

# 多弧离子镀制备 TiAlCN 和 TiAlN 涂层的 结构和摩擦磨损性能

段佳妮<sup>1,2</sup>, 李文正<sup>1,2</sup>, 赵春蕾<sup>1</sup>, 赵远<sup>1</sup>, 董敏鹏<sup>1,2</sup>, 袁志威<sup>1</sup>, 李金龙<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室  
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;  
2.中国科学院大学 材料科学与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** **目的** 对比研究 TiAlCN 和 TiAlN 涂层的结构、塑韧性、结合力和摩擦磨损性能。**方法** 采用多弧离子镀技术制备了 TiAlCN 和 TiAlN 涂层。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 研究了涂层的微观形貌、元素和物相组成。通过纳米压痕、纳米划痕、划痕测试仪和摩擦磨损实验研究了涂层的硬度、塑韧性、结合力和摩擦学性能。**结果** TiAlCN 和 TiAlN 涂层表面均匀致密, 有明显的柱状晶结构特征。TiAlN 涂层的硬度(29.4±2.2) GPa 大于 TiAlCN 涂层的硬度(22.5±1.1) GPa。TiAlCN 涂层的  $H/E$ 、 $H^3/E^{*2}$ 、塑韧性和结合强度优于 TiAlN 涂层。大气环境摩擦时 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的摩擦因数分别为 0.80 和 0.38, TiAlCN 涂层的摩擦因数远低于 TiAlN。TiAlN 和 TiAlCN 的磨损率分别为  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $9.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , TiAlCN 涂层具有更低的磨损率。**结论** 碳元素的掺入可以明显改善 TiAlCN 涂层的塑韧性和摩擦磨损性能, 这主要归因于 TiAlCN 涂层优异的抗变形能力和无定形碳的润滑作用。

**关键词:** 离子镀; TiAlCN; TiAlN; 结构; 硬度; 结合力; 摩擦磨损

**中图分类号:** TG174.442; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0139-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.013

## Structure and Tribological Property of TiAlCN and TiAlN Coatings Prepared by Multi-arc Ion Plating

DUAN Jia-ni<sup>1,2</sup>, LI Wen-zheng<sup>1,2</sup>, ZHAO Chun-lei<sup>1</sup>, ZHAO Yuan<sup>1</sup>,  
DONG Min-peng<sup>1,2</sup>, YUAN Zhi-wei<sup>1</sup>, LI Jin-long<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2021-05-06; 修订日期: 2021-08-26

Received: 2021-05-06; Revised: 2021-08-26

基金项目: 浙江省自然科学基金探索项目 (LY20E010001); 宁波市“科技创新 2025”重大专项 (2018B10019)

Fund: Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY20E010001); Ningbo Major Special Projects of the Plan “Science and Technology Innovation 2025” (2018B10019)

作者简介: 段佳妮 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面防护

Biography: DUAN Jia-ni (1996—), Female, Postgraduate, Research focus: material surface protection.

通讯作者: 李金龙 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为功能薄膜与防护涂层。

Corresponding author: LI Jin-long (1974—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: functional film and protective coating.

引文格式: 段佳妮, 李文正, 赵春蕾, 等. 多弧离子镀制备 TiAlCN 和 TiAlN 涂层的结构和摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 139-148.  
DUAN Jia-ni, LI Wen-zheng, ZHAO Chun-lei, et al. Structure and Tribological Property of TiAlCN and TiAlN Coatings Prepared by Multi-arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 139-148.

**ABSTRACT:** The work aims to compare the structure, plastic toughness, bonding ability and tribological property of TiAlCN and TiAlN coatings. The coatings were deposited by multi-arc ion plating. The micromorphology, element composition and crystal phases of the coatings were studied by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The composition, hardness, plastic toughness, bonding ability and tribological property of the coatings were studied by nanoindentation, nanoscratch, scratch test and friction wear experiments. The results show that both surfaces are uniform and compact, with obvious columnar crystal structure. The hardness of TiAlN coating ( $29.4 \pm 2.2$ ) GPa was higher than that of TiAlCN coating ( $22.5 \pm 1.1$ ) GPa. The  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ , plastic toughness and bonding ability of the TiAlCN coating were better than TiAlN coating. The friction coefficients of TiAlN and TiAlCN coatings were 0.80 and 0.38 in atmospheric environment, respectively, and the friction coefficient of TiAlCN coating was much lower than TiAlN. The wear rate of TiAlN and TiAlCN was  $1.4 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) and  $9.1 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/(N·m), respectively. The TiAlCN coating had a lower wear rate. The incorporation of carbon can significantly improve the plastic toughness and tribological property of TiAlCN coating. This was mainly due to the excellent deformation resistance of TiAlCN coating, and the lubricating effect of amorphous carbon.

**KEY WORDS:** ion plating; TiAlCN; TiAlN; structure; hardness; bonding ability; friction wear

硬质耐磨涂层由于其良好的机械性能、优异的耐腐蚀抗磨损性能而被广泛应用于先进装备关键运动部件和工模具表面防护等领域,提高其使用性能和服役寿命<sup>[1-3]</sup>。常用的硬质涂层主要是通过物理或者化学气相沉积工艺制备的二元金属氮化物、碳化物、硼化物<sup>[4-6]</sup>。随着对减摩耐磨性能要求的提高,当前研究正在向二元涂层引入新的元素来进一步改善涂层的摩擦学性能和服役寿命<sup>[7]</sup>。

TiAlN 涂层是在二元涂层 TiN 基础上发展出来的三元涂层,它具有更高的硬度、抗氧化性能和耐腐蚀性能。此外,它的低导热性可以实现更高的切割速度<sup>[8-10]</sup>。但是 Al 元素的引入也导致了较高的摩擦因数和较低的韧性,因此在 TiAlN 涂层体系中添加 C 元素来进一步提高其塑韧性和耐磨性能<sup>[11-13]</sup>。Lei 等<sup>[14]</sup>制备的 TiAlCN 单层涂层的结合强度随着 C 含量的增加而增加,而 TiAlN/TiAlCN 多层涂层的结合强度要优于 TiAlN 单层涂层。Zhang 等<sup>[15-16]</sup>研究了不同碳含量和铝含量对 TiAlCN 涂层结构和性能的影响,发现 TiAlCN 涂层的摩擦因数从 0.8 下降到 0.19。当碳的原子数分数为 26.69%时,涂层的摩擦因数最低,达到 0.19。Al 含量的添加会导致 TiAlCN 涂层的结构细化,而优化后的涂层兼具高硬度和低摩擦因数。Chen 等<sup>[17]</sup>研究了碳含量对 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多层复合涂层的影响,发现在碳原子数分数为 22.1%时涂层具有最佳的耐腐蚀性和耐磨性。硬质涂层的塑韧性是决定涂层服役寿命的主要技术指标。Sun 等<sup>[18]</sup>发现 C 含量会影响涂层的塑韧性,涂层的结合力随着 C 含量的增加先增大后减小,并且主要受弹性模量和压应力的影响。涂层的塑韧性很难定量评价,近年来微纳力学技术逐渐被应用于评估涂层的塑韧性和耐划伤能力,但是通过纳米划痕测试评价 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的研究报道不多。

本文采用多弧离子镀技术分别制备 TiAlN 和 TiAlCN

涂层,对比研究 2 种涂层的结构和摩擦磨损性能。利用纳米压痕和划痕技术研究涂层的塑韧性、耐划能力和结合强度。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

