

工艺参数对 CrNx 涂层性能的影响^①

宋慧瑾^{②*} 鄢 强^{③***} 李 玮^{***} 董志红^{*} 冯 威^{*} 朱晓东^{*} 孙 艳^{*}

(^{*} 成都大学工业制造学院 成都 610106)

(^{**} 西南石油大学机电工程学院 成都 610500)

(^{***} 成都大学城乡建设学院 成都 610106)

摘要 采用直流磁控溅射技术制备了氮化铬(CrNx)涂层,研究了制备 CrNx 涂层的工艺参数对所制备的 CrNx 涂层的膜基结合力及力学性能的影响。研究结果表明:工艺参数对 CrNx 涂层性能的影响不成各向同性关系;在较低的 N₂ 含量、较高的脉冲偏压、约 100V 的直流偏压、较高的真空中度、较高的沉积温度和较高的靶功率下制备的 CrNx 涂层的硬度较高,而在较低的 N₂ 含量、恰当的脉冲偏压和占空比配对、较高的直流偏压、较高的真空中度、较高的沉积温度和较高的靶功率下制备的 CrNx 涂层的表面形貌较好。

关键词 氮化铬(CrNx),涂层,工艺参数,直流磁控溅射

0 引言

氮化铬(CrNx)涂层硬度高、耐磨性好、摩擦系数低,具有高温抗氧化性和耐腐蚀性能,并且对有色金属及其合金化学惰性好,是加工铝合金、黄铜和镍合金等的理想涂层材料。氮化铬涂层已经广泛应用于很多领域,近年来越来越受到人们的关注和重视^[1-4]。在机械制造和加工领域,氮化铬涂层的硬度较高,摩擦系数较低,与钢摩擦时,摩擦系数比钢-钢摩擦小 20%~30%,比氮化钛-钢摩擦小 10%~20%,因为使用中表面容易形成一层稳定致密、硬度高并且结合紧密的氧化层,所以氮化铬涂层作为耐磨涂层已广泛用于一些机械零部件、模具和切削工具的表面强化以增长使用寿命。

制备氮化铬的技术有阴极弧蒸发^[5]、反应磁控溅射^[6]、电弧离子镀^[7-9]、离子束辅助沉积^[10]、脉冲激光沉积^[11]、双离子束溅射^[12]和电子束蒸发^[13]等。采用不同物理气相沉积技术制备的氮化铬涂层都表

现出较好的抗磨损、耐腐蚀防护性能,不同沉积技术获得的涂层的结构和性能也不尽相同,因此在沉积工艺对沉积涂层结构和性能的影响方面已开展了大量的研究。但从至今获得的资料看,多数研究都侧重于基础研究或应用性基础研究,且具有极大的孤立性和随机性,对于涂层的生产性制备没有多少直接利用价值。本研究通过采用直流磁控溅射制备氮化铬涂层,对所制备的氮化铬涂层的基本结构及性能等进行了测试分析研究了工艺参数对涂层性能的影响,以期寻求一种制备优良性能氮化铬涂层的适当结构及工艺过程,在氮化铬涂层制备工艺方面提供有直接参考价值的结论。

1 实验

1.1 试样制备

采用直流反应磁控溅射技术制备 CrNx 涂层的装置如图 1 所示。直径为 200mm 的铬(99.99%)金属靶作溅射源,通入 Ar 和 N₂ 混合气体进行反应沉

^① 国家自然科学青年基金(81201475)和四川省教育厅自然科学青年基金(14ZA0321)资助项目。

^② 女,1978 年生,博士生,副教授;研究方向:薄膜材料与器件,硬质涂层材料;E-mail: shj437@163.com

^③ 通讯作者, E-mail: 48055130@qq.com

(收稿日期:2014-12-15)

积, 本底真空为 2×10^{-3} Pa, 靶基距为 100mm。样品在沉积 CrNx 涂层的前处理及制备过程如图 2 所示。

先沉积 3min 的金属 Cr 过渡层, 以提高成膜初期的膜基结合力, 再沉积 CrNx 涂层。CrNx 涂层的沉积时间为 50min。涂层沉积速率约 1.7nm/s, 涂层厚度约 5μm。研究不同工艺制度下沉积氮化铬涂层的详细工艺参数见表 1。

