

## 电弧离子镀法制备高硬度 Cr-Si-C-N 薄膜\*

聂朝胤<sup>1,2)</sup> Akiro Ando<sup>2)</sup> 卢春灿<sup>1)</sup> 贾晓芳<sup>1)</sup>

1) 西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715

2) Ion Engineering Research Institute Corporation, Osaka 573-0128, Japan

**摘要** 采用电弧离子反应沉积技术在 SCM415 渗碳淬火钢基片上沉积了 Cr-Si-C-N 薄膜, 三甲基硅烷 (TMS) 反应气体作为 Si 和 C 掺杂源, 通过改变 TMS 流量实现了薄膜中 Si 和 C 含量的调节. 利用 XPS, XRD, HRTEM 和显微硬度计研究了 Cr-Si-C-N 薄膜的化学状态、显微组织和显微硬度. Cr-Si-C-N 薄膜中的 Si 和 C 含量随 TMS 流量的增加而单调增加. 在 TMS 流量小于 90 mL/min 时, 薄膜中 Si 和 C 含量较少, 薄膜由 Cr(C, N) 纳米晶与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶 (nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 组成, 薄膜硬度随流量的增加而单调增大, 最大至 4500 HK. 硬度的增加源于固溶强化及薄膜中纳米晶/非晶复合结构的形成; 当 TMS 流量大于 90 mL/min 时, 薄膜中 Si 和 C 含量较多, 多余的 C 以游离态形式存在, 且随 TMS 流量的增加而增多, 薄膜硬度下降.

**关键词** 电弧离子镀, Cr-Si-C-N 薄膜, 纳米晶, 显微硬度

**中图分类号** TB43

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2009)11-1320-05

## Cr-Si-C-N HARD FILMS PREPARED BY ARC ION DEPOSITION METHOD

NIE Chaoyin<sup>1,2)</sup>, AKIRO ANDO<sup>2)</sup>, LU Chun-can<sup>1)</sup>, JIA Xiaofang<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715

2) Ion Engineering Research Institute Corporation, Osaka 573-0128, Japan

Correspondent: NIE Chaoyin, professor, Tel: (023)68254652, E-mail: niecy@swu.edu.cn

Supported by Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars and

Chongqing Science and Technology Development Program (No.CSTC2008AC4017)

Manuscript received 2009-04-14, in revised form 2009-07-15

**ABSTRACT** PVD or CVD Me-Si-N nanocomposite films synthesized by doping Si element in metallic nitride matrix have exhibited good oxidation resistance and wear resistance. As melting the alloy target containing Si is not easy, it is difficulty to dope much more Si in the films by PVD techniques. In addition, the Me-Si-N films do not have enough lubrication. In this paper, Cr-Si-C-N films were prepared by cathode arc ion deposition technique, in which tetramethylsilane (TMS) was used as Si and C sources, and their concentrations in the Cr-Si-C-N films can be controlled by TMS flow. The state of chemical bonding, microstructure and microhardness were investigated by XPS, XRD, HRTEM and microindentation hardness tester. Results show that the Si and C contents increase monotonically with the increase of TMS flow. When the TMS flow is lower than 90 mL/min, the Cr-Si-C-N film has a composite structure of Cr(C, N) nanocrystals dispersing in the amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), and the microhardness increases to 4500 HK with increasing TMS flow. Such high hardness originates from the solid solution hardening of the doping fewer element and the Veprek nanocomposite structure hardening mechanism. With the further increase of TMS flow, the hardness decreases because of the appearance of free C.

**KEY WORDS** cathode arc ion deposition, Cr-Si-C-N film, nanocrystal, microhardness

\* 教育部留学回国人员科研启动基金项目 and 重庆市科技攻关项目 CSTC2008AC4017 资助

收到初稿日期: 2009-04-14, 收到修改稿日期: 2009-07-15

作者简介: 聂朝胤, 男, 1964 年生, 教授, 博士

TiN 和 CrN 薄膜都是发展历史较长, 制备工艺最为成熟的硬质薄膜, 在工业上具有广泛用途, 特别是 CrN 薄膜由于具有优良的减磨抗磨及高温抗氧化特性, 广泛地应用在柴油喷射泵部件、发动机活塞环等摩擦件中<sup>[1,2]</sup>. 然而, 这些单相薄膜已不能满足现代工业越来越苛刻的使用

