

保温时间对 Ti/TiN/TiCN 涂层结构、 残余应力及耐磨性的影响

李海涛^a, 程东海^a, 师超^b, 张体明^a, 陈宜^a

(南昌航空大学 a.航空制造工程学院 b.材料科学与工程学院 南昌 330063)

摘要: **目的** 改善镁合金表面硬度和耐磨性能。**方法** 采用磁控溅射法在 AZ31 表面制备复合 Ti/TiN/TiCN 涂层, 在不同保温时间下对沉积后的复合涂层进行退火处理。借助 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试复合涂层表面平均元素含量, 采用 X 射线小角掠入射 (GIXRD) 技术研究涂层物相组成和残余应力, 利用扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面形貌和磨痕形貌, 借助销盘式摩擦磨损试验机和纳米压痕仪评估涂层的耐磨性能。**结果** 退火涂层的晶粒尺寸增加, 内部缺陷减少, 涂层更致密, 残余应力显著下降。退火前后涂层的物相均为 FCC 的 TiCN, 不同保温时间下的涂层具有不同的择优生长取向。随着保温时间的延长, 涂层表面 Ti、C 含量先增后减, N 元素含量先减后增, 涂层表面硬度下降, 摩擦因数增大, 耐磨性能下降。沉积涂层的韧性较好, 摩擦因数波动较大, 磨损机制以刮擦磨损为主。退火 30 min 后, 涂层的磨损率最低, 磨损机制以磨粒磨损和黏着磨损为主。退火 90 min 后, 涂层的磨痕最宽, 韧性最差, 磨损率最高, 磨损机制以磨粒磨损和氧化磨损为主。**结论** 退火有助于降低残余应力, 但退火时间不宜过长, 时间超过 30 min, 涂层的耐磨性能下降。

关键词: 保温时间; Ti/TiN/TiCN 涂层; 磁控溅射; 残余应力; 耐磨性能

中图分类号: TG178; O348.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0141-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.013

Influence of Holding Time on Structure, Residual Stress and Wear Resistance of Ti/TiN/TiCN Composite Coatings

LI Hai-tao^a, CHENG Dong-hai^a, SHI Chao^b, ZHANG Ti-ming^a, CHEN Yi^a

(a. College of Aviation Manufacturing Engineering, b. College of Materials Science and Engineering,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: This paper aims to improve the surface hardness and wear resistance of magnesium alloys. Ti/TiN/TiCN composite coatings were deposited on AZ31 by magnetron sputtering method and annealed at different holding time. The chemical composition, crystalline structure, residual stress, surface and wear morphology were determined by X-ray fluorescence (XRF), grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. In addition,

收稿日期: 2021-06-21; 修订日期: 2021-09-07

Received: 2021-06-21; **Revised:** 2021-09-07

基金项目: 南昌航空大学博士科研启动金项目 (EA201903408); 国家自然科学基金青年基金 (52001155)

Fund: Doctoral Research Foundation of Nanchang Hangkong University (EA201903408); the National Natural Science Foundation of China youth Fund Project (52001155)

作者简介: 李海涛 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为涂层与薄膜。

Biography: LI Hai-tao (1982-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: coating and film research.

引文格式: 李海涛, 程东海, 师超, 等. 保温时间对 Ti/TiN/TiCN 涂层结构、残余应力及耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 141-149.
LI Hai-tao, CHENG Dong-hai, SHI Chao, et al. Influence of Holding Time on Structure, Residual Stress and Wear Resistance of Ti/TiN/TiCN Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 141-149.

the wear resistance of the coatings was evaluated by a pin-disk friction and wear tester and a Nano indentation instrument. The results showed that the grain size of annealed coatings increased, the internal defects decreased, the coating was denser, and the residual stress decreased significantly. Moreover, the coatings were composed of FCC TiCN phase before and after annealing, which under different holding times had different preferred growth orientation. Furthermore, with the increase of the holding time, Ti and C contents on the coating surface first increase and then decrease, while N element contents first decrease and then increase, the surface hardness of the coating decreases, the friction coefficient increases, and the wear resistance decreases. The deposited coating with good toughness, the friction coefficient fluctuates greatly, and the wear mechanism is mainly scratch wear. After annealing for 30 min, the coating has the lowest wear rate, the wear mechanism is mainly abrasive and adhesive wear. After annealing for 90 min, the coating has the widest wear scratch, the worst toughness and the highest wear rate, the wear mechanism is mainly abrasive and oxidation wear. In conclusion, annealing is conducive to reducing residual stress, but the annealing time should not be too long. If the time exceeds 30 min, the wear resistance of the coating will decrease.