1.2 试样表征

涂层的表面形貌在四川大学分析测试中心用 SPA400 型原子力显微镜(AFM)观察。

涂层的断面形貌采用 JSM - 9500LV 型扫描电镜(SEM)观察。

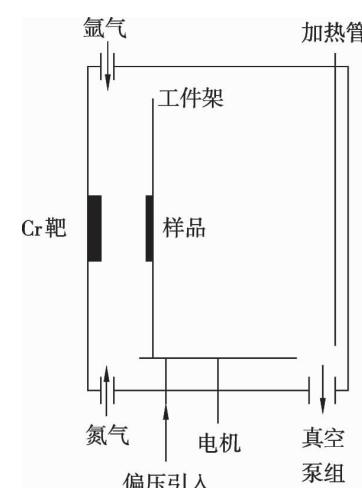


图 1 沉积 CrNx 涂层的直流磁控溅射装置示意图

表 1 不同工艺制度下沉积氮化铬涂层的工艺参数表

工艺制度	真空度 ($\times 10^{-1}$ Pa)	沉积温度 (℃)	靶功率		气体流量 (sccm)		基体偏压			
			电压 (V)	电流 (A)	Ar	N ₂	直流 (- V)	脉冲 (- V)	占空比 (%)	频率 (kHz)
不同 Ar/N ₂ 比	10	300	468	2.3	20	80	80	300	20	40
					30	30				
					40	10				
变脉冲偏压	10	300	470	2.2	30	30		200	20	40
								400		
								600		
变直流偏压	10	300	467	2.3	30	30	50			
							100			
							150			
直流 偏压	10	300	466	2.3	30	30	50	600	20	40
							100			
							150			
叠加 脉冲 偏压和 占空比	10	300	460	2.3	30	30	150	300	40	40
								600	40	
								300	60	
								600	60	
变真空度	2.5	300	473	2.0	30	30	150	200	50	40
		5.0								
		7.5								
变沉积温度	10	20	459	2.4	30	30	150	150	50	40
		100								
		200								
		300								
变靶功率	10	50	460	2.3	30	30	150	150	50	40
			498	4.0						

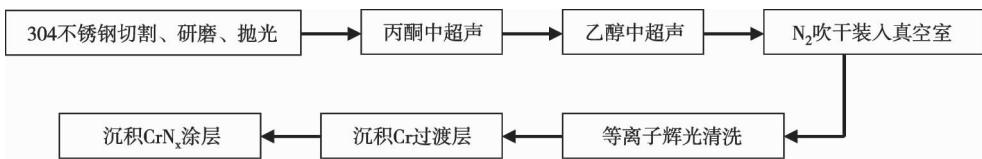


图 2 直流磁控溅射制备 CrNx 涂层的工艺流程图

涂层的纳米硬度和弹性模量采用瑞士生产的 CSEM 06-0132 纳米硬度/划痕测试仪进行测试, 压痕深度 200nm, 最终硬度取样品 10 次测试数据的平均值, 且在计算弹性模量时, 泊松比均统一取 0.30, 对结果影响不大。

用 MFT - 4000 型划痕测试仪测试涂层的结合强度, 圆锥形金刚石压头尖端半径为 0.2mm, 加载速率 100N/min, 最大载荷 100N, 划痕长度 5mm, 结果为 5 次测试数据的平均值。

2 结果及讨论

2.1 工艺参数对 CrNx 涂层膜基结合力的影响

图 3 为对不同 Ar/N₂ 比下制备的样品进行划痕测试后的临界载荷。N₂ 含量较低时涂层的膜基结合力相对较好, 这可能与涂层中含有较多的 Cr 单元素及涂层硬度相对较高有关。但整体来说涂层与基体(304 不锈钢)的结合力较差。

