

脉冲偏压对电弧离子镀 CrN_x 薄膜组织结构与性能的影响

张晓柠¹, 陈康敏¹, 郑陈超¹, 黄燕¹, 关庆丰¹, 宫磊², 孙超²

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013; 2 中国科学院金属研究所材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

摘要: 利用电弧离子镀技术在 TC4 基体上制备 CrN_x 薄膜, 研究了脉冲偏压对薄膜的组织结构和力学性能的影响。结果表明, 在一定范围内提高脉冲偏压可以显著减少薄膜表面熔滴的数量及尺寸, 改善表面平整度, 获得高质量的薄膜; 同时随着脉冲偏压的升高, CrN_x 薄膜由 CrN 单相变为 $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{N}$ 和 CrN 三相组成, 硬度与结合强度的峰值可分别达到 24294.2 MPa 和 43N; 薄膜的摩擦系数在偏压幅值为 -300V 时具有最小值 0.43

关键词: 电弧离子镀; 脉冲偏压; CrN_x 薄膜; 组织结构

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.05.015

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)05-0073-05

钛合金具有高比强度、优良的耐腐蚀性、良好的高温性能等, 是新兴的结构和功能材料。先进的航空发动机中钛的使用有利于提高发动机的推重比, 提高飞机的机动性能; 将钛合金用做汽车发动机部件可以达到节油、降低发动机噪声及振动、提高寿命的作用^[1]。但硬度低、耐磨性差、高温条件下易氧化等缺点限制了其使用范围。

CrN_x 具有硬度高、耐磨性好和良好的微动摩擦学性能^[2-4]等优点, 因此在钛合金表面制备 CrN 薄膜是发挥钛合金优良性能的有效途径。目前人们已经利用离子束增强沉积^[5,6]、磁控溅射^[7]、电弧离子镀^[8,9]等 PVD 镀膜技术制备出 CrN_x 薄膜。Bertrand^[10]等利用反应溅射法制备了这种两相薄膜, 所得的薄膜硬度在 19GPa 左右, 比单相 TiN 或 TiN 薄膜略低。由于单相 CrN 或 Cr_2N 涂层具有更高硬度, 因此获得单相的 CrN 涂层有重要的实用意义。电弧离子镀 (AIP) 技术因其自身的特点可以较容易沉积到单相的 CrN 涂层, 且沉积速率快, 成膜质量高。

本研究利用电弧离子镀技术在 TC4 钛合金表面制备 CrN 薄膜, 主要研究脉冲偏压在薄膜沉积过程中的作用, 分析脉冲偏压对薄膜表面形貌、组织结

构及力学性能的影响。

1 实验方法

选用 TC4(Ti-6Al-4V) 作为基材, 将其加工成尺寸为 15mm × 10mm × 1.5mm 的薄片。试样经过预磨、抛光处理, 再用乙醇、丙酮超声波清洗, 风干。在国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上沉积薄膜, 阴极靶材采用纯度为 99% 的金属铬。镀膜前将真空室抽至 7×10^{-3} Pa 通入 Ar 气, 偏压升高至 -800V 左右, 占空比 30%, 溅射清洗试样 5min, 消除样品表面杂物, 提高基体表面活性, 增加薄膜与基体的结合。制备薄膜的工艺参数列于表 1。薄膜沉积过程中样品在真空室内作星式旋转运动, 保证薄膜均匀沉积到样品表面, 最终获得的薄膜厚度在 8~15μm 范围内。

表 1 沉积 CrN_x 薄膜的工艺参数

Table 1 Processing parameters of CrN_x films prepared by AIP technique

Sample	Cr target current/A	Duty cycle/%	N_2 pressure/Pa	Pulsed bias/V	Deposition time/min
1	65	30	1.5	0	50
2	65	30	1.5	-50	50
3	65	30	1.5	-150	50
4	65	30	1.5	-300	50
5	65	30	1.5	-400	50

收稿日期: 2009-11-12 修订日期: 2010-07-20

基金项目: 江苏大学高级人才基金 (No. 07JDC032) 及江苏大学科技创新团队资助的课题

作者简介: 张晓柠 (1985-), 男, 硕士研究生, (E-mail) zxn31@126.com

通信作者: 陈康敏, 男, 副教授, (E-mail) kmchen@ujss.edu.cn

采用 JSM-7001F 型热场发射扫描电镜 (SEM)