KEY WORDS: holding time; Ti/TiN/TiCN coatings; magnetron sputtering; residual stress; wear resistance

镁及其合金因具有低密度、高比强度和比刚度、良好的消震性、抗电磁屏蔽和抗冲击等优异的物理、力学性能,在汽车、航空航天、电子工业和生物医学等领域得到了广泛的应用^[1-4]。采用镁合金制造飞机和汽车轮毂,不仅可以减轻重量、降低油耗、在受冲击载荷时吸收较大的能量,还有良好的吸热性能。目前,镁合金在民用和军用飞机上的使用量大幅度提升,B-52 轰炸机仅机身部分就使用了 635 kg 的镁合金板材。然而,镁合金的表面硬度低、极易被磨损,镁合金的磨损消耗会造成巨大的经济损失。比如,飞行器在高空电离环境下表面的磨损以及医用镁合金在人体骨组织中的磨损等^[5]。

表面 TiCN 涂层兼具 TiC 和 TiN 单层涂层的优点,因其硬度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨而被广泛应用^[6-8],许多学者对此开展了很多研究。赵嫚等^[6]通过改变 N₂/H₂ 体积比,研究了 TiN 层微结构对 TiC-TiCN-TiN 多层涂层耐磨性能的影响机制。Zhang 等^[8]采用 CVD 方法在高速钢上制备了 TiC/TiCN/TiN 复合涂层,结果表明,复合涂层硬度、结合强度较高,耐蚀性良好。Madaoui 等^[9]采用磁控溅射法在 XC48 钢上沉积了 TiN 和 TiCN 涂层,研究了 2 组涂层的电化学腐蚀行为,结果显示 TiCN 涂层的耐蚀性更佳。然而 TiCN 涂层的研究大多集中在使用性能上,有关残余应力和退火方面的研究很少,特别是镁合金基体。涂层与基体间的热膨胀系数等差异较大,涂层往往具有较高残余应力,这是导致涂层脱落的主要原因^[10]。此外,由于制备方法的局限,涂层表面易产生气孔、凹坑等缺陷,不利于涂层与基体的结合。退火可以均匀涂层

的化学成分、减少缺陷,同时释放应力,使偏离平衡位置的原子到达能量最低的晶格位置,有利于改善涂层的质量和性能^[11-13]。较高的退火温度对低熔点镁合金基体的影响较大,同时温度过高也会增加应力;退火温度过低则起不到较好效果。结合前期实验综合考虑,文中采用反应磁控溅射方法在 AZ31 表面制备了复合 Ti/TiN/TiCN 涂层,并在 300 °C 下对涂层进行退火,研究保温时间对涂层微观结构、残余应力和耐磨性能的影响。

1 试验

1.1 制备

将 15 mm×15 mm×3 mm 的 AZ31 基片用金相砂纸打磨,利用 Al₂O₃ 抛光膏抛光后,分别放入丙酮和无水乙醇的水浴锅中超声清洗 20 min^[14],冷风吹干后装入磁控溅射沉积的真空室内。然后,在 Ar 气氛中,利用 Ar⁺溅射轰击 Ti 金属靶(99.99%),在基片上首先沉积厚度小于 300 nm 的打底过度层,提高涂层与基片之间的结合力。然后在 Ar 和 N₂ 混合气氛下沉积中间 TiN 层,最后在 Ar、N₂ 和 C₂H₂ 混合气氛下沉积外层 TiCN。试验的本底真空度为 1×10⁻³ Pa,工作压力为 1 Pa,靶材与基片距离为 70 mm,沉积参数如表 1 所示,涂层示意图如图 1 所示。待涂层制备冷却后,从真空室内取出送入管式真空炉中退火,以 2 °C/min 的速度加热到 300 °C,分别保温 30、60、90 min。

表 1 复合涂层的沉积工艺参数

Tab.1 Depositing process parameters of composite coating

Layers	Bias/V	DC/A	Ar flow/ (L·min ⁻¹)	N ₂ flow/ (L·min ⁻¹)	C ₂ H ₂ flow/ (L·min ⁻¹)	Deposition temperature/°C	Sputtering time/min
Ti	-45	0.5	30	0	0	200	5
TiN	-45	0.5	30	8	0	200	20
TiCN	-45	0.5	30	8	3	200	30

