

偏压对电弧离子镀 CrN_x 薄膜结构和机械性能的影响

杨娟, 聂朝胤, 陈志谦, 谢红梅, 文晓霞, 卢春灿

(西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715)

[摘要] 采用电弧离子镀技术在不锈钢基体表面制备了 CrN_x 薄膜, 并采用场发射扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度仪、球-盘式摩擦磨损试验机等手段对在不同偏压下沉积的 CrN_x 薄膜的表面形貌、相结构、显微硬度和摩擦学性能进行考察。结果表明: 随着偏压的增加, CrN_x 薄膜沉积率下降, 厚度降低, CrN_x 薄膜表面颗粒逐渐变少, 表面粗糙度降低, 结晶度增大, 晶粒尺寸增加; CrN_x 薄膜由 Cr₂N 相和 CrN 相组成, 薄膜的择优取向发生较大变化。当偏压为 -100V 时, CrN_x 薄膜的表面结构最致密, 硬度最高, 抗磨损性能最强。

[关键词] CrN_x 薄膜; 表面形貌; 相结构; 显微硬度; 耐磨性; 电弧离子镀; 不锈钢; 偏压

[中图分类号] TG174.444; TB43

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0022-03

The Influences of Bias on the Microstructure and Mechanical Properties of CrN_x Films Prepared by Cathodic Arc Evaporation

YANG Juan, NIE Chao-yin, CHEN Zhi-qian, XIE Hong-mei, WEN Xiao-xia, LU Chun-chan

(School of Materials Science And Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] In the present study, CrN_x films were deposited by using cathodic arc ion evaporation technique using stainless steel as substrate. The surface morphology, the mechanical and tribological properties of CrN_x films obtained under various biases were examined by various standard characterization techniques and equipments, such as field scanning electronic microscopy, X-ray diffraction, ball-on-disc friction tester, microindention system and so on. With the increase of the substrate bias, the number of macroparticles, the thickness and the deposition rate decrease, the surfaces of the films become smoother and smoother, the sizes of the crystalline grains increase, and the texture of the CrN_x films changes significantly. The CrN_x coatings with -100V sample bias exhibits the densest surface structure, well development crystalline grain, apparent hardness enhancement and good wear resistance.

[Key words] CrN_x coatings; Surface morphology; Phase structure; Microhardness; Tribological property; Cathodic arc evaporation; Stainless steel; Bias

0 引言

氮化铬(CrN) 由于具有较高的硬度、延展性、附着力、抗氧化性、热稳定性, 以及摩擦因数低等特点, 近年来越来越受到人们的关注和重视, 目前国内外对于 CrN_x 薄膜的研究主要集中在切削加工和摩擦磨损领域, 氮化铬的典型应用为内燃机活塞环耐磨镀层, 减摩、耐腐蚀镀层^[1-2]。与目前已被广泛应用于刀具表面改性的 TiN 薄膜相比, CrN_x 薄膜内应力低、韧性好、耐磨性好, 易厚膜化, 对对磨件磨损低^[3], 在摩擦零部件应用中, 它是最有潜力替代 TiN 薄膜的材料之一, 因此, 对于 CrN_x 薄膜厚膜化理论和摩擦学性能的研究是很有必要的, 且具有一定经济价值。它的制备方法主要有射频磁控溅射, 分子束外延生长, 离子束辅助沉积、电弧离子镀、三极溅射、非平衡磁控溅射等, 其中电

弧离子镀具有离化率高、沉积率高、附着力佳, 容易沉积厚膜等特点, 所以特别适合摩擦副零部件的表面涂层处理^[4-7]。Gautier C^[8] 等认为电弧离子镀技术的基体偏压、温度、N₂ 和 Ar 气体偏压直接影响 CrN_x 薄膜的质构, Jung M J^[9] 研究了不同基体对 CrN_x 薄膜结构的影响, 并发现偏压不同, CrN_x 薄膜的结构明显不同。但是, 偏压对电弧离子镀以不锈钢等导电性较好的材料为基体的 CrN_x 薄膜结构和性能的影响迄今缺乏足够探讨。

本文采用电弧离子镀技术在抛光的不锈钢衬底上制备一系列 CrN_x 膜, 并研究了不同偏压对 CrN_x 薄膜表面形貌、表面粗糙度、相结构、硬度和摩擦学特性的影响。

