

C 掺杂方式对 TiAlSiN 膜层组织及性能的影响

王彦峰, 李争显, 华云峰, 王宝云, 杜继红

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

[摘要] 采用电弧离子镀与磁控溅射联合沉积技术,以不同的 C 掺杂方式在高速钢基体表面制备了 C/TiAlSiN 多元复合硬质膜层,对膜层的成分、组织结构、显微硬度及摩擦磨损性能进行了表征,并与相同条件下制备的未掺杂 TiAlSiN 膜进行了对比。结果表明,不同的掺杂方式使得膜层的组织与性能不同,在 TiAlSiN 硬质膜层的制备过程中实施 C 掺杂,能够显著优化该膜层体系的组织结构及显微硬度,并大大改善其摩擦磨损性能。

[关键词] C 掺杂; TiAlSiN 硬质膜层; 显微组织; 摩擦性能

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0032-03

Influence of C Incorporation Modes on the TiAlSiN Coating's Microstructure and Properties

WANG Yan-feng, LI Zheng-xian, HUA Yun-feng, WANG Bao-yun, DU Ji-hong

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

[Abstract] A combination of arc and magnetron sputtering deposition technology was used to synthesize the C/TiAlSiN hard coatings with different C incorporation modes on the high-speed steel substrates. The coating's composition, microstructure, microhardness and wearing properties were studied and compared with that of TiAlSiN coatings which has none-C incorporation. It was found that the coatings had different microstructure and properties with different C incorporation mode. The incorporation of C during the TiAlSiN coating synthesis was very useful to optimize the coating's microstructure and micro hardness, and also good for its wearing properties.

[Key words] C incorporatin; TiAlSiN hard coating; microstructure; wearing properties

目前,硬质薄膜的种类已经不仅仅局限于二元系薄膜,三元、四元系薄膜以其优越的性能获得了越来越多的关注。相比于 TiN 薄膜而言,TiAlN,TiAlSiN 等多元硬质薄膜除了具备高的显微硬度及良好的耐磨损性能外,还具有优越的抗高温氧化性能,表面防护效果更佳^[1-4]。但有应用研究表明,TiAlSiN 四元薄膜在重载、高速干摩擦等严苛的工况条件下,仍表现出磨损率高、防护寿命不理想等缺陷^[5-7]。

随着对多元硬质薄膜研究的深入,耐磨减摩已成为衡量硬质膜层性能的一个重要技术指标。类金刚石薄膜由于 C 的自润滑作用,即使面对高速、重载及干摩擦的苛刻条件,仍具有极低的摩擦系数及磨损率。若在四元 TiAlSiN 硬质薄膜中掺杂 C 元素,利用其优良的耐磨减摩性能,可大大提高 TiAlSiN 硬质膜层的摩擦磨损性能。

1 实验

为研究 C 元素的掺杂对 TiAlSiN 硬质膜层性能的影响,实验中选择抛光成镜面的高速钢(30 mm×30 mm×2 mm)作为基材。靶材选用高纯的 Ti 电弧靶和 Al、Si、石墨平面溅射靶。C 的掺杂通过以下两种方式实现:一种是在 TiAlSiN 硬质膜层制备完成之后进行 C 的掺杂,后文称 A 方式掺杂;另一种是在 TiAlSiN 硬质膜层的制备过程中进行 C 的掺杂,后文称 B 方式掺杂。

膜层的制备采用电弧离子镀与磁控溅射联合沉积技术。将经过表面预处理的高速钢基片放入多功能离子镀膜机中,先预抽真空至 3×10^{-3} Pa,通入高纯 Ar,并将偏压调整至 1000 V,对基片进行 20 min 的离子溅射清洗,以进一步去除基片表面的附着物等。然后,开启 Ti、Al、Si 及 C 靶,通入 N₂ 气作为反应气体,在 Ar/N 等

离子体气氛中沉积 TiAlSiN 硬质膜层,并实现 C 的掺杂。膜层沉积之前,基片表面预沉积钛过渡层,以改善膜基界面的结合状态^[8]。在 C 的掺杂过程中,维持其它靶源的沉积参数不变。

