

脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积 TiN 和 TiCN 薄膜摩擦磨损特性研究

马胜利^{1,2}, 马大衍², 王 昕², 徐可为², 介万奇¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072;

2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 对比研究了脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积 TiN 和 TiCN 薄膜的摩擦磨损特性, 用扫描电子显微镜 X 射线衍射仪及销-盘摩擦磨损试验机分析薄膜形貌和结合力, 考察了不同沉积条件下 2 种薄膜的摩擦磨损过程及其影响因素。结果表明, TiCN 薄膜具有较高硬度、良好的膜基结合力, 相对于 TiN 薄膜而言表现出更低的摩擦系数和更好的耐磨性能。在实际使用中应注重成分和结构优化设计, 以保证薄膜具有优良的减摩性能。

关键词: 硬质薄膜; PCVD; 结合力; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2003)03-0179-04

脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积(PCVD)是制备硬质薄膜的主要技术之一, 相对于其它气相沉积方法, 其具有薄膜成分可控及能够实现梯度沉积等优点, 常见的硬质薄膜如 TiN、TiCN 和 TiN/TiCN/TiCN 等都能采用 PCVD 方法制备^[1,2]。近年来, 硬质薄膜的摩擦磨损性能研究备受重视, 特别是随着新型硬质薄膜材料制备技术的不断发展, 薄膜在服役过程中的磨损行为日益成为关注的焦点^[3,4]。就 TiCN 而言, 由于碳元素的引入, TiN 薄膜的显微组织和物相结构发生改变, 因而 TiCN 薄膜具有更好的性能^[5]。但有关 TiCN 薄膜的摩擦磨损特性及其影响因素的研究尚欠深入。为此, 本文作者采用自行研制的工业型脉冲直流 PCVD 设备制备了 TiN 及不同碳含量的 TiCN 薄膜, 并对比考察 2 种薄膜的摩擦磨损特性。

1 实验部分

试验选用 H13 热作模具钢(4Cr5MoV1Si)作为基体材料, 将其加工成尺寸为 $\phi 30\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的试块, 经 1070 淬火和 530 下 3 次回火后, 硬度为 $43 \pm 2\text{ HRC}$ 。试样经研磨、抛光, 超声波清洗后用于沉积 TiN 和 TiCN 薄膜。所用 PCVD 镀膜装置及其原理详见文献[6], 参数为: 脉冲电压 700~850 V, 气压 200~230 Pa, 脉冲频率 17 kHz, 温度 500~520 ,

气氛 $\text{H}_2(\text{N}_2 + \text{CH}_4) \text{ Ar TiCl}_4 = 6:3:1:1$ 。再通过改变 CH_4 在混合气体中的比例来制备不同碳含量的 TiCN 薄膜, 定义 $\text{CH}_4\% = [\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{N}_2)] \times 100\%$ 为 CH_4 在气体中的混合比例。

在无润滑条件下, 采用自行研制的 BDW-1 型球-盘摩擦磨损试验机测定薄膜的摩擦磨损性能。偶件为 $\phi 75\text{ mm}$ 的 GCr15 钢球, 其表面粗糙度 R_a 小于等于 $0.05\text{ }\mu\text{m}$, 硬度 61 HRC ; 摩擦磨损试验条件为: 载荷 10 N, 线速度 20 cm/s , 测试时间 20 min。用 TR240 型便携式表面粗糙度仪测量 TiCN 的磨痕深度, 用读数显微镜测定磨痕宽度, 进而计算得到磨蚀体积损失, 并以此评价薄膜的耐磨性能。

采用显微硬度计测定薄膜的显微硬度, 所用载荷为 0.2 N, 用压入法(P_c)和划痕法(L_c)分别测量膜基结合力, 其中 P_c 定义为连续加载压入时, 薄膜开始脱落时的临界载荷, L_c 定义为划针逐渐加载时, 膜基分离或薄膜碎裂的临界载荷。用扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜磨损表面和断口形貌, 用 X 射线衍射仪(XRD)测定薄膜的物相结构。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的组织结构

图1示出了薄膜断口形貌SEM照片。可以看

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2001AA 883010); 国家自然科学基金资助项目(50271053)。

