

PCVD 制备新型 Ti-Si-C-N 纳米复合超硬薄膜 及其微观结构表征*

郭岩 畅庚榕 马胜利 徐可为

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要 用脉冲直流等离子体增强化学气相沉积 (PCVD) 方法, 在高速钢试样表面沉积出一种新型 Ti-Si-C-N 薄膜材料. 研究了不同 SiCl_4 流量对薄膜成分、微观组织形貌以及薄膜晶体结构的影响. X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析结果表明: Ti-Si-C-N 薄膜是由 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})/\alpha\text{-C}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组成的纳米复合结构, 薄膜的晶粒尺寸在 2—25 nm 范围内; 当 Ti-Si-C-N 薄膜中 N 含量很少时, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 结构转变为 TiC, 薄膜的表面形貌由颗粒状转变为粗条状.

关键词 Ti-Si-C-N, PCVD, 纳米复合薄膜, 微观结构

中图分类号 TG174.44

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)09-0985-04

PREPARATION AND MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF SUPER-HARD NANOCOMPOSITE Ti-Si-C-N COATINGS DEPOSITED BY PULSED DC PCVD

GUO Yan, CHANG Gengrong, MA Shengli, XU Kewei

State Key Laboratory for Mechanical Behaviors of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: MA Shengli, associate professor, Tel: (029)82668395, E-mail: slma@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271053 and 50371067), the

International Key Joint-project of National Natural Science Foundation of China

(No.50420130033), National Key Basic Research and Development Programme of

China (No.2004CB619302)

Manuscript received 2005-01-31, in revised form 2005-05-18

ABSTRACT Using an industrial pulsed DC plasma chemical vapor deposition set-up, Ti-Si-C-N coatings were deposited on substrate of high speed steel. The effect of SiCl_4 flow rate on chemical composition, microstructure and phases in Ti-Si-C-N coatings was explored by means of XRD, XPS, TEM and SEM. It is suggested that Ti-Si-C-N coatings are of nanocomposite structure composed of $\text{nc-Ti}(\text{C}, \text{N})/\alpha\text{-C}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. The crystalline sizes are in the range of 2—25 nm. When nitrogen content in the coatings was very low, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ changed to TiC and the surface morphologies of Ti-Si-C-N coatings changed from granular grains to strip-shaped grains.

KEY WORDS Ti-Si-C-N, PCVD, nanocomposite coating, microstructure

众多研究者先后采用等离子体增强化学气相沉积 (PCVD) 方法制备出 TiN, TiC 和 Ti-C-N 等硬质薄膜, 并在工业领域显示出良好的应用效果^[1-5]. 但这些薄

膜的摩擦系数较高 (>0.4), 热稳定性较差 (<650 °C), 不能在更加苛刻的磨损和高温环境中的使用^[6,7].

近年以来, Veprek^[8], 马胜利等人^[9,10] 以及 Karvanková^[11] 相继制备了 Ti-Si-N, Ti-B-N, Ti-Al-Si-N 等新型纳米复合超硬薄膜材料. 研究表明这类薄膜是一种骨架结构, 纳米尺寸的晶粒嵌入非晶基体中, 特别是 Ti-Si-N 纳米复合薄膜显示出了很高的硬度 ($\text{HV}>40$)^[9] 和良好的高温稳定性 (>1000 °C)^[8]. 然而, 它的摩擦系数较大 ($\approx 0.6-0.75$)^[6,7], 限制了其在工业领域的广泛应用. 本课题组前期与英国 Teer 公司的合作研究发现, 碳能够显著降低薄膜的摩擦系数, 如非晶碳膜的摩擦系数

* 国家自然科学基金项目 50271053 和 50371067, 国家自然科学基金委重大国际合作项目 50420130033, 国家重点基础研究发展规划项目 2004CB619302 以及教育部新世纪优秀人才支持计划项目 NCET-04-0934 资助

收到初稿日期: 2005-01-31, 收到修改稿日期: 2005-05-18

作者简介: 郭岩, 男, 1977 年生, 博士生

可减至 0.16^[12]。基于上述思路和在 Ti-Si-N 薄膜研究基础上,最近本课题组采用脉冲直流 PCVD 法,通过在 Ti-Si-N 薄膜中加入碳,在高速钢试样表面成功制备出一种新型 Ti-Si-C-N 四元薄膜材料。

