

文章编号: 1004-0609(2004)12-1985-05

## 射频等离子体辅助化学气相 沉积 Ti-B-N 薄膜的结构与性能<sup>①</sup>

马胜利<sup>1</sup>, 马青松<sup>1</sup>, 牛新平<sup>1</sup>, 徐可为<sup>1</sup>, P Karvankova<sup>2</sup>, S Veprek<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 慕尼黑工业大学 无机材料化学研究所, 慕尼黑 D-85747)

**摘 要:** 研究了射频等离子体辅助化学气相沉积获得的 Ti-B-N 薄膜的微观组织结构和力学性能。结果表明: B 的加入使 Ti-B-N 薄膜中出现 TiN 纳米晶、BN 非晶和 TiB<sub>2</sub> 非晶(nanocrystalline TiN/amorphous BN/amorphous TiB<sub>2</sub>)的复相结构。Ti-B-N 薄膜组织致密, 晶粒细小, 薄膜硬度显著提高。用球盘式磨损实验考察了薄膜的摩擦学特性。与 TiN 相比, Ti-B-N 薄膜抗磨损性能有显著提高, 磨损机制为微观切削与疲劳磨损共同作用, 但摩擦系数较 TiN 稍高。

**关键词:** 射频等离子体辅助化学气相沉积; Ti-B-N 薄膜; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

## Structure and properties of Ti-B-N coatings prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition

MA Sheng-li<sup>1</sup>, MA Qing-song<sup>1</sup>, NIU Xin-ping<sup>1</sup>, XU Ke-wei<sup>1</sup>,

P Karvankova<sup>2</sup>, S Veprek<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute for Chemistry of Inorganic Materials,

Technical University Munich, Munich D-85747, Germany)

**Abstract:** The microstructure and properties of Ti-B-N coatings prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (rf-PCVD) were investigated. The coatings were characterized by energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and optical microscopy. Pin-on-disk tribometer and microscopic hardness tester were used to evaluate the mechanical properties of the coatings. The results show that the structure of the coatings is nanocomposite, where nanocrystalline TiN is embedded in the amorphous matrix of BN and TiB<sub>2</sub>. The micro-hardness of Ti-B-N coatings is much higher than that of TiN coatings. The wear resistance of Ti-B-N coatings with a certain addition of boron is remarkably increased, which is caused by the change of friction mechanism of the coatings, although its friction coefficient is a little higher than that of TiN.

**Key words:** plasma-enhanced chemical vapor deposition; Ti-B-N coating; hardness; wear resistance

近年来纳米超硬薄膜材料在要求耐磨损、耐腐蚀、抗氧化的工件表面改性领域应用潜力巨大, 正

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271053, 50371067); 国家自然科学基金委重大国际合作项目及欧盟第五框架计划资助项目(GRD2001-40419)

收稿日期: 2004-06-09; 修订日期: 2004-08-18

作者简介: 马胜利(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 马胜利, 副教授; 电话: 029-82668395; E-mail: slma@mail.xjtu.edu.cn

受到研究者的广泛重视。Ti-B-N 薄膜作为其中之一备受关注<sup>[1-4]</sup>。这种薄膜可由物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)及等离子体辅助化学气相沉积(PCVD)等方法得到。文献[5-8]研究了 PVD 技术制备的 Ti-B-N 薄膜的结构和性能。由于在 PVD 技术中,反应器中氮气的分压比 PCVD 低几个数量级,导致 TiN 与 BN 的合成不完全,因此随 PVD 沉积参数(氮气分压、工件温度、离子轰击能量等)的不同,薄膜中会出现各种含 Ti、B、N 的相,如均匀的 TiB<sub>2</sub>N<sub>x</sub> 相<sup>[1-3]</sup>、非晶 TiBN 相<sup>[4]</sup>、TiN+TiB<sub>2</sub> 两相结构<sup>[5]</sup>等。同时,硬度也随着成分的不同出现很大差异,从 Pierson 和 Maya 等<sup>[6, 7]</sup>报道的硬度 ≤11 GPa 到 Heuvel<sup>[8]</sup>报道的 80 GPa。而在 PCVD 技术中,由于等离子体的参与,反应器中的 N<sub>2</sub> 分压达到 10<sup>2</sup> Pa 数量级就足以形成稳定的 TiN 和 BN 两相结构。在这种沉积条件下,纳米晶和非晶复相结构(nc-TiN/α-BN)可以自发地形成<sup>[9]</sup>。然而,目前对 PCVD 制备 Ti-B-N 薄膜的结构研究尚不深入,有关此类超硬薄膜的摩擦磨损特性也有待考察。本文作者研究了用射频等离子体辅助 CVD 技术沉积的 Ti-B-N 薄膜的微观结构和力学性能。