收稿日期: 2002-08-12; 修回日期: 2003-01-31 /联系人马胜利, e-mail: sma@mail.xjtu.edu.cn

作者简介: 马胜利, 男, 1965 年生, 博士, 目前主要从事硬质薄膜制备及其摩擦学研究

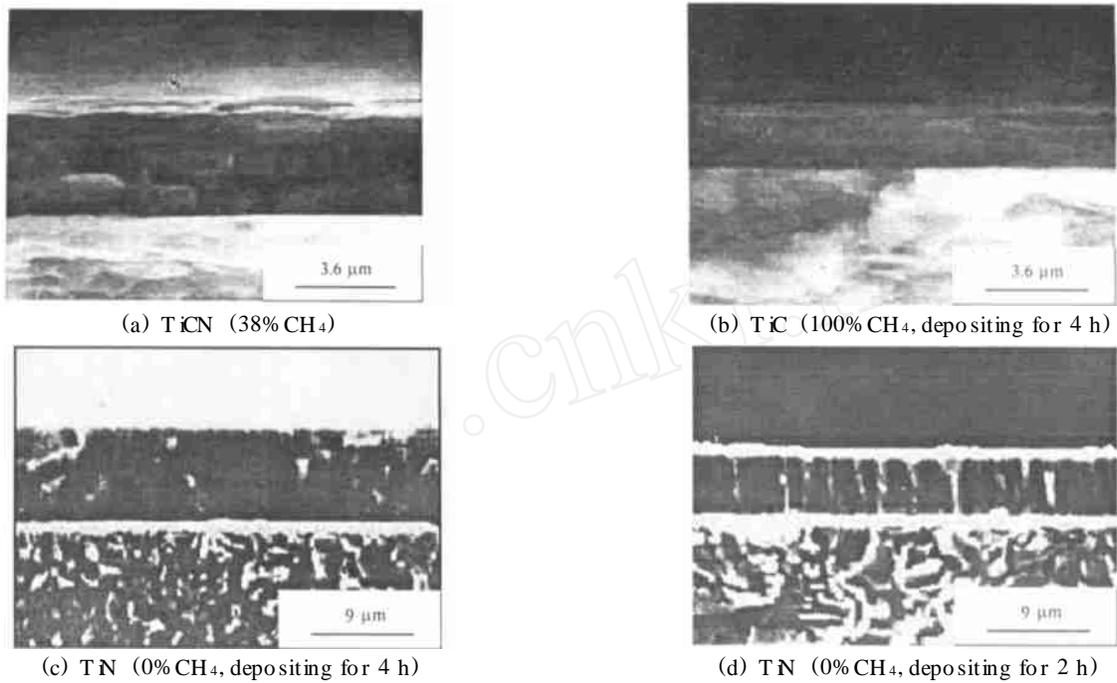


Fig 1 Cross-sectional SEM morphology of different coatings

图 1 不同薄膜纵截面形貌 SEM 照片

出,引入碳元素使得 TiN 柱状晶组织明显减少,并使得 TiCN 薄膜趋于致密化.对比不同沉积时间下的 TiN 薄膜的断面形貌 SEM 照片[见图 1(c 和 d)]可见, TiN 薄膜的柱状组织均较为明显,表明引入碳元素确实有利于抑制柱状晶粒的形成

图 2 示出了采用不同 CH₄ 含量的混合气体制备

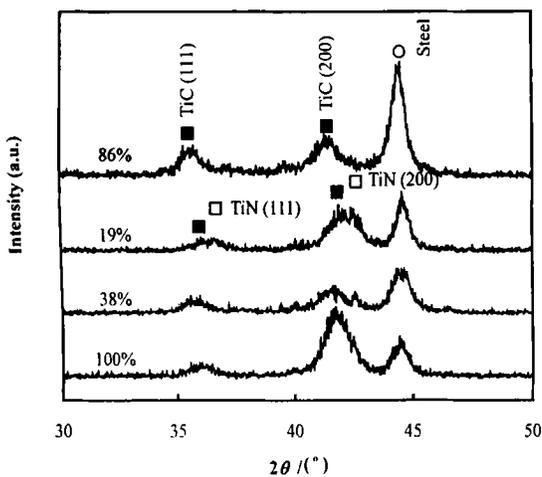


Fig 2 XRD patterns of coatings with respect to different contents of CH₄

图 2 采用不同 CH₄ 比例的混合气体制备的薄膜的 XRD 图谱

的薄膜的 XRD 图谱.可见,不同碳含量的 TiCN 薄膜均呈 (200) 择优取向,其中, TiCN 峰由 TiN 峰和 TiC

峰混合而成,因此可以推断在 TiCN 薄膜中存在 TiN 和 TiC 这 2 种晶体结构;此外,随着混合气体中 CH₄ 比例的升高,薄膜中的 TiN 相含量逐渐降低,而 TiC 相含量逐渐升高