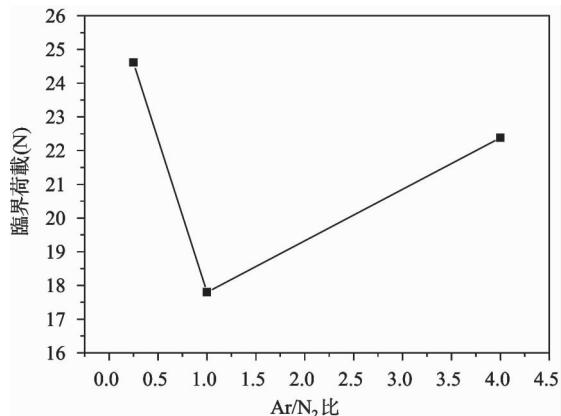
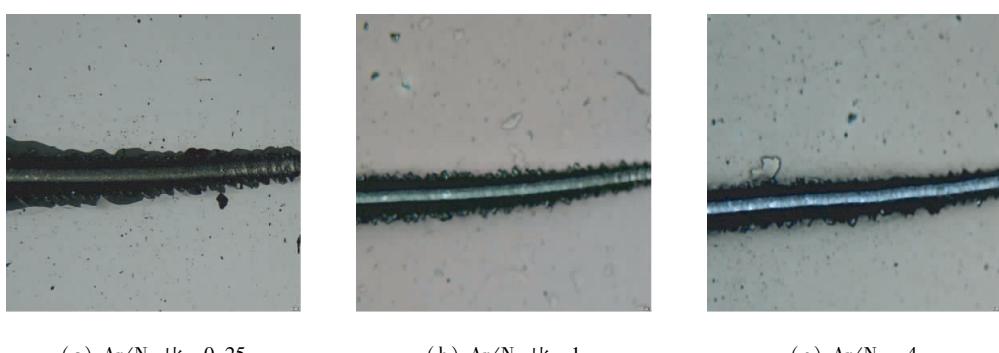
图 3 不同 Ar/N₂ 比下 CrNx 涂层划痕测试后的临界载荷

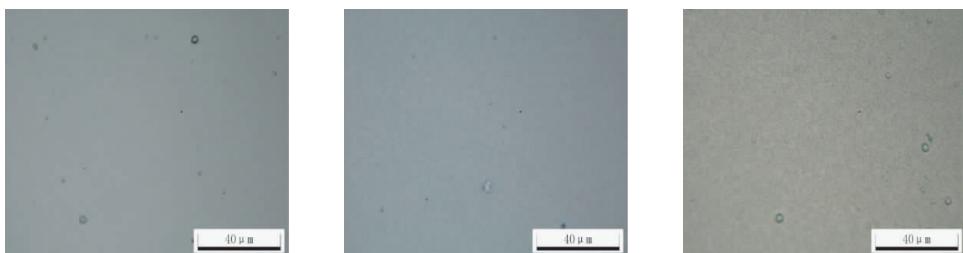
图 4 为不同 Ar/N₂ 比下制备的 CrNx 涂层划痕形貌。从图中可以看出, 划痕为典型的沟犁式切削。所有涂层表面呈均匀鳞片状剥落, 表明膜基结合力较差。这是由于在较低温度下将硬质涂层沉积到较软基体上时, 涂层的内应力较大所致。

图 4 不同 Ar/N₂ 比下制备的 CrNx 涂层的划痕形貌($\times 1000$ 倍)

2.2 工艺参数对 CrNx 涂层表面形貌的影响

图 5 为不同 Ar/N₂ 比下制备的 CrNx 涂层表面形貌。从图中可以看出, N₂ 含量较低时, 涂层的表面更

光滑。这是因为在 Ar 含量较高时溅射出的 Cr 原子的迁移率高, 沉积的涂层结晶度较好, 而 N₂ 含量升高时, 有更多的 Cr-N 颗粒限制了 Cr 原子的迁移率。

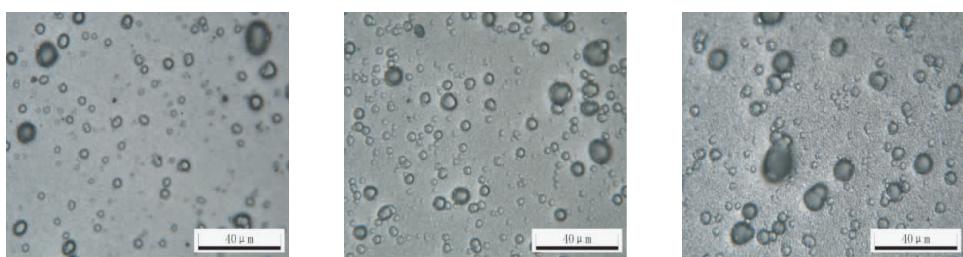


(a) Ar/N_2 比 = 0.25 (b) Ar/N_2 比 = 1 (c) Ar/N_2 = 4
图 5 不同 Ar/N_2 比下 CrNx 涂层的表面形貌($\times 1000$ 倍)

