

文章编号: 1003-7837(2002)02-0112-04

真空阴极电弧沉积 TiB_2 薄膜的组织结构及其摩擦学性能的研究

朱霞高¹, 王成彪²

(1. 广州有色金属研究院材料表面工程技术研究开发中心, 广东 广州 510651;

2. 中国地质大学, 北京 100083)

摘 要: 用 TiB_2 作阴极靶, 采用优化的真空阴极电弧沉积工艺制备的 TiB_2 薄膜是由 TiB_2 , Ti_2B_5 , TiB 和 Ti 组成的多相结构. 薄膜的摩擦磨损试验表明: TiB_2 薄膜的摩擦系数为 0.139, 膜层寿命超过 60 min, 是 TiN 和 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ 膜层的 2 倍.

关键词: 阴极电弧沉积; TiB_2 薄膜; 摩擦磨损试验

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

TiB_2 是一种化学性质极为稳定的硬质难熔化合物材料, 具有高熔点 (3225°C)、低密度 (4.53 g/cm^3)、高硬度 ($\text{Hv}34 \text{ GPa}$, 仅次于金刚石和立方氮化硼)、较高的强度和断裂韧性、优异的耐蚀性和抗氧化性 (氧化温度高于 1550 K), 以及优良的导热、导电、耐磨性能. 在腐蚀、磨损严重, 工作温度高的苛刻条件下, TiB_2 是一种很有前景的工程材料^[1]. 在新型膜层体系中, TiB_2 和 Ti-B-N 是最具有吸引力和发展前景的新型膜层之一.

制备 TiB_2 薄膜的方法有 CVD 法^[2]、烧结 TiB_2 的电子束蒸发沉积^[3]、磁控溅射^[4]、离子束辅助沉积、离子束溅射^[5]、真空电弧沉积^[6,7]等. 目前, 国内外对直接用 TiB_2 作阴极材料的真空阴极电弧沉积 TiB_2 膜层的研究还很少.

1 试验部分

1.1 TiB_2 薄膜的制备

镀膜设备采用 MIP-6-800 型多功能阴极电弧离子镀膜机, 在阴极电弧靶前有外加直线型磁过滤线圈. TiB_2 阴极靶是用高纯 TiB_2 粉末烧结而成. 试样基体是 Cr12MoV 模具钢和 45 号钢, 装入真空室前经严格的清洗, 将试样上的油污、污垢、锈迹、水分等附着物彻底清除. 镀膜前, 先用 Ti 靶轰击试样并沉积中间过渡层, 然后用 TiB_2 阴极靶沉积 TiB_2 薄膜. 工作条件为:

收稿日期: 2002-03-15

作者简介: 朱霞高 (1975-), 女, 山东日照人, 硕士.

弧电流 10~30 A,弧电压 20~40 V,负偏压 0~800 V.

1.2 测试方法

用 HITACHI S-450 型扫描电子显微镜观察 TiB₂ 膜的表面形貌,用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析薄膜的结构,用球盘摩擦试验机研究 TiB₂ 膜层的摩擦学性能.

2 试验结果及分析

2.1 TiB₂ 薄膜的组织结构

TiB₂ 薄膜的 SEM 分析(图 1)表明,膜层表面粗糙,布满液滴. 本试验虽然采用了外加直线型磁过滤设施,增加了平行靶表面的磁场强度分量,使电弧弧斑发生大量的分裂,弧斑细化,但由于受 TiB₂ 阴极靶蒸发特性的限制,膜层表面还是比较粗糙. 对采用优化工艺制备的 TiB₂ 薄膜试样进行了 X 射线衍射分析,结果见图 2. 从图 2 可知,薄膜中有 Ti, Ti₂B₅, TiB 和 TiB₂ 等多相存在,各相的衍射峰均很弱,且相互重叠,各衍射峰明显宽展,表明真空阴极电弧沉积的膜层晶粒细小,仅在 44°处出现 TiB₂ 的衍射峰,与 hcp TiB₂ 的(101)晶面的衍射角吻合,而它的(001)、(100)等峰均淹没在本底之中,说明该 TiB₂ 膜层具有强烈的(101)择优趋向.

