

离子束增强沉积制备 CrN_x 薄膜^①

唐 宾 朱晓东 胡奈赛 何家文

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要 利用离子束增强沉积 (IBED) 技术制备了 CrN_x 薄膜。对不同能量氮离子轰击所制备的薄膜进行了 X 射线衍射、X 射线光电子能谱分析、膜层断裂韧性以及摩擦学性能研究。试验结果表明, 在相同试验条件下, 氮离子轰击能量影响 CrN_x 薄膜的相组成及取向, 低能氮离子轰击所制薄膜具有较高的 K_{IC} 数值, 且表现出更优异的摩擦学性能。

关键词 离子束增强沉积 (IBED) 薄膜 CrN_x 摩擦磨损

中图法分类号 TG154.5

随着材料表面改性工作越来越引起人们的重视, 各种镀膜技术 (如 PVD, PCVD, CVD, PSII 等) 得到了不断发展和完善^[1]。离子束增强沉积技术 (IBED) 具有沉积温度低, 膜/基结合强度高优点, 其应用领域不断扩大^[2]。 CrN 薄膜由于热稳定性、耐磨性和耐蚀性好, 使其在金属切削工具, 尤其是有色金属切削工具上取得了较好的应用效果^[3, 4]。各种技术和参数制备的 CrN_x 薄膜组织结构及性能指标差异较大^[5, 6], 因此, 有必要对 IBED 沉积 CrN_x 薄膜的基本参数 (氮离子束能量) 和膜层组织结构和力学性能进行系统研究。

1 实验设备与方法

离子束增强沉积装置配备有两个独立控制的宽束考夫曼离子源, 其中低能离子源提供 Ar^+ 离子束, 溅射纯 Cr 靶材, 产生 Cr 原子并沉积到基材表面; 高能离子源产生氮离子束, 轰击基材和薄膜。

试验基材选用抛光的 GCr15 (AISI52100) 轴承钢表面粗糙度平均值 ($R_a = 0.05 \mu\text{m}$) 和 Si (111) 单晶片。沉积过程中, 固定 Cr 沉积速率

($2.8 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 和氮离子束流 ($3.38 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), 选择不同的氮离子束能量 (4, 8, 12 keV) 和涂层厚度 $1.5 \mu\text{m}$, 研究不同能量的氮离子束对 CrN_x 薄膜组织结构及性能的影响。

采用 X 射线衍射仪 (XRD), PSI5702 型 X 射线光电子谱仪 (XPS), Tapping AFM 型原子力显微镜 (AFM) 及亚微压入仪对 GCr15 基材上膜层组织结构进行分析, 测定了薄膜的显微硬度及 Si (111) 基片上 CrN_x 膜的断裂韧性, 并在 M200 摩擦磨损试验机上对薄膜的摩擦学性能进行了对比研究。

2 实验结果与讨论

2.1 CrN_x 薄膜组织结构分析

图 1 为不同能量氮离子轰击所制备的 CrN_x 薄膜的 XRD 谱, 可以看出, 随着氮离子轰击能量的升高, 薄膜择优生长趋势明显。在 CrN_x 薄膜中, CrN 和金属态 Cr 通常为稳定相组织, CrN 具有面心立方结构, N 原子位于八面体间隙处, 由于离子轰击作用, 并产生级联碰撞、辐照损伤、离位峰等效应^[5], 使得 CrN

