

C含量对电弧离子镀 $\text{TiAlC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69$)薄膜性能的影响

杨立军¹, 张泽辉¹, 李林², 张勇¹

(1. 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

(2. 咸阳恒信纺机器材有限公司, 陕西 咸阳 710020)

摘要: 在 GCr15 轴承钢基体上, 利用多弧离子镀技术低温 (175 °C) 沉积 TiAlCN 涂层。利用 SEM、EPMA、XRD、附着力测试仪、纳米压痕仪和 UMT-2 高温摩擦磨损测试仪研究薄膜性质。结果表明, 涂层表面光滑平整、均匀致密且无明显孔洞。涂层表面存在一定数量的液滴颗粒, 薄膜厚度约为 2 μm。在涂层中, 发现了晶体结构为 fcc-TiN 结构, 薄膜的晶粒大小为 10~30 nm; 随着薄膜中 C 元素的加入, XRD 谱中 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ 峰出现了宽化; 在 TiAlN 中引入 C, 附着力下降, 随着涂层中 C 含量的增加, 薄膜中的 Al 和 Ti 比例未发生明显变化, 附着力略微增加, 但硬度和弹性模量先增加后减小, 摩擦系数一直减小。

关键词: 电弧离子镀; TiAlCN; 附着力; 摩擦系数; 硬度

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1455-04

物理气相沉积技术已经在航空、航天、刀具等领域都有具体应用。TiAlN 是在 TiN 上发展的一种膜, TiAlN 作为典型的硬质薄膜材料已经广泛应用于工业领域。TiAlN 薄膜不仅硬度高、耐磨性能好, 而且抗氧化性能好, 抗氧化温度超过 800 °C^[1]。由于 Al 的加入形成了单相亚稳态 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ ^[2-4], 从而显著地提高了薄膜的力学性能, TiAlN 涂层经 550 和 700 °C 氧化后, 膜层仍保持光亮完整状态, 对 TC4 钛合金仍具有非常好的防护效果, 明显改善了 TC4 钛合金的高温抗氧化性能^[5]。另一方面, TiCN 薄膜硬度高于 TiC 和 TiN^[6], 且 TiCN 有较好的耐磨性和低的摩擦系数, 但高于 400 °C 时薄膜失效^[7], 钢丝圈在钢领表面高速滑动时, 表面温度达到 400 °C, 因此钢领上不适合镀此薄膜。

由于 TiAlCN 薄膜不仅具有优异的抗氧化性能, 而且具有 TiCN 薄膜良好的机械性能^[8], 因此人们尝试研究 TiAlCN 薄膜。直到现在, TiAlCN 薄膜的研究仍然比较少。本实验主要研究 C 含量对薄膜附着力、硬度、弹性模量和摩擦系数的影响。

1 实验

试验基材选用 GCr15 钢领。镀膜前, 基体材料用无水乙醇清洗。TiAlCN 薄膜在 HY9940-1B 多弧离子镀膜机 (清华大学) 上进行, 试验采用 50:50 的铝钛

(原子分数比) 合金靶。轰击清洗基体之前, 抽真空至 $6 \times 10^{-3} \sim 9.9 \times 10^{-3}$ Pa。轰击偏压 500~700 V, 轰击时间 5 min。表 1 为薄膜的沉积工艺参数, 其中弧电流为 50 A, 负偏压为 -100 V, 沉积温度为 175 °C, 镀膜时间 45 min, 工作气压为 $(4 \sim 5) \times 10^{-1}$ Pa。

日立 S-4800 扫描电镜观察表面形貌、测量薄膜厚度; 日立 S-4800 扫描电镜附带的电子探针 (EPMA) 测定薄膜的成分; 日本理学 D/max2000PC X 射线衍射仪确定薄膜的相组成和结构; 附着力采用 WS2005 薄膜附着力自动划痕仪进行测试, 试验载荷 100 N, 加载速率 100 N/min, 划痕长度 5 mm, 划痕速率 5 mm/min, 声发射信号接收。为了避免基体对薄膜硬度有影响, 所制备的薄膜厚度大于 2 μm, 并且纳米压痕仪 (Nano-indenter-XP 型) 测试时的压入深度不超过薄膜厚度的 1/10, 所用的加载力为 10 mN。加载速度为 20 mN/min, 保载时间为 10 s, 每个样品采 5 个点测定硬度并取平均值。采用美国 CETR 公司生产的 UMT-2 高温摩擦磨损测试仪测试材料的摩擦磨损, 摩擦副为高碳钢磨球, 摩擦对偶副的粗糙度 Ra: 0.01~0.02 μm, 载荷为 2 N, 转速: 200 r/min, 摩擦时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌和厚度

