

专题：载能离子束技术

基于磁过滤技术 TiAlCN/TiAlN/TiAl 复合体系腐蚀及摩擦学性能*

陈淑年¹⁾ 廖斌^{1)†} 陈琳²⁾ 张志强¹⁾ 沈永青¹⁾ 王浩琦¹⁾
 庞盼²⁾ 吴先映¹⁾ 华青松¹⁾ 何光宇³⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (空军工程大学, 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038)

(2020年1月3日收到; 2020年3月23日收到修改稿)

本文基于新型的磁过滤沉积技术 (FCVA) 研究了 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多元复合涂层结构及不同 C 含量对其防腐耐磨性能的影响. 同时使用 SEM, XRD, XPS, 电化学测试和摩擦磨损设备对其宏/微观性能进行了系统表征. 实验结果表明: 随 C 含量增加, C 元素的存在形式从 TiAlCN 固溶相转化为 TiAlCN 固溶/非晶碳共存. 典型的 TiAlCN 固溶/非晶碳纳米复合结构 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层不仅具有超高硬度和高韧性, 而且涂层中均匀无特征结构的非晶碳具有优异的自润滑效果, 通过结合各层的优势, 该结构涂层在 3.5%NaCl 电化学腐蚀试验中, E_{corr} 提高了 5.6 倍, 为 0.271V, I_{corr} 降低为原来的 1/52, 为 $8.092 \times 10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在干摩擦实验中, 摩擦系数降低了 1/3, 为 0.43, 磨损率降低了 1/1.4, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.

关键词: TiAlCN/TiAlN/TiAl 多元复合涂层, TiAlCN 固溶/非晶碳复合结构, 干摩擦, 腐蚀

PACS: 72.80.Tm, 81.15.Jj, 62.20.Qp, 81.65.Kn

DOI: 10.7498/aps.69.20200012

1 引言

TiN 基涂层由于优良的化学稳定性、耐磨性、高韧性和硬度等性能, 常用做表面防腐蚀耐磨涂层材料. 在 TiN 涂层中掺杂 Al 元素形成的 TiAlN 硬质涂层具有良好的抗氧化性、高硬度、低导热率和耐腐蚀等性能, 因此可以广泛应用于高速切削、高温及刀具模具等机械加工行业^[1]. 然而 Al 元素加入会导致涂层体系摩擦系数较高, 韧性较低等缺陷^[2]. 研究表明, 通过 C 元素的加入能够有效解决这一问题, 在 TiAlN 中加入 C 形成 TiAlCN 涂层, 进一步改善 TiAlN 涂层的显微硬度和摩擦学性能^[3].

此类硬质涂层在许多技术领域得到广泛应用, 如光学仪器、发动机的压气机叶片和轴承部件等^[4], 在服役过程中涂层的抗腐蚀性和耐磨性能已经成为制约其综合性能和寿命的重要因素之一. 近年来, 表面强化技术日益成熟, 研发具有良好抗腐蚀和耐磨损性能的适用涂层材料, 已成为提升关键零部件服役寿命最有效的技术突破口.

一般用于摩擦和腐蚀应用的涂层应具有优异的化学惰性、高硬度、耐磨性能和致密均匀的结构等优良性能, 但对于单层涂层同时实现这些要求是困难的, 解决这个问题的最好方法就是使用多层复合涂层^[5,6]. 研究表明, 与一些常用的二元或三元单层涂层相比, 如 TiAlN, TiCN, VCN 等, TiN/TiCN^[7],

* 国家科技重点实验室基金 (批准号: 614220207011802)、广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0107) 和国家自然科学基金联合基金重点项目 (批准号: U1865206) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn

Ti/TN/TiCN^[8] 和 TiAlCN/VCN^[9,10] 等多层复合涂层表现出优异的机械、腐蚀和摩擦学等性能. Yang 等^[11] 采用电弧离子镀在 GCr15 钢领表面低温沉积性能优良的 TiAl/TiAlN/TiAlCN 涂层, 钢领寿命可延长 1—3 倍; AL-Bukhaiti 等^[12] 使用磁控溅射沉积厚度约为 2.8 μm 的 TiAlCN/TiAlN/Ti 多层涂层, 硬度可达到 17—20 GPa, 摩擦系数为 0.3; Kawata 等^[13] 使用直流磁控溅射技术制备厚度约为 1.6 μm , 硬度达到 15 GPa 的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层研究其摩擦性能, 涂层的摩擦系数约为 0.4, 磨损率约为 $10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 数量级. 通过将四元 TiAlCN 涂层和三元 TiAlN 涂层复合, 兼具各层的优良特性并减少涂层结构缺陷, 使涂层的性能提高. 但以上的涂层沉积和现阶段制备使用的磁控溅射、多弧离子镀、热喷涂等沉积技术在沉积过程中存在一些问题, 导致制备的涂层表面出现多孔、粗糙不均匀、致密性差等缺陷. 2009 年 Cheng-Hsun Hsu 等研究使用 FCAD 技术制备厚度约为 2 μm 的 TiAlCN 涂层并研究其在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 自腐蚀电流密度可达到 $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 但是涂层表面的许多针孔、颗粒等缺陷导致涂层失效. 这些涂层表面的缺陷仍是防护涂层制备的技术瓶颈之一.

本文基于新型的磁过滤沉积技术解决涂层表面缺陷的问题, 制备 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多层复合结构, 进一步提高涂层的抗腐蚀和耐磨损等性能, 系统研究膜层结构以及 C 含量在动态腐蚀以及磨损过程中的作用规律.

2 实验材料和方法

2.1 涂层制备

本实验使用磁过滤真空弧沉积 (FCVA) 技术在 304 不锈钢基底表面沉积不同 C 元素含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多层复合涂层. 依次用丙酮和无水乙醇分别对 304 不锈钢样片进行超声清洗 10 min. 图 1 为 FCVA 沉积装置示意图. 实验使用 1:1 的圆形 Ti-Al 靶作为阴极真空弧源, 通过 90° 的磁过滤弯管将 Ti, Al 等离子体引入沉积腔室, 此过程可将中性粒子和大颗粒等杂质滤除. 首先在基底表面沉积 4 min TiAl 金属层 (约 100 nm), 然后通入 50 min N_2 沉积 TiAlN 层 (约 1.2 μm),

最后同时通入 15 min 的不同流量 C_2H_2 沉积顶层 TiAlCN (约 400 nm); 使用的基底偏压为 -200 V, 弯管电流为 2 A, 正偏压为 24 V, 占空比 100%. 其他实验参数不变, 改变 C_2H_2 的流量为 0, 10 和 15 sccm (1 sccm = 1 ml/min) 制备不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层. 在沉积前, 分别使用 -800, -600, -400 V 的偏压对基底进行 40 s 的溅射清洗.