环境,如采用了尾气循环再利用技术(EGR)和生物降解发动机润滑油后的发动机运动部件、燃气涡轮发动机的涡轮叶片等。为了进一步改善 TiN 和 CrN 薄膜的特性,研究者<sup>[3,4]</sup>通过在其中加入微量第三元素 Si,制备出了具有高硬度和优良高温抗氧化性的 Ti-Si-N 及 Cr-Si-N 系纳米复合结构薄膜。其中以 Ti-Si-N 薄膜最为广泛,相对而言,Cr-Si-N 薄膜的研究较少,且多采用磁控溅射沉积技术制备<sup>[5]</sup>。前期工作<sup>[6]</sup>采用电弧离子镀膜技术成功制备了具有 nc-CrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合结构的 Cr-Si-N 硬质薄膜,但是,由于采用了 CrSi 固体靶材,为防熔炼或使用过程中靶材的龟裂,靶材中 Si 含量不能太高,因此,制备的 Cr-Si-N 薄膜中 Si 含量极为有限,一般不超过 3%(原子分数,下同)左右,不能考察 Si 含量较高时电弧离子镀膜 Cr-Si-N 薄膜的特性。另一方面,除了在某些特定的摩擦环境下<sup>[7]</sup>,与 CrN 单相薄膜相比,Cr-Si-N 薄膜在大多数条件下,其润滑性并无明显的优势。因此为了进一步改善 Cr-Si-N 薄膜的润滑特性,在其中掺杂适量的 C 元素,也是一种有意义的尝试,此类工作尚未见报道。本文采用含 Si 的气相物质三甲基硅烷(TMS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)作为 Si 源,一方面可以提供较多的 Si 含量,另一方面也可引入作为润滑剂的 C 元素,在此基础上采用电弧离子镀膜技术沉积了 Cr-Si-C-N 薄膜,讨论了 Cr-Si-C-N 薄膜的结构及硬度,对其摩擦学特性的考察将在下一步的研究中加以讨论。

## 1 实验方法

采用电弧离子镀膜沉积装置在 20 mm×20 mm×3 mm 镜面抛光的渗碳淬火钢 SCM415 上沉积了 Cr-Si-C-N 薄膜。本装置配有 6 个阴极电弧靶,每个阴极电弧靶后带有特殊设计的电磁线圈,通电后产生一定的磁场,可实现一定程度上的磁过滤效果,以减少沉积薄膜中的附着金属液滴。成膜时,6 个靶均采用了高纯 Cr 靶,工作气体采用了 N<sub>2</sub> 和 TMS 的混合气体,TMS 作为掺杂元素 C 和 Si 的来源,通过控制其流量来调整薄膜中 C 和 Si 的含量。将样片分别在丙酮和无水乙醇中,经 15 min 超声清洗并热风吹干后放入真空室中。真空室中薄膜的沉积工艺主要包括预热、离子清洗、沉积 Cr 底层及 CrN 过渡层和沉积 Cr-Si-C-N 层几个步骤。具体沉积参数为:弧电流 120 A,电磁线圈电流 60 A,偏压 15 V,工作气压 1.5 Pa,工作气体 N<sub>2</sub> 流量 400 mL/min;TMS 流量可变,预热温度 600 °C,沉积时间 60 min,所得到的薄膜厚度为 2.5—3 μm。其中偏压比通常情况下低近一个数量级,这是由于设备本身特性所致。

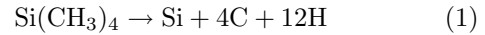
采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)及 X 射线衍射仪(XRD)对所得到的 Cr-Si-C-N 薄膜的化学状态、成分含量及晶体结构进行了分析检测,利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察了薄膜的显微结构,采用显微硬度

计,在 0.098 N 载荷及 15 s 保压时间下,测量了薄膜的 Knoop 硬度,为了保证测试数据的可靠性,对同样条件下沉积的 3 个样片,分别测试 5 个位置,计算其平均值。

## 2 实验结果

### 2.1 TMS 流量与薄膜中 Si, C 含量关系

图 1 显示了 TMS 流量与薄膜中 Si 和 C 含量的关系。可见,随着 TMS 流量的增加,薄膜中 Si 和 C 含量均呈增加趋势。Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 按下式分解:



由式(1)可知,沉积的 C 比 Si 多,在最大 TMS 流量 200 mL/min 时, Si 含量不到 9%,而 C 含量已达近 25%。同时,分解出的一部分氢与氮发生反应生成了氨气,这从打开真空室门发出的异味可以得到证实。