2.2 薄膜硬度及结合力

表 1 列出了采用不同 CH₄% 比例的混合气体制备的薄膜的硬度及分别采用压入法和划痕法测得的薄膜的结合力.可见 TiCN 薄膜的显微硬度明显比 TiN 薄膜的高,且随着混合气体中 CH₄ 比例的升高,薄膜的硬度总体呈上升趋势,这同相应的 XRD 测试结果基本相符.其原因在于,随着混合气体中 CH₄ 比例的升高,薄膜中高硬度的 TiC 相含量逐渐升高,而采用高比例 CH₄% 沉积得到的 TiCN 和纯 TiC 薄膜的硬度略有降低,这可能同沉积薄膜较薄有关.此外,由表 1 还可以看出,在相同工艺条件下,用压入法测得的 TiCN 薄膜的 P_c 值明显比 TiN 薄膜的高,并且随着混合气体中 CH₄ 含量的升高, P_c 值逐渐升高.用划痕法测得的 TiCN 薄膜的结合力 L_c 值亦明显比 TiN 薄膜的高,但混合气体中 CH₄ 含量对 TiCN 薄膜 L_c 值的影响很小.我们推测,引入的碳元素在薄膜中形成了 TiC 相,使得薄膜的晶格类型和点阵常数与基体中的碳化物相似,有利于外延生长,从而改善了界面结合状态,而采用划痕法测定的薄膜的结合强度主要取决于膜-基界面结合,受薄膜硬度的影响不

表 1 混合气体中 CH₄ 比例对薄膜硬度和结合力的影响Table 1 Effect of ratio of CH₄ in the mixed gas on the hardness and interfacial bonding strength of coatings

Coatings	Ratio of CH ₄ /%	Microhardness/kg · mm ⁻²	Bonding strength/N	
			P _c	L _c
TiN	0	1907	150	13.0
TiCN	19	2611	210	22.0
TiCN	38	2810	290	22.4
TiCN	50	2355	310	22.9
TiCN	86	2455	-	-
TiC	100	2567	380	23.0

大,因此,采用划痕法测定的 TiCN 薄膜的 L_c 值基本不受混合气体中 CH₄ 含量的影响而采用压入法进行测试时,结合力不但受界面状态影响,并且同薄膜硬度和厚度相关^[7]。结合图 1(a 和 b)可见,随着混合气体中 CH₄ 含量的增加, TiCN 的沉积速率有所降低,薄膜厚度减小,硬度稍有降低,而综合作用使得薄膜 L_c 值逐渐升高

2.3 薄膜的摩擦磨损性能

图 3 示出了在本文试验条件下,2 种薄膜的摩擦系数随滑动距离变化的关系曲线可见:混合气体中 CH₄ 的含量对薄膜的摩擦系数具有显著影响;当 CH₄ 含量较高时,相依功能的薄膜的摩擦系数较低且波动很小, TiCN (38% CH₄) 和 TiC 薄膜的摩擦系数远比

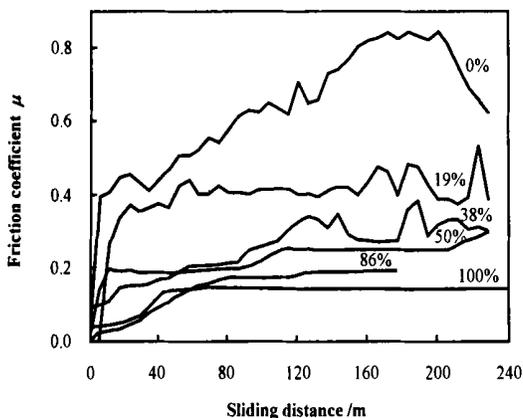


Fig 3 Frictional coefficients of coatings vs sliding distance with respect to different ratio of CH₄

图 3 由不同 CH₄ 比例的混合气体制备的薄膜同 GCr15 钢对摩时的摩擦系数随滑动距离变化情况

TiN 薄膜的低。根据摩擦系数随滑动距离的变化,可以粗略地将摩擦系数曲线划分为磨合和稳定磨损 2 个阶段。在稳定磨损阶段,随着 CH₄ 比例升高,薄膜的摩擦系数逐渐降低,波动减弱

图 4 示出了 2 种薄膜的磨损质量损失量随混合气体中 CH₄ 含量变化的关系曲线。可以看出,随着

CH₄ 含量的升高,薄膜的磨损质量损失有所降低,但 86% CH₄ 相应的 TiCN 薄膜的磨损质量损失较大,估

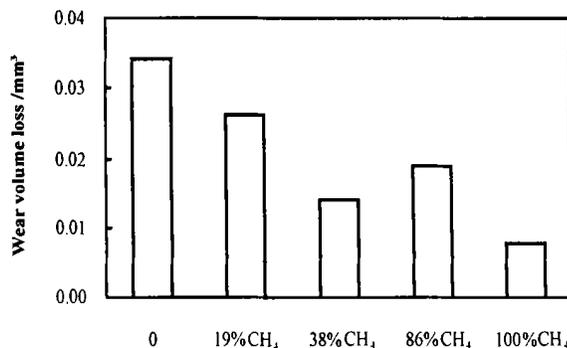


Fig 4 Wear volume loss of TiCN coatings vs ratio of CH₄
图 4 TiCN 薄膜磨损质量损失随 CH₄ 比例变化的关系曲线

