

磁控溅射 C 靶电流对 Cr/C 和 Cr/C/N 复合镀层组织和性能的影响

Effects of C Current on Microstructures and Properties of Magnetron Sputtered Cr/C and Cr/C/N Composite Coatings

贾贵西¹, 李 言¹, 李洪涛², 蒋百灵²

(1 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院, 西安 710048;

2 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

JIA Guixi¹, LI Yan¹, LI Hongtao², JIANG Baili²

(1 School of Mechanical and Instrumental Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2 School of Materials, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

摘要: 利用磁控溅射技术, 通过改变溅射 C 靶电流工艺参数, 在 45[#] 钢上制备出 Cr/C 和 Cr/C/N 复合镀层。用能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)检测镀层的微观组织; 用 HX-1000 型维氏显微硬度计、球盘摩擦磨损试验机(POD)、光学显微镜(OM)测试镀层的力学性能。结果表明: 随 C 靶电流增加, 镀层微观结构都变得更加均匀和致密, 硬度在变大, 韧性在提高, 耐磨性明显提高; 所获 C 电流为 1.2 A 的镀层有优异的摩擦磨损性能; Cr/C/N 镀层综合力学性能优于 Cr/C 镀层。

关键词: 磁控溅射; C 靶电流; Cr/C 镀层; Cr/C/N 镀层; 性能

中图分类号: TG115; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0055-05

Abstract: Using magnetron sputtering technique, Cr/C and Cr/C/N composite coatings were prepared on the substrate of 45[#] steel by adjusting C target current process parameters. Coating microstructures were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties were tested by the HX-1000 type microickers hardness tester, the ball-disc friction and wear tester and the optical microscopy (OM). The results showed that, with the C current increased, Cr/C and Cr/C/N coatings microstructures became more uniform and dense, hardness increased, toughness strengthened, and wear resistance markedly improved. The coating of C current 1.2A has excellent friction and wear properties. The comprehensively mechanical performance of Cr/C/N coating is better than that of Cr/C coating.

Key words: magnetron sputtering; C current; Cr/C coating; Cr/C/N coating; property

随着科技的发展, 无环境污染、低摩擦、自修复的耐磨自润滑材料在电子、生物及航空等高科技领域应用越来越广泛, 固体自润滑材料作为润滑领域最具有前景的发展方向, 备受世人关注^[1]。金属基自润滑镀层兼有基体组元的力学性能和固体润滑剂的摩擦学特性, 在低摩擦因数的情况下有良好的耐磨损、耐高温和耐腐蚀性能, 优异的载荷承载能力, 且与金属底材附着性能良好, 能在高真空和强辐射等特殊工况下工作, 已在电子、食品及医药等领域得到了应用^[2]。铬基复合镀层具有优异的耐磨、耐腐

蚀及耐高温氧化等性能而被广泛用于纺织机械及滑动轴承领域^[3,4]。Cr/C 复合镀层具有较高硬度和良好的摩擦磨损性能, 与基底材料良好的结合力等优良性能^[5,6], 是理想耐磨自润滑镀层材料, 具有广泛的应用领域和良好的发展前景。

磁控溅射镀膜具有组织均匀致密、附着性好、易于实现多元梯度复合涂层的设计与沉积、工艺过程稳定等特点^[7,8]。本工作应用此技术, 采用不同 C 靶电流参数, 在 45[#] 钢上制备 Cr/C 和 Cr/C/N 复合镀层, 对镀层的微观结构和性能进行分析, 探讨工艺参数对镀

层结构和性能的影响机理。

1 实验方法

1.1 镀层制备

试样 45[#] 钢片基体在镀膜前进行预磨和抛光处理,并用丙酮和酒精各超声波清洗 15min,用冷风吹干后放入清洁的器皿中待镀。

在制备过程中,预抽真空至 4.0×10^{-3} Pa, 通入氩气,待气压升至 0.12Pa,对基体施加 400V 的偏压清洗 30min,以获得清洁表面,提高膜-基结合强度;沉积过程中对基体施加 120V 偏压,以提高镀层质量。Cr/C(Cr/C/N) 复层镀层由 Cr 底层、Cr-C 过渡层和 C-Cr(Cr-G-N) 工作层组成。沉积底层时只打开 Cr 靶,沉积过渡层时逐渐降低 Cr 靶的电流和增大 C 靶的电流,沉积工作层时固定 Cr 靶和 C 靶电流,沉积 4.2h。在制备 Cr/C/N 工作层时,通过调节 OEM 值控制 N₂ 流量,以维持溅射粒子数的动态恒定,控制镀层的成分。通过调整工作层 C 靶电流制备不同元素含量的镀层,溅射工艺参数见表 1。