1 试验方法

试验设备采用国产真空电弧离子镀膜机, 阴极靶采用纯度为 99.99% 的铬靶, 用循环水冷却, 基体材料为镜面抛光不锈钢片。放入真空室前, 依次在金属清洗液、无水乙醇中超声波清洗 10min, 并吹干。本底真空度为 3×10^{-3} Pa, 反应气体为 99.99% N₂, 在沉积薄膜前, 通入 N₂ 溅射清洗样品 10min, 成膜时, 工作

[收稿日期] 2008-03-29

[基金项目] 重庆市自然科学基金资助项目(2006BB4050); 西南大学科技基金资助项目(SWNUF2005001, SWNUB2005001)

[作者简介] 杨娟(1984-), 女, 重庆人, 硕士, 从事硬质薄膜材料研究。

弧流为 80A,采用直流和脉冲叠加偏压,脉冲偏压电源的占空比 30%,直流偏压分别取 -50、-100、-150V,偏压幅值为 600V,工作气压为 0.5Pa,沉积温度为 300℃,镀膜时间为 1h。

采用 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪分析 CrN_x 薄膜的相结构;光学显微镜和 FEINOVA400 型场发射扫描电镜观察的薄膜表面形貌;国产 JB-4C 表面粗糙度台阶测量仪测量表面粗糙度;HXD-1000TMC 显微硬度仪测试膜硬度,载荷为 0.1N,加载时间 10s;采用瑞士 CSM 公司球-盘式摩擦磨损试验机在大气中测量薄膜干滑动条件下的摩擦磨损性能,载荷为 8N,摩擦副为 Si₃N₄;金相显微镜观察磨痕形貌;表面轮廓仪测出 CrN_x 薄膜磨痕深度;工具显微镜读出磨痕宽度;用比磨损率评价膜层的耐磨性能,所有试验结果为 10 次测量的平均值。

2 试验结果和讨论

2.1 表面形貌

图 1 为不同偏压下 CrN_x 薄膜的光学显微镜(左)和 FSEM(右)表面形貌,随偏压增加,薄膜表面颗粒大小和尺寸均呈减少趋势,薄膜表面形貌趋于平滑光洁,表面粗糙度的变化趋势也证明了这一点(见表 1)。这是由于偏压较低时(-50V),带负电的大颗粒受到电场的排斥力越小,更易于达到基体表面;当偏压增大时(-100V),基体表面受到离子的轰击程度增大,导致基体局部温度升高,加剧了薄膜表面原子和基团的扩散,沉积到薄膜表面大颗粒少,薄膜组织更致密。而当偏压为 -150V 时,虽薄膜表面大颗粒的尺寸数量变化不明显,薄膜表面呈网络疏松状,但较之 -50V 时,其表面形态仍得到明显改善。这可能是由于基体温度进一步升高,离子到达基体表面的能量高,有利于大晶粒的形成,大晶粒通过搭接成为连续的网络状结构,同时溅射效应大,在薄膜表面易形成大量位错、空位等缺陷,形成疏松结构。因此,偏压直接作用于沉积粒子,沉积粒子的激活和增强迁移及溅射等综合效应影响薄膜的形貌结构。

表 1 CrN_x 薄膜的性能参数

Table 1 The properties parameters of CrN_x coating

偏压 /V	表面粗糙度 /μm	硬度 HV	比磨损率/ (×10 ⁻⁶ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)
-50	0.130	1 791.34	11.59
-100	0.127	2 569.85	3.89
-150	0.118	2 094.43	7.92

2.2 相结构

图 2 为不同偏压下的 XRD 图谱,3 种条件下的 CrN_x 薄膜的晶体结构大致相同,均主要由 Cr₂N 相和 CrN 相组成,没有单质 Cr 相的衍射峰。

当偏压为 -50V 时,各衍射峰都很弱,CrN 和 Cr₂N 结晶不完善,这是因为此时离子入射能量较低,导致团簇生长占主导地位,薄膜形成的是非晶和微晶 CrN 的混合结构,微晶呈现出 CrN(111)和 Cr₂N(110)择优取向;偏压为 -100V 时,薄膜的各衍射峰最尖锐,结晶度明显提高,其择优取向为密排面 CrN(111)和 Cr₂N(113);偏压为 -150V 时,各主要衍射峰强均有降低,半高宽略变窄,由 Scherrer 公式知其晶粒尺度变大,并出现了在高温