收稿日期: 2014-06-12

基金项目: 陕西省教育厅产业化中试项目资助 (2011TG24)

作者简介: 杨立军, 男, 1974 年生, 博士, 教授, 陕西科技大学机电工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail: 595745260@qq.com

图1a、1b、1c、1d分别为试样1、2、4、5的表面形貌。从图中可以看出涂层表面光滑平整、均匀致密且无明显孔洞。涂层表面存在一定数量的液滴颗粒，颗粒尺寸小于2 μm。颗粒产生的原因是由低熔点的Al在电弧蒸发过程中产生的，金属离子快速蒸发时产生大量的原子，而这些原子在到达基体之前不能完全电离，未电离的中性原子就会在飞行过程中结合成大的颗粒。图1e为试样4的断面形貌，薄膜的厚度约为2 μm。

2.2 薄膜的相组织和成分

图2是TiAlC_xN_{1-x}(x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69)随着C含量变化的XRD图谱。从图2中可以看出，沉积完成时的TiAlCN薄膜的晶体结构为fcc-TiN结构，TiN晶体结构为类似NaCl面心立方结构，TiN与(Ti_{0.5},Al_{0.5})N的晶体结构相近，晶格常数相近，XRD谱线无法分辨^[9]，故仅以TiN的衍射峰表现出来。对XRD图谱进行Pseudo-Voigt函数拟合得到(Ti_{0.5},Al_{0.5})N薄膜的平均晶粒大小为10~30 nm。随着薄膜中C元素的加入，XRD谱中(Ti_{0.5},Al_{0.5})N峰出现了宽化，应该是晶粒尺寸减小所致，也可能是薄膜中残余应力的积累引起的^[10]。不通入乙炔气体时，薄膜的涂层没有Ti(C_{1-x}N_x)峰和AlFe₃C_{0.5}峰，并且(Ti,Al)N(311)峰不明显。位于36.6°、42.5°、61.9°、74.3°附近的峰分别为(Ti_{0.5},Al_{0.5})N(111)、(Ti_{0.5},Al_{0.5})N(200)、(Ti_{0.5},Al_{0.5})N(220)和(Ti_{0.5},Al_{0.5})N(311)峰，并且所有的涂层都具有(111)、(200)、(220)和(311)的(Ti_{0.5},Al_{0.5})N晶面。随着碳含量的增加，(Ti_{0.5},Al_{0.5})N(311)的峰的强度减弱。另外，涂层中可能有AlFe₃C_{0.5}和Fe_{0.975}Ti_{0.025}固溶体，这是由于在离子轰击清洗和打底时，高能量的铝离子和钛离子在高负偏压作用下轰击GCr15轴承钢表面，使基体表面温度升高，铝离子和钛离子渗透到基体中形成Fe_{0.975}Ti_{0.025}和AlFe₃C_{0.5}的固溶体，提高膜/基附着力，基体表面温度越高，离子渗透的也就越容易。

表2是EPMA测定的TiAlC_xN_{1-x}薄膜表面扫描化学成分。从表2中可以看出，当C₂H₂流量从0增加到150 mL/min，涂层中C元素含量从0%增加到44.74%；当N₂流量从200减小到50 mL/min，涂层中N元素含量从58.60%减小到20.02%。靶材中Ti和Al比例为1:1，随气体流量变化，薄膜中Ti和Al比例约为1:1，Ti和Al比例未发生明显变化。

2.3 C含量对附着力的影响

表3是不同碳含量的TiAlC_xN_{1-x}薄膜的附着力。随着C元素的加入，薄膜的附着力明显减小，这可能是由于C元素的加入导致晶格畸变，从而导致薄膜内

表 1 沉积工艺参数

Sample No.	N/mL min ⁻¹	C ₂ H ₂ / mL min ⁻¹
1	200	0
2	150	50
3	100	100
4	80	120
5	50	150