表 1 制备 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的工艺参数
Table 1 Preparation process parameters of Cr/C and Cr/C/N coatings

No	Coating	I_{Cr}/A	I_C/A	N ₂
1 [#]	Cr/C	1.0	0.4	—
2 [#]	Cr/C	1.0	0.8	—
3 [#]	Cr/C	1.0	1.2	—
4 [#]	Cr/C/N	1.0	0.4	OEM
5 [#]	Cr/C/N	1.0	1.2	OEM

1.2 镀层性能检测

采用能谱仪(EDS)测定镀层元素含量;用 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层元素存在状态;用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜形貌;用 HX-1000 型维氏显微硬度计测量薄膜复合硬度,测试载荷为 0.5N,保压 10s,并通过观察压痕形貌比较不同镀层的复合韧性;在自制的 POD 型摩擦磨损试验机上测试镀层的干摩擦磨损性能,对磨副为直径 5mm 的 GCr15 钢球,滑动线速度为 0.2m/s,载荷为 5N;用光学显微镜(OM)观察镀层的摩擦磨损形貌。

2 结果与讨论

2.1 镀层结构

2.1.1 镀层元素含量

表 2 是用能谱仪检测 Cr/C 镀层中元素含量。可

知,C 含量随 I_c 的增大而增大,但元素含量与靶电流没有相应的比例关系。这主要是因为溅射是一个复杂的物理过程,涉及的因素较多,溅射率 S 大小与轰击粒子的类型、能量和入射角等因素有关,靶电流大小是直接影响轰击粒子的状态,间接影响溅射率大小的一个关键因素^[9]。

表 2 Cr/C 镀层的元素含量
Table 2 Elements content of Cr/C coatings

No	I_{Cr}/A	I_C/A	Atom fraction of Cr/%	Atom fraction of C/%
1 [#]	1.0	0.4	82.33	17.67
2 [#]	1.0	0.8	73.13	26.87
3 [#]	1.0	1.2	65.89	34.11

2.1.2 镀层相结构

图 1(a)~(c) 是 Cr/C 镀层的 XRD 图谱。从 XRD 图谱可以看出,在 I_c 为 0.4A 时, I_c 较小,镀层中有大量的 Cr 单质和 Cr₂₃C₆ 存在,有较强的峰值,显现出明显的晶体相结构特征;在 I_c 为 0.8A 时,峰值已明显减弱,表现出一定的非晶结构,镀层中有大量碳化物化合物存在;在 I_c 为 1.2A 时,镀层的 XRD 谱图已是典型的非晶结构,有较强的弥散性、较宽的衍射峰、较低的峰值。

图 1(d)~(e) 为 Cr/C/N 镀层的 XRD 图谱。在 I_c 为 0.4A 和 1.2A 时,都表现出明显的晶体结构。N 元素明显改变 Cr/C 镀层的微观结构,改善了 Cr/C 镀层的非晶状况,镀层都呈现出晶体相结构特征。

2.1.3 镀层表面形貌

Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的表面形貌 SEM 照片如图 2 所示。可以看出,镀层表面都没有出现鳞状的剥落和团聚现象。在 Cr/C 镀层中,当 I_c 为 0.4A 时,镀层表面明显粗糙,颗粒粗大且结合不紧密,有明显缺陷;当 I_c 为 0.8A 时,镀层表面结构得以改善,颗粒比较细小、结合致密,有少量缺陷;当 I_c 增大到 1.2A 时,镀层表面平滑,颗粒细小且结合紧密,没有明显缺陷。图 2(d) 为 1.2A 的 Cr/C/N 镀层表面形貌 SEM 照片,与 I_c 为 1.2A 时的 Cr/C 镀层相比,Cr/C/N 镀层表面微观结构要更光滑、颗粒更细小均匀,且结合更紧密。