未掺杂 TiAlSiN 膜层和以不同掺杂方式制备的 C/TiAlSiN 复合膜层的组织及性能采用以下方法进行对比评价。用 JSM-6700F 型扫描电镜观察膜层的表面及断面形貌,并用附带的能谱仪测定膜层的化学成分。利用 MH-5 型显微硬度仪测定膜层的显微硬度,加载 20 g,保压时间 10 s。膜层的摩擦磨损实验在 HT-500 球盘式磨损试验机上进行,用直径 2 mm 的 Si₃N₄ 球作为摩擦副,进行无润滑滑动摩擦,法向施加 5 N 的载荷,销盘转速为 560 r/min,测试时间为 60 min。

2 结果与讨论

2.1 C 掺杂方式对膜层成分及断面组织的影响

表 1 给出了未掺杂和不同掺杂方式所得膜层的成分。可以看出,相对于 B 方式掺杂,A 方式掺杂的硬质膜层中的 C 含量达到了一个较高的水平。分析认为,C 含量的差异应该与掺杂方式有关:A 方式掺杂时,仅仅是在 TiAlSiN 硬质膜层表面沉积了一层 C 膜,受沉积条件的影响,C 元素未能向膜层内部扩散;B 方式掺杂时,C 元素直接与其它元素一起化合,沉积在基体表面。这必然带来两种硬质膜层组织与性能的差异。

表 1 硬质膜层成分对比
Tab.1 Composition of hard coatings

掺杂方式	原子数分数/%				
	Ti	Al	Si	C	N
无掺杂	15.6	37.9	10.4	—	36.1
A 方式掺杂	10.2	17.3	7.5	51.4	13.6
B 方式掺杂	13.4	20.9	8.4	33.5	23.8

如图 1 所示,三种模式下制备的硬质膜层厚度均在 2~3 μm 之间,C 的掺杂方式明显影响了膜层的断面组织结构。在没有 C 掺杂的情况下,TiAlSiN 膜层呈现出一种典型柱状晶的结构形貌,如图 1a 所示;经 A 方式掺杂 C 后,在原有的 TiAlSiN 膜层表面可清晰地看到一层石墨膜,原柱状晶结构的 TiAlSiN 膜层也变得不是很明显,相应地,膜层也变成 C 膜+TiAlSiN 膜的双层结构,如图 1b 所示;B 方式掺杂 C 的膜层则显示了与前两种膜层截然不同的断面结构,典型的柱状晶结构不像图 1a 所示的那么明显,膜层断面非常致密,无任何明显的结构缺陷,如图 1c 所示。这表明无论采用何种方式掺杂,C 的加入均会或多或少地影响膜层的断面结构。相对来说,B 方式掺杂对 TiAlSiN 膜层结构的影响更甚,更有可能改变膜层的显微组织结

构,C 的加入明显抑制了 TiAlSiN 膜层原有的柱状晶生长模式,笔者推断,在这种掺杂方式下,膜层原有的生长模式已被改变,膜层的显微结构也得到了相应的改善^[9],这种改变必然会带来膜层性能的极大提高。

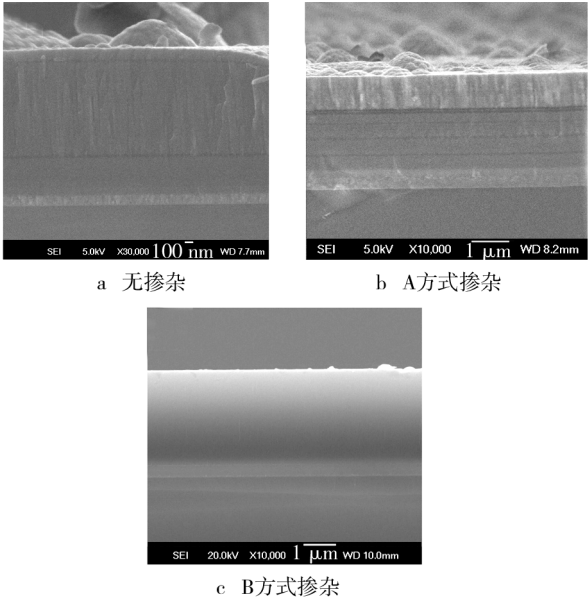


图 1 不同 C 掺杂方式下膜层的断面形貌
Fig.1 Cross section morphologies of coatings with different C incorporation mode