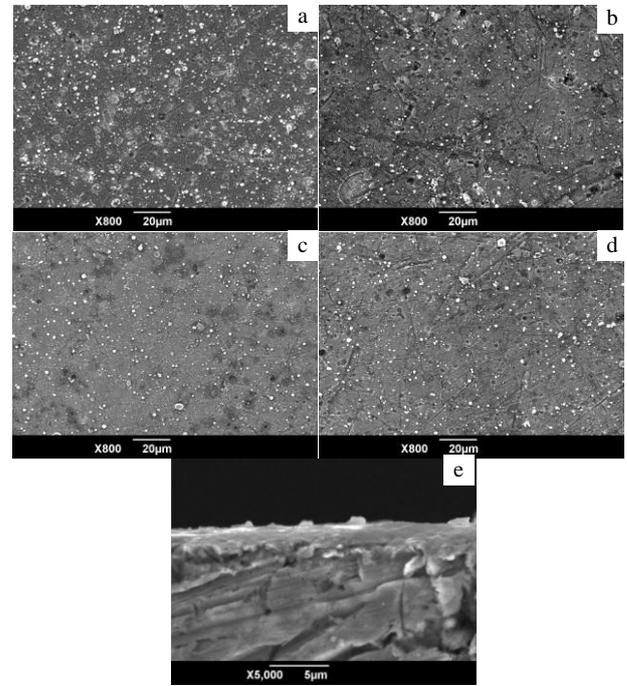


图 1 不同 C 含量的 TiAlC_xN_{1-x} 薄膜的表面和断面形貌
Fig.1 Surface morphologies of TiAlC_xN_{1-x} films with various C contents: (a) x=0, (b) x=0.18, (c) x=0.49, (d) x=0.69, and (e) cross-section of x=0.49 sample

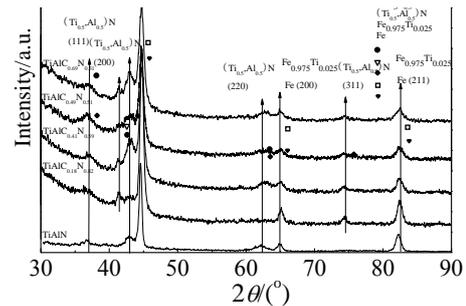


图 2 不同 C 含量的 TiAlC_xN_{1-x}(x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69)薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of TiAlC_xN_{1-x} (x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69) film with various C contents

应力增加。当薄膜中C含量从0.18增加到0.69时，附着力略有增加，发生这种现象的原因可能是随着薄膜中C含量的增加，薄膜中非晶碳含量也增加，非晶

表 2 EPMA 测定的薄膜表面扫描化学成分

Table 2 Chemical composition on the surface of films by EPMA (at%)

Sample	C	N	Al	Ti
1	0	58.60	22.40	19.00
2	11.82	53.83	17.89	16.46
3	26.44	38.05	17.95	17.56
4	31.55	33.10	18.06	17.29
5	44.74	20.02	18.75	16.49

碳抑制了薄膜中晶粒的生长, 从而起到细化晶粒的作用, 非晶碳含量的增加和晶粒尺寸减小到一定尺寸后, 更有利于释放薄膜内部的残余应力, 于是附着力增加; 另外, TiAlC_{0.69}N_{0.31} 薄膜的硬度较低, 与基体硬度差异小, 从而强化了膜基结合力, 因此, 试样 5 附着力高于试样 3 和 4。

2.4 C 含量对硬度的影响

图3为 TiAlC_xN_{1-x} 薄膜的硬度和弹性模量随 C 含量的变化曲线。可以看出, 随着 C 含量的变化, 硬度和弹性模量变化趋势相似。没有 C 时, 薄膜硬度为10.214 GPa, 弹性模量为188.996 GPa; 当在 TiAlN 薄膜中添加 C 后, 与 TiAlN 薄膜相比, TiAlC_xN_{1-x} 薄膜的硬度和弹性模量明显增加; 当 C 含量从0增加到0.18时, 硬度和弹性模量增加的稍微缓慢; 当 C 含量从0.18增加到0.49时, 硬度和弹性模量急剧增加, 当 C 含量为0.49时, 硬度和弹性模量分别达到最大值26.217和467.205 GPa, 硬度随着 C 含量的增加而增加可以解释为薄膜中的 C 元素取代 N 元素引起了晶格畸变和共价键的增加, 而共价键的增加是由于 C 原子的化合价比 N 的少1个, 从而使得薄膜的硬度得到显著的提高^[11]; 随着 C 含量的进一步增加, 薄膜的硬度和弹性模量都有明显的下降趋势, 原因可能是晶粒尺寸小, 晶界滑移的可能性增加, 薄膜的硬度随着晶界滑移而下降。研究表明, 多元素化合往往形成多相混合结构, 第二相的存在能够提高机械性能, 提高 Hall-Petch^[12-14] 强化效应和裂纹捕获、偏移能力, 进而提高了薄膜的强度和硬度。