### 2.2 薄膜结构

图 2 是不同 TMS 流量下所得薄膜的 XRD 谱。可见,衍射谱中只出现了 CrN 晶体的 111, 200 和 220 衍射峰以及微弱的石墨碳衍射峰。当 TMS 流量较小(如 40 mL/min)时,各衍射峰峰形尖锐;随着 TMS 流量的增加(如 150 mL/min),衍射峰明显宽化;而在流量为 200 mL/min 时,仅有非晶漫散射峰。这是由于随着

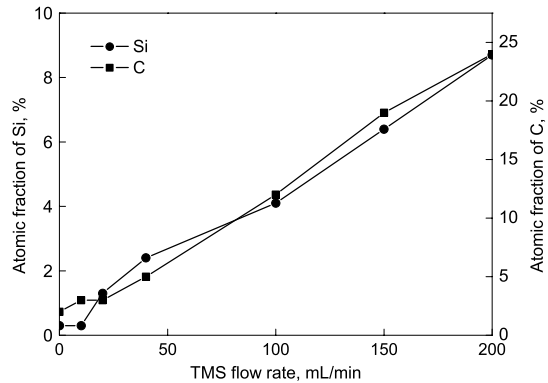


图 1 Cr-Si-C-N 薄膜中 Si 和 C 含量与 TMS 流量的关系  
Fig.1 Dependences of Si and C concentrations in Cr-Si-C-N films on the flow rate of tetramethylsilane (TMS)

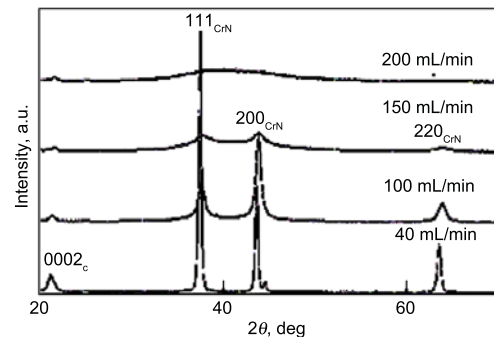


图 2 不同 TMS 流量下 Cr-Si-C-N 薄膜的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of the Cr-Si-C-N films deposited under different TMS flow rates

TMS 流量的增加, 薄膜中以非晶态存在的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 C 增多, 同时 CrN 晶相相对减少且其晶粒不断细化以及石墨碳结晶度进一步降低所致。

利用 XPS 对 TMS 小流量 (40 mL/min) 制备的薄膜中元素的化学状态进行了检测, 如图 3 所示. 对 Si 2p 峰的 Gaussian 拟合表明, 大部分 Si 与 N 发生了键合, 极少部分以 Si—Si 成键, 形成了极少量游离的 Si, 并没有发现 Si—C 键的形成 (图 3a). 对 C 1s 峰进行分峰也表明, 不存在 Si—C 键, 绝大部分 C 与 Cr 形成了 Cr—C 键, 极少量形成了 C—C 键。

结合 XRD 谱可以看出, 在 TMS 流量较小的条件下, Si 以非晶态的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  存在于薄膜中, 由于薄膜中 Si 含量较少, 因此 XRD 谱中并没有观察到非晶漫散衍射峰. 大部分 C 固溶于 CrN 晶格中形成了 Cr(C, N) 晶相, 少量过剩的 C 以石墨碳形式存在于薄膜中。

对 TMS 大流量 (如 200 mL/min) 制备的薄膜进行 XPS 检测, Si 2p 和 C 1s 峰的 Gaussian 拟合如图 4 所示. 可以看出, 除单质 Si 外, Si 基本上仍然以 Si—N 成键 (图 4a), 而 C 除了固溶到 CrN 晶格中外, 还有相当一部分多余的 C 以非晶态存在于薄膜中 (图 4b). 正是由于