本文报道了该薄膜的成分、微观组织结构及薄膜相组成的变化。有关其摩擦学性能和高温稳定性将另文报道。

1 实验方法

采用工业型脉冲直流 PCVD 设备在 W18Cr4V 高速钢基体上沉积 Ti-Si-C-N 薄膜,使用的反应气体有 $TiCl_4$, $SiCl_4$, CH_4 , N_2 和 H_2 以及保护气体 Ar。PCVD 系统的结构如图 1 所示。系统的真空室直径是 450 mm,高度是 650 mm,内壁装有加热系统,用接触式热电偶测量试样表面温度,试样连接电极板并且作为阴极,真空室炉体作为阳极且接地。试样经研磨抛光至镜面状态,用纯丙酮、酒精超声波清洗除油后烘干入炉。

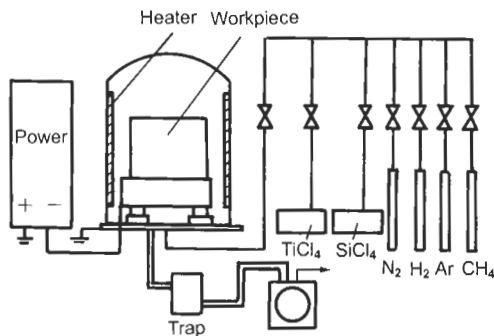


图 1 PCVD 的系统图

Fig. 1 Schematic drawing of PCVD system

Ti-Si-C-N 薄膜的沉积温度, 550 °C; 气压, 200 Pa; 脉冲电压, 550 V; 脉冲持续和间歇时间, 25 μ s; 沉积时间, 4 h。实验中下述气体流量 (mL/min) 保持不变: H_2 800, Ar 50, N_2 400, $TiCl_4$ 40, CH_4 320。仅改变 $SiCl_4$ 的流量 (分别为 5, 8, 10, 12 和 15 mL/min), 以制备不同成分的 Ti-Si-C-N 薄膜。由 $TiCl_4$ 载氢在 40 °C 恒温导入真空炉中, $SiCl_4$ 在常温下通入炉中。

在 JSM 6460 扫描电子显微镜上观察 Ti-Si-C-N 薄膜的表面和截面形貌。用扫描电子显微镜附带的能谱仪测定膜层成分。用 D/max-3C X 射线衍射仪测试薄膜的晶体结构及取向,测定条件为: $CuK\alpha$ (波长为 0.15406 nm), 步长为 0.02°, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围为 20°—80°, 积分时间为 2 s, 管压为 40 kV, 管流为 20 mA。用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测 Si 和 C 的化学状态。用 200CX 型透射电子显微镜 (TEM) 观测薄膜晶粒大小、晶体结构及微观形貌。

2 实验结果和讨论

表 1 给出 5 种 Ti-Si-C-N 薄膜的成分 (原子分数

表 1 Ti-Si-C-N 薄膜的成分

Table 1 Composition of the Ti-Si-C-N coatings

SiCl ₄ flow rate mL/min	(atomic fraction, %)				
	Ti	C	Si	N	Cl
15	41.4	32.9	12.1	1.0	1.2
12	40.0	34.8	4.7	12.2	0.9
10	39.0	25.3	2.3	12.7	2.4
8	35.5	38.6	3.4	13.3	0.9
5	40.7	25.2	2.4	11.4	2.1

(%),下同) 随 $SiCl_4$ 流量的变化。从表可以看出,随着 $SiCl_4$ 流量在 5—15 mL/min 之间逐渐增大, Ti 和 C 的含量无很大变化; 而 Si 和 N 的含量变化相对明显, Si 的含量呈现大致升高的趋势。而 $SiCl_4$ 流量在 5—12 mL/min 之间增加时, N 含量变化很小; 当 $SiCl_4$ 流量增至 15 mL/min 时, N 的含量急剧下降。分析认为: 随 $SiCl_4$ 流量增加, 等离子体中的 Si 离子或原子浓度增加, 薄膜中的 Si 含量将随之增加; 而 Si 含量增至一定量 ($\approx 12.0\%$) 后, 有可能阻止 N 元素形成薄膜相。因此, 薄膜中的 N 含量明显下降。

图 2 是 $SiCl_4$ 流量分别为 5 和 15 mL/min 下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜表面和截面的微观形貌。从图可以看出, 增加 $SiCl_4$ 的流量, 薄膜表面形貌由颗粒状转为相互交错的粗条状, 而且薄膜中的柱状晶组织明显减少, 薄膜趋于致密化。这是因为在 15 mL/min $SiCl_4$ 流量下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜中 N 的含量很少, 大量 C 原子取代了原先 N 的位置, 而 C 元素具有强烈抑制柱状晶形成的作用^[7]。

图 3 为不同 $SiCl_4$ 流量制备薄膜的 X 射线衍射谱。从图可以看出, $SiCl_4$ 流量为 15 mL/min 时, Ti-Si-C-N 薄膜的谱线中仅出现面心立方 TiC 的衍射峰, 且 TiC 200 晶面呈择优取向; 随 $SiCl_4$ 流量逐渐减小, 薄膜中 N 含量升高 (见表 1), Ti-Si-C-N 薄膜的衍射峰向较高的角度偏移, 薄膜中有 Ti(C, N) 固溶体出现。上述 XRD 结果表明, $SiCl_4$ 流量在 5—15 mL/min 之间变化时, Ti-Si-C-N 薄膜中的晶体相是 TiC 或 Ti(C, N) 结构。

图 4 是 $SiCl_4$ 流量为 10 mL/min 下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜中元素 Si 和 C 的 XPS 谱。从 Si2p 的能谱上可以看出, 薄膜中 Si 的存在方式是 Si_3N_4 (Si2p=101.5—101.6 eV)。因其在 XRD 谱上没有出现, 故可以断定它是以非晶形式存在的。从 C1s 的能谱上可以看出, C 的存在方式有两种: TiC (281—281.6 eV) 和 C (283.9—284.2 eV)。TiC 在 XRD 谱上表现为 fcc 晶体相; 而单质 C 在 XRD 谱上没有出现, 可以判定它是以非晶形式存在。因此, Ti-Si-C-N 薄膜中非晶相是由 Si_3N_4 和 C 组成的。

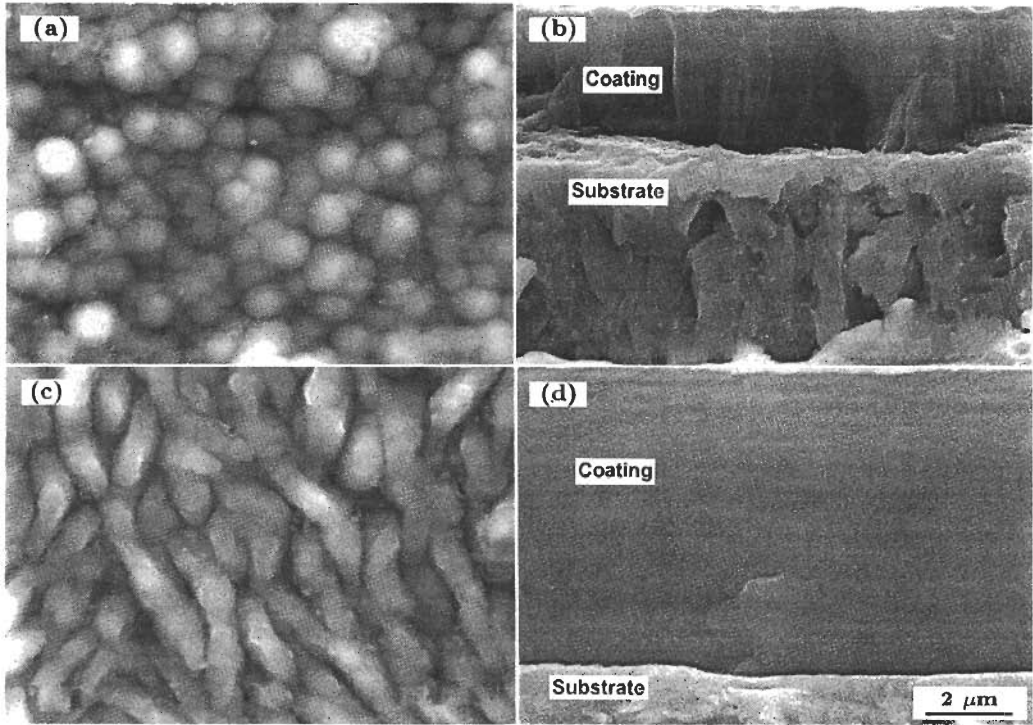


图 2 SiCl₄ 流量对 Ti-Si-C-N 薄膜微观形貌的影响

Fig.2 Surface morphologies (a, c) and cross-sectional micrographs (b, d) of Ti-Si-C-N coatings at SiCl₄ flow rate of 5 mL/min (a, b) and 15 mL/min (c, d)