文献中[15-17]普遍认为可以通过 H/E (或 H^3/E^2) 的值来预测衡量薄膜的耐磨性能, 称之为“抗塑性变形抗力”。即可以通过已获得的薄膜的硬度和弹性模量来推测衡量薄膜的摩擦磨损等其他方面的性能。通过这些硬度和弹性模量值可以求出 H^3/E^2 值。 H^3/E^2 越大, 说明材料的抗塑性变形抗力越强。随着 C 含量的增加, H^3/E^2 值先增加后减小。TiAlC_{0.41}N_{0.59} 薄膜的 H^3/E^2 值最大, 达到 0.124, 说明该薄膜的抗塑性变形抗力最好。

2.5 C 含量对摩擦系数的影响

图 4 为不同 C 含量时 TiAlC_xN_{1-x} 薄膜的摩擦系数。当 N₂ 流量为 150 mL/min, C₂H₂ 流量为 50 mL/min 时,

表 3 TiAlC_xN_{1-x} 薄膜的附着力

Table 3 Adhesion of TiAlC_xN_{1-x} samples

Sample No.	TiAlC _x N _{1-x}	Adhesion/N
1	TiAlN	34
2	TiAlC _{0.18} N _{0.82}	29
3	TiAlC _{0.41} N _{0.59}	32
4	TiAlC _{0.49} N _{0.51}	32
5	TiAlC _{0.69} N _{0.31}	33

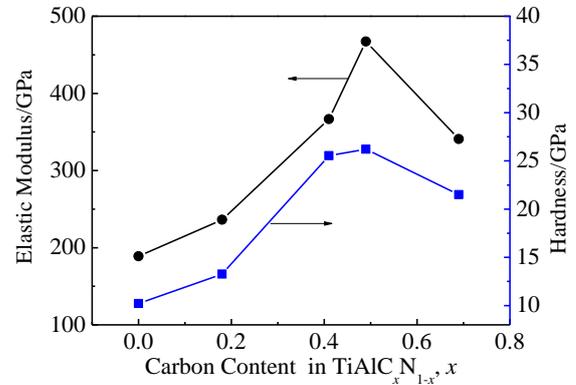


图 3 不同 C 含量的 TiAlC_xN_{1-x}(x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69)薄膜的硬度和弹性模量

Fig.3 Hardness and elastic modulus of TiAlC_xN_{1-x} (x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69) film as functions of C contents

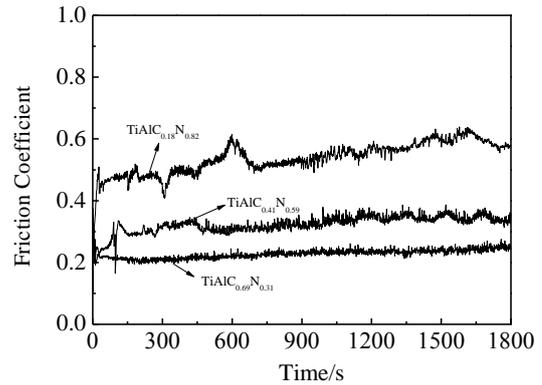


图 4 不同 C 含量的 TiAlC_xN_{1-x}(x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69)薄膜的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of TiAlC_xN_{1-x} (x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69) as a function of C content

摩擦系数超过 0.5; 当 N₂ 流量为 100 mL/min, C₂H₂ 流量为 100 mL/min, 薄膜摩擦系数约为 0.3; 当 N₂ 流量为 50 mL/min, C₂H₂ 流量为 50 mL/min 时, 摩擦系数约为 0.21。薄膜中 C 元素的加入, 降低了摩擦系数。乙炔流量从 50 mL/min 增加到 100 mL/min, 摩擦系数急剧减小, 进一步增加 C₂H₂ 流量, 摩擦系数减小缓慢。研究表明, 钢领摩擦系数一般在 0.1~0.3^[18]之间, 虽然 N₂ 流量为 100 mL/min, C₂H₂ 流量为 100 mL/min, 薄膜的抗塑性变形抗力最好, 但是摩擦系数偏大, 在 N₂ 流量为 50 mL/min, C₂H₂ 流量为 50 mL/min 时, 摩擦系数约为 0.21

最小,但是薄膜的硬度和弹性模量均较小,因此在实际生产中, N_2 流量控制在 80 mL/min, C_2H_2 流量为 120 mL/min,薄膜具有较高的硬度和较低的摩擦系数。薄膜中 C 含量的增加,摩擦系数减小,这是由于 C_2H_2 气体含量的增加会使得涂层中非晶碳增加,钢球在涂层表面滑动,起到润滑的作用^[19]。