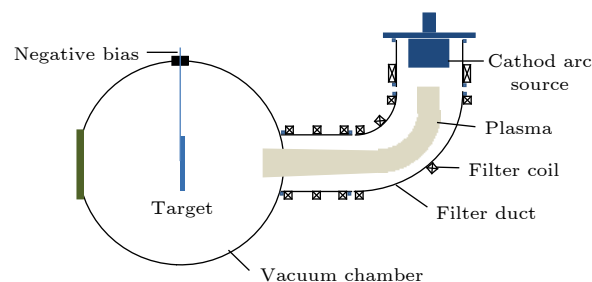


图 1 FCVA 沉积装置示意图

Fig. 1. The schematic diagram of the FCVA deposition system.

2.2 涂层表征

采用 S-4800 冷场发射扫描电镜观察和分析涂层的表面形貌. 用扫描电镜自配的 EMAX-350 能谱仪对涂层元素种类和相对含量进行分析. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO MPD) 分析涂层的相结构, 使用 Cu 的 K_α 源, 掠射角为 1° , 每扫描 1 min 步长角度变化 6° , 连续扫描模式的工作条件. 采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALABMK II) 对涂层中元素成键情况进行分析. 采用拉曼光谱仪 (LavRAM Aramis) 对涂层中非晶碳相进行探究, 激光器为 532 nm YAG 固体激光器, 频移范围为 100—3500 nm. 采用纳米压痕仪 (Wrexham-MicroMaterials LTD Nanotest) 对涂层的显微硬度和约化模量进行测量, 实验时纳米力学探针的压入深度控制在涂层厚度的 5%—10% 范围内.

2.3 摩擦实验

摩擦实验在圆盘-磨球往复式滑动的摩擦试验机 (MFTR4000, Lanzhou Institute of Chemical Physics, China) 上进行的. 实验施加载荷为 1 N, 对磨球为 Si_3N_4 ($\Phi 6 \text{ mm}$), 摩擦振幅和频率分别为 5 mm 和 1 Hz, 摩擦时间为 30 min. 采用表面形貌仪 (Talysurf 5P-120) 和 SEM 测量磨痕的深度和宽度以计算磨损率.

2.4 电化学腐蚀实验

利用 PARSTAT 2273 电化学工作站测试涂层的极化曲线和电化学阻抗谱, 采用标准三电极体系, Pt 电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 试样有效工作面积为 0.5 cm^2 , 腐蚀溶液为 3.5%NaCl 溶液.

3 结果与讨论

3.1 涂层的成分及物相分析

通过 EDS 能谱仪测量 TiAlCN/TiAlN/TiAl

涂层的元素相对含量, 结果如表 1 所列. S1 的 C_2H_2 气量为 0 sccm, 涂层的结构为 TiAlN/TiAl; 随着 C_2H_2 气量的增加, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层中的 C 元素含量逐渐增加, 涂层分布示意如图 2 所示, 涂层厚度保持在 $1.7 \mu\text{m}$. 从图 3 所示不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的截面形貌可以观察到清晰的分层. S1(0 sccm, 0 at.%C) 表现出明显的 TiAlN 柱状晶结构; C 元素的加入使顶层 TiAlCN 的柱状晶结构减弱, 组织变得致密; S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 顶层 TiAlCN 的晶粒明显细化, 结构均匀紧实. 稠密均匀的组织结构能够有效增强涂层的耐腐蚀性能.

表 1 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的元素相对含量
Table 1. Chemical composition of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

	Sample	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{sccm}$	Ti/at. %	Al/at. %	N/at. %	C/at. %
TiAlN/TiAl	S1	0	30.87	22.85	46.28	—
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S2	10	28.64	21.52	41.23	8.61
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S3	15	27.60	22.95	37.07	12.39

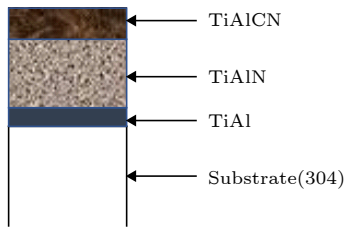


图 2 涂层中各层分布

Fig. 2. Distribution of the layers in the coating.

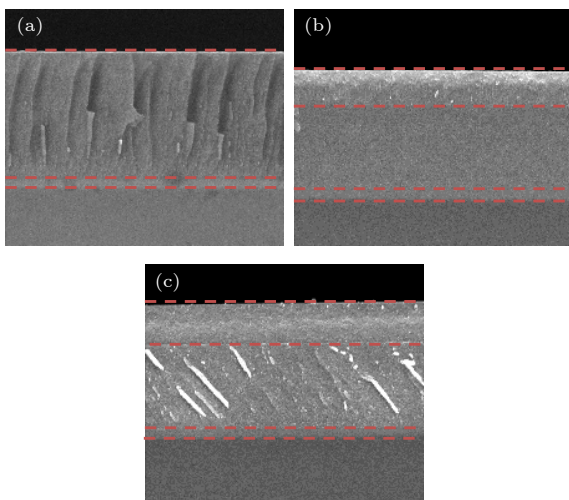


图 3 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的截面形貌 (a) 0 sccm; (b) 10 sccm; (c) 15 sccm

Fig. 3. The crosssection of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 :(a) 0 sccm; (b) 10 sccm; (c) 15 sccm.

观察图 4 的 XRD 图谱, 在 43° , 50° 和 74° 附近的衍射峰为基底峰, 涂层的晶体结构主要为 fcc-TiAlN 结构, 包含 (111) 和 (311) 两个峰, 最优取向均为 (111). C 元素的加入会取代部分 N 原子, 形成更复杂的 (Ti, Al)(C, N) 的结构. 随着 C 含量的升高, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 (111) 衍射峰强增加, 在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中最强且

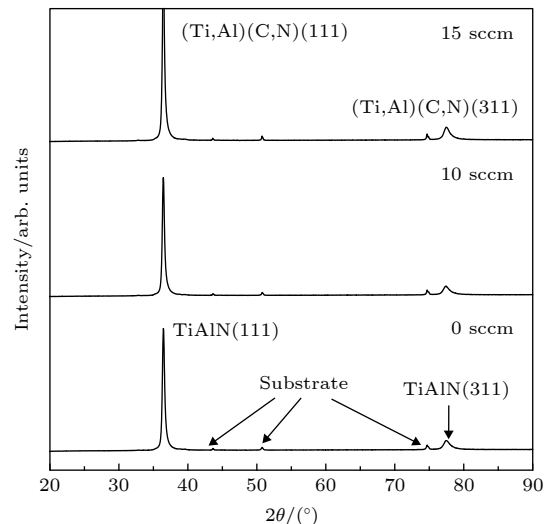


图 4 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 XRD 图谱

Fig. 4. XRD diffractogram of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

非常尖锐,说明此时 TiAlCN 相最强且结晶度最好^[14],这是薄膜竞相生长的结果,说明 C 含量变化时发生取向变化;同时 (111) 晶面的峰位强度始终高于 (311) 晶面,这是因为 (111) 晶面往往具有最小的生长表面能,涂层朝着晶体表面能更低的晶面生长,因而涂层具有 (111) 晶面择优取向^[15].