## 1 实验

基材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,尺寸为  $d$  24 mm × 7.5 mm。Ti-B-N 薄膜由慕尼黑工业大学的射频 PCVD 设备(频率 13.56 MHz)制备。沉积过程中反应器内压力 300 Pa,沉积温度 560~580 °C, N<sub>2</sub> 流量 5 cm<sup>3</sup>/min, H<sub>2</sub> 流量 50 cm<sup>3</sup>/min,射频输入功率 100 W。

用 JSM-5600LV 低真空扫描电子显微镜上配备的 KEVEX 能谱仪测定薄膜的硼含量。用光学显微镜观察薄膜磨损形貌, D/max-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)和 JEM-200CX 型透射电镜(TEM)测试薄膜晶体结构及取向, PHI-5702 型 X 射线光电子谱仪(XPS)测试薄膜中元素的化学组态,结合 XRD 谱线用谢乐(Scherrer)公式计算晶粒大小。

薄膜硬度用 FM-700 显微硬度计测定,加载 0.25 N,取 5 次测量的平均值;薄膜的磨损性能用 THT07-135 型摩擦磨损试验机测试,在无润滑室温条件下测试。测试条件:钢球摩擦副为 Cr15,直径为 3 mm,粗糙度  $R_a$  ≤ 0.05 μm,硬度 HRC 61,载荷 5 N,摩擦线速度 20 cm/s,每次测试 1 000 m。用 TR240 便携式表面粗糙度仪测出 Ti-B-N 薄膜经过磨损后的磨痕深度,用工具显微镜读出磨痕宽

度,计算出总的磨损体积  $W_v$  后,用下式计算比磨损率  $W_R$ :

$$W_R = W_v / (P \cdot S) \quad (1)$$

式中  $P$  为法向载荷, N;  $S$  为滑动距离, m。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为 TiN 和 Ti-B-N 薄膜的横截面 SEM 形貌。与 TiN 薄膜中加入 Si 类似, B 的加入显著改变了 TiN 薄膜的柱状晶结构。可见, TiN 薄膜截面上有明显的柱状晶结构(图 1(a)), 而 Ti-B-N 薄膜的截面则基本为等轴晶(图 1(b)), 并且 Ti-B-N 薄膜组织趋于致密,这可能是由于 B 元素的加入干扰了 TiN 柱状晶的自由生长。显然,这种微观结构与形貌对薄膜的性能有明显影响,一般认为等轴致密的微观组织有助于薄膜硬度、结合强度以及抗腐蚀性能的提高<sup>[10]</sup>。

