

# 氮化铬过渡层对四面体非晶碳薄膜在高速钢基底上附着特性影响的研究\*

韩亮<sup>1)†</sup> 刘德连<sup>1)</sup> 陈仙<sup>2)</sup> 赵玉清<sup>2)</sup>

1) (西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

2) (西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2012年9月23日收到; 2013年2月18日收到修改稿)

利用磁过滤阴极电弧与磁控溅射相结合的薄膜沉积技术在高速钢基底上制备了氮化铬/四面体非晶碳 (CrN/ta-C) 复合涂层, 通过改变过渡层氮化铬 (CrN) 的制备工艺, 研究了四面体非晶碳 (ta-C) 薄膜在钢基底材料上的附着特性的变化. 结果表明, 随着氮气流量的增大, CrN/ta-C 复合涂层中的氮化铬经过了 Cr-Cr<sub>2</sub>N-CrN 的相变过程. 同时涂层的附着力也随着氮气流量的增大而增加, 但是当氮气流量超过 30 sccm 时, 涂层附着力会有所下降; 通过改变基片偏压, 复合涂层中氮化铬的择优取向与晶粒结构发生改变, 随着偏压的增大, 涂层附着力也会大大改善, 但是当偏压超过 200 V, 涂层附着特性会略微降低. 通过涂层耐磨性的测试也表明, 在高速钢基底上, CrN 涂层能显著提高 ta-C 薄膜在高速钢基底上的附着力, 同时显著提高耐磨特性.

**关键词:** 附着力, 四面体非晶碳薄膜, X 射线衍射, 拉曼光谱

**PACS:** 68.55.-a

**DOI:** 10.7498/aps.62.096802

## 1 引言

高速钢是一种工业加工中常用的切削刀具材料, 它不仅价格低廉, 而且比硬质合金和陶瓷材料具有更优异的综合机械性能, 在工业切削领域具有很好的应用前景. 为了提高高速钢刀具材料的使用寿命和切削质量, 通常需要在刀具表面沉积保护涂层. 金刚石薄膜具有极其优异的力学性能, 适合作为刀具材料的保护层. 但是, 高速钢基体热稳定性较差, 在高速钢基底上沉积金刚石薄膜的过程中, 由于金刚石薄膜沉积温度 (70—900 °C) 较高, 会使得高速钢基底会发生软化, 导致刀具性能下降.

四面体非晶碳薄膜 (ta-C)<sup>[1-3]</sup> 作为类金刚石薄膜的一种, 不仅具有能与金刚石薄膜媲美的力学特性, 而且还具有极低的表面粗糙度和自润滑性能, 同时可以在室温下进行沉积, 更适合在工业应用中作为刀具的保护涂层. 然而在钢基体表面直接沉积

ta-C 薄膜却有一定的难度<sup>[4,5]</sup>, 这是因为碳元素在铁材料中具有较高的扩散系数, 这意味着在薄膜沉积时会降低基体表面碳浓度, 延长成膜时间; 同时铁元素具有很强的 sp<sup>2</sup> 键催化作用, 易于使薄膜石墨化, 破坏薄膜力学特性; 并且类金刚石与钢的热膨胀系数相差约 1 个数量级, 导致薄膜具有极高的压应力, 与基体间的附着力很差. 在钢基体表面沉积过渡层, 随后 ta-C 薄膜在过渡层表面进行沉积, 利用过渡层来隔离碳在铁材料中的扩散, 消除石墨化作用, 是提高钢基体表面沉积类金刚石薄膜质量和提高附着力的有效途径<sup>[6]</sup>. 因此, 本文对于刀具用高速钢材料, 利用 CrN 薄膜作为过渡层, 研究不同的过渡层制备工艺参数对 ta-C 薄膜在高速钢基底上的附着力的影响.