2.2 C 掺杂方式对膜层组织结构的影响

图 2 给出了未掺杂和不同掺杂方式所得膜层的 XRD 衍射结果。A 方式掺杂获得的膜层没有出现明显的晶体衍射峰;未掺杂的膜层出现了 TiN 的衍射峰;B 方式掺杂获得的膜层则出现了典型的非晶“馒头峰”,该衍射峰包含了面心立方的 TiN,TiC 相及六方 AlN 相,可综合归纳为面心立方的(Ti,Al)(C,N)结构。这就验证了前文关于 B 方式掺杂 C 改变膜层显微组织结构的推断,该种复杂的组织结构无疑能够进一步提高膜层体系的力学性能。

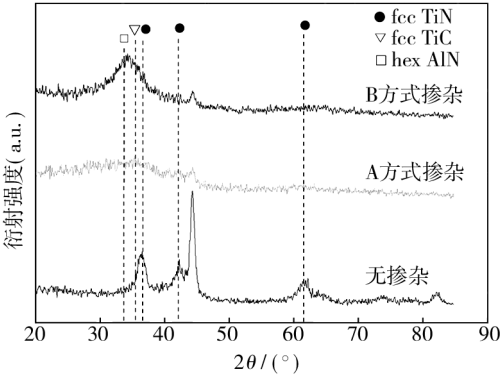


图 2 不同 C 掺杂方式下膜层的 XRD 衍射结果
Fig.2 XRD results of coatings with different C incorporation

2.3 C 掺杂方式对膜层显微硬度的影响

硬质膜层的硬度测试结果如图 3 所示。未掺杂

TiAlSiN 硬质膜层的显微硬度基本上在 35 GPa 左右,A 方式掺杂使其显微硬度降低至 29 GPa 左右,B 方式掺杂却使其显微硬度显著提升至 40 GPa 以上。这种性能的改变与其组织结构密切相关。

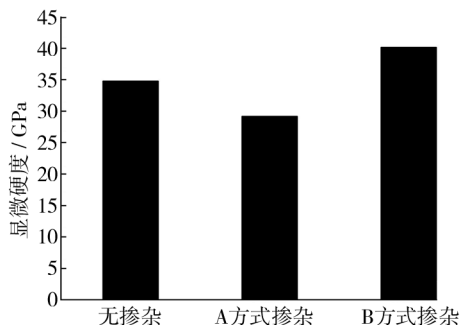


图3 不同 C 掺杂方式下膜层的显微硬度

Fig. 3 Micro hardness of coatings with different C incorporation mode

A 方式掺杂仅仅是在 TiAlSiN 膜层表面增加一层石墨膜,其显微硬度要比 TiAlSiN 膜层本身低得多,故而引起了膜层整体显微硬度的降低。B 方式掺杂则不同,C 元素在掺杂过程中,不仅作为膜层的组元沉积在基体表面上,而且在真空腔室的等离子体气氛中,不断与其它元素化合,参与到膜层组织结构的形成中。一方面,C 的四价电子结构可以使得它取代晶体点阵中的 N 原子,从而形成置换固溶体(图 2 所示的由 TiN, TiC 及 AlN 构成的 (Ti, Al)CN 固溶体),借助于固溶强化效应提高膜层的硬度;另一方面,C 元素在膜层体系的生长过程中能够抑制柱状晶结构的生成,从而优化显微组织结构,提高膜层体系的显微硬度。

2.4 C 掺杂方式对膜层摩擦学性能的影响

硬质膜层以其较高的硬度、优良的抗高温氧化性能及耐蚀性能,越来越多地被应用于工程零件的表面防护中,但过高的摩擦系数使得其磨损率较高,必然降低膜层的防护寿命。加入具有自润滑性能的 C 元素,能改善膜层体系的摩擦学性能,降低磨损率,并且 C 的掺杂方式不同,所得膜层体系的摩擦磨损性能也不同。图 4 给出了在相同测试条件下,未掺杂和不同掺杂方式所得膜层体系的摩擦系数测试结果。