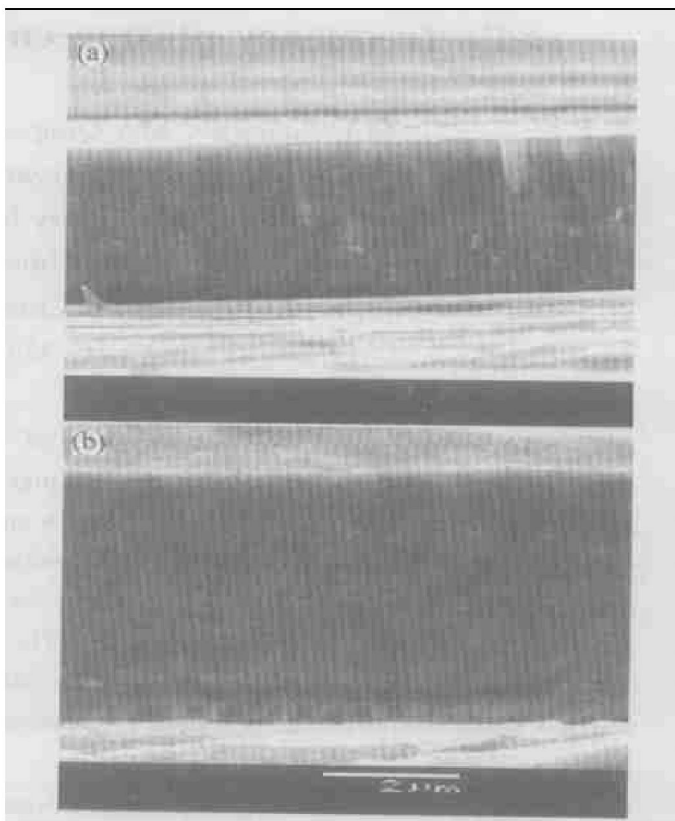


图 1 TiN 和 Ti-B-N 薄膜横截面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of cross-sectional surface for Ti-B-N coatings  
(a) —Without B; (b) —With 12.9% B

表 1 列出了本实验条件下用 X 射线衍射计算得到的 TiN 和 Ti-B-N 薄膜的晶粒尺寸和对应的显微硬度值。可见 B 的加入细化了晶粒,并显著提高了薄膜的显微硬度,其最大硬度接近 40 GPa。结合图 1 所示的薄膜断口 SEM 形貌可知,薄膜中的 B

阻碍 TiN 柱状晶生长, 并使晶粒细化, 这可能是薄膜硬度提高的原因之一。

表 1 不同 B 含量 Ti-B-N 薄膜的晶粒尺寸和显微硬度

**Table 1** Grain size and microhardness of Ti-B-N coatings with different B contents

| $x(\text{B})/\%$ | Grain size/nm | Hardness/GPa |
|------------------|---------------|--------------|
| 0                | 35.0          | 24.0         |
| 0.9              | 30.1          | 34.4         |
| 3.7              | 15.0          | 38.1         |
| 8.0              | 17.7          | 34.6         |
| 12.9             | 6.4           | 39.7         |

图 2 所示为 TiN 和 Ti-B-N 薄膜的 X 射线衍射谱。可以看出, Ti-B-N 薄膜谱线中仅出现 fcc TiN 的衍射峰, 而没有出现其他晶相或非晶相的衍射峰, 说明 Ti-B-N 薄膜中 TiN 为主要相, 且 TiN 晶相的(200) 晶面取向在不同 B 含量下均居主导地位, 随 B 含量增加, TiN 相的(311) 晶面取向稍稍增强。但在 Ti-B-N 薄膜中未检测到 B 化合物的晶相或非晶相结构, 分析认为可能是由于其含量少或衍射峰强度低的缘故。这种现象在 Ti-Si-N 薄膜 XRD 谱线中也经常遇到<sup>[11, 12]</sup>。为此, 对 Ti-B-N 薄膜又进行了 XPS 谱线分析。

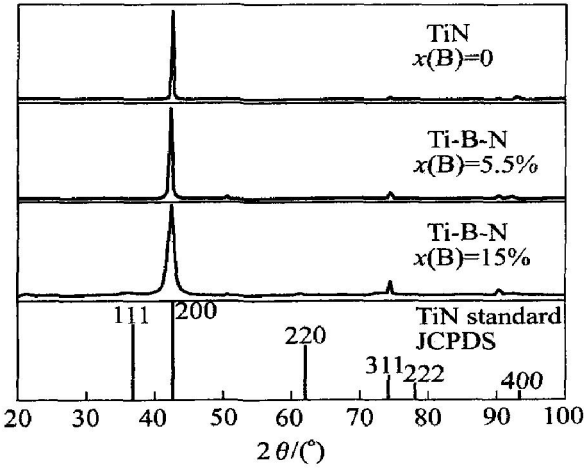


图 2 TiN 和 Ti-B-N 薄膜的 X 射线衍射谱

**Fig. 2** XRD patterns of TiN and Ti-B-N coatings

图 3 所示为 Ti-B-N 薄膜的 XPS 谱线。可以看出, 薄膜中的 B 主要存在 3 种化合状态: TiB( $B_{1s}$ ) = 186.8 eV)、TiB<sub>2</sub>( $B_{1s}$ ) = 187.7 eV) 和 BN( $B_{1s}$ ) = 190.5 eV), 同时发现当 B 含量低于 8% 时, Ti-B-N 薄膜中的含 B 相主要为 BN; 当 B 含量超过 8% 后, TiB<sub>2</sub> 相成为 B 的主要结合形式。同时分析认为