## 2 复合涂层 CrN/ta-C 的样品制备

先将抛光的高速钢片 (2 cm × 2 cm) 放置在不

\* 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (批准号: K5051205001) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hlsdy@163.com

水乙醇和丙酮中,利用超声波清洗机各清洗 15 min,取出后吹干放入真空室中.待真空室气压抽至  $10^{-3}$  Pa 时,通入纯度为 99.99% 氩气,利用冷阴极氩离子源产生的氩离子轰击高速钢片,使其表面新鲜,

离子源放电电压 1000 V,引出束流 20 mA,轰击时间为 15 min.采用不同的工艺参数在高速钢表面预先沉积厚度约  $1.0 \mu\text{m}$  的 CrN 薄膜,不同的 CrN 薄膜沉积工艺参数见表 1.

表 1 CrN 薄膜沉积工艺参数

实验组号	Cr 靶电流/A	Cr 靶电压/V	氮气流量/sccm	氩气流量/sccm	沉积偏压/V
1	4	420	5	100	200
2	4	420	10	100	200
3	4	420	30	100	200
4	4	420	60	100	200
5	4	420	30	100	0
6	4	420	30	100	100
7	4	420	30	100	400

CrN 薄膜沉积完成后,关闭气源,待真空室抽至低于  $10^{-4}$  Pa 时,利用过滤阴极真空电弧技术制备 ta-C 薄膜,阴极采用纯度为 99.99% 的石墨,磁过滤器采用 S 形弯管,对所有实验组采用相同的工艺参数沉积 ta-C 薄膜,设置阴极电弧电流 90 A,基片施加 200V 的直流脉冲偏压,沉积 ta-C 薄膜的厚度为 200 nm. X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo VG, UK) 分析和 X 射线衍射 (XRD, PANalytical X'Pert, Holland) 分析用来表征复合涂层的微观结构,由于沉积的 ta-C 薄膜是非晶态的,因此利用 Raman 光谱来表征 ta-C 薄膜的微观结构.通过 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪 (中科院化物所测试,兰州) 测试 CrN/ta-C 复合涂层对基底的附着力. CrN/ta-C 复合涂层的耐磨特性采用 WTM-2E 微型摩擦磨损试验机 (中科院化物所,兰州) 测定,仪器为球-盘式,对偶摩擦材料为直径 4 mm 的 GCr15 钢球,测试载荷为 2N,转速为 800 r/min,旋转半径为 4 mm.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 复合涂层 CrN/ta-C 的表征

XPS 溅射分析<sup>[7]</sup>被用来表征 CrN/ta-C 复合涂层结构,每次溅射的深度为 100 nm,溅射总深度为  $1 \mu\text{m}$ ,如图 1 所示为以 3 号薄膜样品中各元素随溅射深度的变化.可以看出 CrN 薄膜和 ta-C 薄膜的混合界面约在 200 nm 处出现,这与薄膜沉积工艺的厚度要求一致,并且可以看出 CrN/ta-C 复合涂层结构.ta-C 薄膜的键结构用 Raman 光谱来表征,如图 2 所示,通过高斯分峰拟合可以间接计算出薄膜的  $\text{sp}^3$  键含量约为 82%.