由于 C 元素可以以非晶碳形式存在于涂层结构中,因此采用拉曼光谱分析进一步研究涂层中的 C 元素.图 5 为 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的拉曼谱图,在拉曼位移为 1200—1700 cm^{-1} 区间内, S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 几乎观察不到非晶碳的信号峰,在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中明显出现非晶碳的信号峰. G 峰由 sp^2 键的伸缩振动造成, D 峰对应着无序石墨结构^[16],可以通过 D 峰与 G 峰的面积积分强度比 I_D/I_G 反映出 sp^3 键含量, I_D/I_G 值越大, sp^3 键含量越低^[17]. S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的 I_D/I_G 为 0.976. 非晶态碳的形成与 (Ti, Al)—N 和 (Ti, Al)—C 键不同的自由能有关,由于 (Ti, Al)—N 键的自由能比 (Ti, Al)—C 低, N 原子优先与 Ti 和 Al 原子反应^[18],当涂层中 N 原子数达到一定点, (Ti, Al)(C, N) 晶格中的所有非金属原子中心都被占据后,过饱和的 C 原子将在晶界处沉淀为无定形碳^[19,20]. 因此 C 元素在 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 中主要以 TiAlCN 固溶形式存在,而 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中的 C 元素不仅以 TiAlCN 相形式存在,也以非晶碳相形式填充在涂层的晶粒之间.

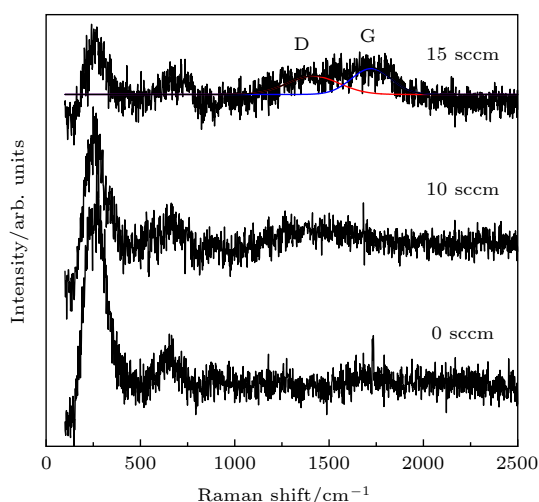


图 5 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的拉曼谱图

Fig. 5. Raman spectra of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

X 射线光电子能谱 (XPS) 能够检测涂层内部详细结构信息,以 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 为例,使用 XPS 分析其化合物组成,如图 6 所示,图 6(c) 中的 Ti 2p 的光电子峰主要由一对自旋轨道 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 双峰组成,3 个低能水平的 Ti $2p_{3/2}$ 和 3 个高能水平的 Ti $2p_{1/2}$ 峰对应的键能分别为 457.47, 457.82, 458.27 和 463.27, 463.62, 464.17 eV, 分别标定为 Ti—N, Ti—C, Ti—N—O 和 Ti—N, Ti—C, Ti—N—O 键^[21]. C 1s 光谱结合能为 284.62 和 285.37 eV 的特征峰分别标定为 sp^2 —C 和 sp^3 —C 键. 类石墨结构的 sp^2 —C 键具有软泥状的结构,能明显降低摩擦过程中的剪切应力,进而降低摩擦因数; sp^3 —C 键具有类金刚石结构和高硬度,能明显改善涂层的力学性能^[22]. 通过计算 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中的 sp^2 —C 和 sp^3 —C 峰面积得到 sp^2/sp^3 的面积比为 0.508,说明此时 sp^3 键含量较高. N 1s 光谱中结合能为 399.62 eV 对应的特征能量峰为 N—(Ti, Al) 键. Al 2p 在 74.41 eV 的特征峰对应 Al—N 键. 通过 N 1s 光谱中对应的 N—(Ti, Al) 峰和 XRD 中物相分析可知 TiAlCN 固溶相存在于涂层内部;从图 6(b) 和图 6(c) 中可以发现, C 1s 峰中没有明显的 C—Ti 峰, Ti 2p 峰中 Ti—C 峰很小,同时结合 Raman 分析,说明 C 元素在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 内部不仅以结晶较好的 TiAlCN 相存在,同时也以无定形非晶碳的形式填充在涂层中,这种形式下能够方便形成典型致密的纳米复合材料结构.

3.2 力学性能分析

表 2 为不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的硬度、杨氏模量和 H/E 的数值,可以看到,三个数值的变化趋势相似,随着 C 含量的增加而升高. 引入顶层 TiAlCN 的 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 与 S1(0 sccm, 0 at.%C) 相比,涂层的硬度和模量明显增加,硬度从 30.53 升高到 41.16 Gpa,模量从 290.20 Gpa 升高到 310.65 Gpa,这是因为在 S2 涂层结构中 C 元素取代部分的 N 形成强化相 TiAlCN,引起晶格畸变和共价键增加,从而使涂层硬度和弹性模量显著提高^[23]. 随着 C 含量的继续增加, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的硬度和模量继续增大,硬度达到了 44.36 GPa 的超硬水平. 结合前面的分析, S3 内部结构的 TiAlCN 固溶相和无定型非晶碳相多相共存使晶界复合化,这是涂层