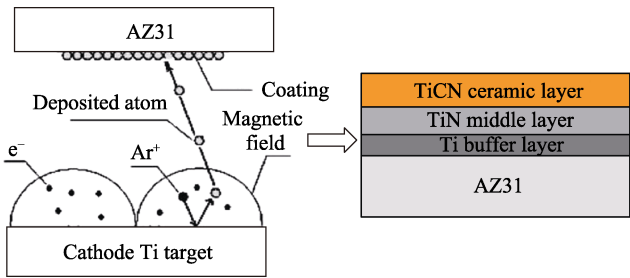


图 1 复合涂层的层结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of layer structure
of composite coating

1.2 表征

利用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试涂层的化学成分^[15], 测试条件如表 2 所示; 利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪的小角掠入射 (GIXRD) 技术测试涂层的相结构和残余应力^[16], X 射线管功率为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 4 (°)/min, 入射光波长为 0.154 06 nm, 掠入射角分别为 1°、2°、3°

和 4°, 利用 Debye-Scherrer 公式计算晶粒尺寸^[17]; 利用 JSM- 6700 型冷场发射扫描电镜 (FESEM) 观察涂层表面形貌和磨痕形貌; 利用 CSM 纳米压痕仪测试涂层表面硬度, 测试尖端为直径 100 μm 的金刚石针尖, 试验力为 3 mN, 加载和卸载速度为 6 mN/min, 为避免基体的影响, 压痕深度不超过 1/10 涂层厚度, 测 9 个点取平均值; 采用 SFT-2M 型销盘式摩擦磨损试验机评估涂层在干摩擦条件下的耐磨性能, 加载载荷为 1.2 N, 转速为 300 r/min, 记录 30 min, 环境温度为 22~25 °C, 相对湿度为 40%~45%, 摩擦副为半径 3 mm 的 GCr15 钢球, 硬度为 62HRC。磨损率由式 (1) 计算得出^[18-20]。在 SEM 下观察量取磨痕宽度, 计算出磨痕横截面积, 再乘以磨痕长度得出磨痕体积。

$$W = \frac{V}{FL}$$

(1)

式中: W 为磨损率, mm³/(N·m); V 为磨损量或磨损体积, mm³; F 为加载力, N; L 为滑动距离, m。

表 2 X 射线荧光光谱的测试条件
Tab.2 Test conditions of X-ray fluorescence for chemical elements

Elements	Radiation (Aperture: 10.0 mm, Vac)				Detector	Angle/(°)	Scan speed/[(°)·min ⁻¹]	Step/(°)
	Target	Voltage/kV	Current/mA	Crystal				
Ti	Rh	40	95	LiF	SC	86.14	10	0.1
N	Rh	40	95	SX-76	FPC	32.93	10	0.1
C	Rh	40	95	SX-58	FPC	32.46	10	0.1

1.3 残余应力的计算

当 X 射线掠入射时, 涂层内若存在应力, 晶面间距会发生变化, 反映在 XRD 图中, 即衍射角向高角度或低角度偏移, 偏移量与所受应力大小成正比。衍射晶面法线方向的应变可以通过式 (2) 获得^[14,16]。

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = \cot[\theta_0(\theta_{\psi} - \theta_0)]$$

(2)

式中: d_{ψ} 和 θ_{ψ} 分别为存在应变时实测的某衍射峰的晶面间距和布拉格角; d_0 和 θ_0 为无应变时某衍射峰的晶面间距和布拉格角; ψ 为衍射晶面与法线夹角。根据弹性力学原理, 当 $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ 时, 可得到式 (3), 再结合广义胡克定律可得到各方向应力与应变的关系, 如式 (4) 所示^[14,16]。

$$\varepsilon_{\psi} = \varepsilon_z \cos^2 \psi + \varepsilon_x \sin^2 \psi$$

(3)

$$\varepsilon_{\psi} = [(1 - \gamma) \sin^2 \psi + 2\gamma \cos^2 \psi] \frac{\sigma_x}{E} = f_{\psi} \sigma_x$$

(4)

$$\text{其中, } f_{\psi} = \frac{[(1 - \gamma) \sin^2 \psi + 2\gamma \cos^2 \psi]}{E}$$

(5)

式中: ε_{ψ} 为材料所受主应变; σ_x 表示主应变大小; γ 为材料泊松比; E 为材料弹性模量。如果掠入射角改变, 则可通过实验得到一系列的 ε_{ψ} 和 f_{ψ} , 以 ε_{ψ} 和 f_{ψ}

为横纵坐标作图, 得到直线的斜率即为 σ_x 。文中 $E_{\text{TiCN}}=398 \text{ GPa}$, $\gamma_{\text{TiCN}}=0.23$ ^[21]。