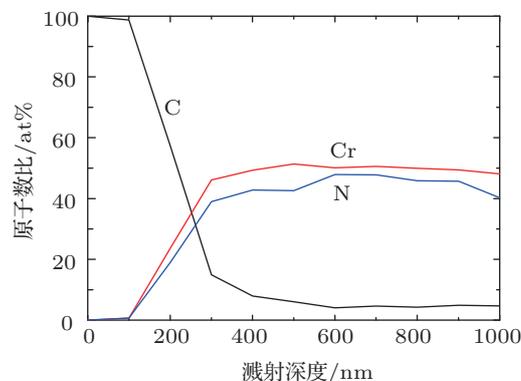


图 1 CrN/ta-C 复合涂层的 XPS 刻蚀分析

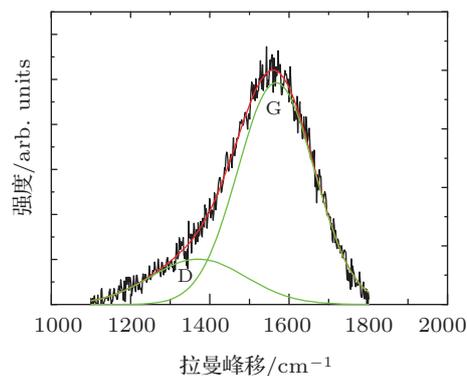


图 2 ta-C 薄膜的拉曼光谱

#### 3.2 氮气流量对 CrN 相结构的影响

从图 3 中可以看出,随着氮气流量的增加,薄膜中氮含量不断增加,铬的含量相应地在减少.当氮气流量为 5 sccm 时,薄膜中的氮含量仅为 6%;当氮气流量为 10 sccm 时,氮含量增加到 30%,但是铬含量减小到约 60%;随着氮气流量进一步的增大,薄膜中的氮含量继续增大,铬含量继续减小,但是当氮气流量超过 30 sccm,氮和铬的含量基本相同,即

使继续增大氮气流量, 原子数比基本保持不变.

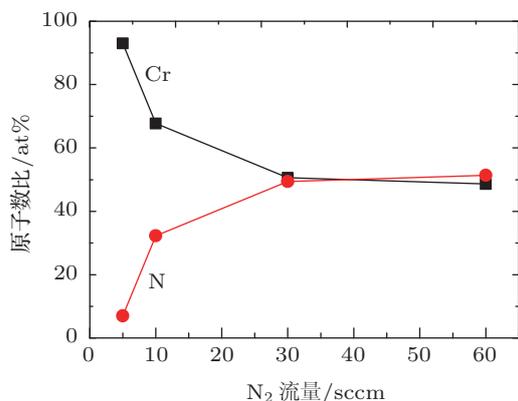


图3 CrN/ta-C 复合涂层中 N 和 Cr 的含量随氮气流量的变化关系

通过 XRD 对涂层中氮化铬的相结构进行分析, 如图 4 所示. 当氮气流量为 5 sccm 时, 薄膜是由单一 bcc 相的 Cr 组成, 这是因为此时氮的含量极低, 溅射靶是在元素溅射模式下工作<sup>[8]</sup>, 真空室内的反应气体都被溅射出的金属粒子以及真空室内壁所吸附, 而在溅射靶表面的反应气体极少, 此时靶表面仍然保持金属状态, 沉积的薄膜也仅为金属相, 但是也可能含有少量的 N, 形成 Cr (N) 的固溶体; 当氮气流量为 10 sccm 时, 其中铬原子与氮原子之比约为 2:1, 薄膜形成了以 (111) 为择优取向的六方 Cr<sub>2</sub>N, 这是因为随着氮气流量的增加, 反应气体继续被真空室内壁吸附直至达到饱和状态, 还有少量剩余氮气与溅射靶发生反应, 溅射靶工作在过渡模式下<sup>[8]</sup>, 放电形成的氮离子有限, 不足以和溅射出来的铬形成化合物 CrN, 而是以 Cr<sub>2</sub>N 的形式存在. 当氮气流量增大到 30 sccm 时, 铬原子和氮原子比率变化至 1:1, 溅射靶在完全反应溅射模式下工作, 氮气放电充分, 生成大量的氮离子与溅射的 Cr 形成取向随机分布的立方 CrN 化合物. 继续增加氮气流量直到 60 sccm, 薄膜结构仍然保持立方相 CrN, (111) 向衍射峰逐渐减小, (200) 向衍射峰逐渐增强, 这可能是因为靶原子对表面能较高的晶面生长提供了较多的能量<sup>[9]</sup>, 但此时氮气流量对择优取向几乎没有影响, 取向仍然呈随机分布.