观察薄膜的表面形貌;采用 D/m ax2500PC 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的相组成;用 Shimadzu FM-700 自动显微硬度计测量薄膜的表面硬度;划痕实验采用连续加载的方式在 WS-88 型自动划痕实验机上进行,划痕速率为 1mm/s 加载速率为 10N/s 采用 UMT-2 型多功能摩擦磨损实验系统上测量薄膜的摩擦系数。

2 实验结果及讨论

2.1 薄膜的表面形貌

图 1 为不同脉冲偏压下 CrN_x 薄膜表面的 SEM

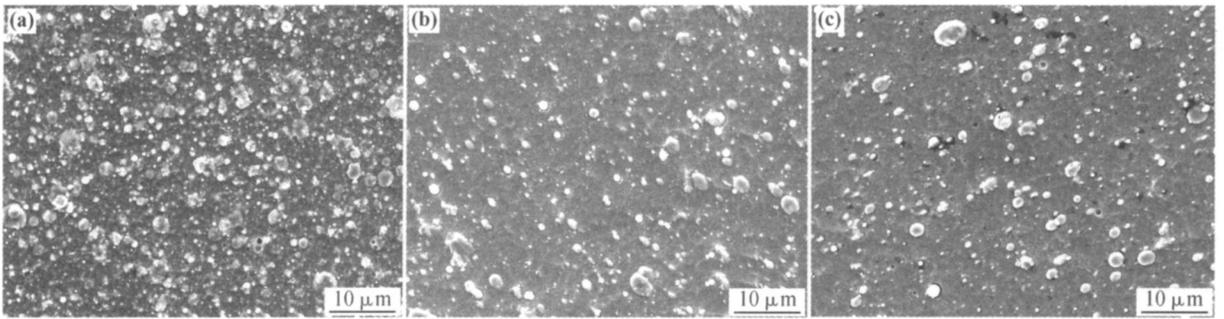


图 1 不同脉冲偏压下 CrN_x 薄膜表面 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of CrN_x coating deposited at different bias voltage (a) 0V; (b) -150V; (c) -400V

击作用,薄膜表面的熔滴容易被高速粒子溅射脱落或者被沉积粒子轰击碎化,从而使得熔滴数量减少、尺寸减小,薄膜表面逐渐平整均匀。但偏压过高时,过强的轰击作用会破坏已沉积的薄膜表面,形成过多凹坑,造成薄膜与基体结合处应力过大,结合力下降,严重时则导致薄膜脱落。

2.2 薄膜的相结构

图 2 为不同脉冲偏压下 CrN_x 薄膜的 XRD 图谱。可以看到,偏压对沉积态薄膜的相组成和择优生长都有很大的影响。在较低偏压 ($0\sim -150\text{V}$) 时,薄膜由 CrN (fcc) 单相组成,偏压增加到 -300V 后,薄膜相组成变为 Cr (bcc), Cr_2N (hex), CrN (fcc) 三相。同时,随着偏压的升高, CrN 的 (111) 衍射峰逐渐减弱,而 (200), (220) 衍射峰逐渐增强,薄膜生长出现择优取向现象。

根据电弧离子镀原理,轰击基体表面活性粒子的能量会随基体所加负偏压的升高而逐渐增加。低偏压时,粒子的能量较小,基体温度较低,薄膜直接沿表面能较低的 (111) 面择优生长。偏压升高至某一临界值时,入射粒子能量达到一定程度,各晶面的表面能和形变能达到暂时的平衡状态,薄膜呈现无

形貌。可以看出,在无偏压时,薄膜表面形成大量的大小不均匀的熔滴,并有局部团聚现象,如图 1a 所示。随着偏压的增加,薄膜表面的熔滴数量减少、尺寸减小,薄膜表面逐渐均匀平整,如图 1b 所示。继续增加偏压,薄膜表面则出现较大的凹坑,部分薄膜产生剥落,如图 1c 所示。

在无偏压作用时,电弧蒸发出来的 Cr 部分离化并与通入的氮气发生反应形成 CrN ,而一些较大的 Cr 液滴蒸发出来后无法完全离化,在稀疏的等离子体空间自由飞行并沉积到基体表面形成熔滴。引入脉冲偏压后,等离子体中的离子由于受到外加电场的作用,会对基体表面和已沉积的薄膜表面产生轰