① 国家自然科学基金资助项目 59671064 收稿日期: 1997-12-30; 修回日期: 1998-03-16

唐 宾, 男, 33 岁, 博士, 讲师

相不能严格地满足化学配比,而存在一定的N原子缺位,使CrN薄膜晶格常数具有一定的不

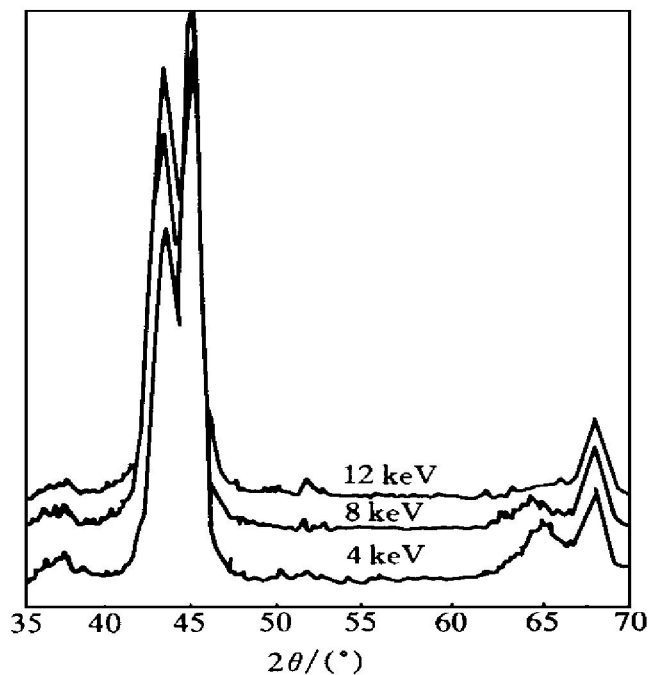


图1 4, 8和12 keV氮离子轰击能量所制CrN_x薄膜XDR谱

Fig. 1 XRD spectrum of CrN_x coatings with 4, 8 and 12 keV N ion

确定性,从而使CrN衍射峰出现宽化现象。另外,由于IBED所制备的CrN_x薄膜晶粒细小,原子力显微镜(AFM)测试结果表明,4 keV氮离子能量CrN_x膜的柱状晶露头直径约为50 nm,虽然随着氮离子轰击能量提高,晶粒逐渐粗化,但12 keV时,其尺寸也还小于150 nm,这种微晶组织也使衍射峰宽化。虽然根据文献[6]及ASTM卡片把CrN_x的3个衍射峰分别标定为CrN(111), CrN(200)和CrN(220),但由于衍射峰宽化现象的存在,使得衍射分析结果不能真实反映CrN_x薄膜的相组成。为此,又对不同轰击能量所制薄膜进行了XPS谱分析,测试前均用氩离子溅射3 min以清洁表面。图2表明,4 keV氮离子能量所制CrN_x薄膜的Cr2p电子结合能出现了双峰,其峰值分别为575.75 eV和574.30 eV,数值分别对应CrN和Cr的2p标准电子结合能575.80 eV和574.26 eV,而Cr₂N中Cr2p标准电子结合能为576.10 eV,存在较大差距^[7]。4 keV氮离子能量所制

CrN_x膜的N1s电子结合能为296.95 eV,对应CrN的标准1s电子结合能296.70 eV,如图3所示,而Cr₂N中N1s标准电子结合能为297.40 eV。说明CrN_x薄膜是由CrN+Cr两相组成,43°左右的衍射峰应由CrN(200)峰和Cr(210)峰叠加而成。