2 结果与分析

2.1 XRF 元素分析

XRF 测得的涂层表面宏观元素的平均含量见表 3。沉积涂层中 C 元素的质量分数为 16.952 1%, N 元素的质量分数为 40.233 4%, 两者相差较大, 这是因为涂层制备时 C₂H₂ 与 N₂ 两种气体的流量相差较大。退火后, 随着保温时间的增加, 元素含量变化不大, Ti 和 C 元素含量先增后减, N 元素含量先减后增。当保温时间为 60 min 时, Ti 和 C 元素的质量分数增加到最大, 分别为 42.986 2%和 17.533 5%, 而此时 N 元素含量最小。当保温时间延长至 90 min 时, Ti、C 元素含量减小, N 元素含量略有增加, Ti、C、N 等 3 种元素的宏观平均质量分数分别为 42.799 1%、17.501 7%、39.369 2%。此外, 研究发现, 除了构成涂层的 3 种元素外, 还有少量的其他元素存在 (统称为“杂质”), 随着保温时间的增加, 杂质元素含量增加, 这主要是由于涂层从空气中吸附了氧和水蒸气以及退火时管式炉中残留了氧元素等。

表 3 涂层表面元素含量
Tab.3 Chemical composition of the coatings wt. %

Sample	Ti	C	N	Impurity
As-deposited	42.714 5	16.952 1	40.233 4	0.1
300 °C-30 min	42.838 3	17.365 3	39.495 4	0.301
300 °C-60 min	42.986 2	17.573 5	39.120 3	0.32
300 °C-90 min	42.799 1	17.501 7	39.369 2	0.33

2.2 相结构分析

图 2 为复合涂层的 XRD 图谱(掠入射角 $\omega=1^\circ$)。由图 2 可知,沉积涂层与退火涂层的峰形相似,不存在杂相衍射峰,衍射峰尖锐,表明结晶良好。经过 Jade 6.0 软件分析可知,涂层物相为立方 FCC 结构的 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$,依次出现在 36.7° -(111)晶面、 42.6° -(200)晶面、 61.6° -(220)晶面、 73.7° -(311)晶面和 77.6° -(222)晶面,经过与标准卡片对比可知,沉积涂层在(111)和(222)这 2 个晶面上具有择优生长取向。退火后,XRD 衍射峰更加尖锐,半高宽减小,表明退火后涂层的晶粒长大,结晶度增加。在一定温度和时间下,沉积涂层中未来得及形核长大的晶粒以及结晶不完全的晶粒会继续增长,导致退火涂层的结晶度更高。当保温时间为 30 min 时,涂层在(111)和(311)晶面具有择优生长取向;当保温时间 60 min 时,涂层在(111)和(222)晶面择优生长;当保温时间 90 min 时,涂层在(111)和(200)晶面择优生长。可见,退火可以改变涂层的结晶度和择优生长取向,进而改变涂层结构,影响涂层的性能。有文献报道^[18,22],涂层生长过程中能量最小化的要求

导致了涂层晶向的择优生长,涂层的沉积生长速率与各晶面的特性相关,因而,不同择优生长取向的涂层往往性能不同。经过 Debye-Scherrer 公式计算,沉积涂层的平均晶粒尺寸 20.33 nm,退火涂层的平均晶粒尺寸随着保温时间的延长而增大,依次为 22、24、26 nm。此外,图 2 中并未发现明显的 TiN 相衍射峰,可能是掠射角较小,X 射线未穿透至中间 TiN 层,也可能是因为 TiCN 和 TiN 两相的衍射角位置十分接近,在同一衍射角位置发生了叠加,因此只显示了一个衍射峰。

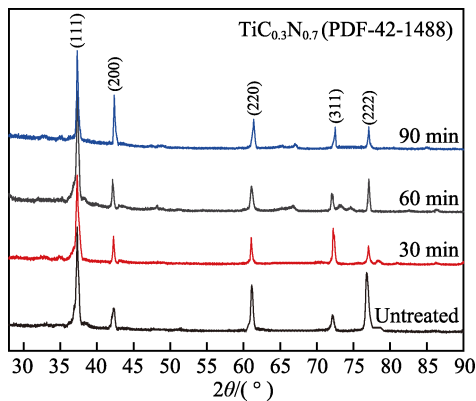


图 2 涂层的 XRD
Fig.2 XRD patterns of the coatings

2.3 GIXRD 残余应力计算

选取图 2 中衍射峰强度最大的晶面,经式(2)——(4)计算得出的残余应力数据如表 4 所示,线性拟合得到的残余应力曲线如图 3 所示。从图 3 可知,曲线

表 4 涂层残余应力数据分析结果
Tab.4 Residual stress results of deposited coating and annealed coatings