采用商用 Ti-6Al-4V 钛合金片为基底材料,试样尺寸为 20 mm×30 mm×3 mm。沉积涂层前,预先在预磨机上利用 800、1000、1200、1500、2000 目砂纸逐级打磨并且抛光至镜面,再将抛光后的基底分别用丙酮和无水乙醇在超声清洗机中各处理 15 min。样品分别清洗 2 次以上直到洗净为止,最后用蒸馏水冲洗。将清洗后的样品干燥后,将其固定在沉积设备样品台。

采用多弧离子镀技术在 Hauzer Fxicoat 850 多功能气相沉积设备中分别制备 TiAlN 和 TiAlCN 涂层。真空室抽背底真空至  $9 \times 10^{-5}$  Pa,然后加热到 450 ℃。镀膜前,基体在高纯氩气(99.99%)的气氛下进行离子刻蚀处理,刻蚀偏压为-900、-1 100、-1 200 V,目的是去除基底表面的杂质从而提高膜基结合力。随后在 Ti-6Al-4V 合金表面分别沉积 TiAlN 涂层和 TiAlCN 涂层。靶材选用 TiAl 合金靶(50%Ti+50%Al,原子数分数)。制备 TiAlN 涂层时,反应气体为 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>流量为 800 mL/min,电流为 60 A,偏压为-40 V,沉积时间为 1.5 h。制备 TiAlCN 涂层时,反应气体为 N<sub>2</sub>和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的混合气体,N<sub>2</sub>流量为 500 mL/min,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量为 80 mL/min,其他工艺参数和制备的 TiAlN 涂层相同。

### 1.2 方法

用场发射扫描电子显微镜热场(SEM,FEI Quanta FEG 250,USA)观察涂层的表面截面、纳米划痕和磨痕形貌,并通过 SEM 附带的 EDS 能谱仪

(EDS, OXFORD X-Max) 检测分析涂层表面元素组成变化。采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Bruker D8 X-ray Facility, GER) 分析 TiAlN 涂层和 TiAlCN 涂层的物相组成。通过 X 射线光电子能谱技术 (AXIS UTILITY<sup>DLD</sup>, UK) 来检测涂层的元素, 采用单色器, Al 阳极靶能量为 1 486.6 eV, 角分辨率为 45°, 样品分析室真空度为  $6.67 \times 10^{-7}$  Pa。

使用纳米压痕 G200 系统 (MTS Systems Corp, USA) 测试涂层的硬度和弹性模量, 压头为 Berkovich 金刚石, 选择连续刚度法 (CSM) 模式进行测试, 最大压入深度设置为 1 000 nm。为了确保数据的准确性, 在每个样品的不同区域随机选取 6 个位置进行测试。使用纳米划痕 G200 系统 (MTS Systems Corp, USA) 测试涂层的弹性恢复能力, 压头使用 Cube-corner 金刚石, 在每个样品随机选取 3 个位置进行测试。采用划痕测试仪 (CSM Revetest, CHN) 测量涂层和基底的结合力。测量压头使用锥形金刚石尖端, 最大法向载荷为 0~100 N, 划痕长度为 5 mm。

使用多功能摩擦磨损试验机 (Bruker-CETR, USA) 在常温环境中来评价涂层的摩擦学性能。选择直径为 6 mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球作为摩擦副, 载荷为 2 N, 摩擦环境温度约为 20 °C, 摩擦速度为 1.2 m/min, 摩擦

时间为 30 min, 单向滑动距离为 5 mm。使用表面轮廓仪 (Alpha-Step IQ) 测量磨痕轮廓, 并通过计算得到涂层的磨损体积为磨痕截面积与磨痕长度的乘积。磨损率使用公式(1)进行计算。

$$K = \frac{V}{P \times L} \quad (1)$$

式中:  $K$  代表磨损率;  $V$  代表磨损体积;  $P$  代表载荷;  $L$  代表总滑动距离。采用激光波长为 532 nm 的拉曼光谱 (Renishaw, inVia Reflex Spectrometer, UK) 来检测磨痕表面的相组成和摩擦化学反应产物。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的形貌和结构分析

图 1 为 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的表面和截面形貌。由图 1 可知, 2 种涂层表面均匀致密, TiAlN 涂层和 TiAlCN 涂层表面均随机分布着一些大颗粒和凹坑, 其原因是多弧离子镀在制备涂层的过程中产生的熔滴所致。TiAlN 涂层的厚度约为 3.256  $\mu\text{m}$ , TiAlCN 涂层的厚度约为 2.629  $\mu\text{m}$ 。TiAlN 和 TiAlCN 均具有柱状晶结构。通过对比 2 种涂层的截面发现, 掺入碳元素后, TiAlCN 涂层的柱状晶结构被削弱。

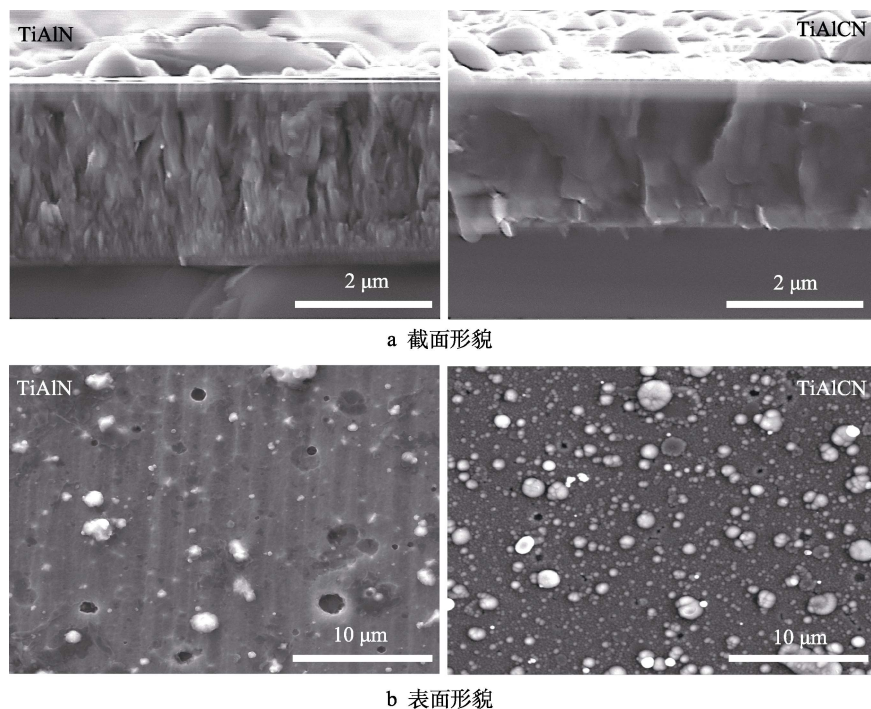


图 1 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的截面和表面形貌

Fig.1 Cross-section (a) and surface (b) morphologies of TiAlN coating and TiAlCN coating

### 2.2 涂层的相结构

图 2 为 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的 XRD 图谱。由图 2 可知, TiAlN 和 TiAlCN 涂层都具有明显的 B1 NaCl 型 fcc-TiN 相, 在图谱中发现 TiN (111)、TiN

