1-1)。然而,Hall - Petch 公式并不适用于所有材料体系。Hall - Petch 公式的成立需要一定的前提条件,它要求材料中的位错不能穿过晶界,但可以聚集在晶界处,形成位错聚集的同时,在其相邻的晶界也会产生新的位错源。另外,需要重点说明的是,这种理论存在的前提是假设所研究的材料的晶粒尺寸要足够大,这样才能够容纳较多的位错。由于纳米结构多层膜的调制周期往往很小,这限制了 Hall - Petch 公式在该体系中的应用。

2. 模量差理论

1970 年,Koehler 等提出了模量差理论,从理论角度提出了改善多层结构材料强度的方法。该理论认为,位错在相邻调制层之间存在不同剪切模量的纳米结构多层薄膜体系中产生时,位错具有不同的线能力密度。因为位错易于在具有较低剪切模量的调制层中

产生,此时需要额外的应力才能使得位错扩展至具有较高剪切模量的调制层中,最终导致薄膜硬度强化。对于调制周期较小的纳米结构多层膜体系来说,薄膜中具有较低剪切模量的膜层能够阻碍位错的滑移,从而使该体系薄膜力学性能得以强化。然而,当调制周期大于某一临界值时,该多层膜体系中便会出现能够激发位错生成的外力,位错能够轻易地穿过膜层,最终导致薄膜力学性能下降。

3. 协调应变理论

协调应变理论是指当调制层间共格的晶面处存在错配点阵时就会产生畸变,这是材料出现硬度升高的最主要原因。实际上要用来制备成膜的材料晶格常数都会与基体材料的晶格常数存在不同程度的差异,这就会使晶格出现错配,从而强化薄膜。这种理论最开始是应用于解释纳米复合膜的性能变化,后来被研究者应用到多层膜中。

综合目前的关于纳米结构多层膜致硬理论模型和已研究成功的具有超硬和超模的纳米结构多层膜,可以发现它们普遍存在以下几个特点:沉积多层膜的不同材料的模量相差较大;沉积多层膜的调制层的厚度较小;沉积多层膜时,调制层要能形成共格的界面。

但实际上制备纳米结构多层膜时,由于实验和生产条件的多样性,就会使薄膜种类繁多,形成的组织也就不相同,界面变得复杂等。所以,上述的各种理论模型只能用来解释一些特定体系中出现的超硬或超模现象。但是,这些理论模型对纳米结构多层膜的设计和具有一定的指导意义。

1.4 设计选择膜层的基本原则

首先从使用性能出发,要使膜层与基体匹配适当,要把膜层与基体视为一个整体的系统来设计。在保证满足实际应用的前提下,需从膜层材质与基体材质之间的相互作用及膜层的实际使用条件下发生的各种反应等因素考虑。

(1) 膜基结合力的影响。

膜基结合力的高低是影响使用的关键,它表征的是膜层与基体能否牢固结合的能力,膜基结合力是影响膜层使用寿命最为关键的指标。例如,对于切削刀具,其刀尖和刀刃在切削加工过程中产生很大的切削作用力和很高的温度,这就要求膜基具有很高的结合强度。由于在膜层沉积过程中,膜层会产生不同的应力,易引起界面破裂,造成膜层与基体分层或剥离。为了形成相匹配的界面区,目前常用中间过渡层来进行匹配,或者从工艺上通过离子轰击促进界面处的碰撞来提高膜基结合强度。当膜层与基体相互间的结构和化学性能相匹配时,易形成降低的界面能,也有利于膜基结合强度的提高。

(2) 膜层的强度和塑性的影响。

膜层的强度和塑性应尽可能高,主要是防止膜层的裂纹扩展。在对有镀膜层的高速钢的断裂强度的研究中证实,当膜层厚度小于基体结构中造成应力集中的缺陷尺寸时,从膜层扩展的裂纹数量会很小。