在制备镀层过程中,采用较大的 I_c 有助于改善镀层的表面组织形貌。Cr/C/N 镀层微观结构优于 Cr/C 镀层。

2.2 镀层硬度和韧性

在 45[#] 钢基体上,用 HX-1000 型维氏显微硬度计

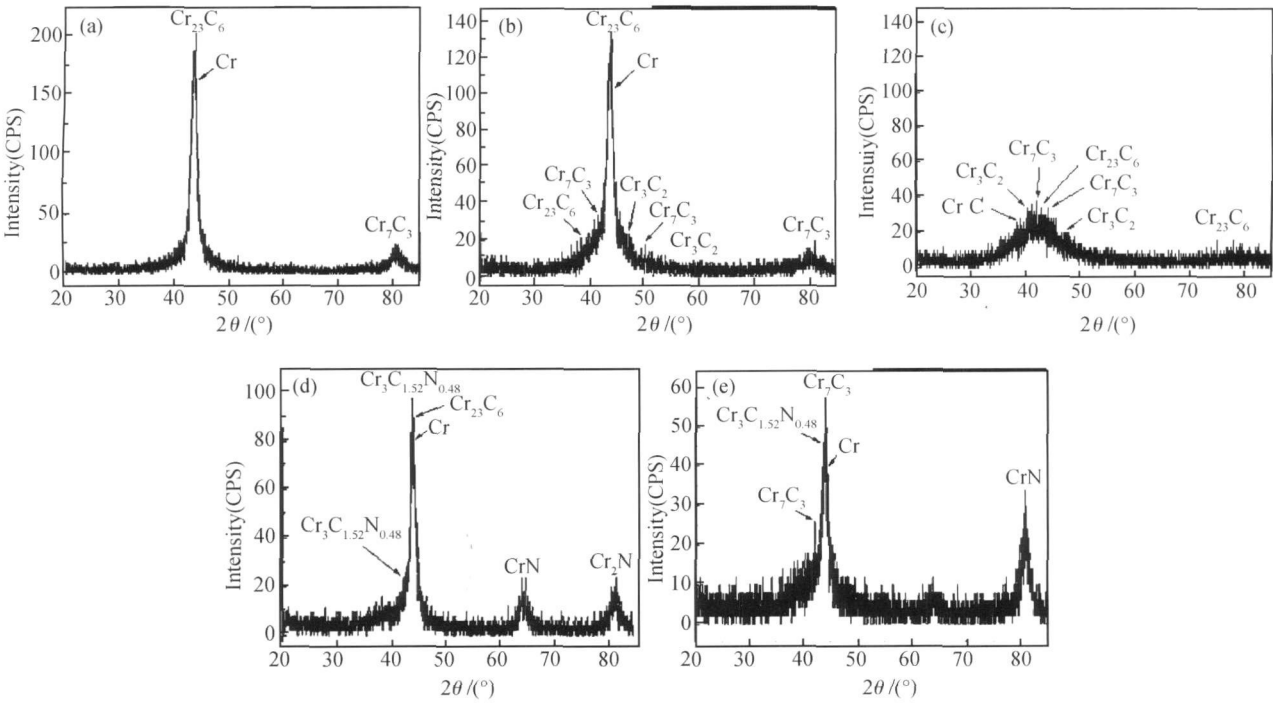


图 1 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的 XRD 谱图 (a)Cr/C $I_C=0.4A$; (b)Cr/C $I_C=0.8A$;
(c)Cr/C $I_C=1.2A$; (d)Cr/C/N $I_C=0.4A$; (e)Cr/C/N $I_C=1.2A$

Fig. 1 XRD patterns of Cr/C coatings and Cr/C/N coatings (a)Cr/C $I_C=0.4A$; (b)Cr/C $I_C=0.8A$;
(c)Cr/C $I_C=1.2A$; (d) Cr/C/N $I_C=0.4A$; (e)Cr/C/N $I_C=1.2A$