(200)、TiN (220) (PDF#87-0632)。TiAlN 涂层具有明显的 hcp-AlN (002) 衍射峰, TiN 结构中较大尺寸的 Ti 原子会被较小尺寸的 Al 原子取代<sup>[19]</sup>, 导致 hcp-AlN 的生成, fcc-TiN (111) 衍射峰强度变弱<sup>[16]</sup>。试验测得的位于 32.9° 处的 AlN (002) 衍射峰明显要小于纯

hcp-AlN 晶体。Gago 等<sup>[20]</sup>指出当 TiAlN 涂层中的 N 原子数分数高于 25% 时, hcp-AlN (002) 衍射峰会向低角度偏移。TiAlCN 涂层中的 TiN (200) 衍射峰向左偏移, 这主要是由于 C 原子半径大于 N 原子半径, 导致部分 N 原子可能被 C 原子取代形成置换固溶体, 从而引发晶格畸变使衍射峰偏移<sup>[15,21]</sup>。

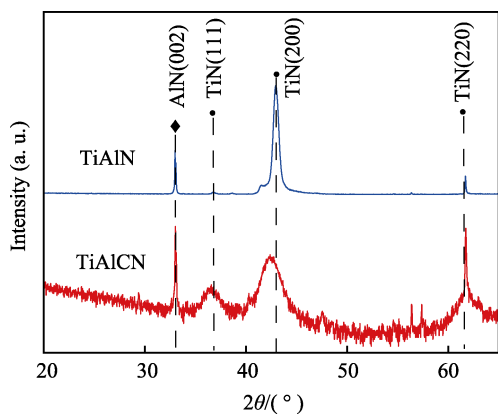


图 2 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of TiAlN coating and TiAlCN coating

图 3 是 TiAlN 涂层的 XPS 精细图谱。由图 3 可知, Ti 2p 精细谱被分成 3 组双峰, 其中 450~460 eV 为低侧结合能, 对应 Ti 2p<sub>3/2</sub> 价态<sup>[22]</sup>; 455.4、456.6、

458.3 eV 分别对应 Ti—Al—N<sup>[19,23]</sup>、Ti—N<sup>[24-25]</sup>和 Ti—O<sup>[23,26-27]</sup>, Ti 2p<sub>1/2</sub> 位于高侧结合能, 双峰以相同颜色对应。Al 2p 精细谱在 73.6、74.2、74.8 eV 对应 Al—Ti—N、Al—N 和 Al—O—N<sup>[19,22]</sup>。N 1s 精细谱在 395.8、396.6、398.7 eV 处分别对应 Ti—Al—N、Ti—N 和 Al—N<sup>[23,25,28]</sup>。O 1s 精细谱在 529.8、531.7 eV 处分别对应 Ti—O 和 Al—O<sup>[23]</sup>。该试验结果显示, TiAlN 涂层中存在 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 表面氧化物和氮化物是沉积后涂层暴露于大气中形成的<sup>[23]</sup>。

图 4 是 TiAlCN 涂层的 XPS 精细图谱。从图 4 中可以看出, Ti 2p 精细谱中在 454.7、460.5 eV 处对应 Ti—C 的结合能<sup>[29-30]</sup>, 在 456.1、461.8 eV 处对应 Ti—N 的结合能<sup>[17,31]</sup>, 在 458.2、463.9 eV 处对应 Ti—O 的结合能<sup>[26-27,29]</sup>。Al 2p 精细谱在 73.6、74.08、74.10 eV 处分别对应 Al—C、Al—N 和 Al—O<sup>[32-33]</sup>。Al—O 与 TiAlCN 涂层上的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化有关<sup>[32,34]</sup>。C 1s 精细谱在 283.1、285.7、288.7 eV 处分别对应 C—Al/C—Ti、C—C (sp<sup>3</sup>) 和 C—N<sup>[29,35]</sup>, 283.2.7、284.7 eV 属于 C—C (sp<sup>2</sup>)<sup>[29,35]</sup>。C—C (sp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup>) 是由于无定形自由碳的产生所致<sup>[29]</sup>。N 1s 精细谱在 396.3、398.0、399.5 eV 处分别对应 N—Al、N—Ti 和 N—C<sup>[19,29]</sup>。O 1s 精细谱在 529.7、531.6 eV 处分别对应 Ti—O 和 Al—O<sup>[29]</sup>。