XPS成分分析表明,随着氮离子能量从4 keV增至8 keV和12 keV,薄膜N/Cr比值分别为:0.41, 0.65和0.74。由于CrN具有B₁-

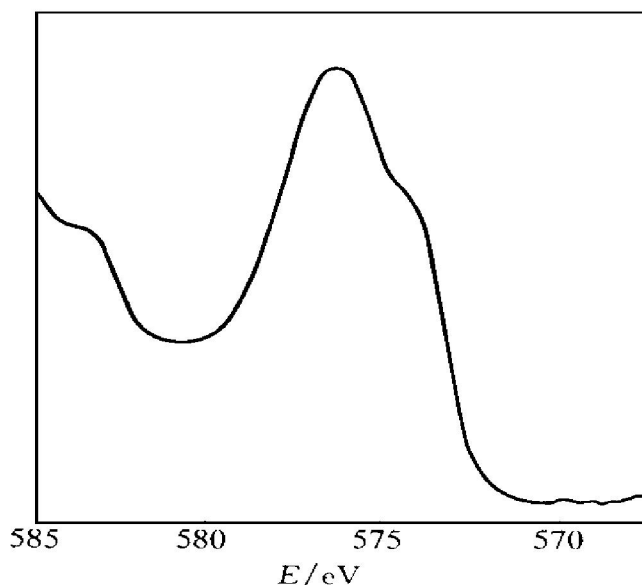


图2 CrN_x膜中Cr2p的XPS谱

Fig. 2 XPS Cr2p spectrum of CrN_x

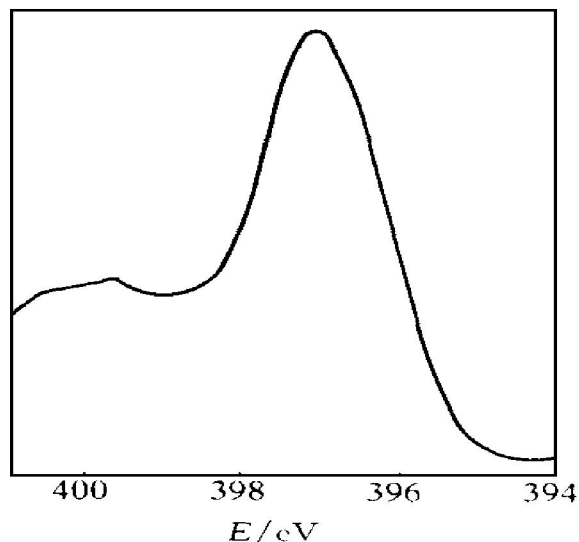
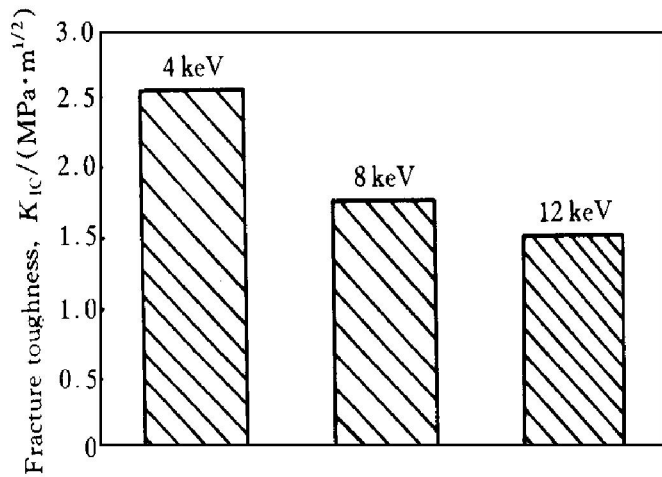


图3 CrN_x薄膜中N1s的XPS谱

Fig. 3 XPS N1s spectrum of CrN_x

NaCl 结构, 和 IV, V 族氮化物相比, VI 族金属和氮之间反应活性较低, 因此 CrN 生成较困难, 当氮离子轰击束压越高, 离子到达基体时的速度越高, 使得更多的氮离子能够克服反应化合能势垒而与 Cr 反应。所以单独改变氮离子能量, 不仅可以影响薄膜生长取向, 而且能够改变 CrN_x 薄膜的组成相配比。亚微压入仪对 CrN_x 薄膜硬度测试结果表明, 在载荷为 10 mN 时, 3 种膜层的硬度分别为 18.72, 22.05 和 26.34 GPa。根据文献[8], $\text{Si}(111)$ 单晶片上的 CrN_x 薄膜的断裂韧性测定值如图 4 所示, 随着氮离子束轰击能量的提高, 薄膜硬度随 CrN 相增多而提高, 但薄膜的韧性却相应降低。

图 4 CrN_x 薄膜的断裂韧性Fig. 4 Fracture toughness of CrN_x coatings

2.2 CrN_x 薄膜摩擦学性能

考虑到硬质 CrN_x 涂层通常作为结构涂层使用, 并多在含油系统中服役, 所以对涂层在有油润滑条件下的摩擦学性能进行了测试。试验条件为摩擦副: $\text{GCr15}(\text{HRC61})$, 载荷: 100 N, 滑动线速度: $0.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 介质: $30^\#$ 机油, 温度: $20 \pm 2^\circ \text{C}$, 相对湿度(RH): $70\% \pm 5\%$ 。图 5, 6 分别描述了摩擦系数(μ), 磨损体积(mm^3)和滑动行程(m)的相对关系。从中可以看出, 各涂层在跑合阶段的摩擦系数(μ)逐渐增大, 稳定阶段 3 种涂层的 μ 值差别不大且都小于 0.03, 而基体的摩擦系数随行程增大一直升高。氮离子轰击能量的改变, 明显影响涂层

的磨损量, 4 keV 所制薄膜的磨损体积最小, 12 keV 能量的涂层磨损体积和基体相近, 说明 CrN 量增加, 摩擦学性能并未得到改善。低能轰击所制薄膜, 虽然硬度较低, 金属态 Cr 含量较高, 却表现出较优异的摩擦学特性。SEM 观察发现, 随着轰击能量的提高, 涂层脆性增大, 磨道表面片状磨屑的剥落量相应增加。4 keV 所制涂层, 具有良好的韧性, 涂层边缘虽出现大量裂纹, 但未发生膜层剥落现象。由于存在涂层在磨损过程中剥落这样的磨损现象, 单纯提高涂层硬度未必能大幅度改善抗磨损性能, 反而降低涂层的断裂韧性指标, 使涂层在摩擦磨损过程中出现崩落。适当提高双相组织中金属态 Cr 的含量, 虽然膜层硬度较低, 但由于涂层韧性得到改善, 反而显示出比较好的摩

