

深振荡磁控溅射复合沉积 CrN/TiN 超晶格涂层的摩擦学性能

欧伊翔^{1,2}, 王浩琦¹, 庞盼¹, 罗军¹, 陈琳¹, 廖斌², 雷明凯³, 欧阳晓平^{2,4}

(1. 北京市辐射中心, 北京市科学技术研究院, 北京 100082)

(2. 北京师范大学, 北京 100875)

(3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(4. 西北核物理研究所, 陕西 西安 710024)

摘要: 研究了 IN 718 高温合金、WC-6%Co 硬质合金和 Si(100) 基体上深振荡磁控溅射复合沉积 CrN/TiN 超晶格涂层的摩擦学性能。研究表明, 涂层的生长对基体的类型没有选择性。随着基体硬度的升高, 划痕结合力失效临界载荷增大, 涂层结合力失效机制由翘曲失效转变为基体/涂层协同变形, 未发现涂层的剥落失效。载荷为 2 N 时, 磨损机制由磨粒磨损和氧化磨损转变为轻微磨粒磨损。载荷为 4 N 时, IN 718 基体上涂层的磨损机制为严重的氧化磨损, WC-6%Co 基体上的涂层的磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损, 氧化物的产生、堆积和转移导致摩擦系数的波动。

关键词: 深振荡磁控溅射; CrN/TiN 超晶格涂层; 结合力; 磨损

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2476-04

涂层制备技术的发展使得传统工程材料具有高性能表面, 可大幅度提高工件的服役性能和延长工件的使用寿命^[1,2]。磁控溅射技术是一种灵活、高效的涂层制备技术, 可以实现纳米结构单层涂层、多层/超晶格涂层和复合涂层的可控化制备^[2,3]。近 10 年来, 磁控溅射技术的发展主要体现在磁控溅射装置和外加溅射电源的发展。为了获得高的靶材离化率、高等离子体密度、高束流密度和高沉积速率, 目前的磁控溅射技术取得了飞跃式的发展, 现已成为以闭合场非平衡磁控溅射装置复合高功率脉冲电源的新型离子溅射沉积技术, 即高功率脉冲磁控溅射技术 (high power impulse magnetron sputtering, HPIMS/high power pulsed magnetron sputtering, HPPMS)^[4]。

为了解决 HPIMS/HPPMS 沉积速率损失的缺点, 调制脉冲磁控溅射技术 (modulated pulse power magnetron sputtering, MPPMS) 被发展起来^[5], 其利用微脉冲技术调控脉冲波形, 实现电压和电流的同步, 同时保持高溅射靶材离化率, 实现了高质量涂层制备。自 2013 年以来, 研究发现基于 HPIMS 和 MPPMS 技术发展起来的深振荡磁控溅射技术 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS)。在反应溅射过程中,

DOMS 技术通过一系列调制的电压微脉冲振荡波形, 能够实现完全消除电弧放电, 获得稳定的高功率放电和高沉积速率, 能制备出具有无缺陷、表面光滑、高致密度的高性能涂层^[2-4]。深振荡磁控溅射技术是目前国际涂层领域的研究热点, 但是由于其等离子体放电特性及其复杂, 目前在欧美国家刚刚起步, 在我国的研究仍处于空白。

采用 DOMS 技术制备的摩擦学硬质涂层可以广泛应用于加工刀具、航空发动机叶片等重要工业领域。基体材料性质与结合力和摩擦学性能有着密切的关联。本研究采用深振荡磁控溅射技术复合脉冲直流磁控溅射技术 (DOMS+PDCMS), 在 IN 718 高温合金、WC-6%Co 硬质合金和 Si(100) 基体上制备厚度为 3 μm 、调制周期(A)为 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格涂层。研究了基体材料对薄膜的结构、结合力和摩擦学性能的影响。

1 实验

选用 IN 718 高温合金 (20 mm×20 mm×3 mm)、WC-6%Co 硬质合金 (Φ 15 mm×5 mm) 和 Si(100) 基体 (20 mm×5 mm×1 mm)。IN 718 和 WC-6%Co 基体经过砂纸打磨并镜面抛光处理, 然后依次在丙酮和无