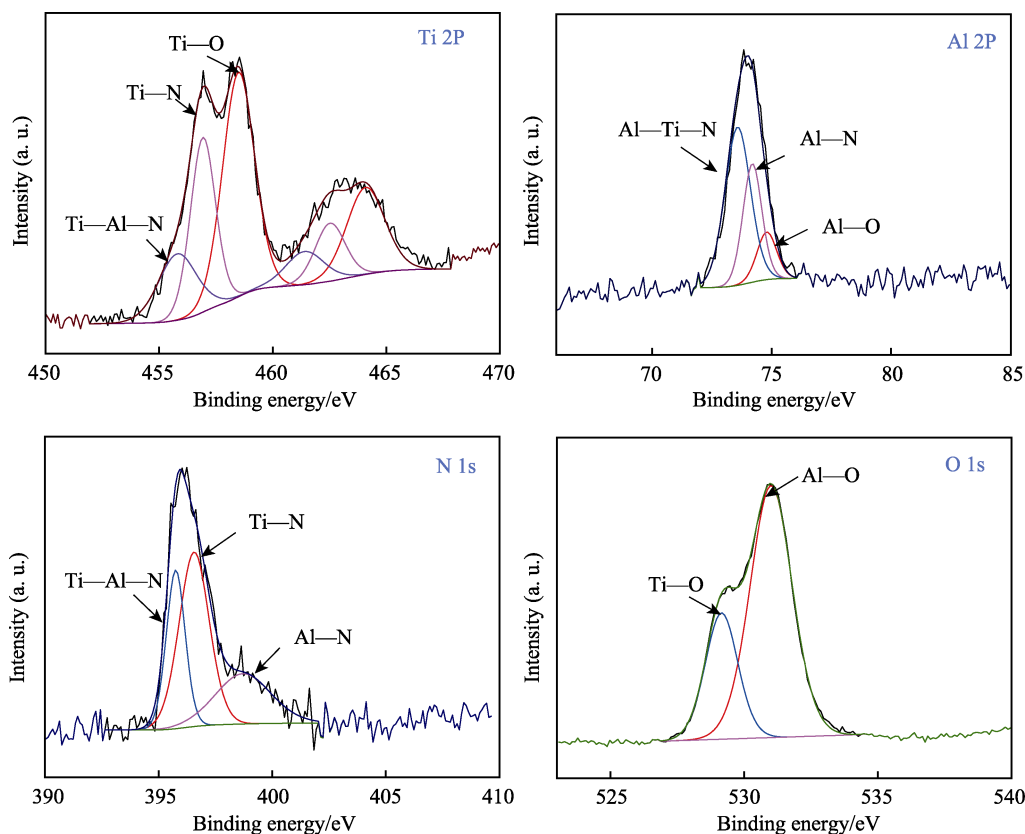


图 3 TiAlN 涂层的 XPS 图谱  
Fig.3 XPS spectra of TiAlN coating



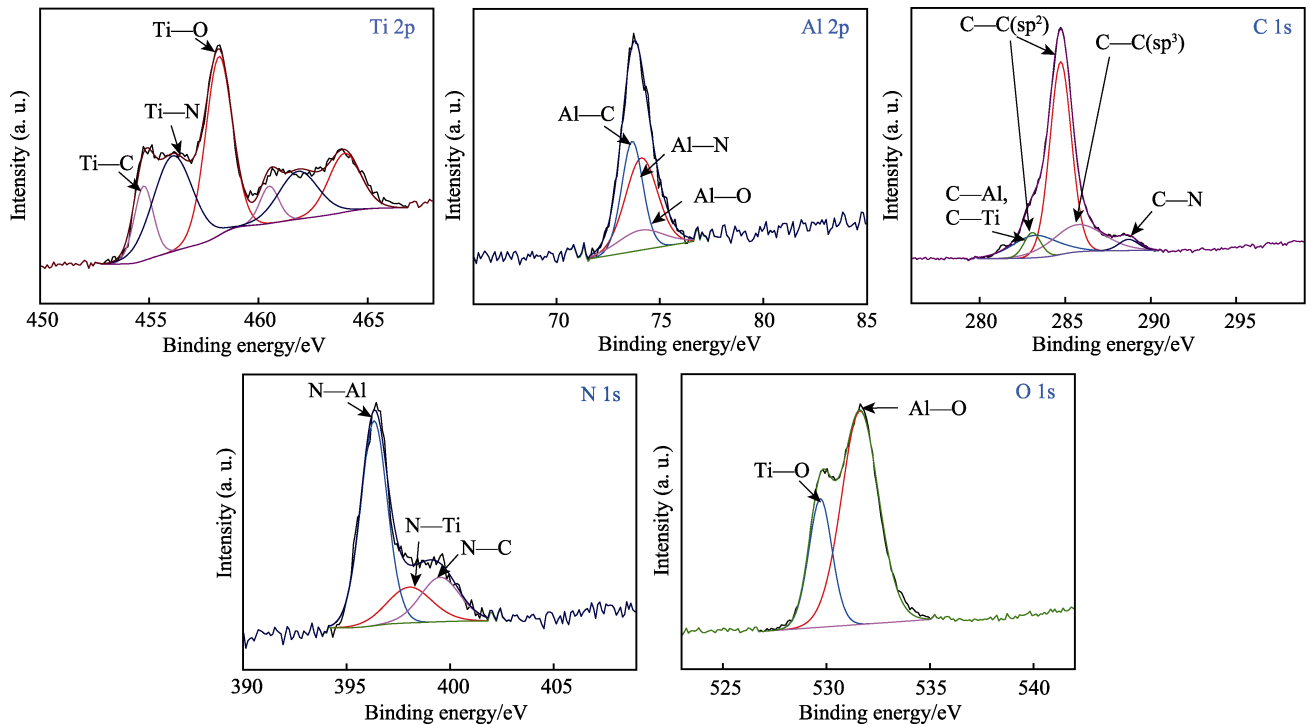


图 4 TiAlCN 涂层的 XPS 图谱  
Fig.4 XPS spectra of TiAlCN coating

### 2.3 涂层的硬度

图 5 是 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的力学性能。分析可知, TiAlN 涂层的硬度和弹性模量均高于 TiAlCN 涂层。其中 TiAlN 涂层的硬度( $29.4 \pm 2.2$ ) GPa 明显大于 TiAlCN 涂层( $22.5 \pm 1.1$ ) GPa。C 元素的掺入部分以无定形碳存在于涂层中, 因此在涂层沉积过程中含碳基团吸附于涂层表面, 导致涂层结构不够致密, 涂层的硬度降低<sup>[15]</sup>。此外, TiAlCN 涂层的弹性模量

显著降低。弹性模量对应力状态不敏感, 并且主要取决于化学键的强度<sup>[17]</sup>。为了更好地评价涂层的机械性能, 引入了  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  [ $E^*$  是有效弹性模量,  $E^* = E/(1-\mu^2)$ ,  $\mu$  是泊松比]。  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  分别对应涂层的弹性应变失效能力和抗塑性变形能力, 因此硬弹比越大代表涂层的力学性能和耐磨性能越好<sup>[36]</sup>。TiAlCN 涂层的  $H/E$  为 0.086,  $H^3/E^{*2}$  为 0.56, 明显优于 TiAlN 涂层, 表明该涂层具有优异的耐磨性能。

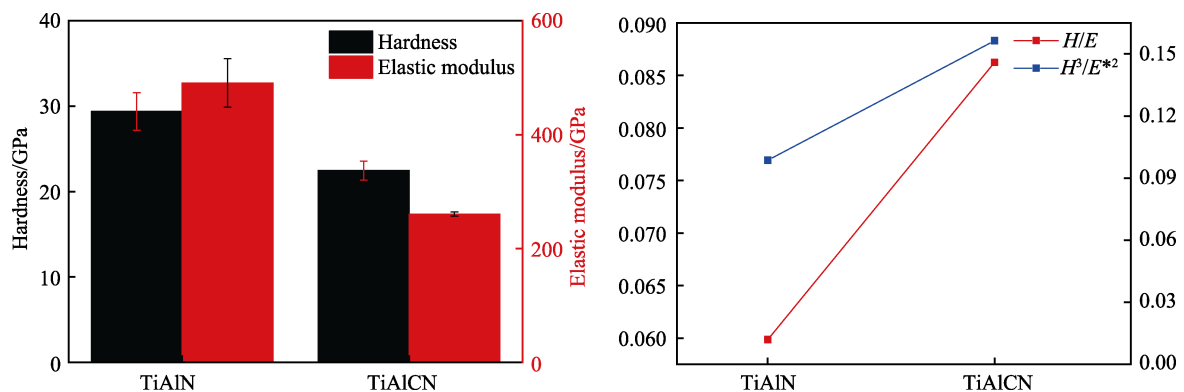


图 5 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的硬度、弹性模量和硬弹比  
Fig.5 Hardness, elastic modulus,  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  of the TiAlN coating and TiAlCN coating

### 2.4 涂层的塑韧性和结合强度

图 6 是 TiAlN 和 TiAlCN 涂层采用 200、400 mN 进行纳米划痕测试的结果。TiAlN 涂层 (图 6a 和图

6c) 和 TiAlCN 涂层 (图 6b 和图 6d) 划痕前 (参考深度)、划痕中 (原位深度) 和划痕后 (残留深度) 的划痕深度随载荷增加的变化<sup>[37]</sup>。由图 6a 和图 6b 可知, 法向载荷从 0 mN 增加到 200 mN, 划痕距离从 0 增加

到 300  $\mu\text{m}$ 。法向载荷随着横向位移的增加而线性增加。当法向载荷为 200 mN 时, TiAlN 涂层的磨痕深度达到最大, 为 2 170 nm, 载荷卸除后, 扫描涂层表面的划痕发现残留深度约为 310 nm (图 6a); 而 TiAlCN 涂层的磨痕深度最大为 3 200 nm, 载荷卸除后, 扫描涂层表面的划痕发现残留深度约为 500 nm (图 6b)。

弹性恢复率是评估涂层的弹性/塑性变形行为的有效指标<sup>[37]</sup>。为了系统准确评价涂层的塑韧性, 对划痕的扫描曲线进行面积积分来确定弹性和塑性深度<sup>[38]</sup>。积分计算得 TiAlN 涂层的弹性恢复率为 42.32%, TiAlCN 涂层的弹性恢复率为 52.63%。这表明在加载相同法向力的情况下, TiAlCN 涂层的弹性恢复能力优于 TiAlN 涂层。