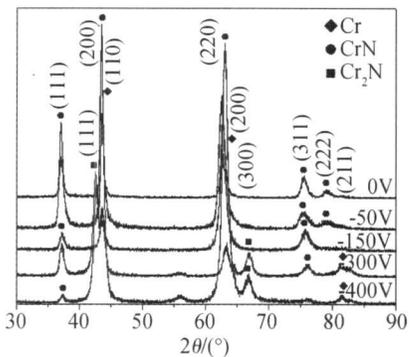


图 2 不同脉冲偏压下 CrN_x 薄膜 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of CrN_x coatings at different bias voltage

择优生长。继续升高脉冲偏压,入射粒子的能量继续增加,基体温度升高,有利于沉积粒子在基体表面的迁移;另外,高指数面具有更高的台阶密度,为晶体生长提供了更多的形核位置,所以表面能较高的 (200) 和 (220) 面成为主要生长方向。

2.3 薄膜的硬度

CrN_x 薄膜的硬度随脉冲偏压的变化曲线如图 3 所示,起初薄膜硬度随脉冲偏压的提高而增加,并在脉冲偏压为 -150V 时得到最大值 24294.2MPa 之

后硬度略有下降并趋于稳定。这是由于提高脉冲偏压能显著增加轰击粒子的能量,单位时间内轰击薄膜表面的粒子数量增多,薄膜沉积速率得到提高,制备出的薄膜孔隙少、致密度高,表现出高的薄膜硬度。另一方面,高速离子和中性原子轰击薄膜表面时会把薄膜中的原子从阵点位置碰撞离位,进入间隙或晶格中,对位错的运动产生钉扎效应^[11],从而在一定范围内使薄膜硬度增加。但是当偏压超过某一临界值后,图 1 显示出强轰击作用将使薄膜表面出现更多的凹坑,造成涂层孔隙增多,导致硬度有所下降。另外,在脉冲偏压达到 $-150V$ 之后, C_N 粒子数量的增多使薄膜组织逐渐由 C_N 单相结构变为 $C_r C_N$, C_N 三相结构(图 2),也会限制硬度的进一步提高。

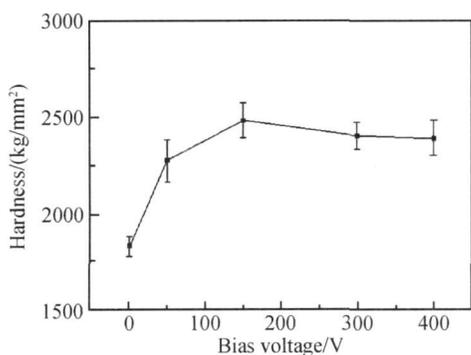


图 3 C_N 薄膜在不同偏压下的硬度

Fig 3 Hardness of C_N coatings at different bias voltage

2.4 薄膜的结合强度

对制备好的 C_N 薄膜进行划痕实验,图 4 是脉冲偏压为 $-150V$ 时 C_N 薄膜表面划痕沟槽的 SEM 形貌。可以看出,在划擦初期,薄膜表面只出现划痕痕迹,如图 4a 所示。随着载荷的进一步增加, C_N 薄膜的划痕沟槽中出现了裂纹,并向两侧扩展,如图 4b 所示。实验中发现裂纹的数量和长度随着偏压的增加而增加,这说明脉冲偏压增加时,薄膜的韧性下降,逐渐变脆。继续增加载荷,薄膜发生脱落,基体开始露出,如图 4c 所示。在划擦终期,薄膜完全脱落,显示出基体划擦的伤痕,如图 4d 所示。

图 5 显示了不同脉冲偏压下 C_N 薄膜与基体的结合强度的变化情况,其变化趋势与硬度基本一致。在 $-150 \sim -300V$ 的脉冲偏压范围内薄膜显示出较高的结合强度,并在脉冲偏压为 $-300V$ 时达到 $43N$ 的最大结合强度。

镀膜前的溅射清洗可以提供更多的形核位置,镀膜过程中的离子轰击作用有助于改善界面处的形核模式^[12]。随着脉冲偏压的提高,单位时间内轰击基体表面的离子数量和能量逐渐增大,从而获得具有一定压应力的致密薄膜,这有利于限制裂纹的扩展。同时离子轰击基体表面形成高温高压状态,对提高薄膜与基体结合力有显著作用。另外,部分离子会直接进入薄膜内部^[13]产生浅注入效应,也有利