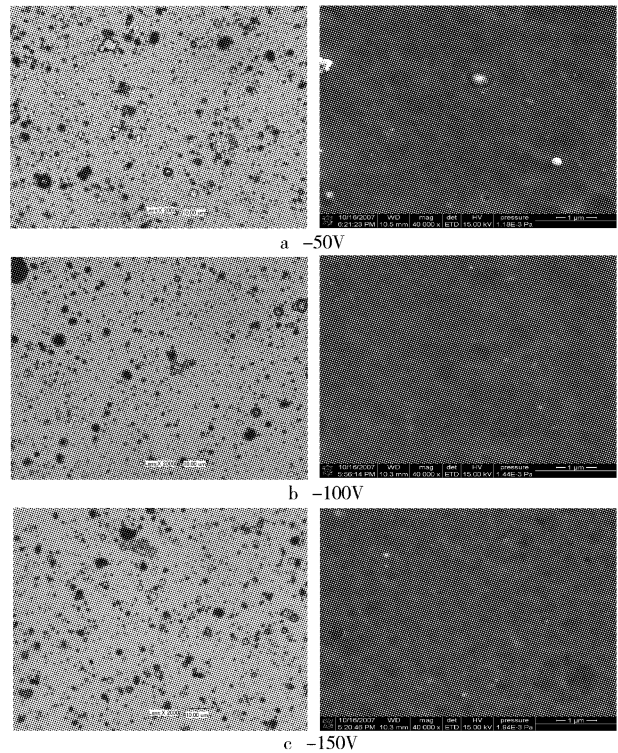


图 1 不同偏压下 CrN_x 薄膜的表面形貌

Figure 1 Surface morphology of CrN_x coating deposited at various bias

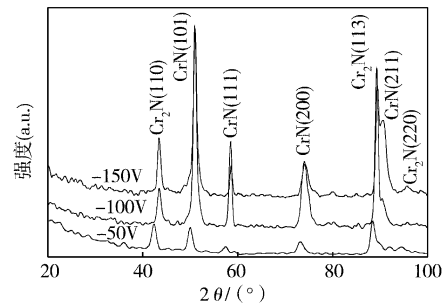


图 2 CrN_x 薄膜的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of CrN_x films

下才能得到的 Cr₂N(220)相,其择优取向为 CrN(111)和 Cr₂N(220)。偏压较高时,各晶面衍射角出现了向大角度偏移,这是由于 PVD 薄膜沉积过程中特有的离子轰击作用,薄膜内部间隙原子、位错等大量产生,引起点阵畸变的结果,这与表面形貌分析相互印证。

2.3 显微硬度

不同偏压下试样的显微硬度见表 1,随偏压增加,薄膜硬度先增加后减小。由 XRD 分析可知,偏压为 -50V 时,结晶度差,颗粒尺寸和数目较大,中断薄膜的连续生长,薄膜内部空洞、疏松和缺陷较多,造成硬度软点,薄膜的硬度最小。而当偏压为 -100V 时,薄膜的致密度最高,晶粒较小,根据 Hall-Petch 关系,晶界多,阻碍位错运动能力强,则硬度最高。从薄膜内应力变化角度而言,偏压为 -150V 时,具有较高能量的正粒子所携带的局部热能缓解晶格畸变,导致压缩应力减小,硬度下降。本试验得到 CrN_x 薄膜的硬度是基底硬度的 5~7 倍,是单质 Cr 薄膜的 2~4 倍。

2.4 摩擦磨损性能

图3和图4分别给出了薄膜的摩擦曲线和磨痕形貌。CrN_x薄膜磨损初期,摩擦因素较低,随滑行距离增大而增大,这是由于薄膜表面吸附了有机污染膜层所致,当吸附层磨损脱落后,摩擦因数逐渐增大,随时间延长很快趋于稳定。