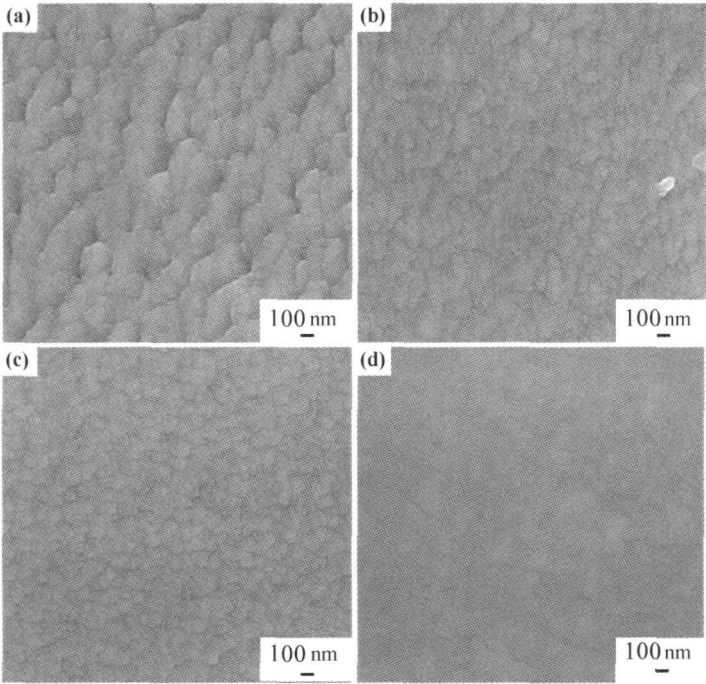


图 2 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的表面形貌

(a)Cr/C $I_C=0.4A$; (b)Cr/C $I_C=0.8A$; (c)Cr/C $I_C=1.2A$; (d)Cr/C/N $I_C=1.2A$

Fig. 2 Surface morphologies of Cr/C coatings and Cr/C/N coatings (a)Cr/C $I_C=0.4A$;
(b)Cr/C $I_C=0.8A$; (c)Cr/C $I_C=1.2A$; (d)Cr/C/N $I_C=1.2A$

测量 Cr/C 镀层薄膜复合硬度。当 I_C 为 0.4, 0.8, 1.2A 时, 镀层复合硬度分别为 550, 657, 761HV。镀

层复合硬度明显高于 45# 钢基体硬度(290HV), 复合硬度随 I_C 的增大而增大。

图 3 为 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的压痕形貌。在 Cr/C 镀层中, I_c 为 0.4A 镀层的压痕和变形明显较

大, I_c 为 1.2A 镀层的压痕和变形就小得多。Cr/C 镀层压痕和变形随着 I_c 增大而相应减小。

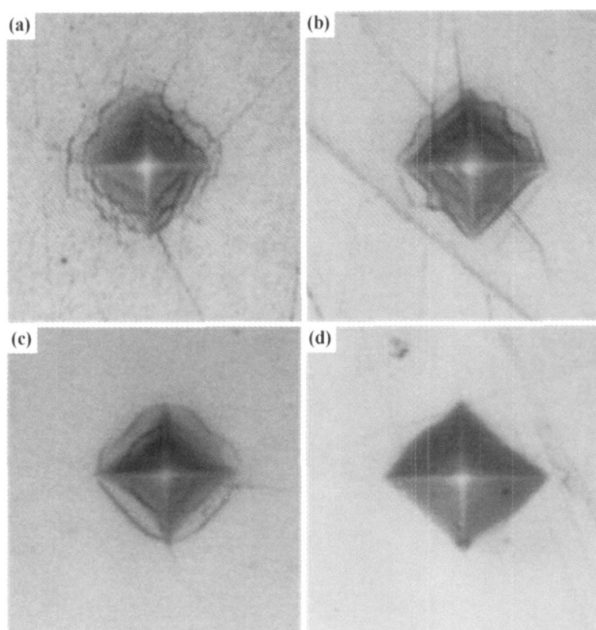


图 3 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层压痕形貌

(a) Cr/C I_c = 0.4A; (b) Cr/C I_c = 0.8A; (c) Cr/C I_c = 1.2A; (d) Cr/C/N I_c = 0.4A

Fig. 3 Press scars morphologies of Cr/C coatings and Cr/C/N coatings (a) Cr/C I_c = 0.4A;