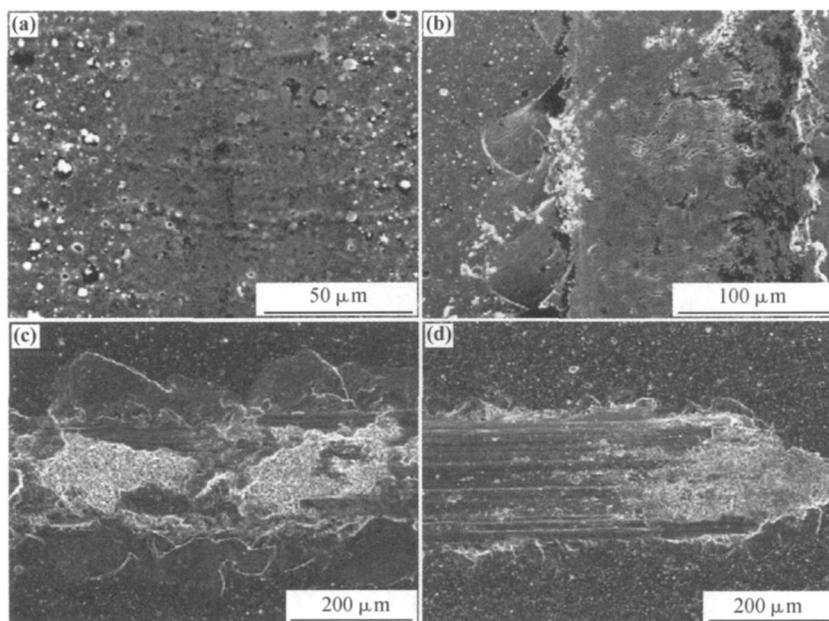


图 4 脉冲偏压为 $-150V$ 时 C_N 薄膜表面划痕沟槽的 SEM 形貌

Fig 4 SEM morphologies of C_N coating deposited at bias voltage of $-150V$ after the scratch test

于提高薄膜与基体的结合力。但随着偏压的升高,基体温度逐渐升高,因基体与薄膜的热膨胀系数差异引起的热应力也逐渐增加,且薄膜的内应力会积聚在薄膜与基体的结合界面处,从而导致薄膜与基体的结合力减小。

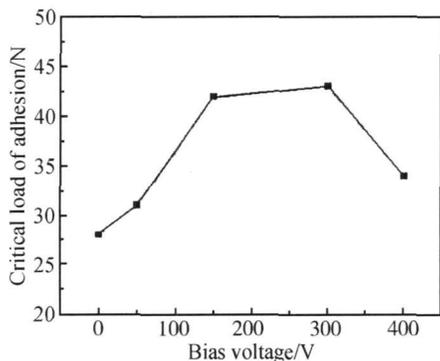


图5 不同脉冲偏压下 $C_{1}N_{x}$ 膜与基体的结合强度

Fig. 5 The adhesion of $C_{1}N_{x}$ coatings at different bias voltage

2.5 薄膜的摩擦系数

图6为 $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数与脉冲偏压的关系曲线。可以看出,随着偏压的增大, $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数逐渐减小,当脉冲偏压为 $-300V$ 时, $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数具有最小值 0.43 。继续增加偏压时, $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数反而增大。

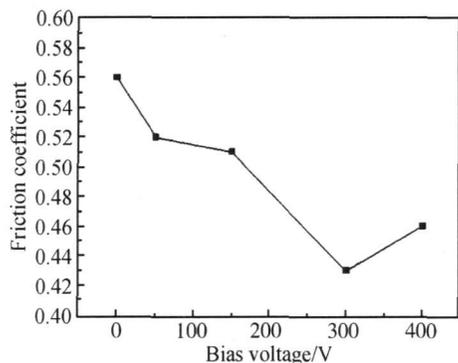


图6 摩擦系数随脉冲偏压的变化

Fig. 6 Measured friction coefficient versus pulse bias voltage

如前所述,沉积过程中暴露在薄膜表面的熔滴更容易被高速率的粒子溅射脱落或轰击碎化,薄膜表面逐渐平整均匀。所以在相同的条件下,较高偏压沉积的 $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数要小于较低偏压沉积的薄膜的摩擦系数。但当偏压过高时,强轰击作用将在已沉积的薄膜表面溅射形成凹坑,使表面变粗糙,导致薄膜的摩擦系数逐渐增大。