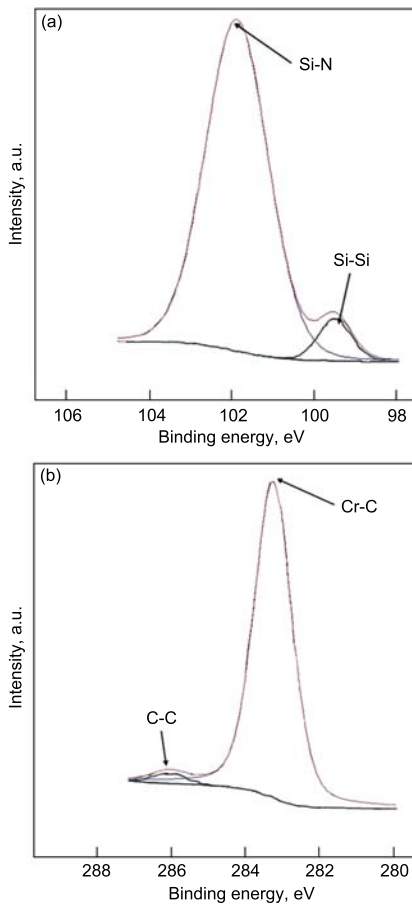


图 3 TMS 流量为 40 mL/min 时 Cr-Si-C-N 薄膜的 XPS Si 2p 和 C 1s 谱

Fig.3 Si 2p (a) and C 1s (b) peaks in XPS of the Cr-Si-C-N films prepared at TMS flow rate 40 mL/min

随着 TMS 流量的增大, 非晶态的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 C 数量占优势, 使得在图 2 的 XRD 谱中, CrN 的衍射峰逐渐消失。

图 5 是 TMS 流量为 70 mL/min 时 Cr-Si-C-N 薄膜的 HRTEM 像. 可以清楚地观察到 Cr(C, N) 纳米晶 (平均粒径 6 nm) 分布在非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中形成的纳米晶/非

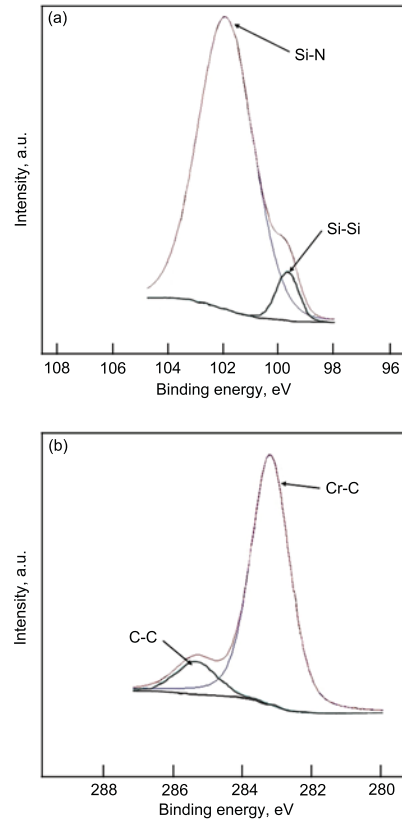


图 4 TMS 流量为 200 mL/min 时 Cr-Si-C-N 薄膜的 XPS Si 2p 和 C 1s 谱

Fig.4 Si 2p (a) and C 1s (b) peaks in XPS of the Cr-Si-C-N films prepared at TMS flow rate 200 mL/min

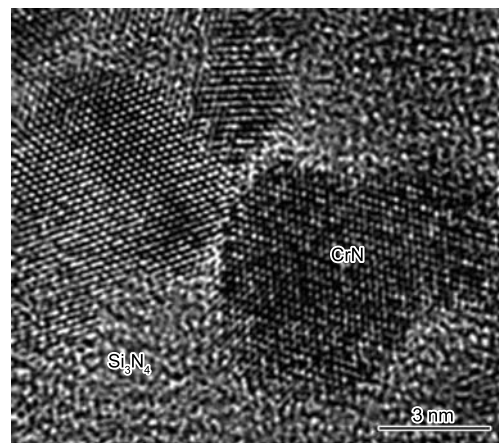


图 5 TMS 流量为 70 mL/min 时 Cr-Si-C-N 薄膜的 HRTEM 像

Fig.5 HRTEM image of the Cr-Si-C-N film prepared at TMS flow rate 70 mL/min

晶复合结构 (nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

### 2.3 薄膜硬度

图 6 反映了薄膜的硬度与 TMS 流量的关系. 可以看出, 随着 TMS 流量的增加, 硬度先增加后减小, 在 TMS 流量为 90 mL/min 时, 达到最大值, 约为 4500 HK, 这一硬度与前期工作 [6] 所获得的 Cr-Si-N 硬度值相当甚至有所超过, 表明掺杂适量的 C 并没有引起薄膜硬度的降低.