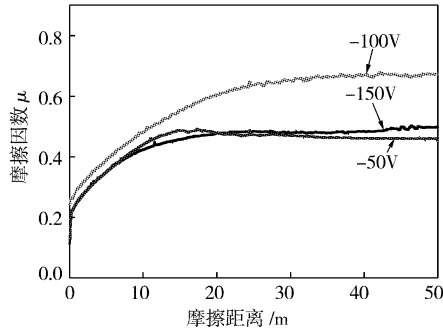


图3 CrN_x薄膜的摩擦曲线

Figure 3 The friction curves of the CrN_x coatings

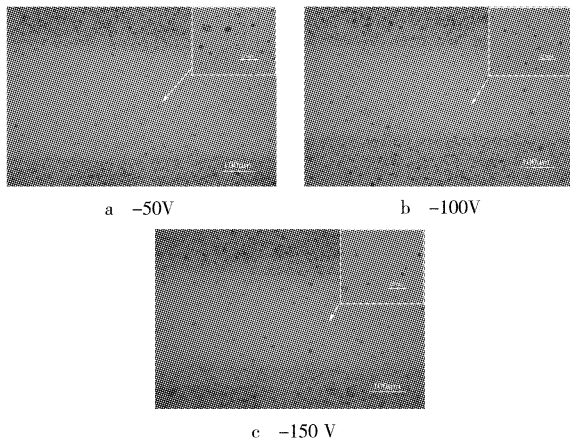


图4 CrN_x薄膜的磨痕形貌

Figure 4 The wear tracks morphologies of CrN_x coatings

随偏压增加,薄膜稳定状态下的摩擦因数先增加后减少,比磨损率变化呈相反趋势(见表1)。由图4可知,偏压为-50V时,磨损表面有小擦痕,其余条件下磨损后的磨痕表面均比磨损前原始表面平整光滑,无粘着现象。根据摩擦学理论,在较小的摩擦载荷下(8N),膜层的显微硬度对膜层耐磨性能起主要决定作用,在磨损的过程中,薄膜硬度较低,剪切力低,较硬的CrN颗粒很容易脱落,在2个摩擦表面间起到磨粒磨损作用,且慢慢被压入CrN_x薄膜表面进行显微切削,形成划痕,从而薄膜的摩擦因数较低,比磨损率较大。薄膜硬度越高时,塑性变形越小,

承载能力越强,薄膜和摩擦副之间的接触面积越小,则薄膜表面的抗磨损能力越好。根据本试验研究结果,薄膜的磨损量与摩擦因数没有直接依赖关系,这与薄膜组成、表面形貌及韧性、摩擦环境和摩擦副等因素变化有关,此方面内容有待进一步研究。

3 结论

1) 随着偏压的增加, CrN_x薄膜表面颗粒逐渐变少,表面粗糙度降低,表面趋于平整。

2) CrN_x薄膜主要由Cr₂N相和CrN相组成,没有单质Cr相存在,随着偏压增加,薄膜的结晶度增大,晶粒尺寸增加,薄膜择优取向发生较大变化,偏压为-100V时,密排面CrN(111)和Cr₂N(113)的择优取向最显著。

3) 硬度和表面质量是影响CrN_x薄膜摩擦磨损性能的主要因素,当偏压为-100V时, CrN_x薄膜硬度最高,耐磨性能最佳。

[参考文献]

(上接第15页)

2000, 181-201

- [2] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 119-172
- [3] 宋影伟, 曲彦平, 李德高. 化学镀镍溶液光亮剂试验研究[J]. 表面技术, 2002, 31(3): 21-24
- [4] 方景礼, 叶向荣, 辛建树. BLE-1光亮低温化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 1990, 23(5): 5-7
- [5] 常立民. 光亮化学镀镍层的结构和性能[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 16-17

- [6] 贺雪峰, 应化根, 严密. 光亮化学镀镍-磷合金性能研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(5): 4-7
- [7] 孙建伟. 化学镀Ni工业化相关技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 19-23
- [8] 徐瑞东, 郭忠诚, 朱晓云. 新型光亮剂EN65D在化学镀Ni-P合金上的应用[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 19-21
- [9] 徐瑞东, 郭忠诚. 新型化学镀镍光亮剂的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(6): 30-32
- [10] Liu C M, Liu W L, Hsieh S H, et al. Interfacial reactions of electroless nickel thin films on silicon[J]. Applied Surface Science, 2005, 243: 259-264