图 6 为只加脉冲偏压下制备的 CrNx 表面形貌。涂层表面均可见大熔滴,且脉冲偏压越高,熔滴越大,表面越粗糙。

这是由于在脉冲偏压模式下,有一定的时间段加在基体上的偏压为零,此时 Cr 和 N_2 只被部分离化,生成 Cr-N 化合物的反应也不充分,大的 Cr 熔滴也不能被全部离化,这些大熔滴沉积在基体表面上就形成了大颗粒。而脉冲偏压增加过高,会导致基

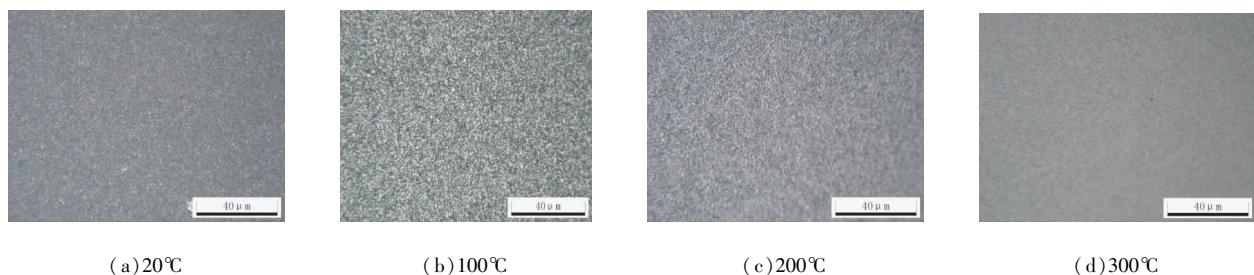
体温度进一步升高,反溅射效应增大,在涂层表面形成大量位错、空位等缺陷,同时温度的升高促使沉积原子在自由面上二次形核,涂层的柱状生长被中止,而周围发达的柱状晶遮挡。加了直流偏压后,等离子体在外电场作用下被加速,入射粒子能量增加,将基体表面上松散键合的大颗粒除掉。偏压越高,大颗粒就被除去得越多。



(a) -200V (b) -400V (c) -600V
图 6 不同脉冲偏压下 CrNx 涂层的表面形貌($\times 1000$ 倍)

图 7 为不同沉积温度下制备的 CrNx 涂层的表面形貌,随着沉积温度的升高,涂层颗粒度增大,但表面也显得更光滑。这是因为随着沉积温度升高,

涂层表面粒子的迁移率也随之增大,而整个体系的自由能降低。



(a) 20°C (b) 100°C (c) 200°C (d) 300°C
图 7 不同沉积温度下 CrNx 涂层的表面形貌($\times 1000$ 倍)

对于硬质涂层应用最广泛的刀具、工模具,中华人民共和国规定^[14],在涂覆涂层后,表面色泽应具有一致性,工作部分不应有崩刃、裂纹、磁性、锈迹和

弧斑等影响使用性能的缺陷。由以上分析可知,在 300°C 及较高的 Ar/N_2 下,涂层的表面情况完全符合国家标准。

2.3 工艺参数对 CrNx 涂层硬度的影响

图 8 为不同 Ar/N₂ 比下 CrNx 涂层的硬度。随着 N₂ 含量升高,涂层的显微硬度先减小后又略增大。根据文献[15]报道,根据不同的实验条件可以制备出不同性能的 CrN_x 涂层,在 Cr-N 二元体系中存在两个氮化物相,即 Cr₂N(具有六方结构)和 CrN(具有 B1-NaCl 面心立方结构),还可能存在 Cr 相(具有体心立方结构)。又据文献[16]分析,对于 Cr-N 系二元涂层,其中所含有的 Cr₂N 相相对较多时,涂层的硬度较大。也许还有 Cr + Cr₂N 混合合金相等存在,使得涂层的硬度增大。另外,在保证真空度不变的情况下,因 Ar 离子离化金属的能力比 N₂ 强,升高 N₂ 含量会使工作气体对涂层中金属原子的溅射作用减弱,涂层中金属粒子增多,这时涂层的韧性提高但硬度会有所降低。