(b) Cr/C I_c = 0.8A; (c) Cr/C I_c = 1.2A; (d) Cr/C/N I_c = 0.4A

图 3(d) 是 I_c 为 0.4A 时 Cr/C/N 镀层压痕形貌。Cr/C/N 镀层压痕形貌与 I_c 为 0.4A 的 Cr/C 镀层压痕形貌相比, Cr/C/N 镀层压痕大、变形小, 没有破裂现象发生, 说明 Cr/C/N 镀层的硬度比 Cr/C 镀层的硬度低, 韧性比 Cr/C 镀层的韧性好。

2.3 镀层摩擦磨损性能

用球-盘摩擦磨损试验机测试的 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层滑动干摩擦因数, 如图 4 所示。随着 I_c 的增大, Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的摩擦因数明显减小, Cr/C 镀层在测试过程中摩擦因数曲线有较大的波动, Cr/C/N 镀层在测试过程中摩擦因数曲线一直比较平稳; I_c 为 1.2A 时, Cr/C/N 镀层摩擦因数明显比 Cr/C 镀层摩擦因数要小。镀层随着 I_c 的增大, 镀层 C 含量也在增大, 碳有减磨作用, 减小了镀层的摩擦因数。N 元素改善 Cr/C/N 镀层微观组织结构, 使镀层具有稳定的摩擦性能和较低的摩擦因数。

图 5 为 Cr/C 镀层的磨损形貌, 可以看出镀层随 I_c 的增大, 镀层的破坏程度明显减轻, 说明镀层磨损率随 I_c 的增大在减小, 耐磨性能在提高。在用光学显微镜观察 Cr/C/N 镀层时, 镀层薄膜都发生了不同程度的破坏。因此, 要使镀层具有优良的耐磨性, 镀层就

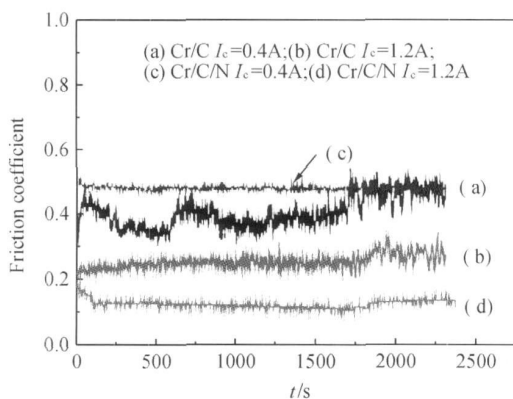


图 4 Cr/C 和 Cr/C/N 镀层的摩擦因数

Fig. 4 Friction coefficient of Cr/C coatings and Cr/C/N coatings

必须有较高的合适硬度和良好的韧性, 硬度和韧性是决定镀层薄膜滑动摩擦磨损性能的主要参数^[10]。

3 结论

(1) 随 I_c 的增大, 镀层的微观组织逐步变得细小、均匀且致密。

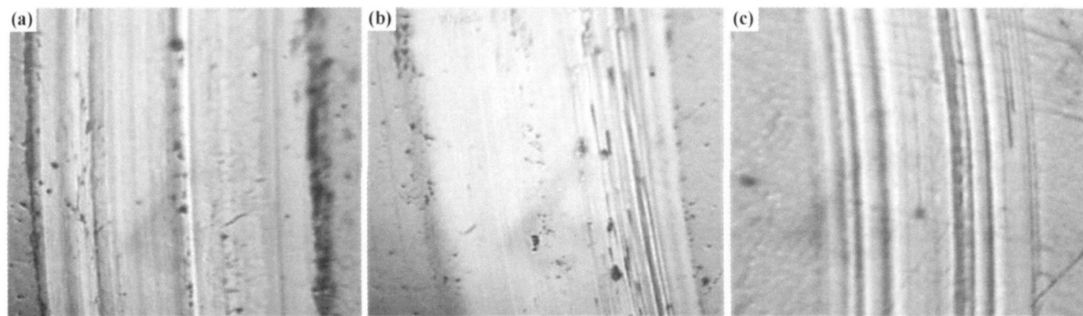


图5 Cr/C 镀层的磨损形貌

(a) $I_C = 0.4\text{ A}$; (b) $I_C = 0.8\text{ A}$; (c) $I_C = 1.2\text{ A}$ Fig. 5 Wear scar morphologies of Cr/C coatings (a) $I_C = 0.4\text{ A}$; (b) $I_C = 0.8\text{ A}$; (c) $I_C = 1.2\text{ A}$