(3) 内应力对膜层强度的影响。

膜层的总应力与膜厚有关。一般而言,膜层的总应力是膜厚的函数,内应力的产生来源于沉积中线膨胀系数之间的差别和杂质渗入界面、结构排列不完整或结构重排而造成

的本征应力。从应力来看,应力易使膜层开裂,压应力过大易造成膜层变皱、弯曲变形。但是一个适中的压应力对膜基结合是较为理想的。膜层中内应力类型不同,可引发界面的破断,如膜层与基体线膨胀系数失配所造成的热应力,可以是拉应力,也可以是压应力。相比之下,拉应力对膜基结合强度的危害性更大。若膜层材质的线膨胀系数比基体材料大,在从沉积到温度冷却后,膜层中常存在的热应力是拉应力。膜层在生长过程中产生的本征应力是拉应力或压应力,与沉积的方法和工艺密切相关,其产生的本征应力影响着膜基结合的稳定性和膜层的寿命。一般而言,用 PVD 法沉积出难熔碳化物、氮化物和氧化物的膜层时产生的是压应力。

(4) 膜层硬度的影响。

膜层的硬度是超硬机械功能耐磨损的重要指标。应合理地选择本征硬度的膜层材料或通过工艺调整膜层的微观结构以达到所希望的硬度来满足设计要求。在设计选择膜层材料时,可按硬质材料的化学特征,即共价键、金属键和离子键考虑。

①共价键材料具有最高的硬度,如金刚石、立方氮化硼和碳化硼等。

②金属键材料具有较好的综合性能。

③离子键硬质材料具有较好的化学稳定性。

在这些共价键、金属键和离子键硬质材料中,其本征硬度会随离子键和金属键所占比例增加而减少。由于氮化物、碳化物和硼化物有许多优良的性能,在超硬材料中占有十分重要的地位。虽然因沉积膜层的方法和工艺不同,这些氮化物、碳化物和硼化物的硬度会在一定范围内波动,然而设计选用多组元的膜层,不仅可以保留单一膜层性能的特点,还能使膜层具有相当高的强度。

(5) 中间过渡层。

在膜基界面间掺进中间过渡层,对于一些膜层与基体材质热膨胀及弹性模量性能差别很大,以及在基体上沉积的膜层中产生的应力,易于引起基体与膜层界面分层来说,是一种十分有效及实用性极强的技术手段。中间过渡层实际上是在膜层与基体之间起到缓冲作用,它既能与膜层较好结合,又能与基体有效结合。在选择设计中间过渡层时,在材质结构与化学性能上尽可能与膜层和基体相匹配,或者在线膨胀系数及弹性模量上尽可能差距小。

1.5 氮化物陶瓷薄膜摩擦磨损性能

由于表面和润滑剂通常是整个系统稳定性和性能中最薄弱的环节,摩擦问题严重影响了很多先进技术的应用和发展。特别在高温($300 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)下具有并保持低摩擦系数一直都是摩擦学领域最大的难题,至今还没有一种涂层能够在较宽的温度范围和使用条件下同时具有低的摩擦系数和高的耐磨性。为此,设计和制备在较宽范围工作环境具有较低的磨损率和较低摩擦系数的材料是科学家研究的热点和重点。研究表明,单一成分的润滑剂已经不能满足在极端环境中的应用,而具有纳米结构和智能化的涂层技术拓宽了高温固体润滑涂层的理论研究与应用发展,在这方面具有较大潜力。

早期人们探索了用气体、液体和固体润滑剂润滑热表面的可行性,大部分液相或气相

润滑剂极易氧化和(或)化学分解,从而导致润滑剂失效。而传统的固体润滑剂(如二硫化钼、石墨、六方氮化硼等)由于高温下的化学降解和(或)结构破坏会导致其失效。为了弥补单一固体润滑剂的缺陷,美国空军研究实验室(AFRL)摩擦组首创提出自适应纳米复合涂层,其设计原则是根据工作环境的变化调整其表面化学组成和结构,从而尽量减小接触表面的摩擦系数及磨损。这些涂层是沉积多相结构,其中某些相提供机械强度,其他相作为固体润滑剂。在摩擦接触区由于所施加的负载和运行环境,这种复杂结构的化学性产生可逆变换,从而产生润滑相。