在 Ti-B-N 薄膜中 BN 和 TiB<sub>2</sub> 有可能以非晶相存在。文献[9]解释了 TiB 峰出现的原因是由于 B 原子半径较小, 它存在于 N、Ti 原子间必然导致 B 与一部分 Ti 互相结合而形成类似于 TiB 的结构, 而 TiB 相一般认为不可能在 Ti-B-N 薄膜中出现<sup>[10]</sup>。

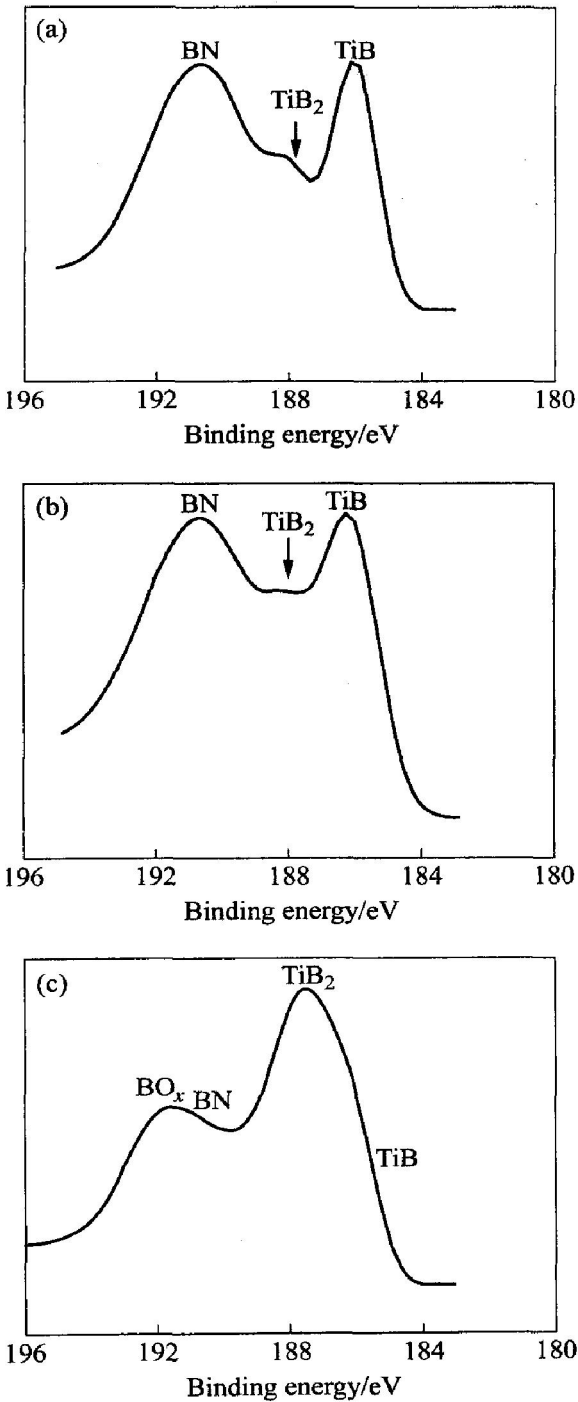


图 3 不同 B 含量 Ti-B-N 薄膜的 XPS 谱

**Fig. 3**  $B_{1s}$  region in XPS spectra of Ti-B-N coatings with different B contents  
(a) —2% B; (b) —8% B; (c) —15% B

为了进一步证实 Ti-B-N 薄膜中 BN 和 TiB<sub>2</sub> 两相为非晶结构, 图 4 给出了 Ti-B-N 和 TiN 薄膜的透射电镜形貌及电子衍射花样。可以看出, 在 Ti-B-