无 C 掺杂 TiAlSiN 膜层的摩擦系数相对较高,基本上维持在 0.6 左右。A 方式掺杂所得膜层的初始摩擦系数低至 0.25 左右,随着摩擦时间的延长,摩擦系数逐渐升高,最终与无 C 掺杂的 TiAlSiN 膜层一致,表明此种掺杂方式只能有限地改善 TiAlSiN 膜层的摩擦性能。B 方式掺杂所得膜层体系的摩擦性能无疑是最佳的,不仅摩擦系数低至 0.15,而且在整个测试过程中,摩擦系数始终维持在很低的水平。

分析认为,A 方式掺杂形成的石墨膜层由于本身

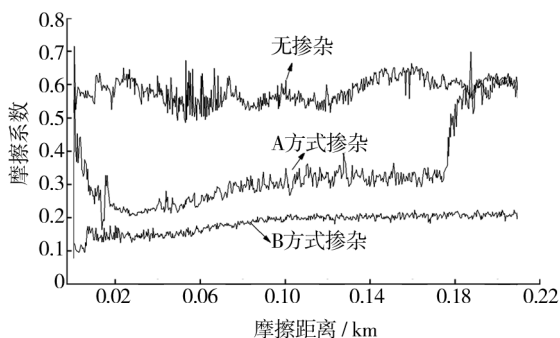


图4 不同 C 掺杂方式下膜层的摩擦系数

Fig. 4 Friction coefficient of coatings with different C incorporation mode

就具有优良的减摩性能,因此在摩擦的初始阶段能够降低体系的摩擦系数,但随着摩擦的进一步进行,石墨膜低耐磨的缺陷便体现出来,表现为摩擦系数的缓慢上升,最终当石墨膜层被磨损完之后,摩擦系数便与 TiAlSiN 膜层一致了。B 方式掺杂时,一方面,C 掺杂引起组织结构的致密及硬度的升高,提高了膜层整体的耐磨性;另一方面,C 元素极易与自身化合生成非晶 C 结构,该结构具有很好的减摩作用^[10-11],这种结构在膜层的生长、沉积过程中不断形成,相应提高了膜层整体的减摩性;因此,B 方式掺杂最有利于提高膜层体系的摩擦磨损性能。

3 结论

A 和 B 两种方式均能在 TiAlSiN 硬质膜层中实现 C 的掺杂,所得复合膜层体系的性能均有相应提高。采用 B 方式掺杂,即在 TiAlSiN 硬质膜层制备过程中进行 C 掺杂,所得 C/TiAlSiN 复合膜层体系不仅具有最佳的显微组织结构,而且硬度和摩擦磨损性能均得到极大提高。研究该种掺杂方式对于提高 TiAlSiN 硬质膜层的工程使用性能具有重要意义。

[参考文献]

- [1] ZHOU Z F, TAMA P L, SHUMA P W, et al. High Temperature Oxidation of CrTiAlN Hard Coatings Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering [J]. Thin Solid Films, 2009 (517): 5243—5247.
- [2] LI Y S, SHIMADA S, KIYONO H, et al. Synthesis of Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films Using Liquid Injection PECVD from Alkoxide Precursors [J]. Acta Mater, 2006 (54): 2041—2048.
- [3] WEI Y Q, GONG C Z. Effects of Pulsed Bias Duty Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of TiN/TiAlN Multilayer Coatings [J]. Appl Surf Sci, 2011 (257): 7881—7886.

质损耗分别约为 411.3 和 0.047。其介电常数优于课题组前期制备的 BaTiO_3 [6] 和 SrTiO_3 [12] 薄膜,也优于磁控溅射法制备的 BaSrTiO_3 [13-14],与溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜 [15] 差不多。但介质损耗值较大,这可能是由于微弧氧化薄膜表面的粗糙度值较大且分布有孔洞造成的。

3 结论

1) 文中微弧氧化条件下所得 BST 薄膜,主要由四方相 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 和极少量 $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CO}_3$ 构成。

2) 薄膜分为过渡层、致密层、疏松层三层,在致密层内,Ba,Sr,Ti,O 四种元素分布都较均匀,局部略有含量波动,微孔的存在是导致局部含量波动的主要原因。

3) 该 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜在 1 kHz 下的介电常数较优,但介质损耗较大。

[参 考 文 献]