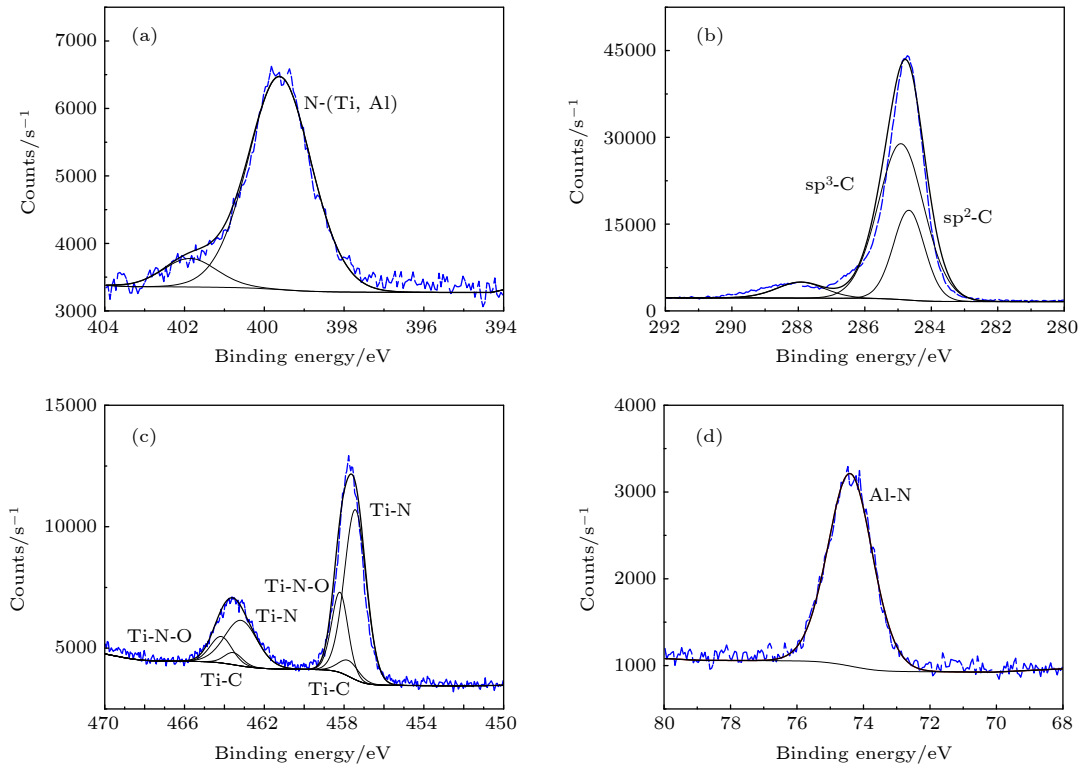


图 6 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的 XPS 图谱 (a) N 1s; (b) C 1s; (c) Ti 2p; (d) Al 2p

Fig. 6. XPS analysis of S3: (a) N 1s; (b) C 1s; (c) Ti 2p; (d) Al 2p.

表 2 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的显微硬度、杨氏模量和 H/E 比值

Table 2. Microhardness, Modules and ratio of H/E of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

	Sample	C ₂ H ₂ /sccm	E/GPa	H/GPa	H/E
TiAlN/TiAl	S1	0	290.20	30.53	0.105
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S2	10	310.65	41.16	0.133
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S3	15	316.14	44.36	0.140

硬度较高的主要原因 [24]; 同时 sp³-C 键含量与涂层硬度密切相关, S3 涂层中的高 sp³-C 键含量也是硬度明显提高的原因。

文献中 [25,26] 普遍认为可以通过 H/E 的值来推测衡量薄膜的耐磨性能, 称之为“抗塑性变形抗力”。2001 年 Kawata 等 [13] 使用直流磁控溅射技术制备 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 H/E 为 0.0577; 2014 年 AL-Bukhaiti 等 [12] 使用磁控溅射沉积厚度约为 2.8 μm 的 TiAlCN/TiAlN/Ti 涂层 H/E 为 0.0651; 2015 年 Zeng 等 [19] 使用射频磁控溅射制备超硬 TiAlCN 涂层的 H/E 可达到 0.099. 本工作通过优化设计沉积工艺制备的多层复合结构 TiAlCN/TiAlN/TiAl 体系, 随着 C 含量的增加, H/E 明显提高, 可达到 0.140(具体数值见表 2), 说明理论上涂层的耐磨性会提高。

3.3 电化学腐蚀性能

不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层在 3.5%NaCl 溶液中动电位极化的 Tafel 曲线如图 7. 涂层的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 测量结果表明 (图 8), 随着 C 含量的增加, 涂层的 E_{corr} 提高, I_{corr} 明显减小. S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的自腐蚀电位 E_{corr} 较 S1(0 sccm, 0 at.%C) 提高了 5.6 倍, 为 0.271 V, I_{corr} 降低了 1/52, 为 8.092 × 10⁻⁹ A·cm⁻², 达到超低自腐蚀电流密度。

EIS 是衡量涂层耐腐蚀性的另一种有效方法, 图 9 是不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 Nyquist 图谱, Nyquist 图由阻抗的实部和虚部组成, 通过直接比较图谱中容抗弧直径的大小可以评价涂层的耐腐蚀性 [27]. 容抗弧通常对应电极表面与溶液形成的电层反应, 较大的容抗弧说明反应阻

力较大^[28], 耐腐蚀性能好; 从图 9 可以发现, 随着 C 含量的增加, 样品的容抗弧直径变大, 说明耐腐蚀性能提高, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的容抗弧比其他两个样品都大, 耐腐蚀性能最佳. 图 10 所示为涂层阻抗与频率关系, 通过低频区的阻抗值来衡量涂层耐腐蚀性能, 在低频区的阻抗值越大, 说明涂层的耐腐蚀性能越好^[29]. 同样可以发现, 随着 C 含量的增加, 涂层的阻抗值逐渐增加, 这说明 C 含量的增加, 明显提高了涂层的耐腐蚀性能. 同时从图 11 的相角与频率关系中发现样品的容抗区域出现在很宽的频率范围内, 说明在这段频率范围内对应两个时间常数, 即对应的容抗弧由两个圆弧叠加得到, 样品在 3.5%NaCl 溶液中包含两个闭合回路, 第一回路与涂层/溶液有关, 出现在高频区; 第二回路与基底/涂层有关, 出现在低频区. 顶层

的 TiAlCN 薄膜的引入, 有效提高了涂层的耐腐蚀性能, 这样的提高是因为 C 元素的引入使涂层结

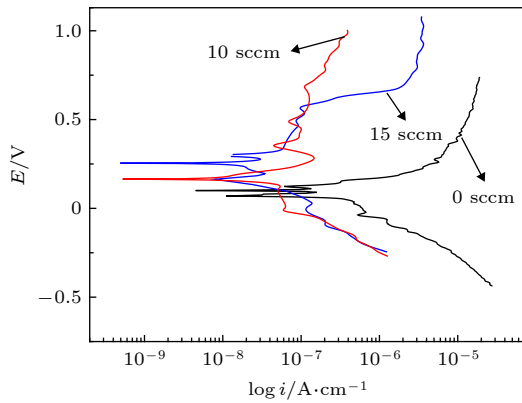


图 7 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层在 3.5 wt-% NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings in 3.5 wt-% NaCl solution.