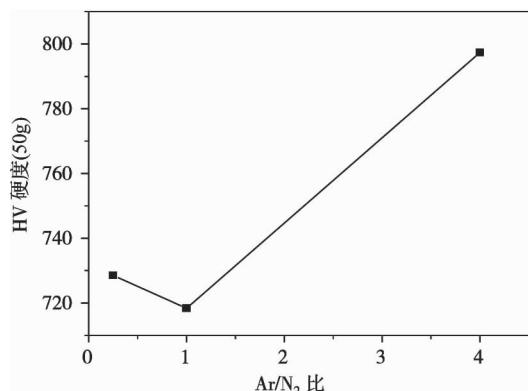


图 8 不同 Ar/N₂ 比下的 CrNx 涂层硬度

图 9 为其它参数不变的条件下,不同脉冲偏压 CrNx 涂层的硬度。在相对较低占空比的前提下,脉

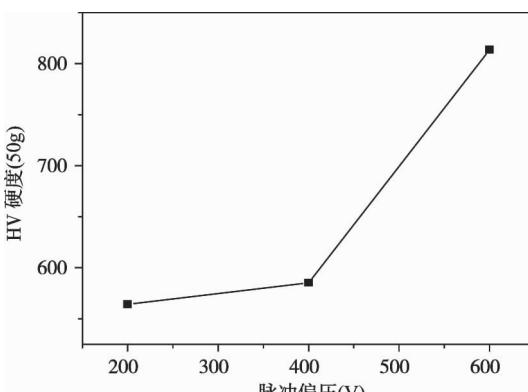


图 9 不同脉冲偏压下 CrNx 涂层硬度

冲偏压越高时所得到的涂层显微硬度越大。这是由于此时外加电场使在等离子体中运动的离子加速而对基体或涂层有更强的轰击溅射作用,从而形成更致密的涂层结构。

图 10 为其它参数不变的条件下,不同直流偏压有无加直流叠加脉冲偏压的 CrNx 涂层硬度。结果表明,在涂层沉积的整个过程中,若一直有约 100V 的基体直流偏压所提供的能量才能使所形成的涂层的结构组织及性能达到较好的情况。过高或过低都是不可取的,且直流叠加脉冲偏压的工艺制度下效果更好一些。

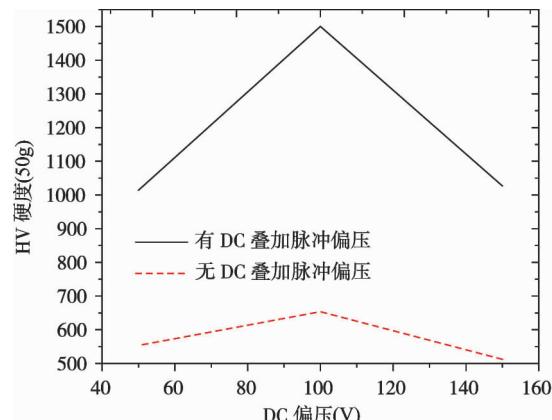


图 10 不同直流偏压下 CrNx 涂层硬度

整体来说,随着偏压增加,涂层硬度先增加后减小。涂层的硬度受多种因素的影响,比如晶粒尺寸和致密度等。形成如此趋势的原因主要有:

(1) 偏压较低时,结晶度差,加之颗粒尺寸和数目较大,中断涂层的连续生长,涂层内部空洞、疏松和缺陷较多,在涂层表面造成硬度软点,涂层的硬度较小。而偏压在约 100V 时,氮化铬涂层中密排面系数最大,则涂层的致密度最高,因而硬度较高。另外,合理的偏压引起的离子轰击效应所造成的缺陷,为成膜提供良好的成核环境,并且轰击还可以细化晶粒,提高显微硬度。

(2) 根据 Hall-Petch 关系^[15],涂层微观结构越致密,晶粒尺寸越小,则晶界增加,晶界阻碍位错运动,从而硬度越高。另外,虽然在较高的偏压下,由于强烈的离子轰击,涂层的致密较高,但当离子轰击作用过强,致使基体温度过高而回火软化时,硬度值反而会下降。