图 6c 和图 6d 分别是 TiAlN 和 TiAlCN 涂层在法向载荷从 0 mN 增加到 400 mN 时的划痕扫描曲线, 发现当划痕深度分别为 3 800 和 5 000 nm 时, 划痕扫描后的曲线发生突变, 结合划痕形貌图可认为涂层在该处破坏断裂。图 7 是 TiAlN 和 TiAlCN 涂层在 0~400 mN 载荷下的纳米划痕形貌。如图 7b1 所示, 在纳米划痕初始阶段, 法向力较小时, TiAlN 涂层划痕

表面仅发生塑性变形。当法向力增加到约 3 mN 时, 除了塑性变形, 划痕表面还产生了一条裂纹, 当法向力增加到 200 mN 时, 划痕处出现大量放射性径向裂纹 (图 7c1), 涂层大面积剥落, 此后径向裂纹完全延伸到表面, 导致涂层破坏断裂, 划痕碎屑也在表面两侧逐渐增多 (图 7d1) <sup>[39]</sup>。图 7b2 是 TiAlCN 的初始划痕形貌, 发现当法向力增加到 7 mN 时出现了裂纹, 有少许碎屑。当法向力增加到 230 mN 时出现了大量裂纹 (图 7c2), 随着法向力的增加, 径向裂纹和碎屑也逐渐增加, 并堆积于划痕表面两侧。分析认为, TiAlCN 涂层的塑韧性优于 TiAlN 涂层。

图 8 是 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的划痕测试结果, 可以评价涂层和基底的结合能力。用 1 个或多个临界载荷来定义涂层的剥落的程度,  $L_{C1}$  是涂层划痕内部开始出现裂纹的临界载荷,  $L_{C3}$  通常是涂层划痕处完全剥落的临界载荷<sup>[40]</sup>。结果显示, TiAlN 涂层在 17 N 时划痕内部出现裂纹, 当载荷增至 43 N 时, 涂层完全剥落。TiAlCN 涂层在 22 N 时划痕内部出现轻微裂纹, 在 68 N 时涂层出现完全剥落。分析认为, TiAlCN 涂层相较于 TiAlN 涂层有较好的结合能力。

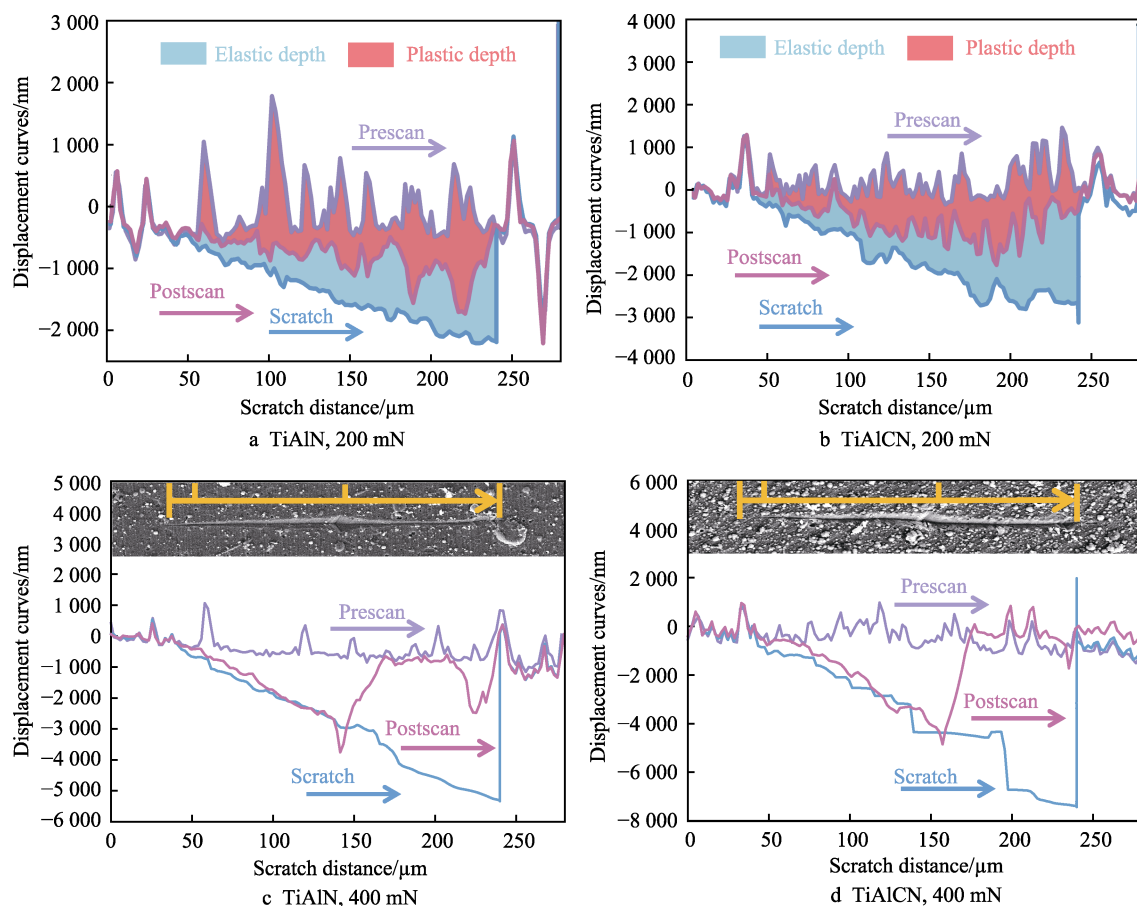


图 6 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的划痕深度随位移的变化  
Fig.6 Variation of displacement curves with increasing scratch distance of TiAlN coating and TiAlCN coating