### 3.3 基片偏压对 CrN 相结构的影响

在氮气流量为 30 sccm 时, 调节基片偏压从 0 V 增大到 400 V, 基片偏压对薄膜中氮化铬相结构的影响如图 5 所示. 当基片偏压为 0 V 的时候, CrN 薄膜为面心立方结构, (111), (200), (220) 衍射峰的强

度差别不大, 说明此时 CrN 薄膜生长没有明显的择优取向. 当基片偏压从 0 V 增大到 100 V 时, 随着基片偏压的增大, (111) 晶面的择优取向明显增强; 当基片偏压大于 100 V, 随着基片偏压继续增大, 薄膜取向呈现随机分布, 但是晶面 (111) 方向衍射峰逐渐减小, (200) 方向衍射峰逐渐增强. 根据 Scherrer's 可以计算出薄膜在 (200) 面生长的晶粒尺寸, 在 0 偏压时, 晶粒尺寸为 12 nm; 随着偏压的增大, 晶粒尺寸逐渐变大, 当偏压为 200 V 时, 晶粒尺寸增大到 15 nm; 但是如果继续增大基片偏压, 晶粒尺寸又会减小到 9 nm.

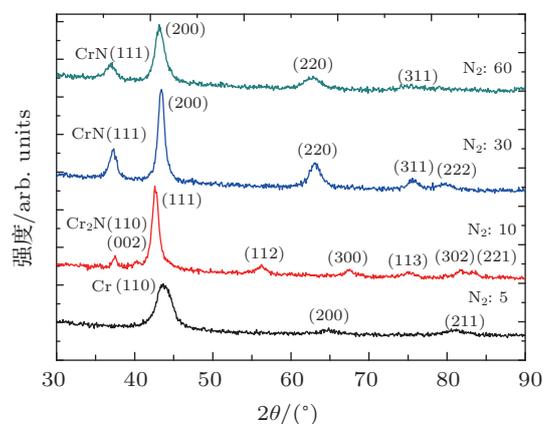


图4 不同氮气流量下 CrN 相结构的变化

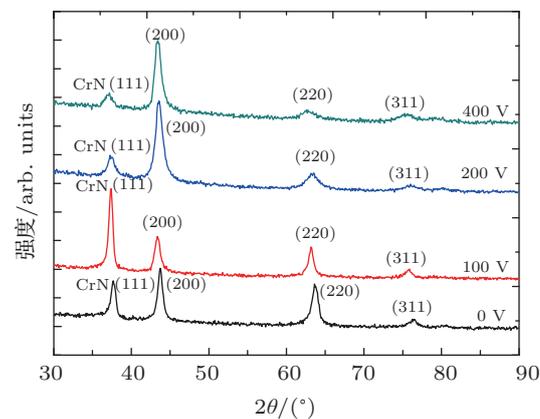


图5 不同基片偏压下 CrN 相结构的变化

## 3.4 不同工艺参数对 CrN/ta-C 复合涂层附着力的影响

### 3.4.1 氮气流量对 CrN/ta-C 复合涂层附着力的影响

从图 6 中可以看出, 当氮气流量为 5 sccm 时, 薄膜的附着力最小, 大约为 6 N; 而随着氮气流量的增大, 薄膜的附着力也随之增大, 但是当氮气流

量超过 30sccm 时, 薄膜的附着力没有明显的变化, 基本稳定在 15 N 左右, 这说明氮气流量增加会提高薄膜的附着力. 薄膜附着力随着氮气流量的增加而增大, 这可能有两方面的原因: 一方面薄膜的硬度会随着氮气流量的增加而增大<sup>[10,11]</sup>, 在划痕实验中, 压头需要施加更大的力才能穿透硬度较大的薄膜, 因此硬度大在一定范围内可以提高薄膜附着

力的测试数. 另一方面, 氮气流量的增大, 薄膜从 Cr-Cr<sub>2</sub>N-CrN 发生转变, 薄膜变得更加致密, 因此附着力得到较大提高. 当氮气流量增大到 60 sccm 时, 涂层附着力略微减小, 此时衍射峰有明显展宽, 说明晶粒尺寸在减小, 那么薄膜的硬度将会进一步提高, 硬度过高会导致薄膜脆性提高, 那么此时附着力也会略微下降.