(3) 从涂层内应力变化角度而言, 涂层内应力越大, 硬度越高; 当偏压较高时, 离子被更强的电场加速, 到达基体的能量增大, 所携带的局部热能缓解了晶格畸变, 从而使涂层的内应力减少, 硬度下降。另外, 在相同的沉积时间下, 高偏压时涂层厚度的降低也是硬度下降的原因。

图 11 为不同真空度下 CrNx 涂层的硬度。可见在相对较高的真空中沉积, 涂层的硬度较大。因为此时微粒的平均自由程相对较长, 微粒在等离子体空间的运动速度较大, 在基体表面的沉积速率较大, 对基体及已沉积的涂层有清洗细化、再扩散等辅助作用, 使所得的涂层细小、均匀、致密。

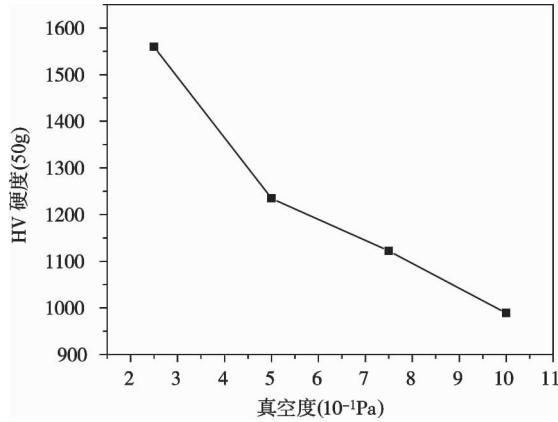


图 11 不同真空中 CrNx 涂层的硬度

图 12 显示了不同沉积温度下制备的 CrNx 的硬度。从图中可以看出, 除了样品的硬度绝对值有所差异外, 采用两种硬度测试手段所得的结果变化趋势是一致的。因常温下所制备的 CrNx 涂层结构较疏松, 采用纳米硬度计未测出可信数据。结果表明,

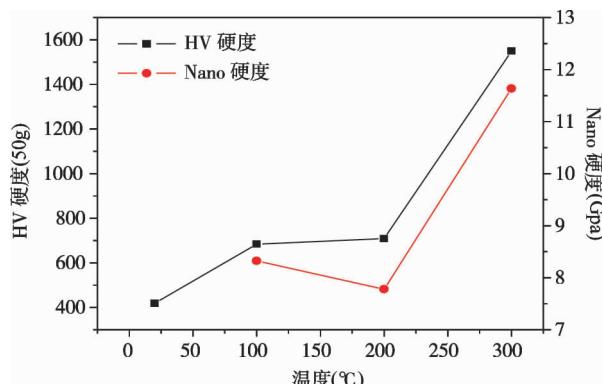


图 12 不同沉积温度下 CrNx 涂层的硬度

随着沉积温度的升高, 涂层的硬度增大。在设备及基体特征能承受的前提下, 等离子体空间中沉积温度相对升高, 微粒的活化能越大, 微粒在基体表面上的扩散速率增大, 使得所沉积的涂层的晶粒较细小、均匀、致密。

图 13 为不同靶功率下的样品硬度验证性结果。此结果表明, 靶材功率高, 溅射的原子电离率就高, 产生的等离子体密度更高; 高密度和高功率离子轰击, 使得沉积到基体或前期涂层表面上时的晶粒度变小, 表面扩散率更高, 以致于形成的膜的孔隙率更小, 致密性增加。

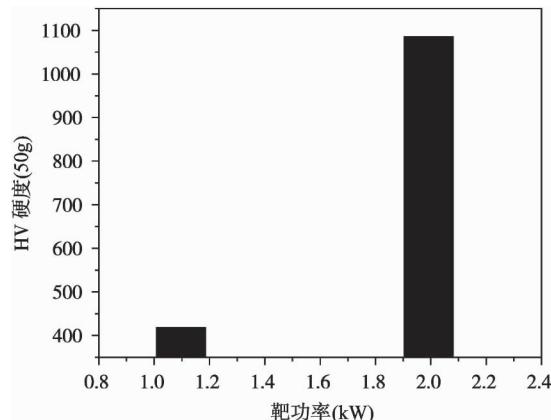


图 13 不同靶功率下 CrNx 涂层的硬度

3 结 论

(1) 工艺参数对 CrNx 涂层性能的影响不成各向同性关系, 进行工艺参数影响 CrNx 涂层性能的系统性试验及分析, 有助于根据不同的应用目的选择、设计不同的参数优化组合。