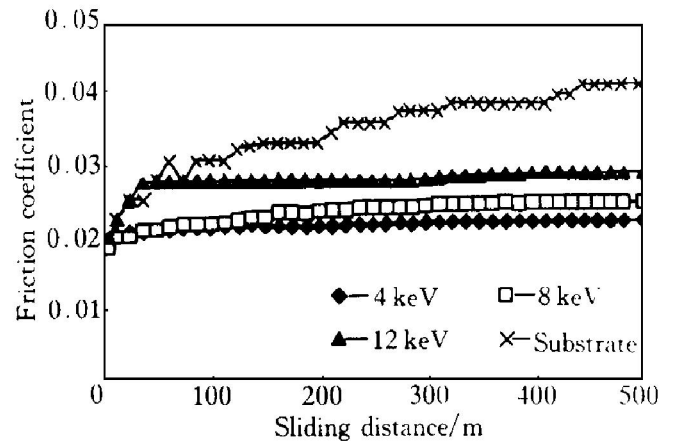


图 5 滑动行程和摩擦系数关系曲线

Fig. 5 Curves of friction coefficient with sliding distance

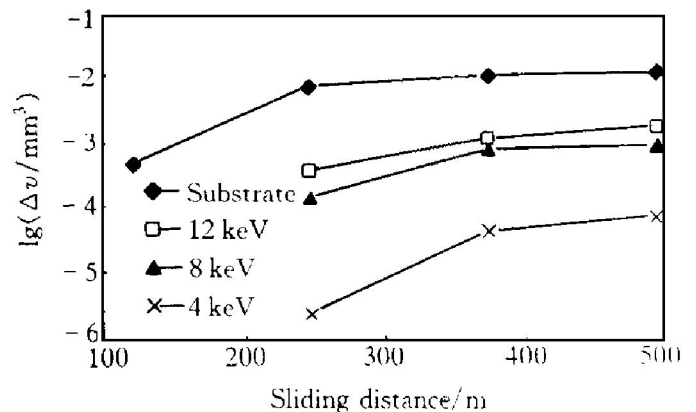


图 6 滑动行程和磨损量关系曲线

Fig. 6 Curves of wear volume of substrate and coatings with sliding distance

擦学性能。

3 结论

(1) 随着氮离子轰击能量的提高, CrN_x 薄膜择优生长明显。

(2) XPS 分析表明, 涂层为 $\text{CrN} + \text{Cr}$ 双相混合组织, 而且随着氮离子轰击能量的升高, CrN_x 薄膜中金属态 Cr 含量降低, 涂层硬度升高、断裂韧性指标降低。

(3) 由于低能轰击(4 keV) 所制涂层韧性较好, 虽然硬度较低, 却具有更优异的抗摩擦磨损性能。

REFERENCES

1 Tang Bin (唐 宾), Hu Xinfang (胡新芳), Xu

Kewei (徐可为) *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 88.

2 Tamutevicius S and Pranevicius L. Surf Coat Technol, 1995, 71: 239.

3 Lai F D and Wu J K. Surf Coat Technol, 1996, 88: 183.

4 Navinsek B, Panjan P and Cvelber A. Surf Coat Technol, 1995, 74- 75: 155.

5 Jensen H, Jensen U M and Sorensen G. Surf Coat Technol, 1995, 74- 75: 297.

6 Friedrich C, Berg G, Broszeit E *et al.* Surf Coat Technol, 1995, 74- 75: 279.

7 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Eden Prairie, 1979, 43.

8 Mehrotra P D and Quinto D T. J Vac Sci Technol, 1985, A3: 2401.

FABRICATION OF CrN_x FILMS BY IBED TECHNIQUE

Tang Bin, Zhu Xiaodong, Hu Naisai and He Jiawen

State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China

ABSTRACT CrN_x films were synthesized with 4, 8 and 12 keV nitrogen ion of dose of $3.38 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ by IBED. The structure of the films was characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), whereas the wear and tear properties of the films were investigated on a block-on-ring tester. Results indicate that the phases and orientation of CrN_x are affected obviously by nitrogen ion bombarding energy, and films with lower energy have better tribological property and higher fracture toughness, especially for 4 keV.

Key words IBED film CrN_x wear and tear

(编辑 黄劲松)