Sample	$\omega/(^\circ)$	$d\psi/\text{nm}$	ε_ψ	f_ψ	σ_x/MPa
Deposited Coating	1	0.241 02	-0.015 65	0.015 160	-391.2±3.3
	2	0.241 35	-0.019 46	0.015 171	
	3	0.241 78	-0.023 51	0.015 179	
	4	0.242 09	-0.027 34	0.015 190	
300 °C-30 min	1	0.242 01	-0.018 53	0.015 169	-308.8±9.7
	2	0.242 18	-0.021 78	0.015 181	
	3	0.242 37	-0.025 14	0.015 191	
	4	0.242 58	-0.028 95	0.015 203	
300 °C-60 min	1	0.242 33	-0.015 83	0.015 168	-245.5±7
	2	0.242 45	-0.018 78	0.015 181	
	3	0.242 63	-0.021 54	0.015 191	
	4	0.242 84	-0.023 35	0.015 199	
300 °C-90 min	1	0.242 67	-0.017 62	0.015 163	-277.8±8.3
	2	0.242 81	-0.019 25	0.015 169	
	3	0.242 89	-0.022 38	0.015 181	
	4	0.243 02	-0.024 93	0.015 189	

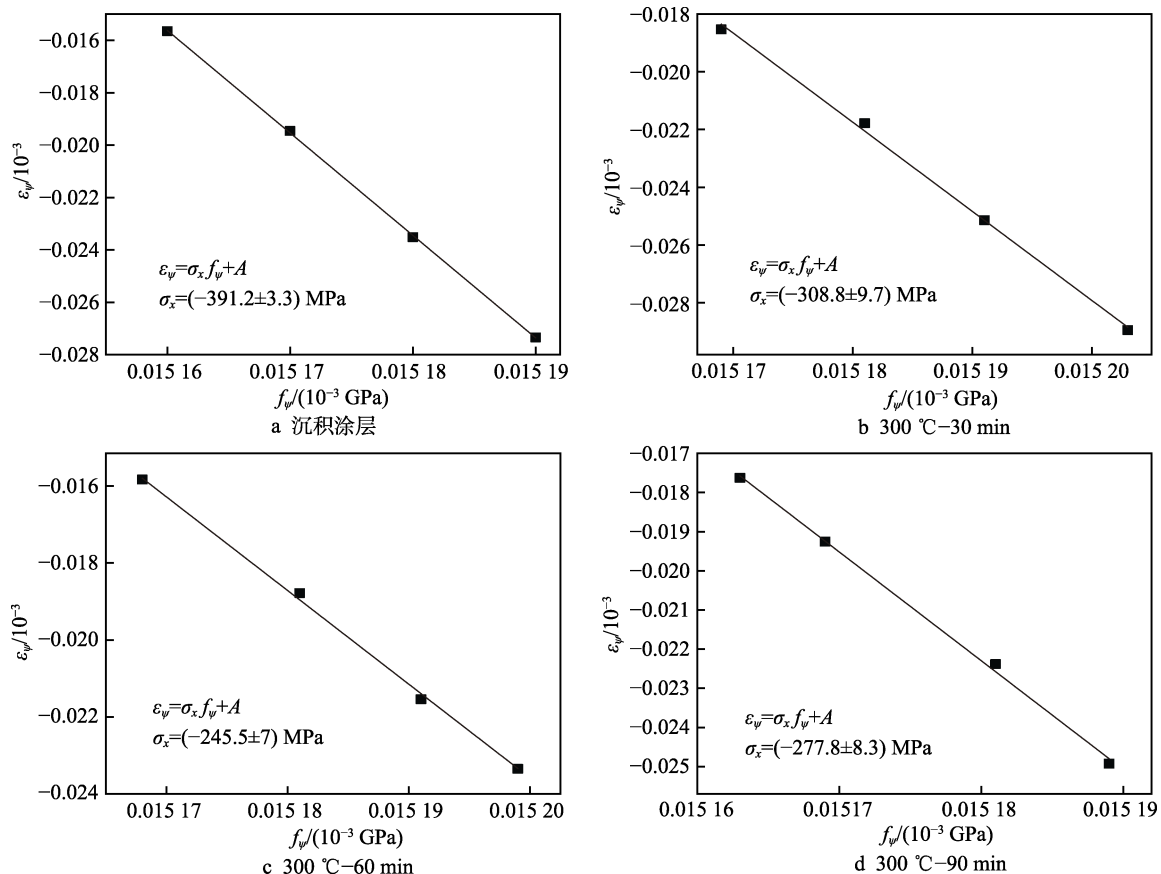


图 3 涂层残余应力线性拟合曲线

Fig.3 Linear fitting curves of residual stress: a) as-deposited; b) 300 °C-30 min; c) 300 °C-60 min; d) 300 °C-90 min