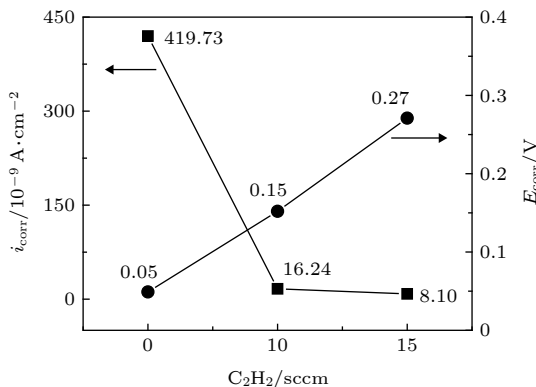


图 8 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层电化学腐蚀的数据结果
Fig. 8. Results of Electrochemical corrosion characterization activities for TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

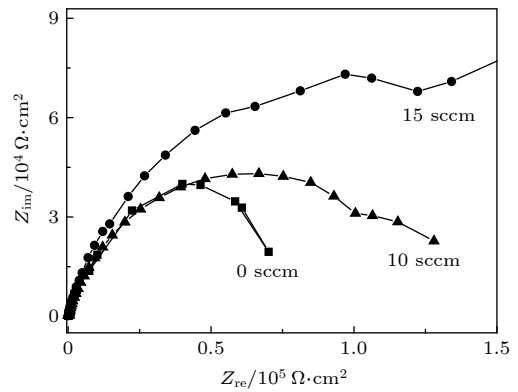


图 9 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层电化学阻抗谱

Fig. 9. Electrochemical impedance spectroscopy of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

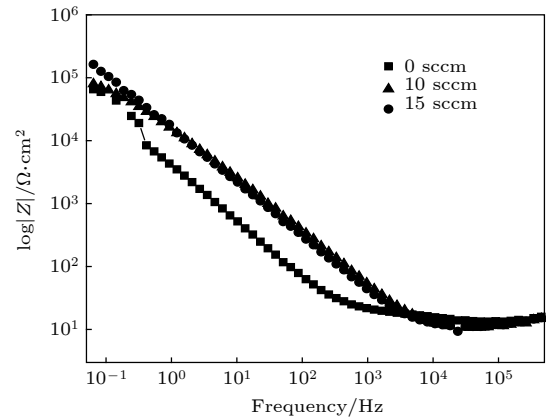


图 10 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的阻抗-频率图

Fig. 10. Bode plots of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

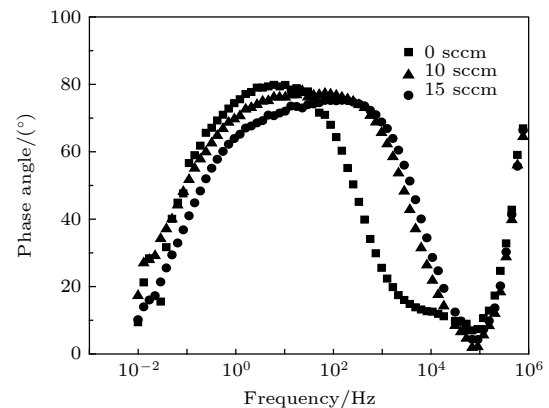


图 11 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的相角-频率图

Fig. 11. Bode phase angle plots of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

构变得均匀连续^[30]; S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 结构中不存在均匀无特征结构的非晶碳, 使结构变得更加致密, 能有效阻挡腐蚀介质^[31]; 同时多层复合结构中膜层间相互交替生长的封孔作用^[32,33], 使 S3 表现出优异的耐腐蚀性能.

本实验使用 FCVA 技术沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的自腐蚀电流密度可达到 10^{-9} A·cm⁻² 的超低自腐蚀电流密度, Cheng 等^[34] 使用 FCAD 技术沉积厚度约为 2 μm 的 TiAlCN 涂层在 3.5%NaCl 溶液中自腐蚀电流密度为 10^{-6} A·cm⁻² 数量级; 2011 年, Xie 等^[35] 使用多等离子体浸没注入与沉积和磁控溅射制备多层 TiAlSiN/WS₂ 的自腐蚀电流密度在 10^{-5} A·cm⁻² 数量级附近波动; 2014 年 Sampath 等^[36] 使用等离子体增强物理气相沉积 (PEPCVD) 工艺制备厚度约为 4 μm 的 TiAlN/AlCrN 涂层体系的自腐蚀电流密度为 10^{-1} 数量级. 本工作 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的制备基于 FCVA 技术优势, 在沉积过程中引出的几乎为 100% 离子, 无颗粒, 基体表面原子获得能量高, 能方便实现表面的迁移, 提高膜层的致密性. 如图 12 所示为不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的表面 SEM 图, 涂层表面均匀光滑, 未出现明显的颗粒、针孔等缺陷, 有效解决涂层表面缺陷问题, 这是多弧离子镀、热喷涂和其他传统磁控技术不能实现的. 其次, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层体系多层复合结构和涂层中 C 元素的共同作用对 Cl⁻ 离子形成高密度惰性屏障, 进而使涂层的自腐蚀电流

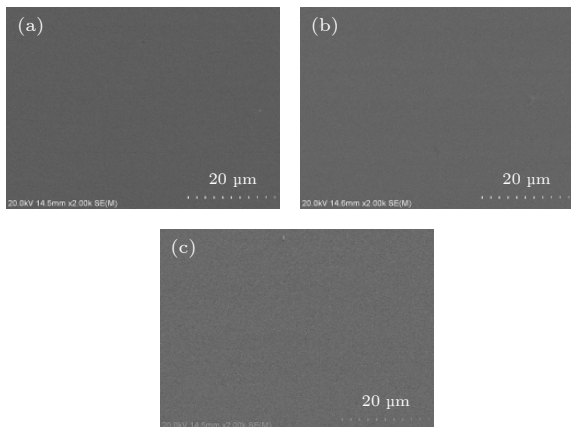


图 12 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层表面 SEM 形貌 (a)0 sccm; (b)10 sccm; (c)15 sccm

Fig. 12. SEM surface micrographs of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂: (a)0 sccm; (b)10 sccm; (c)15 sccm.

密度大幅降低, 表现出优异的耐腐蚀性能.