计这可能同该薄膜的结合力较低而易发生过早脱落有关

总体而言,在沉积过程中引入碳元素可以改善薄膜的微观组织,提高薄膜的硬度以及膜-基结合强度,从而显著改善薄膜的摩擦磨损性能。鉴于硬质薄膜的厚度通常为数微米,引入碳对改善薄膜的减摩性能具有重要意义

3 结论

a 同 TiN 薄膜相比,采用脉冲直流 PCVD 方法制备的 TiCN 薄膜中的柱状晶生长受到明显抑制,薄膜组织趋于致密化;随着混合气体中 CH₄ 比例的升高, TiCN 薄膜的硬度和结合力提高

b 在相同试验条件下, TiCN 薄膜同 GCr15 钢对摩时的摩擦系数显著低于 TiN 薄膜相应的摩擦系数,耐磨性能亦优于 TiN 薄膜;随着 CH₄ 含量的升高, TiCN 薄膜的耐磨性逐渐增强

参考文献:

[1] Mogensen K S, Thom sen N B, Eskildsen S S, et al. A

- parametric study of the microstructural mechanical and tribological properties of PACVD TiN coatings[J]. Surf & Coat Technol, 1998, 99: 140-146
- [2] Leonhardt A, Bartsch K, Endlers I. Preparation and characterization of hard mono- and multilayer plasma-assisted chemically vapor deposited coatings[J]. Surf & Coat Technol, 1995, 76-77: 225-230
- [3] Pfohl C, Teichmann G A, Rie K T. Application of wear-resistant PACVD coatings in aluminium die-casting: economical and ecological aspects[J]. Surf & Coat Technol, 1999, 112: 347-350
- [4] Li C M (李成明), Sun X J (孙晓军), Cao E Y (曹尔妍), *et al*. Performance of TiN, ZnN and TiN/CrN multi-layer nano-films deposited by FAIMP (过滤电沉积 TiN, ZnN 和 TiN/CrN 多层纳米薄膜的性能比较)[J]. Tribology (摩擦学学报), 2002, 22 (4 增): 153-156
- [5] Heim D, Holler F, Mitterer C. Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die-casting[J]. Surf & Coat Technol, 1999, 116-119: 530-536
- [6] Ma S L (马胜利), Li Y H (李雁怀), Nan J M (南骏马), *et al*. Pulsed d.c. plasma enhanced chemical vapour deposited TiN/Ti(C,N) multilayer coatings (脉冲直流等离子体化学气相沉积 TiN/Ti(C,N) 薄膜)[J]. Trans Nonferrous Met Soc China (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 489-492
- [7] Ma Sheng-li (马胜利). Plasma diagnostic and processing study of hard coatings in pulsed DC plasma CVD industrial facility (工业型脉冲直流 PCVD 过程的等离子体特性诊断及硬质薄膜制备技术研究)[D]. Xi'an (西安): Xi'an Jiaotong University (西安交通大学), 2001.

Tribological Characteristics of TiN and TiCN Hard Coatings Prepared by Pulsed D. C Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

MA Sheng-li^{1,2}, MA Da-yan², WANG Xin², XU Ke-wei², JIE Wan-qi¹

(1. State Key Laboratory for Solidification Processing, North Western Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The tribological characteristics of TiN and TiCN hard coatings prepared by pulsed d.c. plasma enhanced chemical vapour deposition were investigated using a pin-on-disk friction and wear tester. The cross-section morphology of the films was observed with a scanning electron microscope, while the phase composition of the films determined on an X-ray diffractometer. Moreover, the microhardness of the films was measured on a micro-hardness tester, while the bonding strength of the film to the substrate determined with an indentation tester and a scratch tester, respectively. The results showed that the ratio of CH₄ in the mixed gas had great effect on the composition, structure, and tribological behavior of the corresponding TiCN films. TiCN film had higher hardness and better wear-resistance than TiN film. It registered lower friction coefficients and higher interfacial bonding strength than the TiN film as well. This was attributed to the inclusion of C in the film, which led to the formation of TiC and improved the interfacial bonding of the film.

Key words: hard-coatings; plasma enhanced chemical vapour deposition; interfacial bonding strength; tribological characteristic

Author: MA Sheng-li, male, born in 1965, Ph. D., e-mail: slma@mail.xjtu.edu.cn