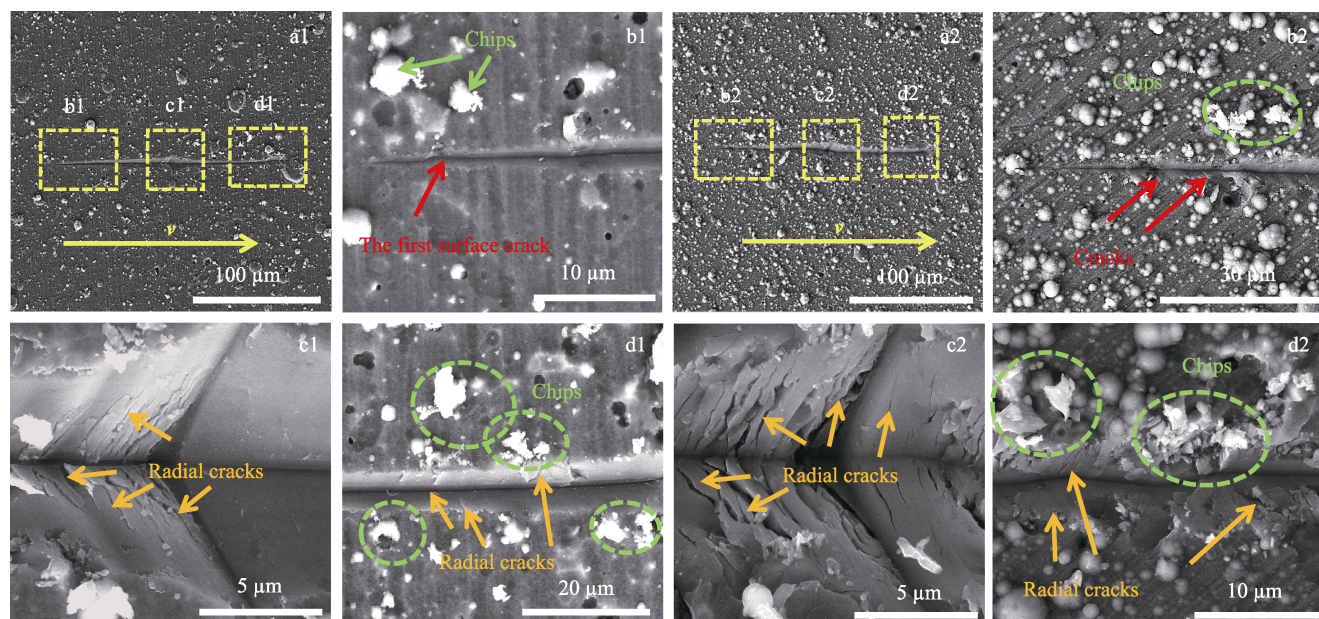
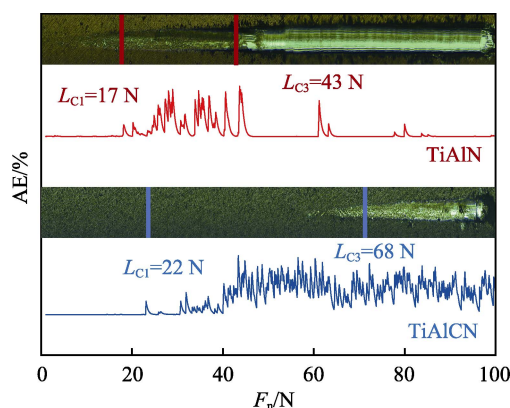


图 7 TiAlN 涂层(a1—d1)和 TiAlCN (a2—d2) 涂层的纳米划痕形貌图

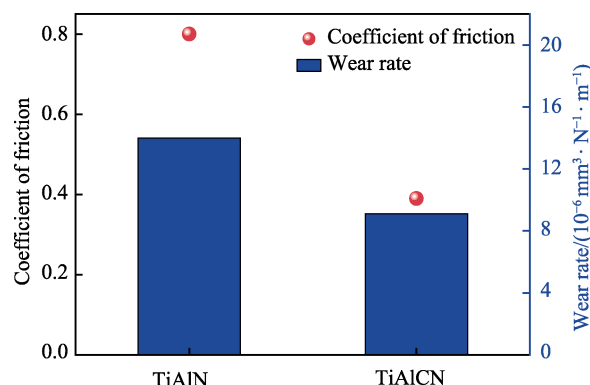
Fig.7 SEM images of nanoscratched morphologies of TiAlN coating (a1—d1) and TiAlCN coating (a2—d2)

图 8 TiAlN 涂层和 TiAlCN 涂层的划痕形貌  
以及其声信号随载荷增加的变化Fig.8 The variation of scratch morphologies and  
acoustic signals with increasing load of TiAlN  
coating and TiAlCN coating

## 2.5 涂层的摩擦磨损性能

图 9 为 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的摩擦因数和磨损率。在大气环境中 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的摩擦因数分别为 0.80 和 0.38, TiAlCN 涂层的摩擦因数明显低于 TiAlN, 这是因为 TiAlCN 存在碳润滑相。分析认为, 在摩擦过程中, 涂层中的碳润滑相与摩擦副之间形成富含碳的润滑层, 起到润滑作用, 从而进一步降低摩擦因数<sup>[41-42]</sup>。而 TiAlN 涂层缺少润滑相, 因此摩擦因数较大。TiAlN 和 TiAlCN 的磨损率分别为  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $9.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。结果显示, TiAlCN 涂层的磨损率低于 TiAlN, 因此 TiAlCN 具有较好的耐磨性。

图 10 是摩擦后 2 种涂层的磨痕形貌, 在 TiAlN 涂层磨痕内部存在剥落和微裂纹, 并且伴随着散落的

图 9 TiAlN 和 TiAlCN 涂层的摩擦因数和磨损率  
Fig.9 Coefficient of friction and wear rate of TiAlN  
coating and TiAlCN coating

磨粒和塑性变形, 这是因为在滑动过程中形成黏着磨损, 黏着磨屑被反复拉起转移和脱落。TiAlCN 涂层的磨痕区域有轻微犁沟和微裂纹, 涂层的磨损轨迹相对光滑, 分析认为主要磨损机制为磨粒磨损。表 1 是对图 10 所标记区域的能谱分析, 在 2 种涂层表面均检测到了元素 Si, 主要来自  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球, 这表明在摩擦过程中元素 Si 从磨球转移到了涂层。EDS 中也检测到大量的氧元素, 这表明 2 种涂层均发生了氧化。此外, TiAlCN 涂层的磨痕宽度明显小于 TiAlN 涂层, 表明 TiAlCN 涂层具有优异的抗变形能力。另外, 碳元素的添加使涂层的耐磨性能得到了改善, 在摩擦过程中碳润滑相可以更好地缓冲应力。

如图 11 所示, 2 种涂层的磨痕的拉曼光谱证实了 TiAlCN 涂层中的无定形碳。图 11 中可以观察到 TiAlN 在  $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰<sup>[43]</sup>。在  $1350 \text{ cm}^{-1}$  和  $1580 \text{ cm}^{-1}$  处分别对应的是 D 峰 (无序的无定形碳诱导引起) 和 G 峰 (石墨相)<sup>[18]</sup>, 计算测得  $A_D/A_G$  值