N 薄膜电子衍射花样中(图 4(a)),既有衍射环又有衍射斑点,结合前面的 XRD 和 XPS 谱线综合分析,可以认为 Ti-B-N 薄膜是由 TiN 晶体和非晶相(BN+TiB<sub>2</sub>)组成的纳米复相结构。而 TiN 薄膜衍射环呈现为多晶环(图 4(b)),表明 TiN 薄膜主要是纳米晶粒的单相组织。

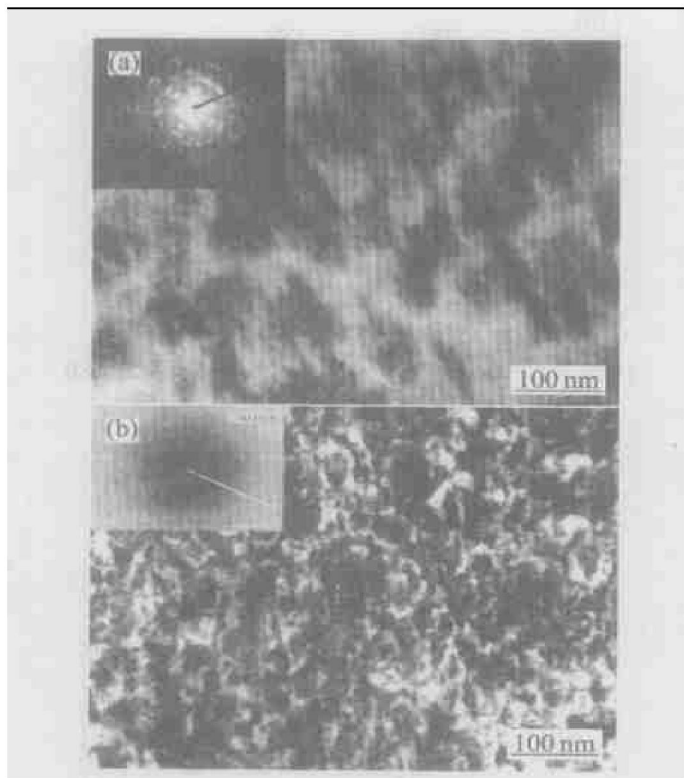


图 4 Ti-B-N 和 TiN 薄膜的 TEM 照片和电子衍射花样

Fig. 4 TEM images of Ti-B-N coatings with 3.7% B(a) and TiN coatings(b)

图 5 所示为 TiN 和 Ti-B-N(3.9% B)薄膜的摩擦系数曲线。可以看出在摩擦开始阶段(滑动距离 < 200 m), Ti-B-N 与 TiN 薄膜的摩擦系数相差不大,随着摩擦过程的继续, Ti-B-N 薄膜的摩擦系数逐渐增大并最终稳定在 0.72 左右,而 TiN 薄膜的摩擦系数在滑动 240 m 后降低并稳定在 0.62 左右。由于 Ti-B-N 薄膜硬度较高,摩擦过程中使 GCr15 摩擦副磨损严重,即与 Ti-B-N 发生对磨的摩擦副比与 TiN 对磨的摩擦副有更多的损失量。这就导致在稳定磨损过程中, Ti-B-N 与 GCr15 摩擦副间所发生的磨损在更大的接触面积上进行。根据文献[13, 14],大接触面积上发生机械啮合的接触点增多,同时,大接触面积上强烈的分子吸引力也相应增大,这就直接导致由机械啮合与分子吸引力产生的切向阻力之和,即摩擦副间的摩擦力增大,从而使测得 Ti-B-N 薄膜的摩擦系数较大。