斜率为负值,表明涂层处于压应力状态,沉积涂层的残余应力约为-391.2 MPa,退火后涂层的残余应力显著下降,保温 30 min 涂层的残余应力约为-308.8 MPa,大约下降了 82.4 MPa,保温 60 min 涂层的残余应力约为-245.5 MPa,又继续下降了约 63.3 MPa,但保温 90 min 涂层的残余应力开始增大,数值约为-277.8 MPa,增加了约 32.3 MPa。以上结果表明,退火可有效降低涂层的残余应力,但当保温时间超过 60 min 后,继续延长保温时间,残余应力的数值反而增加,这与 Tang 等^[23]在 500 °C 下将 Al_2O_3 薄膜分别退火 30 min 和 60 min 的研究结果相符, Tang 等的研究表明,在退火过程中 Al_2O_3 内部缺陷得到消除,应力下降,退火 60 min 时薄膜的应力最小,为 220 MPa。

残余应力的大小由涂层本身结构及其缺陷决定,在制备过程中,未退火的沉积涂层中的原子来不及迁移扩散到达晶格点位置便生成了新的晶粒,从而出现空位和填隙原子等结构缺陷,使涂层内部存在较大的应力,严重影响了涂层与基体的结合性能。适当温度下的退火处理可以使涂层晶粒内部和表面原子通过热运动到达晶格点位置,从而降低了涂层应力^[12,24]。随着保温时间的延长,外界热活化能增大,晶粒有充足的时间生长,临界晶粒之间开始出现合并现象,融合了缺陷,降低了残余应力,晶粒长大这一点也可从图 2

中得到印证。但当保温超过一定时间后,由于基体与涂层的热膨胀系数差异较大,涂层中累积热量增加,热应力开始增大,热应力不同于结构应力,它不能通过热处理消除,因此涂层的残余应力又开始回升。

2.4 形貌观察

图 4 为复合涂层的表面形貌。图 4a 显示沉积涂层的表面为均匀的圆形或椭圆形颗粒,颗粒大小均匀并聚集在一起形成大小不一的团聚,说明涂层以“岛状方式”长大,相邻的团聚之间留有较深的空洞(白色圆圈位置),涂层表面粗糙度较大,涂层不够致密均匀,这也是沉积涂层的残余应力大于退火涂层的原因之一。从图 4b 可以看出,保温 30 min 后,涂层表面空洞的深度明显减小,这说明保温一段时间后,沉积涂层中未来得及扩散迁移到晶格点位置的原子继续扩散,填补了空洞间隙,因此空洞的尺寸和深度减小(白色圆圈位置),涂层表面更为致密、平整,粗糙度减小。图 4c 表明,保温 60 min 后,涂层表面的空洞全部消失,涂层的结晶度和致密度进一步增大,未来得及长大和生长不完全的晶粒在外加热量的作用下继续长大填补了空洞的同时,还沿着一定的方向并排生长,即发生了择优生长,于是在图 4c 中看到了细长片状的形貌(如箭头标示位置所示),细长片