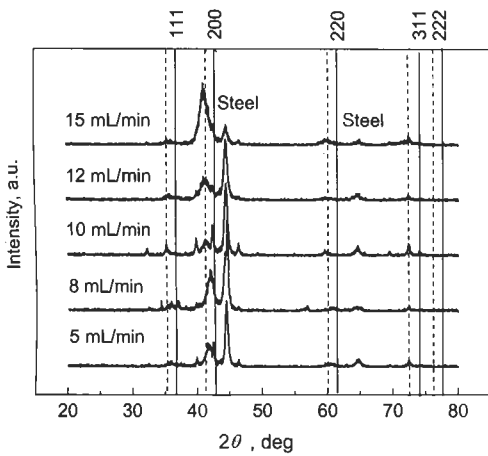


图 3 不同 SiCl₄ 流量下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ti-Si-C-N coatings with various SiCl₄ flow rates, only TiC peaks appearing at 15 mL/min, Ti(C, N) peaks appearing when SiCl₄ flow rates decrease (— TiN, --- TiC)

图 5 为两种 SiCl₄ 流量下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜的 TEM 像及电子衍射图。图 5a 为 15 mL/min 的 SiCl₄ 流量下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜。其中, Si 和 C 的含量分别为 12.1% 和 32.9%; 从图可见薄膜晶粒尺寸约为 2 nm, 电子衍射环连续宽化。图 5c 为 10 mL/min 的 SiCl₄ 流量下制备的 Ti-Si-C-N 薄膜。其中, Si 和 C 的含量

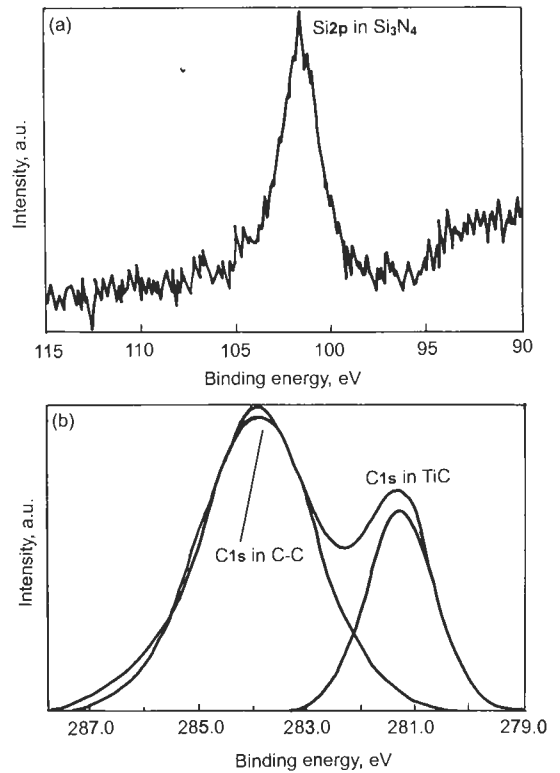


图 4 SiCl₄ 流量为 10 mL/min 时制备的 Ti-Si-C-N 薄膜中 Si2p 和 C1s 的 XPS 图

Fig.4 XPS of the Si2p (a) and C1s (b) in Ti-Si-C-N coating deposited at 10 mL/min flow rate of SiCl₄, Si2p peak position corresponding to Si₃N₄ and two C1s peak position to C-C and TiC, respectively