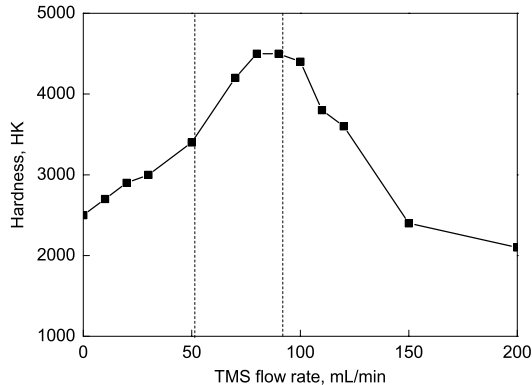


图 6 Cr-Si-C-N 薄膜硬度与 TMS 流量的关系

Fig.6 Dependence of hardness of Cr-Si-C-N films on TMS flow rate (each hardness is the average value measured from 15 tested positions)

### 3 讨论

Veprék 等 [8,9] 对 Ti-Si-N 薄膜的强化机制进行过深入研究, 认为所获得的 Ti-Si-N 薄膜具有如图 7a 所示的纳米复合结构, 即由网状非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体中弥散分布的 TiN 纳米晶所组成; 非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 网状结构的存在, 阻碍了裂纹的产生及扩散, 同时抑制了 TiN 晶粒的长大, 细化了晶粒, 从而导致了薄膜硬度的大幅度提高. 但是 Almer 等 [10] 在研究磁控溅射沉积的 Cr-Si-N 薄膜结构与性能时发现, 在 Si 含量较小时, Si 在 CrN 晶格中的固溶强化, 导致了薄膜硬度的增大, 而当 Si 含量较大时, nc-CrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构的形成导致了薄膜硬度的增大. 本研究中得到的 Cr-Si-C-N 薄膜, 其高硬度机制与后者类似.

图 6 显示, 在流量小于 90 mL/min 的较小范围内时, 薄膜硬度随流量的增加而单调增加, 由于图 1 表明了 TMS 流量与 Si 和 C 含量相关, 可理解为, 在 Si 和 C 含量较小时, 薄膜硬度随 Si 和 C 含量的增加而单调增加. 但是注意到薄膜硬度的增加可明显地分为 2 个区间, 在 TMS 流量为 0—50 mL/min 区间, 硬度随流量的增加而以较缓慢的速度增大; 当流量在 50—90 mL/min 之间时, 硬度随流量的增加而以较大的速度增大. 很明显, 2 个区间存在不同的强化机制. 随着 TMS 流量的增加, C 含量以更快的速度增加, C 在薄膜中的存在形式发生变化. 与 Si 相比, C 在 CrN 晶格中的固溶量高得多, 可达 20%—50% [11], 而 Si 的固溶量一般仅为

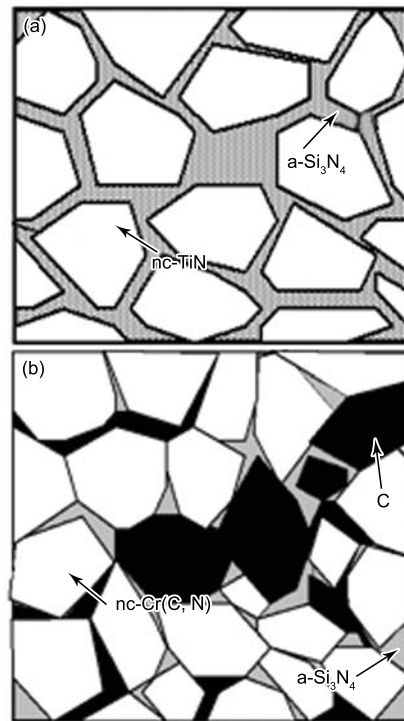


图 7 纳米晶与非晶态复合结构模型图 [8]

Fig.7 Schematics of nanocomposite structures without (a) and with (b) free C proposed by Veprék [8]