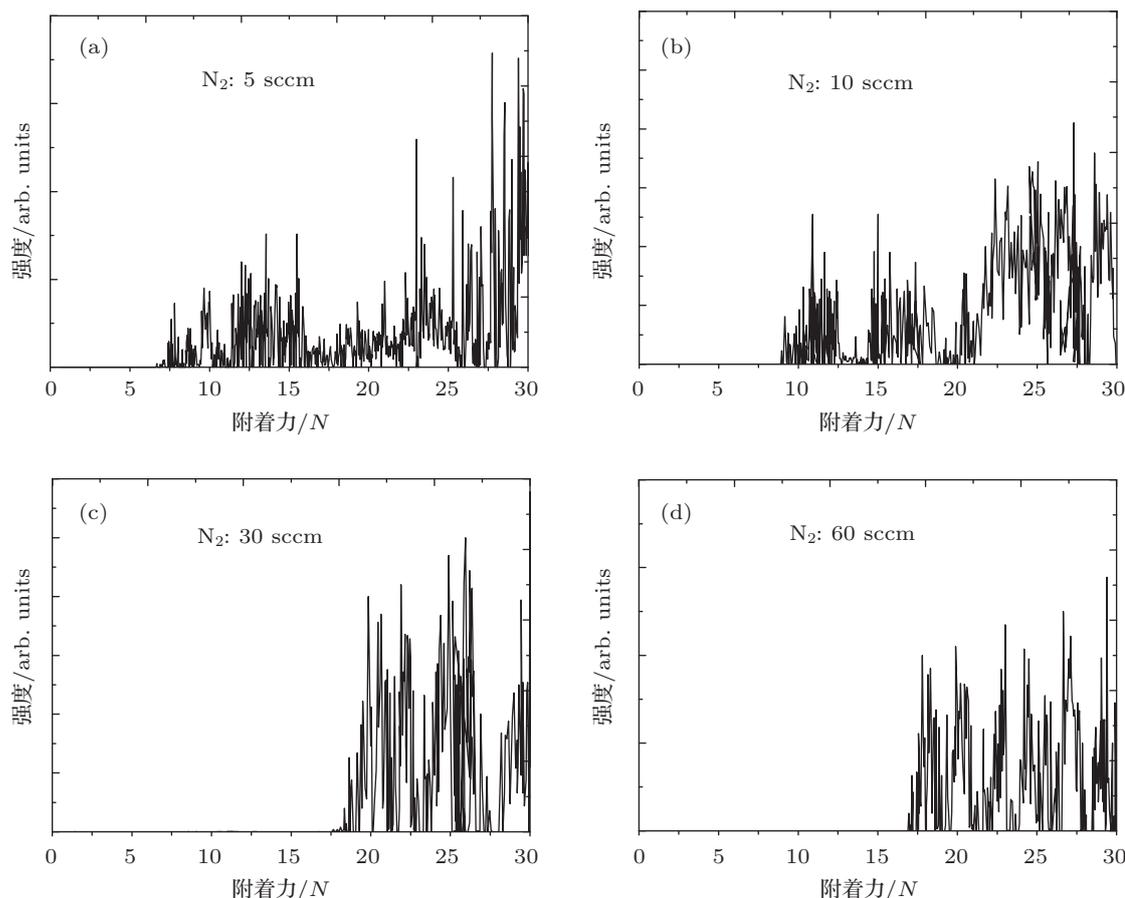


图6 不同的氮气流量对 CrN/ta-C 复合涂层附着力的影响 (a) 氮气流量 5sccm 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (b) 氮气流量 10sccm 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (c) 氮气流量 30sccm 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (d) 氮气流量 60sccm 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力

### 3.4.2 基片偏压对 CrN/ta-C 复合涂层附着力的影响

从图 7 中可以看出, 当基片偏压为 0 V 时, 薄膜的附着力最小, 划痕测试最初阶段, 薄膜就已出现剥落现象. 这是因为基片偏压为 0 V 时, 薄膜的晶粒无规则取向, 因此薄膜的内应力也较大, 而且氩离子没有足够的能量轰击基底材料, 基底材料形成的缺陷有限, 这将会导致沉积离子在基底表面生长的薄膜比较疏松, 因此对基底的附着力较差. 随着基底偏压的增大, 薄膜的附着力有明显提高, 这是因为不断增加的基底偏压使薄膜形成了择优取向, 因此薄膜生长的更加致密, 但是当基片偏压继续增