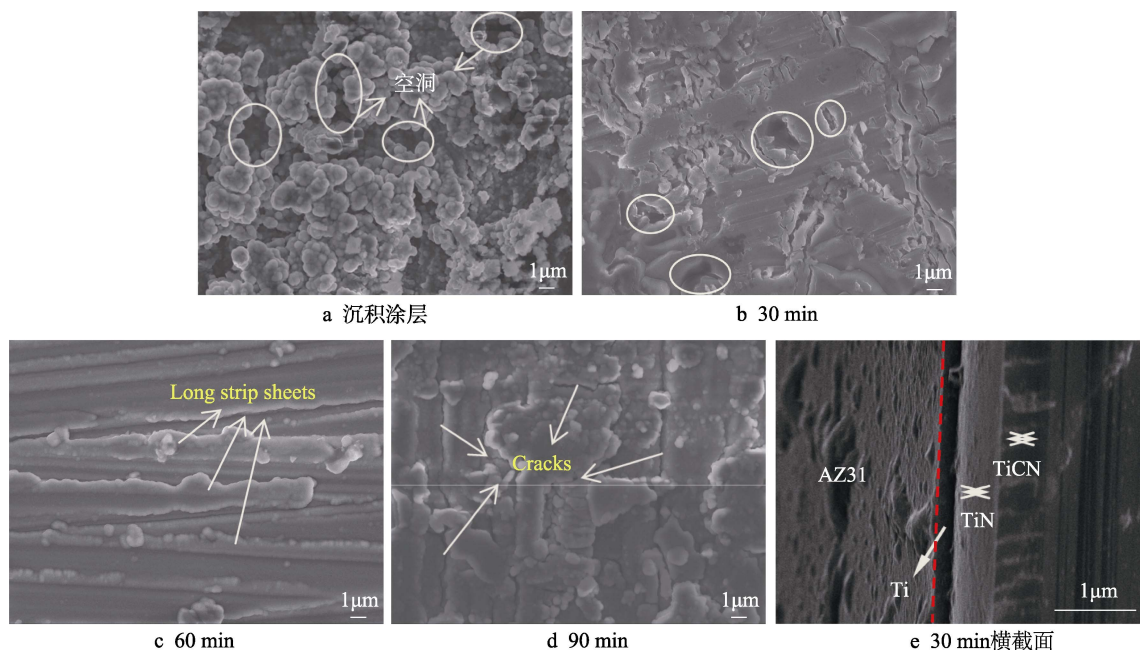


图4 涂层的表面形貌

Fig.4 Morphology of coatings: a) as-deposited; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min; e) cross-section of 30 min

之间并不都是平行的关系,表明生长过程并非只沿着一个晶向生长,即在不同方向择优生长,这与图2的XRD结果一致。从图4d可知,保温90 min后,涂层表面出现少许裂纹(如箭头标示位置所示)。由表4和图3d可知,保温90 min涂层的残余应力相对于保温60 min涂层的残余应力有较大程度的增长,这是导致裂纹产生的直接因素。从图4e可知,复合涂层与基体结合良好,各层界面无缺陷,层与层之间结合良好且厚度均匀,涂层致密,Ti打底层厚度约为0.17 μm ,中间TiN层厚度约为0.5 μm ,TiCN层厚度约为0.6 μm ,复合涂层总厚度约为1.27 μm 。

2.5 摩擦磨损性能

表5为涂层的纳米压痕试验结果。表5表明,退火涂层的硬度和弹性模量均小于沉积涂层的,随着保温时间的延长,涂层硬度和弹性模量呈下降趋势。由图2和图4可知,退火涂层的晶粒尺寸明显大于沉积涂层的晶粒尺寸,根据Hall-Petch关系,沉积涂层较小的晶粒可起到细晶强化作用,提高涂层的硬度;异质C原子掺杂TiN晶格会导致沉积涂层内晶格畸变,增大了位错滑移阻力,使沉积涂层的硬度提高,但是退火后晶格畸变会被削弱,位错滑移阻力减小,导致涂层硬度下降;C原子在沉积涂层内的固溶强化和晶格畸变会引起涂层内的微应变,致使沉积涂层的硬度增加,同样,这种微应变在退火后减弱。以上3点原因导致涂层的硬度随退火时间的延长而下降。

针对固体材料,提高表面硬度和降低弹性模量可以提高其耐磨性能,为了更好地表征保温时间对涂层耐磨性的影响,文中采用 H/E (H 为硬度, E 为弹性

模量)来评价涂层的耐磨性和耐久性^[25]。表5表明,随着保温时间的延长,涂层 H/E 值减小,耐磨性能下降。与沉积涂层相比,保温30 min涂层的 H/E 值最大,表明保温30 min涂层的耐磨性能最好,而保温90 min涂层的 H/E 值最小,表明保温90 min涂层的耐磨性能最差。

表5 涂层的纳米压痕试验结果
Tab.5 The results of Nano indentation test

Holding time	H/GPa	E/GPa	H/E
As-deposited	34.5	231	0.149
30 min	31.7	210	0.151
60 min	29.3	196	0.149
90 min	25.1	182	0.138

图5为涂层的摩擦因数曲线,为了便于对比分析,将磨痕形貌嵌入在曲线图下部,图中表格为图5磨痕形貌中标识字母位置的EDS测试结果。4组涂层的摩擦曲线表明,0~200 s为磨合阶段,涂层表面凸起的颗粒与摩擦副接触后,摩擦因数迅速上升,200 s后摩擦过程逐渐平稳,摩擦因数开始下降并在一定范围内稳定。摩擦过程稳定后,沉积涂层摩擦因数波动范围较大,从0.19到0.27,这主要是因为涂层表面粗糙度较大,大小和高低不一的团聚颗粒导致摩擦过程波动。从磨痕形貌上看,磨痕宽度很窄,磨痕很浅,磨痕边缘不存在裂纹、卷边、翘起等现象,涂层具有较高的韧性。B点的EDS结果表明,测得的元素与构成涂层的元素完全相同,未见基体元素,涂层磨损机制以刮擦磨损为主。