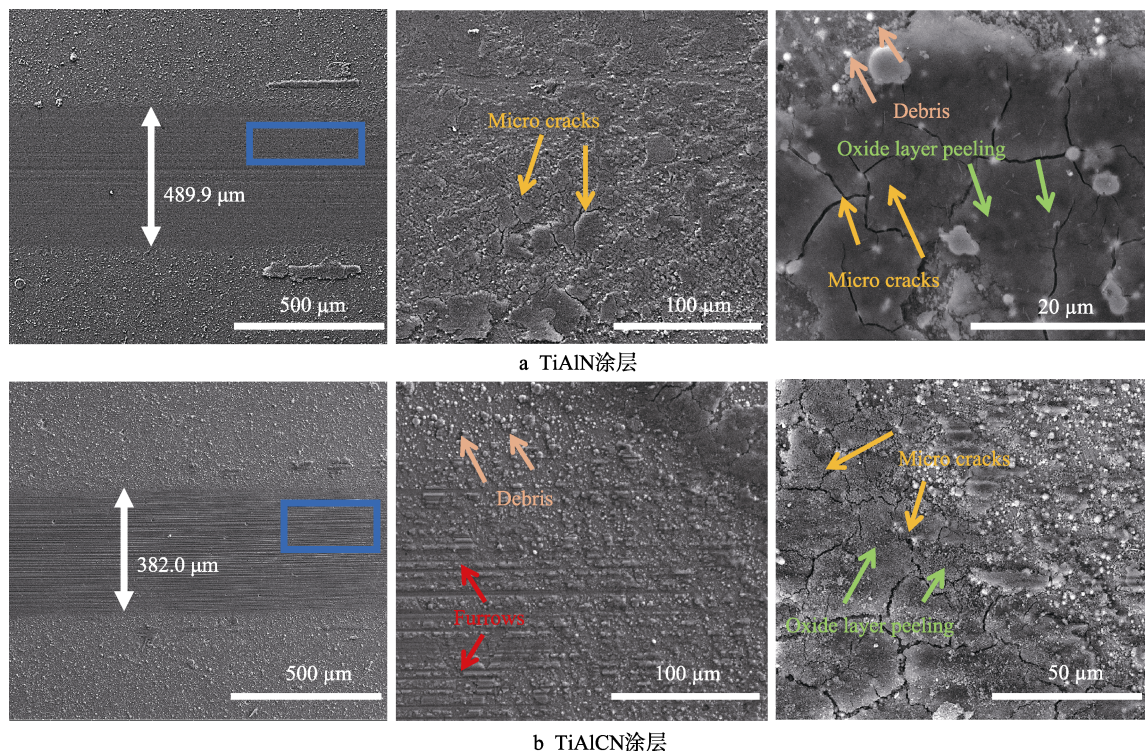


图 10 涂层的磨痕形貌

Fig.10 SEM images of wear track: a) TiAlN coating; b) TiAlCN coating

表 1 TiAlN 和 TiAlCN 涂层在图 10 标记区域的 EDS 元素组成

Tab.1 EDS element composition of results of TiAlN and TiAlCN coating in the marked of fig.10

Samples	at. %					
	C	N	O	Al	Ti	Si
TiAlN	5.38	18.63	39.44	9.64	25.80	1.10
TiAlCN	22.6	12.92	26.89	10.96	26.33	0.28

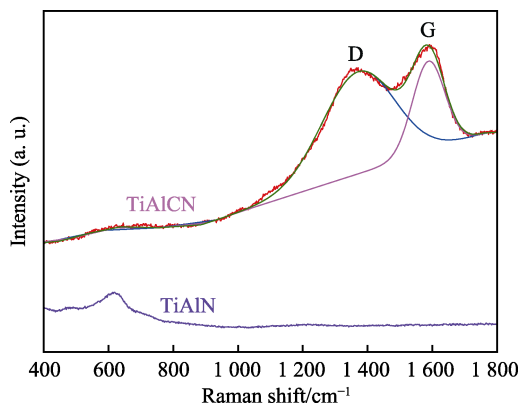


图 11 TiAlN 和 TiAlCN 涂层磨痕表面的拉曼光谱

Fig.11 Raman spectra of the wear track of the TiAlN and TiAlCN coatings

为  $2.57^{[44]}$ 。由于 TiAlN 涂层中不存在碳, 因此该涂层中没有观察到碳峰。这进一步表明滑动过程中在接触表面上形成的富碳摩擦膜改善了涂层的耐磨性能。

### 3 结论

1) 采用多弧离子镀技术制备了 TiAlN 和 TiAlCN

涂层, 2 种涂层表面均匀且致密, TiAlN 涂层的截面厚度约为  $3.256 \mu\text{m}$ , TiAlCN 涂层的厚度约为  $2.629 \mu\text{m}$ , 并且都有明显的柱状晶结构。

2) TiAlN 涂层的硬度( $29.4 \pm 2.2$ ) GPa 明显大于 TiAlCN 涂层的硬度( $22.5 \pm 1.1$ ) GPa。TiAlCN 涂层的  $H/E$  为 0.086,  $H^3/E^2$  为 0.56, 均优于 TiAlN 涂层。TiAlCN 涂层的弹性恢复能力和结合强度优于 TiAlN 涂层。

3) 在大气环境中摩擦时, TiAlN 和 TiAlCN 涂层的摩擦因数分别为 0.80 和 0.38, TiAlCN 涂层的摩擦因数明显低于 TiAlN。TiAlN 和 TiAlCN 涂层的磨损率分别为  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $9.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。TiAlCN 涂层的磨损率低于 TiAlN, 这主要归因于 TiAlCN 优异的抗变形能力和无定形碳的润滑作用, 说明 TiAlCN 具有较好的耐磨性。

#### 参考文献:

- [1] VOEVODIN A A, MURATORE C, AOUADI S M. Hard Coatings with High Temperature Adaptive Lubrication

- and Contact Thermal Management: Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 247-265.
- [2] SUN Yong, LU Cheng, YU Hai-liang, et al. Nanomechanical Properties of TiCN and TiCN/Ti Coatings on Ti Prepared by Filtered Arc Deposition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 625: 56-64.
  - [3] 白雪冰, 李金龙, 朱丽慧, 等. 多弧离子镀制备 TiSiN-Cu 涂层的结构和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 96-103.  
BAI Xue-bing, LI Jin-long, ZHU Li-hui, et al. Structure and Tribological Properties of TiSiN-Cu Coatings Prepared by Multi-Arc Iron Plating[J]. Surface Technology, 2017, 46(11): 96-103.
  - [4] ZHAO Rui-shan, REN Xin, WEN Kang, et al. Multi-Arc Ion Plating and DC Magnetron Sputtering Integrated Technique for High-Performance Al, C-Co-Doped  $\Delta$ -TiN Quaternary Films[J]. Corrosion Science, 2021, 182: 109261.
  - [5] YUAN Zhan-wei, HAN Yu-tao, ZANG Shun-lai, et al. Analysis of the Mechanical Properties of TiN/Ti Multilayer Coatings Using Indentation under a Broad Load Range[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 10796-10808.
  - [6] ESCOBAR-ALARCÓN L, SOLÍS-CASADOS D A, ROMERO S, et al. Effect of Aluminum Plasma Parameters on the Physical Properties of Ti-Al-N Thin Films Deposited by Reactive Crossed Beam Pulsed Laser Deposition[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 808-812.
  - [7] CHOE H J, KWON S H, LEE J J. Tribological Properties and Thermal Stability of TiAlCN Coatings Deposited by ICP-Assisted Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 282-285.
  - [8] BARSHILIA H C, YOGESH K, RAJAM K S. Deposition of TiAlN Coatings Using Reactive Bipolar-Pulsed Direct Current Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2008, 83(2): 427-434.
  - [9] MÜNZ W D. Titanium Aluminum Nitride Films: A New Alternative to TiN Coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986, 4(6): 2717-2725.
  - [10] 李玉琴, 文建中, 孙志平. TC4 钛合金表面 TiAlN/Ti 涂层的抗冲蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 276-282, 357.  
LI Yu-qin, WEN Jian-zhong, SUN Zhi-ping. Study on Erosion Resistance of the TiAlN/Ti Coating for TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 276-282, 357.
  - [11] LACKNER J M, WALDHAUSER W, EBNER R. Large-Area High-Rate Pulsed Laser Deposition of Smooth  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  Coatings at Room Temperature—Mechanical and Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188-189: 519-524.
  - [12] RESTELLO S, BOSCARINO D, RIGATO V. A Study of Ti-C-N(H) and Ti:CN<sub>x</sub>(H) Coatings Grown with a Magnetron Sputtering/PECVD Hybrid Deposition Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(22-23): 6230-6234.
  - [13] BRESSAN J D, HESSE R, SILVA E M Jr. Abrasive Wear Behavior of High Speed Steel and Hard Metal Coated with TiAlN and TiCN[J]. Wear, 2001, 250(1-12): 561-568.
  - [14] LEI Zhe-feng, ZHU Xiao-dong, LI Yan-huai, et al. Characterization and Tribological Behavior of TiAlN/TiAlCN Multilayer Coatings[J]. Journal of Tribology, 2018, 140(5): 5.
  - [15] ZHANG Xu-hai, JIANG Jian-qing, ZENG Yu-qiao, et al. Effect of Carbon on TiAlCN Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 594-597.
  - [16] ZHANG Xu-hai, QIU Yue-dong, TAN Zheng, et al. Effect of Al Content on Structure and Properties of TiAlCN Coatings Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 81-85.
  - [17] CHEN S N, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Influence of Carbon Content on the Structure and Tribocorrosion Properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl Multilayer Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 411: 126886.
  - [18] SUN Hui, BILLARD A, LUO Huan, et al. Influence of Carbon Content on the Mechanical Properties of TiCN-Cu Nanocomposite Coatings Prepared by Multi-Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2021, 187: 110139.
  - [19] RIZZO A, MIRENGHI L, MASSARO M, et al. Improved Properties of TiAlN Coatings through the Multilayer Structure[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 475-483.
  - [20] GAGO R, SOLDERA F, HÜBNER R, et al. X-Ray Absorption Near-Edge Structure of Hexagonal Ternary Phases in Sputter-Deposited TiAlN Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 561: 87-94.
  - [21] LEVI G, KAPLAN W D, BAMBERGER M. Structure Refinement of Titanium Carbonitride (TiCN)[J]. Materials Letters, 1998, 35(5-6): 344-350.
  - [22] CAO Xin, HE Wei-feng, HE Guang-yu, et al. Sand Erosion Resistance Improvement and Damage Mechanism of TiAlN Coating via the Bias-Graded Voltage in FCVA Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 125009.
  - [23] KUMAR D D, RANI R, KUMAR N, et al. Tribochemistry of TaN, TiAlN and TaAlN Coatings under Ambient Atmosphere and High-Vacuum Sliding Conditions[J]. Applied Surface Science, 2020, 499: 143989.
  - [24] IPAZ L, CAICEDO J C, ESTEVE J, et al. Improvement of Mechanical and Tribological Properties in Steel Surfaces by Using Titanium-Aluminum/Titanium-Aluminum Nitride Multilayered System[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3805-3814.
  - [25] MARCO J F, GANCEDO J R, AUGER M A, et al. Chemical Stability of TiN, TiAlN and AlN Layers in Agg-