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目 (U1865206); 国家科技重大专项 (2017-VII-0012-0107); 国防科技重点实验室基金 (614220207011802); 广东省重点领域研发计划 (2019B090909002)

作者简介: 欧伊翔, 男, 1985 年生, 博士, 副研究员, 北京市科学技术研究院辐射中心, 北京 100082, 电话: 010-62208249, E-mail: ouyx16@tsinghua.org.cn

水乙醇中超声波清洗 15 min, 随后用氮气流吹干, 最后安装在深振荡磁控溅射沉积装置中, 制备厚度 3 μm 、调制周期 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格涂层, 深振荡磁控溅射装置由闭合场非平衡磁控溅射装置、深振荡磁控溅射电源和基体偏压电源组成^[3]。深振荡磁控溅射沉积涂层的工艺参数和深振荡电压电流的脉冲波形见参考文献[2]。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2550, Rigaku, Japan)对涂层相结构进行分析。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL-2001, Japan)分析薄膜的显微结构。采用纳米压痕仪(MTS, Nanoindenter, XPTM), 其中为了消除基体对纳米硬度的影响, 压痕压入深度为涂层厚度的 10%, 测试出涂层的纳米硬度 (H) 和杨氏模量 (E), 并计算出纳米硬度与有效杨氏模量 (E^*) 的比值。因此, H 、 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 分别为 36 GPa、0.094、0.316。

采用划痕仪 (WS-2005) 测试涂层的结合力, 其中最大载荷 50 N, 划痕长度 5 mm。采用球-盘式摩擦磨损仪 (WTM-2E) 测试涂层的摩擦学性能, Si_3N_4 对磨副 ($\Phi 4$ mm), 载荷 2 和 4 N, 滑动速度 0.25 m/s, 磨损时间 1 h, 测试 IN 718 和 WC-6%Co 基体上涂层的摩擦学性能。采用台阶仪 (Dektak 3030) 测量磨痕轮廓并计算比磨损率。采用扫描电镜(SEM, ZEISS SUPRA-55 VP) 分析磨痕表面形貌, 讨论涂层的磨损机制。

2 结果与讨论

图 1 为 DOMS+PDCMS 复合技术, 在 IN718 高温合金、WC-6%Co 硬质合金和 Si (100) 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的 XRD 图谱。由图可知, 多晶 CrN/TiN 超晶格涂层为 NaCl 型结构, 涂层生长呈现显著的(111) 择优取向, 并且具有明显的超晶格特征卫星峰, 其中基体的类型对涂层生长的择优取向和卫星峰强度没有影响。根据布拉格公式计算 CrN/TiN 超晶格涂层的 A 为 6.3 nm。

图 2 为 DOMS+PDCMS 复合技术沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的 TEM 照片。由图可知, 涂层为致密纳米柱状晶结构。选区电子衍射环表明涂层为 NaCl 型结构, 与 XRD 结果一致。CrN 和 TiN 层的厚度分别为 1.8 和 4.5 nm ($A=6.3$ nm), 界面明锐陡直。

图 3 为 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN718、WC-6%Co 和 Si(100) 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的声发射、摩擦力结合力测试曲线和划痕形貌图。划痕实验是检测涂层结合力有效方法^[6]。由图可知, IN 718 基体上沉积的涂层临界载荷 $L_{C1}=L_{C2}=20.4$ N, $L_{C3}=26.7$ N, 涂层失效的机制为翘曲失效。Si(100) 基体上沉积的涂层, 临界载荷 L_{C1} 、 L_{C2} (L_{C3}) 分别增

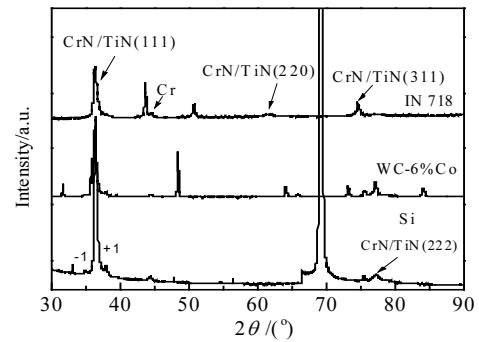


图 1 DOMS+PDCMS 沉积 CrN/TiN 超晶格涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS

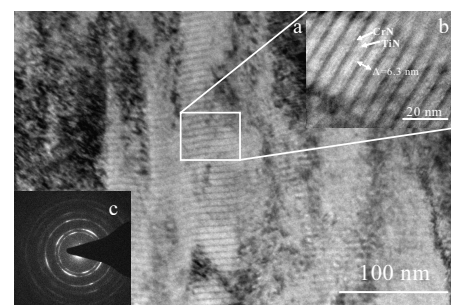


图 2 DOMS+PDCMS 沉积 CrN/TiN 超晶格涂层的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS: (a, b) bright field images and (c) selected area electron diffraction pattern

至 33 和 38 N, 涂层失效的机制为楔形散裂。而 WC-6%Co 基体上的涂层, 在整个划痕过程中未发生剥落失效, 划痕形貌变形光滑, 只可见微小裂纹 ($L_{C1}=41$ N), 涂层在划痕过程中发生弹-性变形, 因此声发射信号几乎检测不到, 只有摩擦力信号。由此可知, 强韧性涂层 (高硬度、 H/E^* 和 H^3/E^{*2}) 具有高的结合力使得涂层/基体体系具有优良的协同变形能力^[7]。涂层/基体体系的协同变形能力受到涂层强韧性、结合力和基体力学性能的影响。

图 4 为 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN 718 和 WC-6%Co 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的摩擦系数曲线。当载荷为 2 N 时, 涂层经历了 15 min 的磨合期达到稳定磨损, 涂层的摩擦系数的变化趋势相似, IN 718 和 WC-6%Co 基体上沉积的涂层的摩擦系数分别为 0.34 和 0.48。当载荷增至 4 N 时, 涂层的摩擦系数显著增加并且呈现向下振荡的趋势, 二者的摩擦系数分别为 0.67 和 0.72。涂层在磨合期 (0~15 min) 过程中, 摩擦系数迅速地增加并无规则地波动, 这是由于摩擦磨损初期要收到涂层表面形貌等因素的影响。

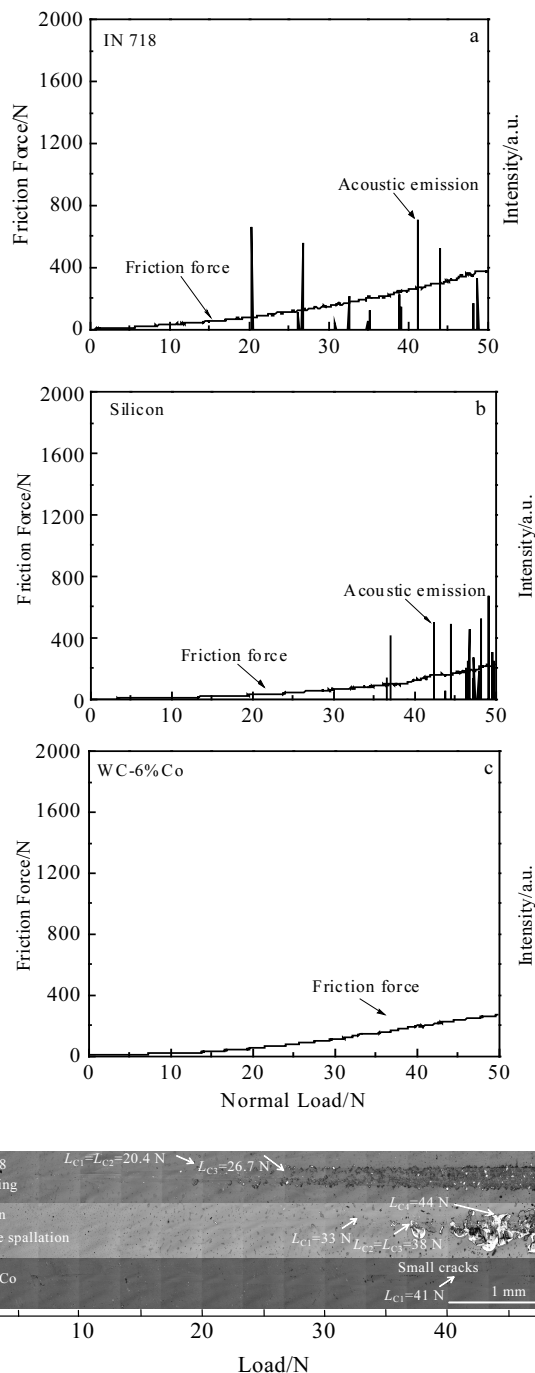


图 3 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN718、Si(100)和 WC-6%Co 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的声发射和摩擦力结合力测试曲线和划痕形貌图