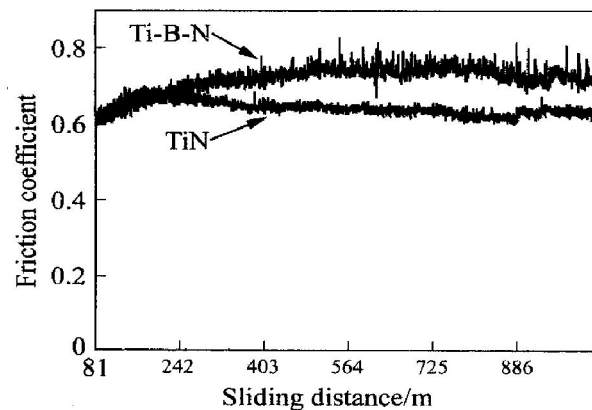


图 5 TiN 和 Ti-B-N 薄膜的摩擦系数

Fig. 5 Friction coefficients of TiN and Ti-B-N coatings

图 6(a) 所示为 TiN 薄膜划痕内的表面形貌。可见整个区域可分为 A、B 两区域,其中 A 区域为磨痕中靠近边沿的部分, B 区域为靠近中心的部分。A 区域无明显的沟槽,膜层也未出现脱落的现象,可能是因为膜层在与钢球相对滑动开始产生的小沟槽在后来的磨损过程中被逐渐磨平,按照文献[15]的分类,应属于微观犁沟与微观切削机制共同作用的结果。B 区域出现 TiN 与 GCr15 钢球发生粘着磨损的痕迹,图中白亮的带状区域为黏附在薄

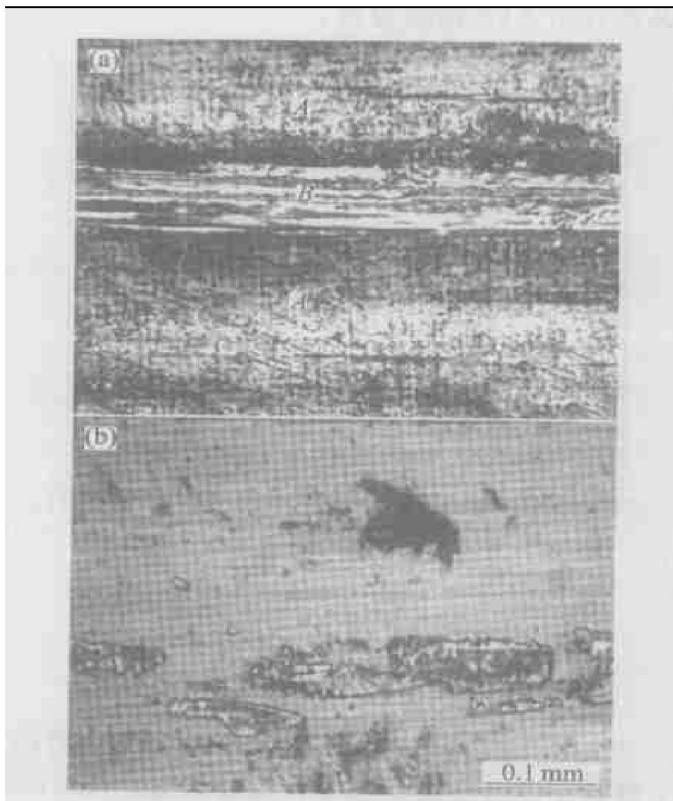


图 6 两种薄膜的磨痕表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of wear track of TiN (a) and Ti-B-N (b)

膜上的 GCr15 钢。A、B 两区域不同的磨损机制应源于磨痕中不同部位受到不等的压力作用。图 6(b) 所示为明显的微观切削与疲劳磨损机制作用下的磨痕形貌, 磨痕中布满细小沟槽, 并伴有层片状剥落, 原因可能是磨损中 GCr15 钢球与 Ti-B-N 薄膜接触时产生的摩擦力使少量 Ti-B-N 硬颗粒从膜层脱离, 这些颗粒很容易嵌入硬度较低的 GCr15 钢球表面, 并在随后的磨损中挤压刺入 Ti-B-N 与基体的界面, 象刨子或犁一样将镀层从基体上铲掉, 形成被磨损薄膜布满细小沟槽的表面上分散有片状脱落的形貌。由式 (1) 计算得到 TiN 和 Ti-B-N (3.9% B) 薄膜的比磨损率分别为  $7.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。可见 B 的加入显著改善了薄膜的抗磨损性能, 这主要得益于 Ti-B-N 薄膜的纳米复相结构及致密的微观组织形态。