3.4 摩擦性能

图 13 示出了不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数曲线, 当在空气中对磨时, 摩擦系数在磨合期呈现增加趋势; 进入稳定期后, 随着 C 含量的增加, 涂层的摩擦系数降低, S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 和 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的摩擦系数变化较稳定, 而 S1(0 sccm, 0 at.%C) 的摩擦系数曲线振幅较大, 说明涂层与摩擦副之间出现了黏着. 图 14 所示不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数和磨损率, 与 S1(0 sccm, 0 at.%C) 相比, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的摩擦系数 COF 降低了 2.7 倍, 为 0.43; 磨损率降低了 1.4 倍, 为

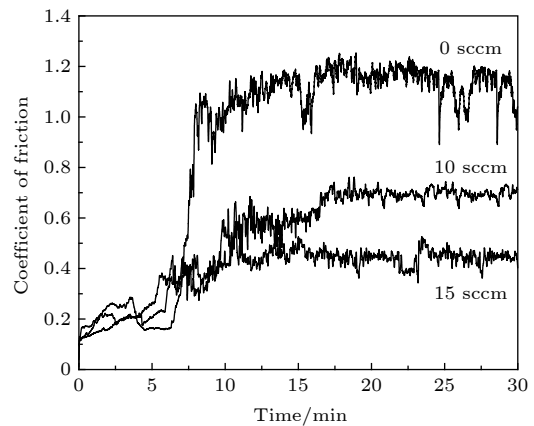


图 13 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数

Fig. 13. Friction coefficient curves of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

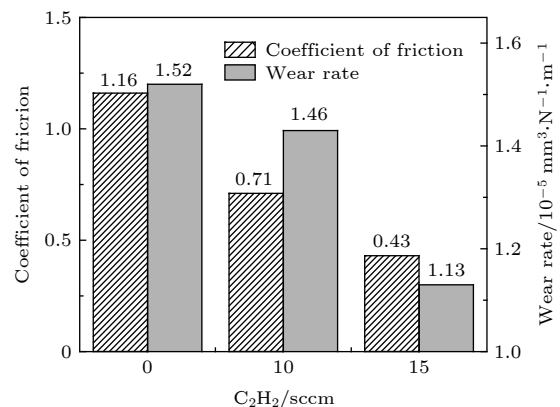


图 14 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数和磨损率

Fig. 14. Friction coefficient and wear rate of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

$1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 涂层磨损率的计算公式为 $w = v/F \times S$,

其中, v 为磨损体积 (mm^3), 根据磨痕宽度和深度计算可得; F 为法向载荷 (N), S 为滑动距离 (m).

通过磨痕表面 SEM 和 EDS 进一步研究涂层的摩擦磨损机制. 图 15(a) 示出了 S1(0 sccm, 0 at.%C) 的磨痕 SEM 形貌, 磨损区出现明显的犁沟和裂纹, 磨痕宽度为 305 μm . 观察磨痕区的放大 SEM 形貌图 (图 15(b)), 可以发现在磨损表面

存在较多的磨屑微粒, 堆积形成一定厚度的磨屑层. 对 A 处红色方框内的磨屑层进行 EDS 能谱分析发现, Ti 和 Al 元素含量仍然很高, 磨屑主要是 TiAlN 磨损颗粒; 同时 O 含量也较高, 说明在磨损过程伴随着一定程度的氧化. 对 B 处红色方框内的裂纹进行 EDS 分析发现, 基底材料如 Fe 元素含量较高, 说明该处已经有基底裸露. 在摩擦磨损过程中, 局部高应力使部分涂层颗粒剥落, 形成第三体 TiAlN 硬质颗粒^[37], 对涂层有明显的剪切作用, 使磨损表面发生严重的磨粒磨损.

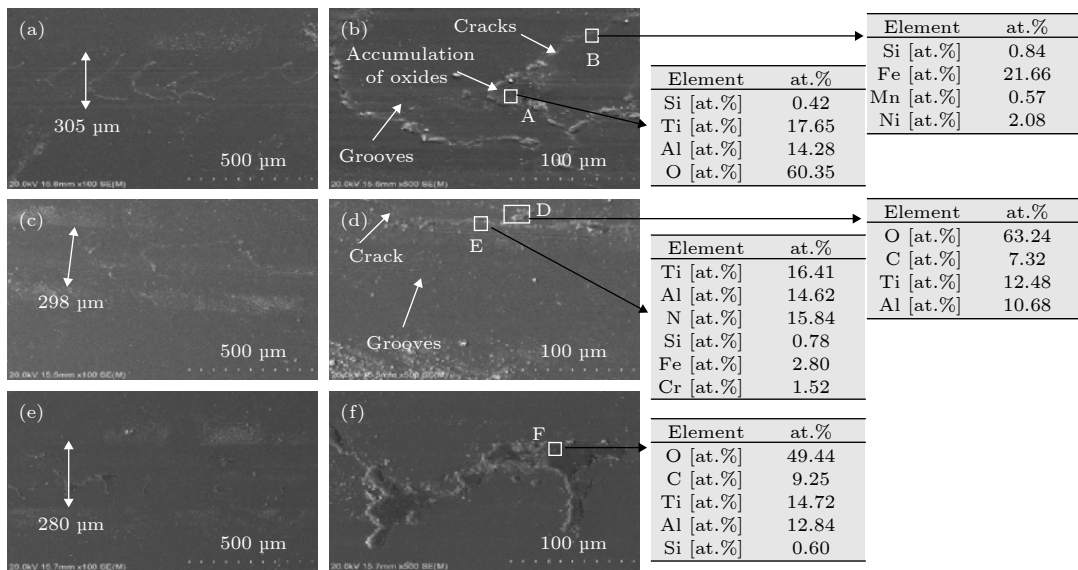


图 15 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层磨痕区的 SEM 图像和 EDS 能谱分析 (a), (b) 0 sccm; (c), (d) 10 sccm; (e), (f) 15 sccm

Fig. 15. SEM micrographs of the wear track and EDS results of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 : (a), (b) 0 sccm; (c), (d) 10 sccm; (e), (f) 15 sccm.

结合图 16 对磨损区的拉曼分析, 可以看到在 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 和 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 磨痕区均出现了两个明显的峰, 分别对应着 1350 cm^{-1} 位置处的 D 峰和在 1550 cm^{-1} 的 G 峰. 这说明在摩擦过程中存在具有自润滑作用的非晶碳膜, 能有效起到减磨作用.