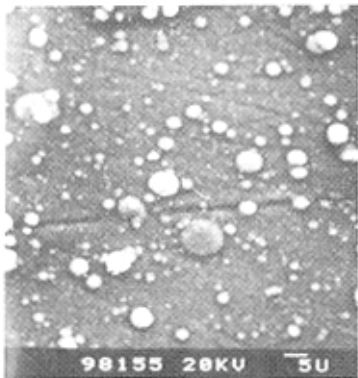


图 1 TiB₂ 膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM surface morphology of TiB₂ films

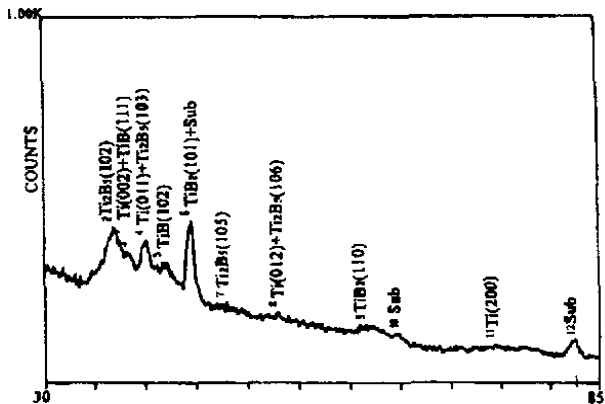


图 2 TiB₂ 膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of TiB₂ films

2.2 TiB₂ 薄膜的摩擦学性能

TiB₂ 膜层的摩擦学性能试验在球盘摩擦试验机上进行. 上试样是经淬火和回火处理的直径 8 mm 的 GCr15 钢球,硬度为 HRC62~64;下试样为沉积了硬质膜层 TiB₂ 的 45 号钢. 试验中施加载荷为 1.96 N,上试样静止,下试样旋转,其线速度为 2 m/s,在大气中干摩擦,试验室温(18±1)℃,相对湿度(50±6)%.

摩擦试验开始时,TiB₂ 膜层的摩擦系数较小,仅为 0.139;64 min 后陡升为 0.528. 当摩擦力突然增大时,认为膜层已经发生严重磨损,视为膜层寿命极限. 在相同条件下,TiB₂ 膜层的摩擦系数及其寿命与 TiBN, (Ti, Al)N 和 TiN 硬质薄膜的对比结果见图 3. 由图 3 可以看出: TiB₂ 和 TiBN 硬质膜层具有优良的耐磨性, TiB₂ 膜层摩擦系数最小(0.139), TiBN 膜层虽然摩擦系数略高(0.167),但膜层寿命比 TiB₂ 长 15 min,二种膜层的寿命均超过 60 min,为 TiN

和(Ti,Al)N膜层的2倍左右;(Ti,Al)N膜层的耐磨性能较TiN膜层好些,但远不如TiB₂和TiBN硬质膜层。从试验结果可看出,TiB₂膜层具有优异的耐磨性能。

TiB₂的优异耐磨性一般认为是B元素的作用^[8,9]。过渡元素的硼化物如TiB₂,ZrB₂,VB₂等,如果在适宜的温度条件下,其中的自由硼原子会获得高的迁移率和扩散激活能而到达膜层的表面,与空气中的氧反应生成B₂O₃。B₂O₃是一种玻璃态结构的材料,在潮湿的空气中可以与水分子自发发生化学反应生成H₃BO₃(即使在相对湿度只有1%的干燥空气中,B₂O₃表面仍可以生成H₃BO₃)。图4所示为在TiB₂膜表面生成B₂O₃和H₃BO₃的示意图。

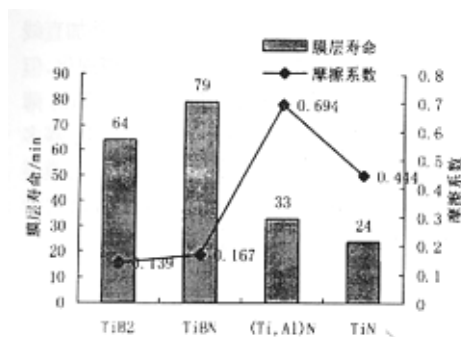


图3 真空阴极电弧沉积硬质薄膜的摩擦学性能

Fig.3 Tribological properties of the thin films deposited with cathodic arc deposition

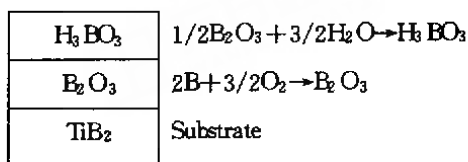


图4 在TiB₂膜表面生成B₂O₃和H₃BO₃的示意图
Fig.4 Schematic diagram of the formation of B₂O₃ and H₃BO₃ on the surface of TiB₂ films

H₃BO₃为层状三斜晶体结构^[9],其晶体结构中的原子层由B原子、O原子和H原子紧密堆积而成。原子通过强的共价键、离子键和氢键牢固地结合在一起,而层间距离较大(0.318 nm),通过弱的范德华力连接(其层状晶体结构类似于层状自润滑材料MoS₂、石墨和六方BN)。当施加剪切力时,极易从层与层之间劈开或产生滑移,使H₃BO₃具有较低的摩擦系数。因此,过渡金属的硼化物具有很好的摩擦学性能。

3 结 论

真空阴极电弧沉积TiB₂薄膜表面较粗糙,存在较多大小不等的颗粒;TiB₂膜层是由TiB₂,Ti₂B₃,TiB和Ti组成的多相结构;TiB₂膜层摩擦系数为0.139,球盘摩擦磨损试验表明,TiB₂膜层寿命超过60 min,为TiN和(Ti,Al)N膜层的2倍左右。

参考文献:

- [1] 杨晓豫,蔡珣,李莹, *et al.* Ti-B超硬薄膜的合成及其显微结构和显微硬度的研究[J]. 真空科学与技术, 1998, 18(3): 170-175.
- [2] Pierson H O, Randich E. Titanium Diboride Coatings and their Interaction with the Substrates[J]. Thin Solid Films, 1978, 54: 119-128.
- [3] Bunshah R F, Nimmagadda R, Bunford W. Structure and Properties of Refractory Compounds Deposited by Electron Beam Evaporation[J]. Thin Solid Films, 1978, 54: 85-106.
- [4] Shikama T, Sakai Y, Fukutomi M, *et al.* Deposition of TiB₂ Films by a Co-Sputtering Method [J]. Thin Solid Films, 1988, 156: 287-293.
- [5] 王曦, Martin P J. TiB₂超硬薄膜的合成及性能[J]. 材料研究学报, 1996, 10(2): 191-194.

- [6] Knotek O, Löffler F, Böhmer M, *et al.* Ceramic Cathodes for Arc—Physical Vapour Deposition Development and Application[J]. Surf & Coat Technolo, 1991,49:263—267.
- [7] Treglio J R, Trujillo S, Perry A J. Deposition of TiB_2 at Low Temperature with Low Residual Stress by a Vacuum Arc Plasma Source[J]. Surf & Coat Technolo, 1993,61:315—319.
- [8] Erdemir A, Halter M, Fenske G R. Preparation of ultralow—friction surface films on vanadium diboride[J]. Wear,1997,205:236—239.
- [9] Erdemir A. Tribological properties of boric acid and boric—acid—forming surfaces, part I, crystal chemistry and mechanism of selflubrication of boric acid[J]. Lubr Eng, 1991,47:168—178.

Structure and tribological properties of TiB_2 films prepared by the vacuum cathodic arc deposition

ZHU Xia-gao¹, WANG Cheng-biao²

(1. *Research and Development Center for Materials and Surface Engineering Technique
under Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;*
2. *China University of Geosciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: Using TiB_2 as the cathodic target, the TiB_2 films prepared by the vacuum cathodic arc deposition technology are a multiphasic structure formed by TiB_2 , Ti_2B_5 , TiB and Ti phases. The friction-wear tests have showed that the friction coefficient of TiB_2 films is 0.139 and their wear lifetime exceeds 60 minutes and is twice as long as TiN and $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ films'.

Key words: cathodic-arc deposition; TiB_2 films; friction-wear tests