2%—3% [12]. 从图 1 可以看出, 在 TMS 流量小于 90 mL/min 的范围内, 薄膜中 C 的含量不超过 10%, 因此可以认为, 在此范围内 C 基本上完全固溶于 CrN 晶格中, 对薄膜起着固溶强化作用. 但是对 Si 来说, 由于在 CrN 晶体中的固溶量极小, 在 TMS 流量小于 50 mL/min, Si 含量小于 3% 时, Si 固溶于 CrN 晶格中, 对薄膜产生了一定的固溶强化作用; 而当 TMS 流量超过 50 mL/min 后, 多余的 Si 主要以非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 存在, 形成了 nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构, 并遵从 Veprék 强化机制. 因此, 在 TMS 流量小于 50 mL/min 的范围内, 固溶强化机制是薄膜硬度增大的主要原因, 而当 TMS 流量在 50—90 mL/min 之间时, 固溶强化机制和 nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构的形成共同导致了薄膜硬度的增大. 同时 nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构的影响是一个逐步增强的过程, 即在 Si 含量较少时, CrN 晶粒并没有被 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶相完全隔离开, 晶粒与晶粒间仍有一些部位搭接在一起. 因此, 与 Veprék 模型相比, 晶粒中产生的位错仍有可能沿此搭接部位进行传播, 随着 TMS 流量的增大, 也即 Si 含量的增多, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶相逐渐增多, 薄膜结构逐渐逼近 Veprék 模型, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶相渐渐将 CrN 晶粒完全隔离, 因此 Veprék 强化机制的作用是一个逐步增强的过程, 因而薄膜硬度也是一个逐步增大的过程.

从图 6 还可以看出, 当 TMS 流量超过 90 mL/min 时, 薄膜硬度随流量的增加而单调减小. 这是因为薄膜中 C 含量的增加, 游离态 C 增多所致. 在流量较低时, C 基

本上固溶于 CrN 晶相中,随着 TMS 流量的增加, C 含量迅速增加,除一部分固溶于 CrN 晶格中外,较多的 C 以非晶态的形式游离于薄膜之中,形成了如图 7b 所示的结构.这些分散于薄膜中的游离态 C 较之晶态 CrN 及非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的强度低,裂纹在富 C 区优先生成,从而降低了薄膜的整体硬度;另一方面,游离态 C 的增多,使得非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的含量相对减少,削弱了上述的 Veprek 强化机制,也导致了薄膜硬度的降低.

#### 4 结论

(1) 采用电弧离子反应沉积技术,以 TMS 及 N<sub>2</sub> 作为反应气体,在渗碳淬火 SCM415 钢基体上成功合成了具有高硬度的 Cr-Si-C-N 薄膜.

(2) Cr-Si-C-N 薄膜中的 Si 和 C 含量随 TMS 流量的增加而单调增加.在 TMS 流量小于 90 mL/min 时,即 Si 和 C 含量较小时, C 基本上固溶于 CrN 晶体中,薄膜呈 nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合结构. TMS 流量为 90 mL/min 时, Cr-Si-C-N 薄膜表现出最佳的硬度.当 TMS 流量大于 90 mL/min 而逐渐增加时,即当 Si 和 C 含量较大时,多余的 C 以游离态形式存在,且随 TMS 流量的增加而增多.

(3) 当 TMS 流量小于 90 mL/min 时,薄膜硬度随流量的增加而单调增大至 4500 HK,这是由于 Si 和 C 在 CrN 晶体中的固溶强化机制及 nc-Cr(C, N)/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复

合结构形成的共同作用所致.随 TMS 流量增加,硬度呈现下降趋势,这是由于多余的 C 以游离态出现,降低了薄膜的整体硬度.

#### 参考文献

- [1] Gun Y H, Cheng H H. *Mater Sci Eng*, 2001; A318: 155
- [2] Berg G, Friedrich C, Broszeit E, Berger C. *Surf Coat Technol*, 1996; 86-87: 184
- [3] Diserens M, Patscheider J, Lévy F. *Surf Coat Technol*, 1999; 120-121: 158
- [4] Vaz F, Rebouta L, Goudeau P, Pacaud J, Garem H, Rivière J P, Cavaleiro A, Alves E. *Surf Coat Technol*, 2000; 133-134: 307
- [5] Zhang G, Wang L, Wang S C, Yan P, Xue O J. *Appl Surf Sci*, 2009; 255: 4425
- [6] Nie C Y, Ando A, Watanabe H, Ohtani S. *J Surf Finish Soc Jpn*, 2004; 55: 286
- [7] Lee S Y, Hong Y S. *Surf Coat Technol*, 2007; 202: 1129
- [8] Veprek S. *Surf Coat Technol*, 1997; 97: 15
- [9] Veprek S, Argon A S. *Surf Coat Technol*, 2001: 146-147: 175
- [10] Lee H Y, Jung W S, Han J G, Seo S M, Kim J H, Bee Y H. *Surf Coat Technol*, 2005; 200: 1026
- [11] Almer J, Odén M, Håkansson G. *Thin Solid Films*, 2001; 385: 190
- [12] Benkahoul M, Robin P, Gujrathi S C, Martinu L, Klemberg-Sapieha J E. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 3975