观察图 15(c) 和图 15(d) 可以发现 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 的磨痕宽度减小为 298 μm , 磨痕区的裂纹明显减少, 犁削表面更加平坦, 磨损明显减轻. 对 D 处红色方框内的堆积层进行 EDS 分析发现, O, C, Ti 和 Al 元素含量较高; 同时结合图 16 磨损区的 Raman 分析, S2 中固溶的 C 元素在摩擦过程中可转化为作为固体润滑剂的非晶碳润滑膜, 在磨屑氧化层与非晶碳润滑膜的减摩-润滑作用下,

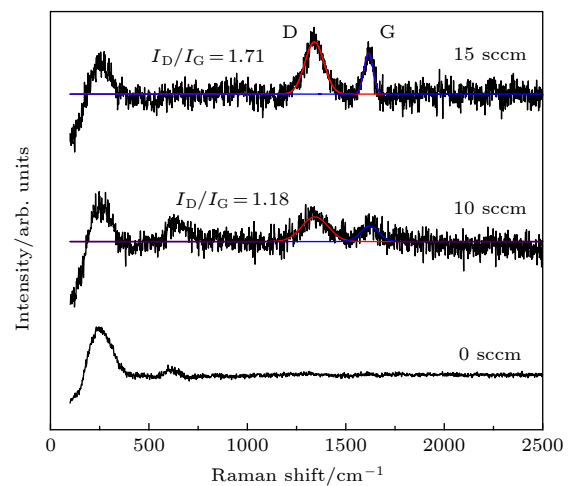


图 16 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层磨痕处的拉曼谱图

Fig. 16. Raman spectra of wear track of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

摩擦系数明显降低为 0.71. 对 E 处红色方框内的裂纹进行 EDS 分析发现 Ti, Al 和 N 的含量仍较高, 基底材料的元素含量较少可视为误差范围内, 涂层并未磨穿, S2 的磨损率降低, 为 $1.46 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

在 3.2 中对涂层力学性能的分析, C 元素的引入不仅明显提高 S2 的硬度 H 和弹性模量 E , 而且 H/E 也明显增大. 硬度和弹性模量的升高使涂层在摩擦过程中难以发生变形; H/E 的增大说明涂层韧性变好, 不易发生断裂和磨损. 同时顶层 TiAlCN 中的 C 元素在摩擦过程中可形成具有优异的自润滑作用的非晶碳膜, 所以 S2 的摩擦系数和磨损率明显减小, 耐磨性提高.

随着 C 含量的进一步增加, 图 15(e) 中 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的磨痕区展现轻微磨损的特征, 只在磨损轨迹上出现黑色的堆积层, 对 F 处红色方框内的堆积层进行 EDS 分析, 发现 O, C, Ti, Al 元素含量仍然较高, 磨屑氧化层仍然存在; 同时结合对磨痕区的 Raman 测试分析 (图 16), S3 较 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 的 I_D/I_G 比值从 1.18 增加到 1.71, 润滑相 sp^2 -C 键增加. 而且 S3 磨痕区的 I_D/I_G 与表面 (0.976) 相比增大, 为 1.71, 摩擦过程中 sp^3 键向类石墨的 sp^2 结构转化, 逐渐石墨化起到自润滑效果, 摩擦系数继续降低, 为 0.43. 此外犁削现象消失, 即使在磨痕放大倍数的 SEM 图 (图 15(f)) 中也未观察到犁沟, 磨损率降低到最小值, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 这是由于 C 含量的继续提高, 使拥有优异纳米复合结构的 S3 的硬度和弹性模量进一步增大达到超硬水平, H/E 也增大到 0.140, 涂层在往复摩擦过程中的抗塑性变形能力随之提高.

TiAlCN/TiAlN/TiAl 相较于 TiAlN/TiAl(S1) 涂层体系硬度和韧性明显提高, 这是因为一方面多层复合的结构增加了涂层/基体的承载能力, 另一方面 TiAlCN/TiAlN/TiAl 增加了涂层内部的界面数量, 对裂纹的扩展起到抑制作用. 同时摩擦过程中非晶碳膜的自润滑作用抑制磨损进一步发生, 所以 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层体系耐磨性能显著提高. 随着 C 含量的增加, 耐磨性能继续提升, TiAlCN 固溶相/非晶碳典型纳米复合结构的 S3 (15 sccm, 12.39 at.%C) 由于其超高硬度与高韧性和摩擦过程中高 sp^2 -C 键, 使摩擦系数和磨损率降低到最小, 展现优异的耐磨性能.

4 结 论

实验通过 FCVA 技术能有效解决涂层表面的缺陷问题, 明显改善涂层表面质量, 沉积得到光滑均匀的不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层. 随着 C 含量的增加, 涂层耐磨损和耐腐蚀性能明显提升, C 元素从 TiAlCN 固溶相转化为 TiAlCN 固溶/非晶碳共存相, 方便形成典型致密的纳米复合材料结构; TiAlCN 固溶/非晶碳典型纳米复合 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层利用各层的优势: 顶层 TiAlCN 结构中非晶碳均匀无特征的微观结构, 结合第二层 TiAlN/TiAl 形成的多层复合结构, 可作为对 Cl 离子渗透的高度致密的惰性屏障, 使该涂层在电化学腐蚀试验中, 自腐蚀电流密度降低了 52 倍, 实现此厚度下超低的自腐蚀电流密度 $8.092 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 耐腐蚀性能显著提高; 同时超高硬度和高韧性的顶层 TiAlCN 结合第二层 TiAlN/TiAl 使涂层体系承载能力提高, 抗塑性变形能力增强, 而且摩擦过程中类石墨相的增多, 有效提高润滑效果, 使该涂层在干摩擦实验中, 耐磨性明显提高, 摩擦系数 COF 降低了 2.7 倍, 为 0.43; 磨损率降低了 1.4 倍, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 具有 TiAlCN 固溶/非晶碳纳米复合结构的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层展现优异的防腐蚀和耐磨性能, 这对防护涂层的应用发展具有积极的指导意义.