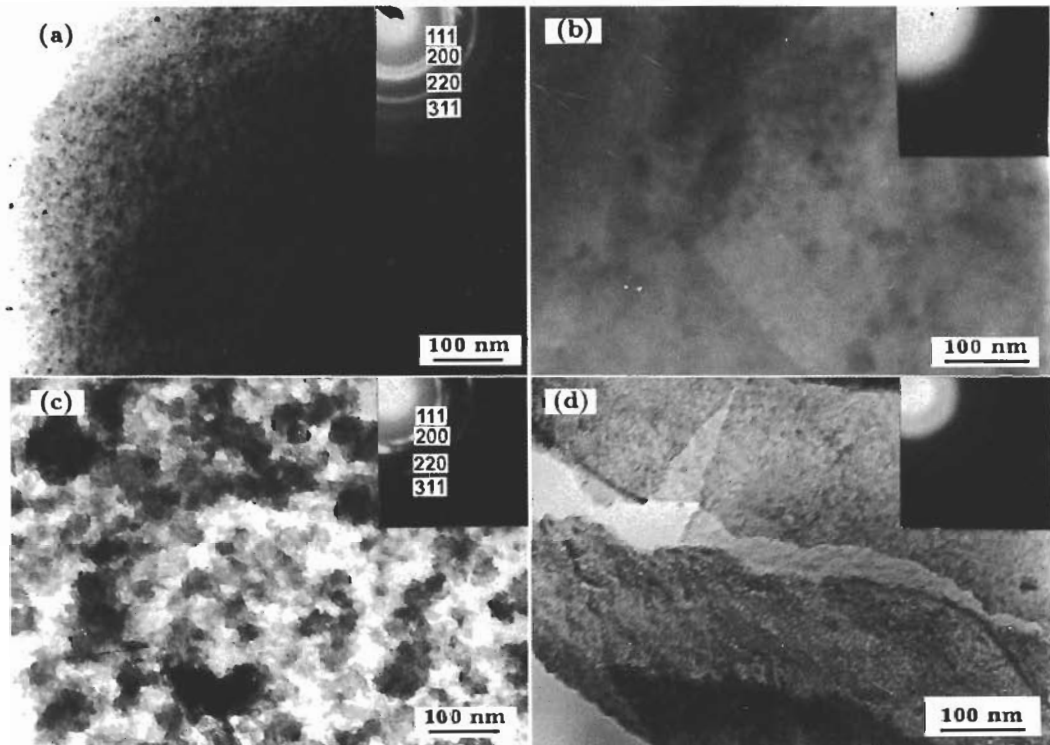


图5 SiCl_4 流量分别为 15 和 10 mL/min 时 Ti-Si-C-N 薄膜的 TEM 像及其电子衍射图

Fig.5 TEM micrographs and ED patterns for Ti-Si-C-N coatings with SiCl_4 flow rate of 15 mL/min (a, b) and 10 mL/min (c, d), EDPs in Fig.5a and Fig.5c corresponding to TiC and Ti(C, N) respectively, EDPs in Fig.5b and Fig.5d to amorphous Si_3N_4 and C, respectively

分别为 2.3% 和 25.3%; 从图可见晶粒尺寸约为 25 nm, 衍射环呈不连续状. 对上述两个电子衍射图进行的标定亦证实, 晶体相为 TiC (当 SiCl_4 流量为 15 mL/min 时) 和 Ti(C, N) (当 SiCl_4 流量为 10 mL/min 时). 这与 XRD 谱线结果完全符合. 同时, 在这两种薄膜中也有非晶相出现, 如图 5b, d 中的非晶微观形貌和非晶衍射的光晕环, 进一步证实了 XPS 的分析结果. 因此上述研究表明, 用 PCVD 制备的 Ti-Si-C-N 薄膜材料为纳米复合的 Ti(C, N)/a-C/a- Si_3N_4 结构.

3 结论

采用脉冲直流等离子体增强化学气相沉积方法制备出新型 Ti-Si-C-N 薄膜材料. 研究表明:

Ti-Si-C-N 薄膜是由 nc-Ti(C, N)/a-C/a- Si_3N_4 组成的复合结构. 其中, 纳米尺寸的 Ti(C, N) 晶粒嵌入非晶 C 和非晶 Si_3N_4 基体中, Ti(C, N) 呈现 (200) 择优取向. 但当 Ti-Si-C-N 薄膜中 N 含量很少时, Ti(C, N) 转变为 TiC, 薄膜的表面形貌由颗粒状转变为粗条状.

参考文献

- [1] Ma D Y, Ma S L, Xu K W. *Surf Coat Technol*, 2004; 184: 182
- [2] Ma D Y, Ma S L, Xu K W. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1037
(马大衍, 马胜利, 徐可为. 金属学报, 2004; 40: 1037)
- [3] Ma D Y, Ma S L, Xu K W. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 1047
(马大衍, 马胜利, 徐可为. 金属学报, 2003; 39: 1047)
- [4] Heim D, Holler F, Mitterer C. *Surf Coat Technol*, 1999; 116: 530
- [5] Veprek S. *Thin Solid Films*, 1995; 268: 64
- [6] Ma D Y, Ma S L, Xu K W. *Tribology*, 2003; 23: 476
(马大衍, 马胜利, 徐可为. 摩擦学报, 2003; 23: 476)
- [7] Ma S L, Ma D Y, Xu K W. *Tribology*, 2003; 23: 179
(马胜利, 马大衍, 徐可为. 摩擦学报, 2003; 23: 179)
- [8] Veprek S. *Vacuum*, 2002; 67: 443
- [9] Ma S L, Xu K W. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 669
(马胜利, 徐可为. 金属学报, 2004; 40: 669)
- [10] Ma S L, Xu K W, Jie W. *J Vac Sci Technol*, 2004; 22B: 1694
- [11] Karvanková P. *Doctor Degree Thesis*, Technical University Munich, Germany, 2003
- [12] Niu X P. *Master Degree Thesis*, Xi'an Jiaotong University, 2004
(牛新平. 西安交通大学硕士学位论文, 2004)