- ressive SO<sub>2</sub> Environments[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(12): 1082-1091.
- [26] DANG Chao-qun, LI Jin-long, WANG Yue, et al. Influence of Ag Contents on Structure and Tribological Properties of TiSiN-Ag Nanocomposite Coatings on Ti-6Al-4V[J]. Applied Surface Science, 2017, 394: 613-624.
- [27] ESGUERRA-ARCE A, ESGUERRA-ARCE J, YATE L, et al. Influence of the Al Content on the in Vitro Bioactivity and Biocompatibility of PVD Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N Coatings for Orthopaedic Applications[J]. RSC Advances, 2016, 6(65): 60756-60764.
- [28] SHUAI Jin-tao, ZUO Xiao, WANG Zhen-yu, et al. Erosion Behavior and Failure Mechanism of Ti/TiAlN Multilayer Coatings Eroded by Silica Sand and Glass Beads [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 80: 179-190.
- [29] RASHIDI M, TAMIZIFAR M, ALI BOUTORABI S M. Characteristics of TiAlCN Ceramic Coatings Prepared via Pulsed-DC PACVD, Part I: Influence of Precursors' Ratio[J]. Ceramics International, 2020, 46(2): 1269-1280.
- [30] JYOTHI J, LATHA S, BERA P, et al. Optimization of Process Parameters to Achieve Spectrally Selective TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO High Temperature Solar Absorber Coating[J]. Solar Energy, 2016, 139: 58-67.
- [31] PARRA E R, ARANGO P J A, PALACIO V J B. XPS Structure Analysis of TiN/TiC Bilayers Produced by Pulsed Vacuum Arc Discharge[J]. DYNA, 2010, 77(163): 64-74.
- [32] WANG Qian, CHENG Xin-hong, ZHENG Li, et al. Interface Engineering of an AlN/AlGaIn/GaN MIS Diode Induced by PEALD Alternate Insertion of AlN in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. RSC Advances, 2017, 7(19): 11745-11751.
- [33] XIANG Jin-juan, DING Yu-qiang, DU Li-yong, et al. Growth Mechanism of Atomic-Layer-Deposited TiAlC Metal Gate Based on TiC<sub>4</sub> and TMA Precursors[J]. Chinese Physics B, 2016, 25(3): 037308.
- [34] ALIZADEH M, MEHDIPOUR H, GANESH V, et al. Plasma-Assisted Hot Filament Chemical Vapor Deposition of AlN Thin Films on ZnO Buffer Layer: Toward Highly C-Axis-Oriented, Uniform, Insulative Films[J]. Applied Physics A, 2014, 117(4): 2217-2224.
- [35] SHAFIEI S M M, DIVANDARI M, BOUTORABI S M A, et al. Characterization of TiCN Thin Films Deposited by DC-Pulsed PACVD Using Methane Precursor[J]. Materials Research, 2014, 17(6): 1651-1657.
- [36] MA Fu-liang, LI Jin-long, ZENG Zhi-xiang, et al. Structural, Mechanical and Tribocorrosion Behaviour in Artificial Seawater of CrN/AlN Nano-Multilayer Coatings on F690 Steel Substrates[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 404-414.
- [37] WEI G, SCHARF T W, ZHOU J N, et al. Nanotribology Studies of Cr, Cr<sub>2</sub>N and CrN Thin Films Using Constant and Ramped Load Nanoscratch Techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147: 357-362.
- [38] TSYBENKO H, XIA Wen-zhen, DEHM G, et al. On the Commensuration of Plastic Plowing at the Microscale[J]. Tribology International, 2020, 151: 106477.
- [39] LI Chen, ZHANG Qiang, ZHANG Ya-bo, et al. Nanoin-dentation and Nanoscratch Tests of YAG Single Crystals: An Investigation into Mechanical Properties, Surface Formation Characteristic, and Theoretical Model of Edge-Breaking Size[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3382-3393.
- [40] ZHAO Chun-lei, ZHU Ye-biao, YUAN Zhi-wei, et al. Structure and Tribocorrosion Behavior of Ti/TiN Multilayer Coatings in Simulated Body Fluid by Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126399.
- [41] LACKNER J M, WALDHAUSER W, EBNER R, et al. Room Temperature Pulsed Laser Deposited (Ti,Al)C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> Coatings—Chemical, Structural, Mechanical and Tribological Properties[J]. Thin Solid Films, 2004, 468(1-2): 125-133.
- [42] ZHANG Wei, TANAKA A, WAZUMI K, et al. Structural, Mechanical and Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared under Different Substrate Bias Voltage[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(11): 1837-1844.
- [43] CONSTABLE C P, YARWOOD J, MÜNZ W D. Raman Microscopic Studies of PVD Hard Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 155-159.
- [44] DU Su-xuan, ZHANG Kan, MENG Qing-nan, et al. N Dependent Tribochemistry: Achieving Superhard Wear-Resistant Low-Friction TaC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328: 378-389.

责任编辑：万长清