大到 400 V, 薄膜的临界附着力略有减小, 这可能是由于在高的基片偏压下, 氩离子能量也较高, 并且不断地轰击基底材料, 对已经形成的薄膜同时具有破坏作用, 反而增加了薄膜内部的缺陷, 造成较高的内应力<sup>[12,13]</sup>, 导致了薄膜附着力下降.

### 3.5 复合涂层 CrN/ta-C 耐磨特性的总体评价

为了评价 CrN/ta-C 薄膜的耐磨特性, 我们选用了附着特性较好的 3 号样品与直接沉积 ta-C 薄膜的样品进行摩擦磨损试验, 实验结果如图 8 所示.

从图 8 中可以看出, 直接沉积 ta-C 薄膜的样品, 测试初期, 涂层就已经失效, 摩擦系数很大, 这主要是因为 ta-C 薄膜在高速钢基底上附着力很差, 导致薄膜失效. 在制备了 CrN/ta-C 复合涂层的样品上,

可以看出复合涂层的耐磨性十分优异, 薄膜在摩擦 30000 圈后没有发生失效, 摩擦系数约为 0.2, 这说明薄膜依然附着在基底表面, 附着力得到较大提高, 同时提高了薄膜的耐磨性.

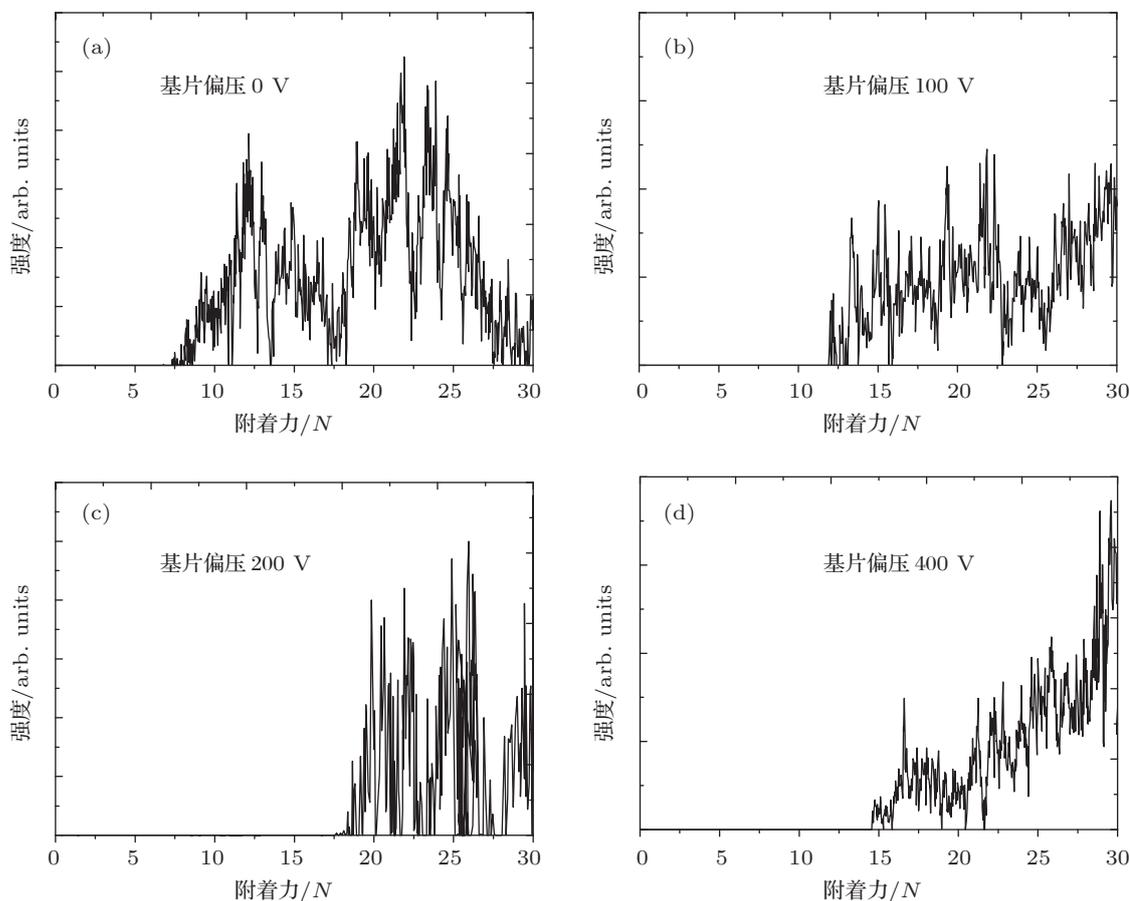


图 7 不同的基片偏压对 CrN/ta-C 复合涂层附着力的影响 (a) 基片偏压 0 V 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (b) 基片偏压 100 V 