(2) 随 I_C 的增大, 镀层的硬度在增大, 承载能力在提高, 摩擦因数在减小, 耐磨性能在提高。一定的 C 含量是保证镀层具有优异耐磨性的关键因素。在 I_C 为 1.2 A 时, 所获镀层表现出良好的耐磨性和较低的摩擦因数特性。

(3) Cr/C/N 镀层的硬度比 Cr/C 镀层低, 韧性比 Cr/C 镀层好, N 元素能改善镀层的微观结构和摩擦学性能, Cr/C/N 镀层微观结构和性能优于 Cr/C 镀层。

参考文献

- [1] 崔兰芳, 孙永兴. 耐磨自润滑材料的研究[J]. 聊城大学学报, 2009, 22(1): 62–67.
- [2] 胡志彪, 李贺军, 付前刚, 等. 低摩擦因数固体润滑涂层研究进展[J]. 材料工程, 2006, (3): 60–64.
- [3] 蒋百灵, 苏阳. 碳含量对磁控溅射 Cr/C 镀层摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(2): 123–127.
- [4] SU Y L, LIU T H, SU C T, et al. Effect of chromium content on the drymachining performance of magnetron sputtered Cr_xC coatings[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A364: 188–197.
- [5] POLCAR T, PARREIRA N M G, NOVIK R. Friction and wear behavior of CrN coating at temperatures up to 500 °C [J].

Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16–17): 5228–5235.

- [6] SADUMAN S. Influence of chromium carbide coating on tribological performance of steel [J]. Materials and Design, 2006, 27(2): 85–91.
- [7] ZHOU J, WU Z, LIU Z H. Influence and determinative factors of ion to atom arrival ratio in unbalanced magnetron sputtering systems[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(6): 775–781.
- [8] COOKE K E, HAMSPHIRE J, SOUTHALL W, et al. Industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 177–178: 789–794.
- [9] 蔡珣. 现代薄膜材料与技术[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007. 240–264.
- [10] 高玉周. 耐磨梯度表面层的制备及其滑动摩擦学特性的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2000.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50975229); 国家 973 计划资助项目(2009CB724406)

收稿日期: 2009-12-21; 修订日期: 2010-11-04

作者简介: 贾贵西(1974—), 男, 在读博士生, 从事轴承表面工程及其先进制造技术研究, 联系地址: 陕西省西安市金花南路 5 号西安理工大学 306 信箱(机仪学院 113 室) (710048), E-mail: jiaguxi06@163.com

(上接第 10 页)

- [6] 袁斌, 曾美琴. 热等静压法制备多孔 NiTi 形状记忆合金[J]. 功能材料, 2004, 35: 1647–1651.
- [7] 李强, 于景媛, 李晓东, 等. 热爆法制备多孔 NiTi 形状记忆合金[J]. 材料与冶金学报, 2006, (4): 280–287.
- [8] LI Bingyun, RONG Lirjian, LI Yiyi, et al. Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds [J]. J Mater Res, 2000, 15(1): 10–13.
- [9] 李丙运, GJUN V E. 生物医用多孔 NiTi 形状记忆合金的研究进展[J]. 材料研究学报, 2000, 14(6): 561–567.
- [10] 袁斌, 钟志源, 朱敏. 热爆反应合成多孔 NiTi 形状记忆合金的性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, (7): 1123–1128.
- [11] SUMNER D, GATANTE J. Determinants of stress shielding:

design versus materials versus interface [J]. Clin Orthop Relat Res, 1992, 274: 202–212.

- [12] LI B Y, RONG L J, LI Y Y. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering [J]. J Mater Res, 1998, 13(10): 2847–2851.

收稿日期: 2009-01-12; 修订日期: 2010-05-06

作者简介: 马旭梁(1973—), 男, 副教授, 博士后, 从事金属基复合材料研究, 联系地址: 哈尔滨工程大学生物医学材料与工程研究中心, E-mail: mxl@hrbust.edu.cn