在实际应用中应根据工件的工作条件,表面状

况等综合因素来制定具体的沉积工艺,对于表面要求较高的工件应采用较高偏压沉积,或采用其它方法尽量减少宏观粒子和粒子团,减小表面摩擦系数。较小的摩擦系数可以减小工件在工作过程中的发热量,延长工件的寿命。

3 结论

(1)电弧离子镀技术中采用适当的脉冲偏压可以显著减少薄膜表面熔滴数量,减小熔滴尺寸,改善表面平整度,获得高质量的 $C_{1}N_{x}$ 薄膜。

(2)随着脉冲偏压的升高, $C_{1}N_{x}$ 薄膜由 $C_{1}N$ 单相变为 C_{1} 、 $C_{2}N$ 和 $C_{1}N$ 三相组成,硬度与结合强度的峰值分别达到 $24294.2MPa$ 和 $43N$ 。

(3) $C_{1}N_{x}$ 薄膜的摩擦系数在脉冲偏压为 $-300V$ 时具有最小值 0.43 有助于减小工件在工作过程中的发热量,延长工件的寿命。

参考文献:

- [1] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 145-297.
- [2] 唐宾,李咏梅,秦林,等. 离子束增强沉积 $C_{1}N_{x}$ 膜层及微动摩擦学性能研究[J]. 材料热处理学报. 2005, 26(3): 58-60.
- [3] 郭军霞,陈秋龙. 类金刚石碳膜的结构及其微动磨损行为[J]. 材料保护. 2003, 3(9): 15-18.
- [4] CHO I Eun Young, KANG Myung Chang, KWON Dong Hee. Comparative studies on microstructure and mechanical properties of $C_{1}N$, $C_{1}C-N$ and $C_{1}M_{1}O-N$ coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology. 2007, 187-188: 566-570.
- [5] PARK Jong Hyun, CHUNG Won Sub, CHO Young-Rae, et al. Synthesis and mechanical properties of $C_{1}S_{1}N$ coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. Surface & Coatings Technology. 2004, 188-189: 425-430.
- [6] LEE D B, LEEA Y C, KWON S C. High temperature oxidation of a $C_{1}N$ coating deposited on a steel substrate by ion plating[J]. Surface and Coatings Technology. 2001, 141: 227-231.
- [7] SUN Chen-Cheng, LEE Shih-Chin, DAI Shyue-Bin. Surface free energy of $C_{1}N_{x}$ films deposited using closed field unbalanced magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science. 2006, 252: 8295-8300.
- [8] WEE Myung-Yong, PARK Yong-Gwon, KIM Taek-Soo. Surface properties of $C_{1}N$ -coated Ti-6Al-4V alloys by arc

- ion plating process[J]. Materials Letters 2005, 59: 876–879
- [9] YAO Xiaoning, JIN Qijun, FAN Duowang. Technology and properties of CrN films deposited by multi-arc ion plating 2007. International Nano-Optoelectronics Workshop INOW. 2007, 298–299.
- [10] BERTRAND G, SAVALL C, MEUNIER C. Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings[J]. Surface and Coatings Technology. 1997, 96: 323–329.
- [11] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册(上)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1980. 7–9
- [12] 汪泓宏, 田民波. 离子束表面强化[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 156–161
- [13] LEBERMAN M A. Model of plasma immersion ion implantation[J]. J Appl Phys 1989, 66: 2926–2929.

Effect of Pulsed Bias on Microstructure and Mechanical Properties of CrN_x Coatings Deposited by Arc Ion Plating

ZHANG Xiaoning¹, CHEN Kangmin¹, GUAN Qingfeng¹, GONG Lei², SUN Chao²,
ZHENG Chenchao¹, HUAN Yan¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu China; 2. Division of Surface Engineering of Materials Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

Abstract CrN_x coatings were deposited on the Ti-6Al-4V substrate by arc ion plating process. The effects of pulse bias voltage on the microstructure and some mechanical properties of thin films were studied. The results show that the number and the size of microparticles decrease significantly when the pulsed bias increases within a certain range, and the surface flatness is improved greatly. Simultaneously, the phases of CrN_x are changed from CrN phase into CrN phase along with the bcc-Cr and hcp- Cr_2N with increasing negative substrate bias. The hardness and the adhesion of CrN_x coatings could reach 2479 kg/mm² and 43N. The coefficient of friction of CrN_x coatings achieves its minimum 0.43 at a pulsed bias of -300V.

Key words Arc ion plating; pulsed bias; CrN_x coatings; microstructure