3 结 论

1) 采用电弧离子镀技术在 GCr15 轴承钢基体上沉积 $TiAlC_xN_{1-x}$ ($x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69$) 薄膜,涂层表面存在一定数量的液滴颗粒,颗粒尺寸小于 2 μm 。薄膜厚度约 2 μm 。薄膜主要相组成是 $(Ti_{0.5}, Al_{0.5})N$ 、 $AlFe_3C_{0.5}$ 和 $Fe_{0.975}Ti_{0.025}$ 。

2) 随着薄膜中 C 元素的加入, XRD 谱中 $(Ti_{0.5}, Al_{0.5})N$ 峰出现了宽化,薄膜的平均晶粒大小为 10~30 nm。薄膜中 C 含量从 0 增加到 0.69,薄膜的 Ti 和 Al 比例约为 1:1, Ti 和 Al 比例未发生明显变化。

3) 当在薄膜中引入 C 元素,薄膜硬度增加,附着力减小。随着薄膜中 C 含量的增加,附着力从 29 N 增加到 33 N,薄膜硬度和弹性模量先增加后减小,薄膜最大硬度和弹性模量分别为 26.217 和 467.205 GPa,摩擦系数呈现明显的下降趋势。

参考文献 References

- [1] Kawate M, Kimura Hashimoto A, Suzuki T. *Surface and Coatings Technology* [J], 2003, 165(2): 163
- [2] Von Riechthofen A, Cremer R, Witthau M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1998, 312(1): 190
- [3] Wuther R, Yeung W Y, Phillips M R *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1996, 290: 339
- [4] Kester D J, Messier R. *Journal of Materials Research*[J], 1993, 8(8): 1928
- [5] Pan Xiaolong (潘晓龙), Wang Shaopeng (王少鹏), Li Zhengxian(李争显) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(S4): 598
- [6] Zhang G, Li B, Jiang B *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(21): 8788
- [7] Li Chen, Wang S Q, Zhou S Z *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2008, 26(5): 456
- [8] Knotek O, Löffler F, Wolkers L. *Surface and Coatings Technology*[J], 1994, 68: 176
- [9] Yamamoto R, Takeda Y, Yokoyama H *et al.* *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2004, 68(10): 908
- [10] Pfeiler M, Kutschej K, Penoy M *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 502
- [11] Jang C S, Jeon J H, Song P K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(5): 1501
- [12] Shi Jin(时 婧), Pei Zhiliang (裴志亮), Gong Jun(宫 骏) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2012, 48(11): 1349
- [13] Petch N J. *The Journal of the Iron and Steel Institute*[J], 1953, 174: 25
- [14] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society, London, Section B* [J] 1951, 64: 747
- [15] Tam P L, Zhou Z F, Shum P W *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(16): 5725
- [16] Matthews A, Franklin S, Holmberg K. *Journal of Physics D: Applied Physics* [J], 2007, 40(18): 5463
- [17] Musil J, Jirout M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(9): 5148
- [18] Zhang Yiming(张一鸣), Cui Weigang (崔卫纲), Guo Weifen (郭维芬). *Textile Accessories*(纺织器材) [J], 2007, 34(4): 1
- [19] Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R. *Surface and Coatings Technology* [J], 2004, 188: 519

Effect of C Content on Properties of $TiAlC_xN_{1-x}$ ($x=0, 0.18, 0.41, 0.49, 0.69$) Films Deposited by Arc Ion Plating

Yang Lijun¹, Zhang Zehui¹, Li Lin², Zhang Yong¹

(1. Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

(2. Xianyang HengXin Textile Machinery Co., Ltd, Xianyang 710020, China)

Abstract: The composite TiAlCN films were deposited by vacuum arc ion plating on GCr15 rings at 175 °C. The properties of the films were characterized by SEM, EPMA, XRD, adhesion tester, nano-hardness tester and UMT-2 high temperature tribometer. The results indicate that the surface of the films is smooth and dense without any obvious pores. There are a certain number of droplets on the surface of films. The thickness of the films is about 2 μm . The fcc structure of TiN is found in the films. The grain size of the films is from 10 to 30 nm. With the addition of C element into the film, $(Ti_{0.5}, Al_{0.5})N$ peak in XRD patterns appears in width. After adding C into TiAlN, the adhesion of the films declines. However, the adhesion increases slightly along with the increase of the C content, but Al and Ti ratio does not change significantly. Besides, the hardness and elastic modulus increase first and then decreases, and the friction coefficient is always declined.

Key words: vacuum arc ion plating; TiAlCN films; adhesion; friction coefficient; hardness

Corresponding author: Yang Lijun, Ph. D., Professor, College of Mechanical & Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: 595745260@qq.com