### 3 结论

1) 与 TiN 薄膜单相结构相比, 射频 PCVD 制备的 Ti-B-N 薄膜为 TiN 纳米晶、BN 非晶和 TiB<sub>2</sub> 非晶(nc-TiN/ $\alpha$ -BN/ $\alpha$ -TiB<sub>2</sub>) 的复相结构, 其薄膜晶粒细小, 最高硬度接近 40 GPa。

2) TiN 薄膜中加入 B 元素后, Ti-B-N 薄膜抗磨损性能有显著提高, 磨损机制为微观切削与疲劳磨损共同作用, 但摩擦系数较 TiN 稍高。

### REFERENCES

- [1] Wong M S, Lee Y C. Deposition and characterization of Ti-B-N monolithic and multilayer coatings[J]. Surf Coat Technol, 1999, 120 - 121(11): 194 - 199.
- [2] Pierson J F, Chapusot V, Billord A, et al. Characterization of reactively sputtered Ti-B-N and Ti-B-O coatings[J]. Surf Coat Technol, 2002, 151 - 152(3): 526 - 530.
- [3] Mollart T P, Haupt J, Gilmore R, et al. Tribological behavior of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/hr-BN/TiB<sub>2</sub> multilayer coatings[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86 - 87(12): 231 - 236.
- [4] Mitterer C, Mayrhofer P H, Beschliesser M, et al. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings[J]. Surf Coat Technol, 1999, 120 - 121(11): 405 - 411.
- [5] Hammer P, Steiner A, Villa R, et al. Titanium boron nitride coatings of very high hardness[J]. Surf Coat Technol, 1994, 68 - 69(12): 194 - 198.
- [6] Pierson J F, Bertran F, Bauer J P, et al. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films[J]. Surf Coat Technol, 2001, 142 - 144(7): 906 - 910.
- [7] Maya L, Vallet C E, Fiedor J N. Reactive sputtering of titanium diboride or titanium disilicide[J]. J Vac Sci Technol A, 1997, 15(4): 2007 - 2012.
- [8] Heau C, Terrat J P. Ultra hard Ti-B-N coatings obtained by reactive magnetron sputtering of a Ti-B target[J]. Surf Coat Technol, 1998, 108 - 109(10): 332 - 339.
- [9] Karvankova P, Veprek-Heijman M G J, Zindulka O, et al. Superhard nc-TiN/ $\alpha$ -BN and nc-TiN/ $\alpha$ -TiB<sub>x</sub>/ $\alpha$ -BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: A comparative study of their properties[J]. Surf Coat Technol, 2003, 163 - 164(1): 149 - 156.
- [10] Karvankova P. Superhard nc-TiN/ $\alpha$ -BN/ $\alpha$ -TiB<sub>2</sub> and nc-MnN/ $\alpha$ -metal Nanocrystalline Composite Coatings[D]. Munich: Technical University Munich, 2003.
- [11] 马大衍, 王 昕, 马胜利, 等. Ti-Si-N 纳米复相薄膜及 Si 含量对脉冲直流 PCVD 镀膜质量的影响[J]. 金属学报, 2003, 39(10): 1047 - 1050.  
MA Da-yan, WANG Xin, MA Sheng-li, et al. Nanocomposite Ti-Si-N films and effect of Si content on pulsed D. C. PCVD coatings quality[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(10): 1047 - 1050.
- [12] Niederhofer A, Nesladek P, Veprek S. Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-TiN/TiSi<sub>x</sub> and nc-(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Si<sub>x</sub>)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond[J]. Surf Coat Technol, 1999, 120 - 121(11): 173 - 178.
- [13] Patscheider J, Zehnder T, Diserens M. Structure-performance relation in nanocomposite coatings[J]. Surf Coat Technol, 2001, 146 - 147(9-10): 201 - 208.
- [14] 戴雄杰. 摩擦学基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 5 - 40.  
DAI Xiong-jie. Fundamentals on Tribology [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1984. 35 - 40.
- [15] 黄 鹤. TiN 基硬质薄膜的摩擦学研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2003.  
HUANG He. Wear Behavior of TiN Based Hard Coatings[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2003.

(编辑 陈爱华)