Fig.3 Friction force, acoustic emission curves (a~c) and scratch tracks image (d) of CrN/TiN superlattice coatings deposited on IN 718 (a), Si(100) (b) and WC-6%Co (c) substrates by DOMS+PDCMS

而摩擦系数呈现向下振荡的趋势, 这表明剪切力呈现相应的忽大忽小的振荡变化, 可能与摩擦磨损过程中氧化物的形成、堆积和转移相关。

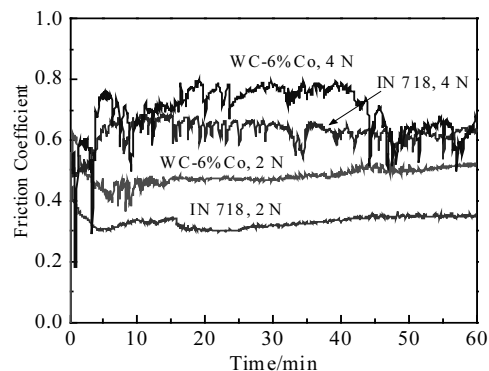


图 4 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN 718 和 WC-6%Co 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的摩擦系数曲线

Fig.4 Friction coefficient of CrN/TiN superlattice coatings deposited on IN 718 and WC-6%Co by DOMS+PDCMS

图 5 为 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN 718 和 WC-6%Co 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的磨损形貌。磨损接触表面条件的差异会导致复杂磨损响应^[8]。当载荷为 2 N 时, IN 718 基体上涂层的磨损表面因塑性变形而产生大量的犁沟并且有氧化物的覆盖在犁沟表面。由此可知, 涂层的磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损的复合机制。而 WC-6%Co 基体上的涂层仅为细小的犁沟, 磨痕两侧有细小的磨屑堆积, 涂层的磨损机制为磨粒磨损。两者的摩擦系数变化趋势相似, 这表明在载荷为 2 N 时涂层的主要磨损机制为磨粒磨损, 而因氧化磨损产生的氧化物有效地降低了摩擦系数。比磨损率分别为 4.6×10^{-7} 和 $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。

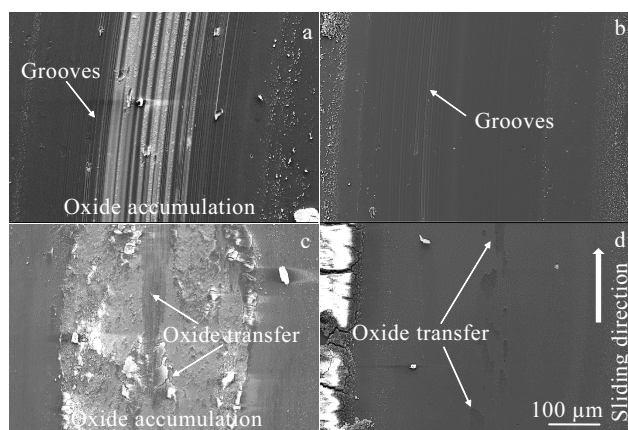


图 5 DOMS+PDCMS 复合技术在 IN718 和 WC-6%Co 基体上沉积的 CrN/TiN 超晶格涂层的磨损形貌

Fig.5 Worn surface morphologies of CrN/TiN superlattice coatings deposited on IN 718 (a, b) and WC-6%Co (c, d) by DOMS+PDCMS