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (c) 基片偏压 200V 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力; (d) 基片偏压 400V 时 CrN/ta-C 复合涂层的附着力

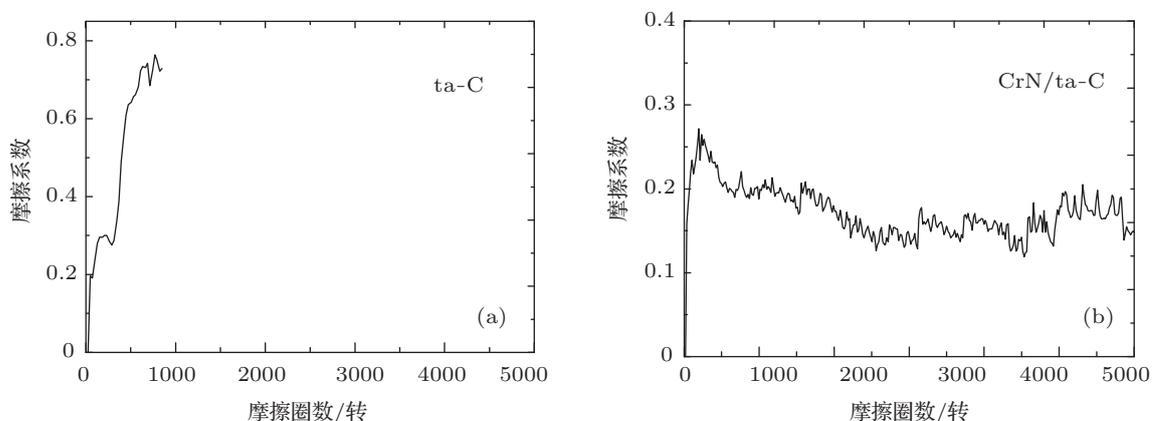


图 8 在高速钢基底上沉积 ta-C 薄膜和 CrN/ta-C 薄膜的耐磨特性对比 (a) 高速钢基底上沉积 ta-C 薄膜的耐磨特性; (b) 高速钢基底上沉积 CrN/ta-C 薄膜的耐磨特性

## 4 结论

本文为了改善 ta-C 薄膜在钢基底材料上的附着特性, 以 CrN 涂层为过渡层, 在高速钢基底上沉积 CrN/ta-C 复合涂层, 研究了不同的氮气流量和基片偏压对复合涂层附着力的影响. 随着氮气流量的增大, CrN/ta-C 复合涂层中的氮铬经过了 Cr-Cr<sub>2</sub>N-CrN 的相变过程, 同时涂层的附着力也随着氮气流

量的增大而增加, 但是当氮气流量超过 30 sccm 时, 涂层附着力会有所下降; 通过改变基片偏压, 复合涂层中氮化铬的择优取向与晶粒结构发生改变, 随着偏压的增大, 涂层附着力也会大大改善, 但是当偏压超过 200 V, 涂层附着特性会略微降低. 在高速钢基底上. 以 CrN 为过渡层能显著提高 ta-C 薄膜在高速钢基底上的附着力, 同时显著提高耐磨特性.