- [1] 朱小红,朱建国,郑东宁,等. 铁电钛酸锶钡薄膜的最新研究进展[J]. 无机材料学报,2003,18(5):989—996.
- [2] 王志育,焦岗成,樊慧庆. 原子层沉积技术及其在铁电薄膜制备中的应用[J]. 材料导报,2007,21(5):220—222.
- [3] GNEDENKOV S V, GORDIENKO P S, KHRISANFOVA O A, et al. Formation of BaTiO_3 Coating on Titante by Microarc Oxidation Method [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(11):2263—2265.
- [4] 姜兆华,李文旭,闫久春,等. 微等离子体氧化法制备钛酸钡陶瓷膜[J]. 材料工程,2002(2):34—37.
- [5] WU Chu-tsun, LU Fu-hsing. Synthesis of Barium Titanate Films by Plasma Electrolytic Oxidation at Room Electolyte Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(2/3):225—230.
- [6] 韩冰. 微弧氧化法沉积 BaTiO_3 铁电薄膜的研究[D]. 广州:华南理工大学,2007.
- [7] 姜维海,刘行冰,林泽彬,等. 溶胶-凝胶法制备的钛酸钡薄膜光学性质的影响因素概述[J]. 表面技术,2012,41(6):95—98.
- [8] 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
- [9] SCHRECKENBACH J, SCHLOTTIG F, MARX G, et al. Preparation and Microstructure Characterization of Anodic Spark Deposited Barium Titanate Conversion Layers[J]. Journal of Materials Research, 1999, 4(14):1437—1443.
- [10] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma Electrolysis for Surface Engineering [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2/3):73—93.
- [11] 栾伟零,高濂,郭景坤. BaTiO_3 纳米粉体的制备和性能[J]. 无机材料学报,1998,13(4):1—5.
- [12] HUANG Wen-bo, LI Wen-fang, HAN Bing. Study on BaTiO_3 Films Prepared by AC Power Microarc Oxidation [J]. Science in China Series E—Technological Sciences, 2009, 52(8):2195—2199.
- [13] 项超. 梯度组分 BST 薄膜的制备及其电学性能的研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2010,32(1):58—61.
- [14] 张龙,朱健,林立强,等. 相对介电常数大于 100 的 BST (钛酸锶钡)薄膜[J]. 固体电子学研究与进展,2005(1):64.
- [15] 王国强,王安福,王邵明. Sol-gel 法制备 BST 铁电薄膜及性能研究[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(5):10—12.
- [4] SHUM P W, TAN W C, LI K Y, et al. Mechanical and Tribological Properties of Titanium-aluminium-nitride Films Deposited by Reactive Close-field Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Wear, 2004(257):1030—1040.
- [5] PARK I W, CHOI S R, SUH J H, et al. Deposition and Mechanical Evaluation of Superhard Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films by a Hybrid Coating System [J]. Thin Solid Films, 2004(447):443—448.
- [6] MA S, PRACHAZKA J, KARVANKOVA P, et al. Comparative Study of the Tribological Behaviour of Superhard Nanocomposite Coatings nc-TiN/a-Si₃N₄ with TiN [J]. Surf Coat Technol, 2005(194):143—148.
- [7] RIBERRO E, REBOUTA L, CARVALHO S. Characterization of Hard DC-sputtered Si-based TiN Coatings: the Effect of Composition and Ion Bombardment [J]. Surf Coat Technol, 2004(188/189):351—357.
- [8] CHEN J Y, YU G P, HUANG J H. Corrosion Behavior and Adhesion of Ion-plated TiN Films on AISI 304 Steel [J]. Mater Chem Phys, 2000(65):310—315.
- [9] MA S L, MA D Y, WANG X, et al. Tribological Characteristics of TiN and TiCN Hard Coatings Prepared by Pulsed D. C. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition [J]. Chin Tribol, 2003(23):179—182.
- [10] DANIEL N, FREDRIK S, URBAN F W, et al. Low-friction Carbon-rich Carbide Coatings Deposited by Co-sputtering [J]. Wear, 2003(254):1084—1091.
- [11] MA S L, MA D Y, GUO Y, et al. Synthesis and Characterization of Super Hard, Self-lubricating Ti-Si-C-N Nanocomposite Coatings [J]. Acta Mater, 2007(55):6350—6355.

(上接第 34 页)