当载荷为 4 N 时, IN 718 基体上的涂层发生严重的氧化磨损, 磨痕表面产生大量氧化产物并堆积。在摩擦磨损过程中, 堆积的氧化产物发生不断的转移和累积, 使得摩擦磨损过程中剪切应力发生忽大忽小的变化, 从而导致摩擦系数规律性的向下振荡趋势。而 WC-6%Co 基体上的涂层磨痕表面的氧化物为补丁状堆积, 随着磨损进程不断发生堆积和转移, 从而使得氧化物被排除到磨损接触表面, 对着磨痕两侧, 形成厚厚的氧化物堆垛, 导致摩擦系数升高。从磨痕表面来看, 没有发现涂层的剥落现象。比磨损率分别为 8.2×10^{-7} 和 $6.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。因此, WC-6%Co 基体上 CrN/TiN 超晶格涂层具有优良的协同变形能力和优异的摩擦学性能。

3 结 论

1) 采用深振荡磁控溅射复合脉冲直流磁控溅射技术, 在 IN 718 高温合金、WC-6%Co 硬质合金和 Si(100) 基体上沉积厚度 3 μm 、调制周期 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格涂层。涂层的生长对基体的类型没有选择性, 呈明显 (111) 取向, 并且结构致密光滑。

2) 随着基体硬度的升高, 划痕结合力失效临界

载荷增大, 涂层结合力失效机制由翘曲失效转变为基体/涂层协同变形, 未发现涂层的剥落失效。

3) 载荷为 2 N 时, 磨损机制由磨粒磨损和氧化磨损转变为轻微磨粒磨损。载荷为 4 N 时, IN 718 基体上涂层的磨损机制为严重的氧化磨损, WC-6%Co 基体上的涂层的磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损, 氧化物的产生、堆积和转移导致摩擦系数的波动。

参考文献 References

- [1] Sproul W D. *Science*[J], 1996, 273: 889
- [2] Ou Yixiang(欧伊翔), Pan Wei(潘 伟), Lei Mingkai(雷明凯). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 330
- [3] Ou Y X, Chen H, Li Z Y *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2018, 101: 5166
- [4] Ou Y X, Lin J, Tong S *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2015, 351: 332
- [5] Lin J, Sproul W D, Moore J J *et al.* *JOM*[J], 2011, 63: 48
- [6] Bull S J, Berasetegui E G. *Tribol Int*[J], 2006, 39: 99
- [7] Ou Y X, Lin J, Tong S *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2016, 293: 21
- [8] Matthews A, Franklin S, Holmberg K. *J Phys D Appl Phys*[J], 2007, 40: 5463

Tribological Properties of CrN/TiN Superlattice Coatings Deposited by Deep Oscillation Magnetron Sputtering

Ou Yixiang^{1,2}, Wang Haoqi¹, Pang Pan¹, Luo Jun¹, Chen Lin¹, Liao Bin², Lei Mingkai³, Ouyang Xiaoping^{2,4}

(1. Beijing Radiation Center, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100082, China)

(2. Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(3. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(4. Northwest Nuclear Technology Institute, Xi'an 710024, China)

Abstract: Tribological properties of CrN/TiN superlattice coatings deposited on IN 718, WC-6%Co and Si(100) by the combined deep oscillation magnetron sputtering were investigated. The results show that the coating growth is independent of the nature of substrate materials. As the hardness of substrate materials is increased, the scratch critical loads increase. Adhesion failure mode changes from buckling failure to cooperative deformation of substrate/coating system with only small cracks in the whole scratch track. Wear mechanism of the coatings deposited on IN 718 and WC-6%Co changes from abrasive and oxidative wear to mild abrasive wear under a normal load of 2 N. Under a normal load of 4 N, the coatings on IN 718 suffer severe oxidative wear, while the coatings on WC-6%Co suffer the combined abrasive and oxidative wear. The production, accumulation and mass transfer of oxides result in the oscillation of friction coefficient during dry sliding wear tests.

Key words: deep oscillation magnetron sputtering; CrN/TiN superlattice coatings; adhesion; wear

Corresponding author: Ou Yixiang, Ph. D., Associate Research Fellow, Beijing Radiation Center, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100082, P. R. China, Tel: 0086-10-62208249, E-mail: ouyx16@tsinghua.org.cn