- [1] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1151 (in Chinese) [朱嘉琦, 王景贺, 孟松鹤, 韩杰才, 张连升 2004 物理学报 **53** 1151]
- [2] Han L, Yang L, Yang L M C, Wang X Y, Zhao Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046802 (in Chinese) [韩亮, 陈仙, 杨立, 王炎武, 王晓艳, 赵玉清 2011 物理学报 **60** 046802]
- [3] Han L, Chen X, Yang L, Wang Y W, Wang X Y, Zhao Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066804 (in Chinese) [韩亮, 陈仙, 杨立, 王炎武, 王晓艳, 赵玉清 2011 物理学报 **60** 066804]
- [4] Paul S W, Praver S, Hoffman A, Manory R R, Paterson P J K, Stuart S A 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4643
- [5] Schafer L, Fryda M, Stolly K, Xiang L, Klages C P 1999 *Surf. Coat. Technol.* **116-119** 447
- [6] Fayer A, Glozman O, Hoffman A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2299
- [7] Yu G H, Zeng L R, Zhu F W, Chai C L, Lai W Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4039
- [8] Bertrand G, Savall C, Meunier C 1997 *Surf. Coat. Technol.* **96** 323
- [9] Chen K M, Zhang X N, Zheng C C, Huang Y, Guang Q F, Gong L, Sun C 2010 *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* **30** 662 (in Chinese) [陈康敏, 张晓柠, 郑陈超, 黄燕, 关庆丰, 宫磊, 孙超 2010 真空科学与技术学报 **30** 662]
- [10] Kang T W, Kim T W 1999 *Appl. Surf. Sci.* **150** 190
- [11] Seok J W, Jadeed N M, Lin R Y 2001 *Surf. Coat. Technol.* **138** 14
- [12] Matsue T, Hanabusa T, Ikeuchi Y 2002 *Vacuum* **66** 435
- [13] Barshilia H C, Selvakumar N, Deepthi B, Rajam K S 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 2193

# The effect of the interlayer CrN on adhesion characteristics of ta-C films on high-speed steel substrate\*

Han Liang<sup>1)†</sup> Liu De-Lian<sup>1)</sup> Chen Xian<sup>2)</sup> Zhao Yu-Qing<sup>2)</sup>

1) (School of Technical Physics, Xidian University, Xi'AN 710071, China)

2) (School of Electronic and Information Engineering, Xi'AN Jiaotong University, Xi'AN 710049, China)

(Received 23 September 2012; revised manuscript received 18 February 2013)

## Abstract

CrN/ta-C composite coating on a high-speed steel substrate is performed by magnetic filtered cathodic arc technique and magnetron sputtering technique. Adhesion of ta-C film on the high-speed steel substrate is studied by changing the preparation process of a buffer layer of CrN. The results are as follows. With the increase of nitrogen flow, the buffer layer chromium nitride experiences the phase transition of Cr-Cr<sub>2</sub>N-CrN; the adhesion of the coating is improved with the increase of nitrogen flow, but when the nitrogen flow exceeds 30 sccm, the adhesion of coating will decline; the preferred orientation and grain structure of chromium nitride are changed by adjusting the substrate bias; the adhesion of the coating is improved with the increases of the bias voltage, but when the bias voltage exceeds 200 V, the coating adhesion characteristics will be slightly reduced. The abrasion resistance of the test also shows that CrN coating can significantly improve the adhesion of the ta-C film on a substrate of high speed steel, and can also significantly improve the wear characteristics.

**Keywords:** adhesion, tetrahedral amorphous carbon thin film, X-ray diffraction, Raman spectroscopy

**PACS:** 68.55.-a

**DOI:** 10.7498/aps.62.096802

---

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. K5051205001).

† Corresponding author. E-mail: hlsdy@163.com