(2) 在较低的 N₂含量、较高的脉冲偏压、约 100V 的直流偏压、较高的真空度、较高的沉积温度和较高的靶功率下, 制备的 CrNx 涂层的硬度较高。

(3) 在较低的 N₂含量、恰当的脉冲偏压和占空比配对、较高的直流偏压、较高的真空度、较高的沉积温度和较高的靶功率下, 制备的 CrNx 涂层的表面形貌较好。

参考文献

- [1] Polcar T, Parreira N M G, Novák R. Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500°C.

Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 5228-5235

- [2] Zhang Z G, Rapaud O, Bonasso N, et al. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputterin deposited chromium nitride films. *Vacuum*, 2008, 82: 501-509
- [3] Forniés E, Escobar Galindo R, Sánchez O, et al. Growth of CrNx films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar gas flow. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 6047-6053
- [4] Zhang G A, Yan P X, Wang P, et al. Influence of nitrogen content on the structural, electrical and mechanical properties of CrNx thin films. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460-461: 301-305
- [5] Neves A M, Severo V, Cvrček L, et al. In situ structural evolution of arc-deposited Cr-based coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 5550-5555
- [6] Rzepiejewska-Malyska K, Parlinska-Wojtan M, Wasmer K, et al. In-situ SEM indentation studies of the deformation mechanisms in TiN, CrN and TiN/CrN. *Micron*, 2009, 40: 22-27
- [7] Shen L H, Songing Xu, Sun N K, et al. Synthesis of nanocrystalline CrN by arc discharge. *Materials Letters*, 2008, 62: 1469-1471
- [8] Panjan P, Kek Merl D, Zupanić F, et al. SEM study of defects in PVD hard coatings using focused ion beam milling. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2302-2305
- [9] SongH J, Yan Q. The characteristics of CrNx coatings with different interlayer. *Advanced Materials Research*, 2011, 204-210: 938-941
- [10] Gerbig Y B, Ahmed S L U, Chetwynd D G. Friction and wear behaviour of pyramidal nanoscaled surface features. *Wear*, 2008, 265: 497-506
- [11] Kot M, Rakowski W A, Mjor Ł, et al. Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 3501-3506
- [12] Lim J M, Lee C M. The rf-power dependences of the deposition rate, the hardness and the corrosion-resistance of the chromium nitride film deposited by using a dual ion beam sputtering system. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95: 164-168
- [13] Conde A, Navas C, Cristóbal A B, et al. Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 2690-2695
- [14] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. GB/T 25671-2010 中国标准书号. 北京: 中国标准出版社, 2011. 5
- [15] 李明升, 冯长杰, 王福会. 电弧离子镀氮化铬涂层的高温氧化. *稀有金属材料与工程*, 2007, 2: 699-702
- [16] Petch N J. The fracture of metals. *Progress in Metal Physics*, 1954, 5: 1-10

Effects of technical parameters on the Properties of CrNx Coatings

Song Huijin*, Yan qiang**, Li Mei***, Dong Zhihong*, Feng Wei*, Zhu Xiaodong*, Sun Yan*

(* College of Industrial and Manufacturing, Chengdu University, Chengdu, 610106)

(** School of Mechatronic Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500)

(*** College of Urban and Rural Construction, Chengdu University, Chengdu, 610106)

Abstract

A DC magnetron sputtering technique was used to deposit chromium nitride (CrNx) coatings, and the effects of the technical parameters of the depositing process on the film-based combining force and properties of produced CrNx coatings were studied. The conclusions drawn from the study are as below. The parameters' effects on the performances of as-deposited CrNx coatings are not isotropic. In general, the CrNx coatings fabricated under the conditions of lower N₂ content, about 100V DC negative bias, higher pulsed negative bias, higher vacuum, higher deposition temperature, and higher target power, they have a higher hardness; while the CrNx coatings were fabricated under the conditions of lower N₂ content, proper pulsed negative bias and duty ratio, higher DC negative bias voltage, higher vacuum, higher deposition temperature, and higher target power, they have the good surface appearance.

Key words: CrNx, coating, technological parameters, DC magnetron sputtering