参考文献

- [1] Wang J T, Liu P, Li W, Zheng K P 2010 *Hot Working Technology* **20** 104 (in Chinese) [王均涛, 刘平, 李伟, 郑康培 2010 *热加工工艺* **20** 104]
- [2] PalDey S, Deevi S C 2003 *Sci. Eng. A* **342** 58
- [3] Hsu C H, Lee C Y, Lee C C 2009 *Thin Solid Films* **17** 5212
- [4] Brogren M, Harding G L, Karmhag R, Ribbing C G, Niklasson G A, Stenmark L 2000 *Thin Solid Films* **370** 268
- [5] Hovsepian PEh, Münz W D, Medlock A, Gregory G 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133–134** 508
- [6] Warcholinski B, Gilewicz A 2011 *Wear* **271** 2812
- [7] Zheng J Y, Hao J Y, Li u X, Gong Q Y, Liu W M 2012 *Surf. Coat. Technol.* **209** 110
- [8] Agudelo L C, Ospina R, Castillo H A, Devia A 2008 *Phys. Scr.* **T131** 014006
- [9] Kamath G, Ehiasarian A P, Purandare Y, Hovsepian PEh 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2823
- [10] Hovsepian PEh, Ehiasarian A P, Deeming A, Schimpf C 2008 *Vacuum* **82** 1312
- [11] Yang L J, Zhang Z H, Dang X A, Li L 2014 *Mater. Sci. Forum* **789** 449
- [12] AL-Bukhaiti M A, Al-hatab K A, Tillmann W, Hoffmann F,

- Sprute T 2014 *Appl. Surf. Sci.* **318** 180
- [13] Kawata K, Sugimura H, Takai O 2001 *Thin Solid Films* **390** 64
- [14] Shan L, Wang Y X, Li J L 2013 *China Surface Engineering* **26** 86 (in Chinese) [单磊, 王永欣, 李金龙 2013 中国表面工程 **26** 86]
- [15] Kuptsov K A, Kiryukhantsev-Korneev P V, Sheveryko A N, ShtanskyDV 2013 *Surf. Coat. Technol.* **216** 273
- [16] Li L H, Zhang H Q, Cui X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **08** 1549 (in Chinese) [李刘合, 张海泉, 崔旭明 2001 物理学报 **08** 1549]
- [17] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A, Hart A 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 191
- [18] Zhang X H, Jiang J Q, Zeng Y Q, Lin J L, Wang F L, Moore J J 2008 *Surf. Coat. Technol.* **203** 594
- [19] Zeng Y Q, Qiu Y D, Mao X Y, Tan X Y, Tan Z, Zhang X H, Chen J, Jiang J Q 2015 *Thin Solid Films* **584** 283
- [20] Dreiling I, Stiens D, Chasse T 2010 *Surf. Coat. Technol.* **205** 1339
- [21] Rodríguez R J, García J A, Medrano A, Rico M, Sánchez R, Martínez R, Labrugère C, Lahaye M, Guette A 2002 *Vacuum* **67** 559
- [22] Du J H, Liang Y, Pei W, Yang X K 2016 *Heat Treatment of Metals* **41** 139 (in Chinese) [段晋辉, 梁银, 裴旺, 杨喜昆 2016 金属热处理 **41** 139]
- [23] Jang C S, Jeon J H, Song P K, Kang M C, Kim K H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 1501
- [24] Zehnder T, Schwaller P, Munnik F, Mikhailov S, Patscheider J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4327
- [25] Matthews A, Franklin S, Holmberg K 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5463
- [26] Musil J, Jirout M 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5148
- [27] Massiani Y, Medjahed A, Crousier J P, Gravier P, Rebatel I 1991 *Surf. Coat. Technol.* **45** 115
- [28] Chen S N, Liao B, Wu X Y, Chen L, Huang J, He G Y 2019 *China Surface Engineering* **3** 49 (in Chinese) [陈淑年, 廖斌, 吴先映, 陈琳, 黄杰, 何光宇 2019 中国表面工程 **3** 49]
- [29] Vacandio F, Massiani Y, Gravier P, Rossi S, Bonora P L, Fedrizzi L 2001 *Electrochim. Acta* **46** 3827
- [30] Zheng J Y, Hao J Y, Liu X Q, Gong Q Y, Liu W M 2013 *Tribology* **33** 87 (in Chinese) [郑建云, 郝俊英, 刘小强, 龚秋雨, 刘维民 2013 摩擦学学报 **33** 87]
- [31] Eriksson A O, Ghafoor N, Jensen J, Näslund L Å, Johansson M P, Sjölen J, Odén M, Hultman L, Rosen J 2012 *Surf. Coat. Technol.* **213** 145
- [32] Chen L, Yang B, Xu Y X, Pei F, Zhou L C, Du Y 2014 *Thin Solid Films* 556369
- [33] Hoörling A, Hultman L, Odén M, Sjölen J, Karlsson L 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1815
- [34] Cheng H H, Lee C Y, Lee C C 2009 *Thin Solid Films* **517** 5212
- [35] Xie Z W, Wang L P, Wang X F, Huang L, Lu Y, Yan J C 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 470
- [36] Sampath Kumar T, Balasivanandha Prabu S, Manivasagam G 2014 *J. Mater. Eng. Perform* **23** 2877
- [37] Wang H 2002 *Ph. D. Dissertation* (Xian: Northwestern Polytechnical University) (in Chinese) [王泓 2002 博士学位论文 (西安: 西北工业大学)]

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Corrosion and tribological properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique*

Chen Shu-Nian¹⁾ Liao Bin^{1)†} Chen Lin²⁾ Zhang Zhi-Qiang¹⁾
 Shen Yong-Qing¹⁾ Wang Hao-Qi¹⁾ Pang Pan²⁾ Wu Xian-Ying¹⁾
 Hua Qing-Song¹⁾ He Guang-Yu³⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*)

3) (*Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China*)

(Received 3 January 2020; revised manuscript received 23 March 2020)

Abstract

The experiment is based on novel magnetic filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technology, the effects of the structure and C contents of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite coating on anticorrosion and wear resistance were studied. The macro/micro properties of the coatings were systematically characterized by SEM, XRD, XPS, electrochemical tests and friction equipment. The results show that, with the increase of C content, the form of C element in the coatings transforms from the TiAlCN solid solution to the coexistence of crystallized TiAlCN/amorphous carbon. The TiAlCN/TiAlN/TiAl coating with TiAlCN crystallized/amorphous carbon nanocomposite structure demonstrated excellent performance by combining the advantages of each layer, which the hardness reaches an ultrahigh level and the amorphous carbon with excellent self-lubricating effect exists in the coating structure. In 3.5% NaCl electrochemical corrosion test, E_{corr} increased by 5.6 times to 0.271 V, I_{corr} decreased by 1/52 to 8.092×10^{-9} A·cm⁻². During the dry sliding, friction coefficient decreased by 1/3 to 0.43, and wear rate decreased by 1/1.4 to 1.13×10^{-5} mm³·N⁻¹·m⁻¹.

Keywords: TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings, crystallized TiAlCN/amorphous carbon, friction, corrosion

PACS: 72.80.Tm, 81.15.Jj, 62.20.Qp, 81.65.Kn

DOI: 10.7498/aps.69.20200012

* Project supported by the National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund of China (Grant No. 614220207011802), the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2019B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0107), and the Key Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1865206).

† Corresponding author. E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn