

氮化钛镀膜对纯钛铸件表面耐磨性的影响

佟宇¹ 郭天文² 肖慧军³ 王菁² 梁海锋⁴

(1.空军杭州航空医学鉴定训练中心口腔科 杭州 310013;

2.第四军医大学口腔医院修复科 西安 710032;

3.解放军 100 医院口腔科 苏州 215007;

4.西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室 西安 710032)

[摘要] 目的 研究氮化钛(TiN)镀膜对纯钛铸件表面硬度和耐磨性的影响。方法 应用闭合场非平衡磁控溅射(CFUBMS)方法在纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜,显微硬度仪测量纯钛铸件表面硬度,磨擦磨损试验评估其耐磨性。结果 纯钛铸件表面应用 CFUBMS 方法制备 TiN 薄膜后,显微硬度明显增加,磨擦系数和磨损体积明显减小。结论 CFUBMS 氮化钛镀膜对纯钛铸件有较好的磨损保护作用。

[关键词] 氮化钛; 闭合场非平衡磁控溅射; 显微硬度; 耐磨性

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1673-5749.2011.01.009

Effects of titanium nitride coating on wear resistance of cast titanium TONG Yu¹, GUO Tian-wen², XIAO Hui-jun³, WANG Jing², LIANG Hai-feng⁴. (1. Dept. of Stomatology, Hangzhou Aeromedicine Evaluation and Training Center of the Air Force, Hangzhou 310013, China; 2. Dept. of Prosthodontics, College of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China; 3. Dept. of Stomatology, Chinese People's Liberation Army 100 Hospital, Suzhou 215007, China; 4. Shanxi Province Key Laboratory of Thin Film Technology and Optical Detection, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

[Abstract] **Objective** To evaluate the effects of titanium nitride(TiN) coating on surface microhardness and wear resistance of cast titanium. **Methods** TiN film was deposited on cast titanium using closed field unbalanced magnetron sputtering(CFUBMS), after that microhardness and wear resistance of the cast titanium specimens were characterized by hardness testing and friction and wear test respectively. **Results** After TiN films were deposited on cast titanium, its microhardness increased significantly, wear volume and friction coefficient decreased significantly. **Conclusion** CFUBMS TiN coating can protect cast titanium from abrasion excessively.

[Key words] titanium nitride; closed field unbalanced magnetron sputtering; microhardness; wear resistance

钛具有良好的耐腐蚀性,缘于其表面形成了一层稳定而且致密的钝化膜^[1]。氮化钛(TiN)外观金黄光泽,具有较高的硬度、耐磨性、耐腐蚀性和生物安全性^[2]。为了提高纯钛的耐磨性能,人们对纯钛进行了表面的改性处理,在其表面生成氮化钛相。

闭合场非平衡磁控溅射(closed field unbalanced magnetron sputtering, CFUBMS)就是新近发展起来的一项新的物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)镀膜技术,具有工艺操作简单,靶材之间互不干扰,可实现薄膜结构与成分的控制等

等优点,因而可以制备出结构适合、性能优良的薄膜。

本试验采用 CFUBMS 的方法在纯钛表面制备氮化钛薄膜,研究氮化钛薄膜对纯钛铸件表面耐磨性的影响。

1 材料和方法

1.1 纯钛铸件表面镀膜

应用 LZ-2 型真空吸引加压离心口腔铸钛机(洛阳涧西四方机械厂),以正硅酸乙酯和锆英石内包埋、氧化铝挂砂、磷酸盐外包埋,制作 10 mm×10 mm×3 mm 的纯钛铸件。纯钛铸件依次喷砂、研磨、抛光、丙酮超声清洗,然后置于镀膜机(UDP-650,英国 Teer 公司)真空中抽真

[收稿日期] 2010-08-23; **[修回日期]** 2010-09-27

[作者简介] 佟宇(1976—),男,安徽人,主治医师,博士

[通讯作者] 郭天文, Tel: 029-84776252

空至 10^{-4} Pa, 然后再充入氩气, 当氩气分压达到 0.4 Pa 时, 在 800 V 负偏压下对试件进行溅射清洗 25 min, 以去除表面玷污层。随后在 4 A 靶电流、75 V 负偏压下在纯钛铸件表面制备钛过渡层, 沉积 20 min。设置靶电流 4 A, 偏压 -75 V, 在纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜, TiN 薄膜镀膜时间为 2 h。

1.2 纯钛铸件镀膜表面的显微硬度和耐磨性测试

纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜后, 以显微硬度仪测量其显微硬度, 滑动磨擦试验评估其耐磨性。在 SRV 磨擦磨损试验机(德国 OPTIMOL 公司)上进行磨擦试验, 模拟口腔环境以人工唾液为润滑剂, 载荷分别为 20 和 30 N, 振幅为 1 mm, 以 Taylor Hobson 轮廓仪(英国 Taylor Hobson 公司)测量断面形貌, 计算磨擦体积。

2 结果

2.1 表面形貌

纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜后, 呈现明亮的金黄色。扫描电镜显示: TiN 晶粒呈三棱锥结构

(图1); 断面可见钛表面生成了一层均匀致密的 TiN 薄膜, 厚度约为 5 μ m(图2)。

2.2 显微硬度

采用显微硬度仪测量钛铸件的硬度, 载荷为 100 g, 加载 15 s。钛铸件的显微硬度为 198~240 HV, 表面制备 TiN 薄膜后, 其显微硬度增加至 630~870 HV。

2.3 耐磨性

应用 CFUBMS 在纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜后, 磨擦体积明显变小。图 3 为纯钛铸件表面镀制 TiN 薄膜后的磨擦曲线, 铸造纯钛的平均磨擦系数分别是 0.607(20 N)和 0.565(30 N), 表面制备 TiN 薄膜后, 平均磨擦系数分别为 0.299(20 N)和 0.267(30 N)。纯钛铸件表面制备 TiN 薄膜后, 纯钛铸件表面磨擦系数显著降低, 磨擦曲线逐渐变得平滑稳定。图 4 为磨痕形貌的电镜图片。其中, A 为镀 TiN 膜钛铸件, 表面仅有稀疏排列的较浅的磨痕; B 为未镀膜钛铸件, 表面粗糙, 有大量较宽较深的磨痕, 发生了塑性变形, “犁沟效应”明显。

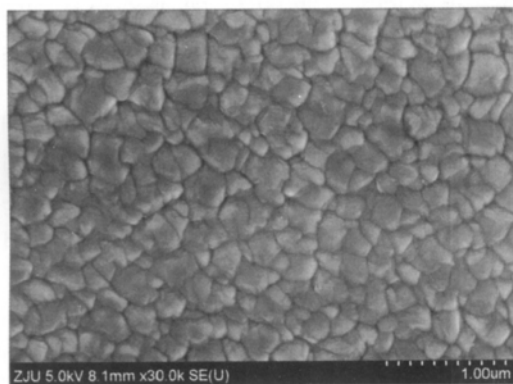


图 1 TiN 薄膜表面形貌 SEM $\times 30\,000$

Fig 1 Surface morphologies of TiN film SEM $\times 30\,000$

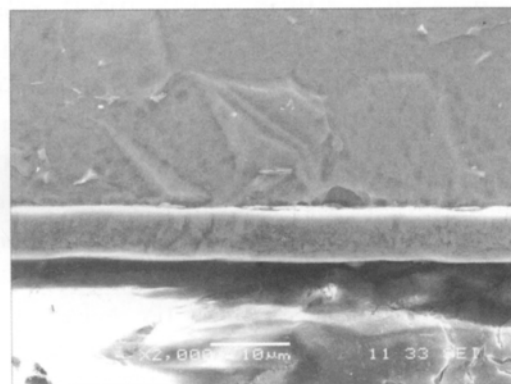
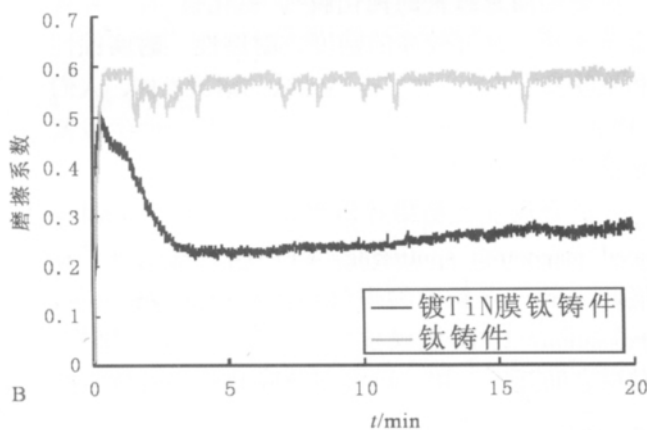
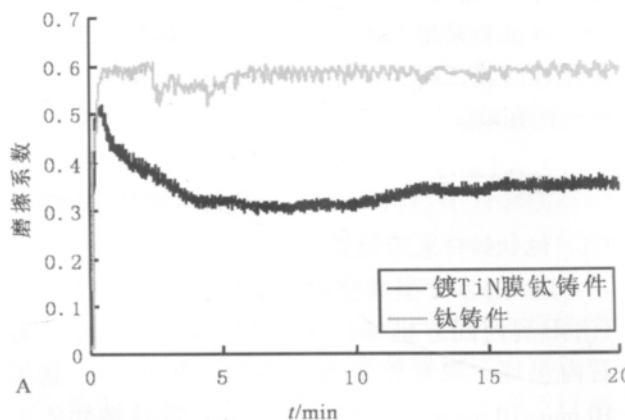


图 2 TiN 薄膜断面形貌 SEM $\times 2\,000$

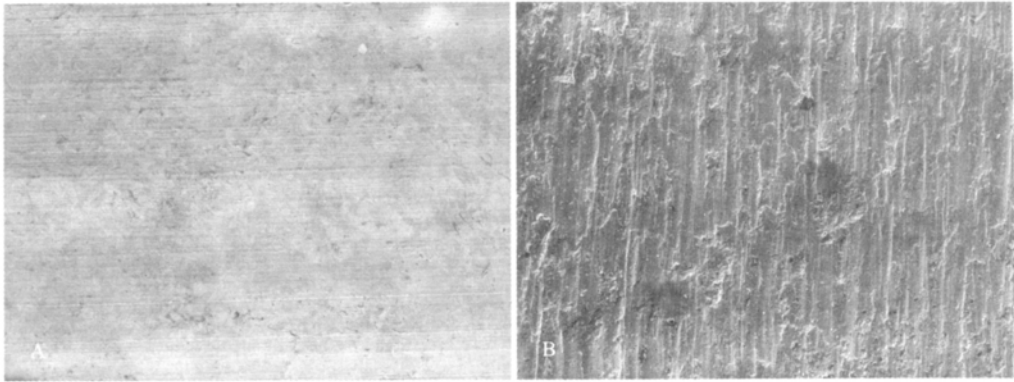
Fig 2 Cross-section micrographs of TiN film SEM $\times 2\,000$



A: 载荷为 20 N; B: 载荷为 30 N。

图 3 钛铸件镀 TiN 膜后在不同载荷下的磨擦系数

Fig 3 Friction coefficient of TiN coated cast titanium under different loads



A: 镀 TiN 膜钛铸件; B: 未镀膜钛铸件。

图 4 钛铸件磨损形貌电镜图 SEM × 200

Fig 4 Scanning electron microscope micrographs of wear tracks SEM × 200

3 讨论

钛表面的改性处理方法,包括化学热处理、PVD、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)等。等离子渗氮是一种常用的化学热处理方法,可提高钛表面的硬度和耐磨性,但颜色不美观。制备 TiN 薄膜是提高纯钛铸件表面耐磨性,改善其颜色的重要方法。CVD 制备的 TiN 薄膜均匀性较好,内应力低,但较高的化学反应温度会对膜基复合体的微结构和性能带来不利的影响^[3]。PVD 是一种重要的镀膜方法,主要包括真空蒸镀、电弧离子镀和溅射镀膜。真空蒸镀制备的薄膜纯度低,生长速率低,目前已很少应用;电弧离子镀的优点是绕射性能较好,但薄膜表面容易形成液滴,造成“大颗粒”污染,严重降低薄膜的性能。尽管采用磁过滤器可明显减少大颗粒数量,但设备成本增加很多,同时系统的沉积效率也大大降低^[4];传统磁控溅射制备 TiN 薄膜,表面无大颗粒形成,缺点是离子化率低,薄膜致密度低,与纯钛的结合力较差。

CFUBMS 系统是在传统磁控溅射系统基础上发展起来的,将某一磁极的磁场对于另一极性相反磁极的磁场增强或减弱,导致磁场分布的非平衡。磁控管按照相邻磁极极性相反的方式来组合工作,磁力线从一个磁控管直接延伸到另一个磁控管,形成封闭的磁阱,可在维持稳定的磁控溅射放电的同时,使逃逸出靶面的电子飞向镀膜区域,从而有效地约束二次电子运动,气体离子化率高,离子束电流密度远远高于传统非平衡磁控溅射系统,可产生相当理想的等离子体密集区,提高沉积速率,提高薄膜的致密度与膜基结合力^[5-6]。高能量密度的离子束轰击,可清除钛表面

的氧化膜和其他杂质,同时在钛表面形成扩散层,进一步提高薄膜与基体的结合强度,因而 CFUBMS 还具有离子镀结合力强的优点。CFUBMS 制备薄膜沉积温度低(热处理温度低于 500 °C),薄膜内应力低、韧性好。

滑动磨擦试验是评估材料耐磨性的重要方法,评定耐磨性的主要指标有磨损体积、磨擦系数等。纯钛硬度较低,与硬质陶瓷球磨擦过程中表面发生塑性变形和黏着磨损,表面生成了大量粗糙宽而深的磨痕;镀制 TiN 薄膜的纯钛铸件表面,磨痕较浅较窄,磨损体积和磨擦系数减小,耐磨性明显提高。主要原因是 CFUBMS 制备的 TiN 薄膜与钛基体的结合强度较高,提高了钛表面的硬度,降低了其塑性变形,使磨擦接触面积减小,从而有效地预防了微型焊合造成的黏着磨损。

4 参考文献

- [1] Canay S, Hersek N, Culha A, et al. Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour[J]. J Oral Rehabil, 1998, 25(10): 759-764.
- [2] Pappas MJ, Makris G, Buechel FF. Titanium nitride ceramic film against polyethylene. A 48 million cycle wear test[J]. Clin Orthop Relat Res, 1995, 317: 64-70.
- [3] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 262-267.
- [4] 张钧, 赵彦辉. 多弧离子镀技术与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 21-37.
- [5] Kim GS, Lee SY, Hahn JH. Properties of TiAlN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193: 213-218.
- [6] 白力静, 李玉庆, 肖继明, 等. 闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术在切削刀具上的应用[J]. 西安理工大学学报, 2006, 22(1): 20-24.

(本文编辑 汤亚玲)