过渡族金属氮化物由于具有高硬度、良好的化学稳定性和优异的耐磨性,在相关领域获得了广泛的应用。自1960年用物理气相沉积法制备TiN薄膜以来,因其较高的硬度、良好的抗氧化、耐腐蚀性能及较低的摩擦系数,在工业领域作为硬质保护涂层发展迅速。相对于早期出现的TiN涂层,CrN涂层硬度偏低,但其具有韧性好、内应力低、耐磨性好、膜层较厚等优点,同时它还具有结合力强、化学稳定性高和高温抗氧化性好等优点,因而具有更高的研究价值。目前,对基于某一特定工作环境温度的薄膜材料的研究已有诸多报道,但是对能在从低温到高温的宽温域内都有优异性能的自适应智能薄膜的研究还鲜见报道。因此,开展智能自适应纳米复合涂层的材料设计和摩擦性能研究具有重要的科学意义和应用价值。

1.6 本书主要内容

本书基于自适应理论及智能薄膜设计原则,研究改良元素Al、Si、C, Magnéli相的元素Mo、V,软金属Ag、Cu及稀土元素Y对过渡族金属氮化物薄膜微观结构、力学和摩擦磨损性能的影响,着重讨论了上述元素对薄膜不同环境温度条件下摩擦磨损性能的影响机理。

第2章 二元氮化物陶瓷薄膜

过渡族金属氮化物由于具有良好的力学、耐蚀及摩擦磨损性能,在刀具涂层中占据着一席之地。目前,过渡族金属氮化物的研究大多集中于ⅣB、ⅤB和ⅥB族这三族中。因此,本章选取ⅣB族中最具代表性的TiN及ⅤB族和ⅥB族中的Nb-N和Mo-N薄膜,阐述上述薄膜的微观结构及其力学和摩擦磨损性能。

2.1 ⅣB族氮化物陶瓷薄膜:TiN

由于具有较高的硬度以及较为优异的摩擦磨损性能,过渡族金属的氮化物薄膜在诸如硬质刀具薄膜等领域占有一席之地。早期,国内外学者对其研究主要集中在ⅣB族元素(如Ti和Zr)的氮化物上。其中,TiN薄膜是过渡族金属氮化物薄膜中最具代表性的薄膜。物理气相沉积(PVD)工艺具有很多优势,比如处理温度低,零件变形小,适合多种材质,可实现涂层的多样化,减少工艺时间,可提高生产率,对环境无污染等。因此,PVD是制备过渡族金属氮化物薄膜的重要方式之一。目前,国内外学者对TiN薄膜的相结构、力学及室温环境下的摩擦磨损性能均有深入的研究。然而,有关TiN薄膜的高温摩擦磨损性能的报道较少。因此,研究不同环境温度条件对TiN薄膜的摩擦磨损性能的影响具有一定的意义。

本节主要介绍射频磁控溅射制备的TiN薄膜相结构、力学性能和摩擦性能,着重讨论了环境温度对TiN薄膜摩擦磨损性能的影响。

2.1.1 TiN薄膜制备及表征

本书中TiN薄膜的制备是在中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的JGP-450型高真空共聚焦多靶磁控溅射设备上完成的。该设备配有三个射频溅射靶,它们分别安装在三个靶支架上,通过循环水冷却。在三个靶的前面分别安装了三个不锈钢挡板,该挡板可以通过电脑进行自动控制。纯度为99.9%的Ti靶安装在一个独立的射频阴极上,靶材直径为75 mm。本实验中,衬底所用材料为单晶硅(100)和AISI304不锈钢。其中,在单晶硅衬底上所沉积的薄膜样品用于进行成分、相结构及力学性能的研究;在AISI304不锈钢衬底上所沉积的薄膜样品用于摩擦磨损性能的研究。将AISI304不锈钢加工成长×宽×高为15 mm×15 mm×2.5 mm的小块后,依次用400目、1000目和2000目的水砂纸进行逐级打磨,然后经过金刚石研磨膏抛光。两种衬底材料依次用蒸馏水、无水乙醇和丙酮进行超声波清洗15 min,随后经热空气吹干后装入磁控溅射仪真空室中的可旋转基片架上。实验过程中,固定Ti靶到衬底的距离为11 cm。当真空室的本底真空度优于 6.0×10^{-4} Pa时,向真空室中通入纯度为99.999%的氩气用于起弧。起弧完成后,关闭衬底夹具下方的大挡板以隔离衬底与离子区,Ti靶进行时间约为20 min的预溅射以除去Ti靶表面的杂质,随后打开衬底夹具下方的大挡板,在衬底上预镀厚度约为200