保温30 min涂层的摩擦因数波动很小,摩擦过程稳定,但200 s后涂层的摩擦因数略微增加,从0.21

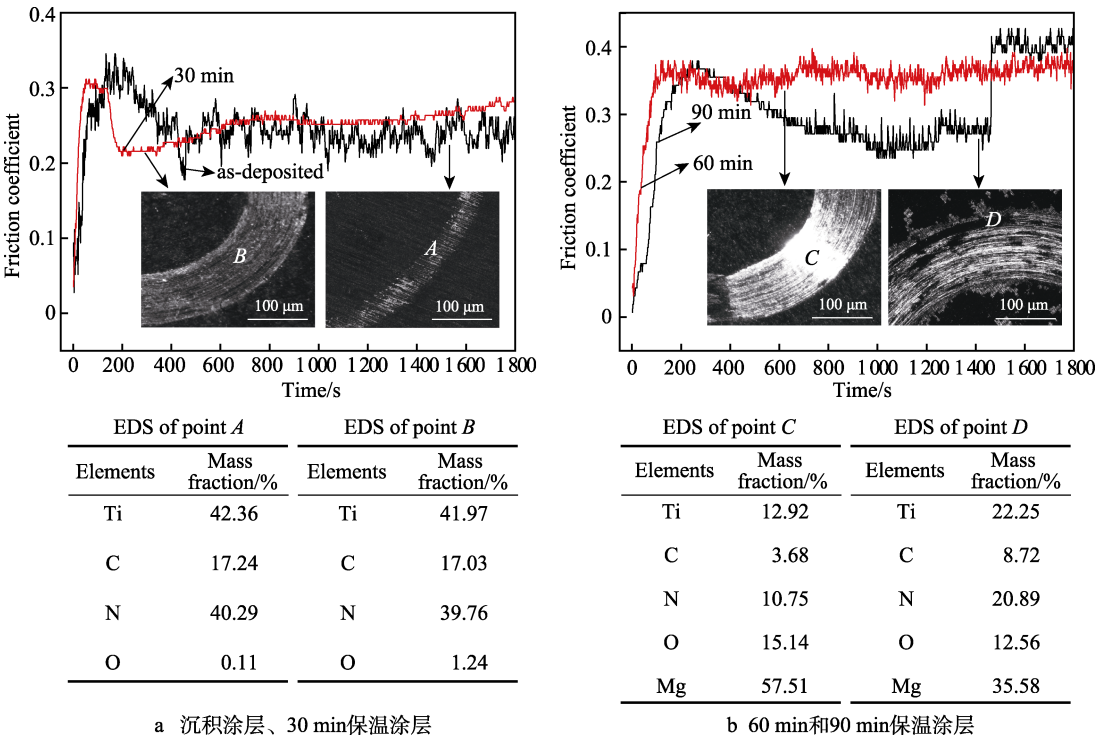


图 5 涂层的摩擦因数曲线和磨痕形貌形貌
Fig.5 The friction coefficient curves and morphology of wear trace:
a) as-deposited and 30 min; b) 60 min and 90 min

增加到 0.25, 摩擦因数的平均值高于沉积涂层的, 这主要是由于其表面硬度低于沉积涂层的。从磨痕形貌上看, 磨痕宽度约为 100 μm , 涂层未被磨穿露出基体, 磨痕边缘未见裂纹、卷边、翘起等现象, 说明沉积涂层具有较好的韧性。A 点的 EDS 结果显示, Ti、C、N 等 3 种元素含量与 XRF 测试出的涂层表面元素含量相符, 再次验证了涂层未被磨穿, 少量的 O 元素可能来源于摩擦过程中卷入的空气或者水分。保温 30 min 涂层的磨痕表面有明显的犁沟和黏附颗粒, 这是典型的磨粒磨损和黏着磨损特征。

图 5b 显示, 保温 60 min 涂层的摩擦因数波动范围不大, 摩擦过程稳定, 但摩擦因数大于沉积涂层的和保温 30 min 涂层的, 约为 0.35。从磨痕形貌上看, 磨痕宽度大于 100 μm , 表面可看到明显的沟槽和犁沟, 呈现典型的磨粒磨损特征, 少部分的涂层被磨穿露出光亮的基体 (如 C 点位置), 但大部分的涂层未被磨穿。磨痕边缘未见裂纹、翘起等现象, 说明沉积涂层具有较好的韧性。C 点的 EDS 结果显示, 除了涂层的组成元素 Ti、C、N 以外, Mg 元素的质量分数为 57.51%, 但构成涂层的 3 种元素质量分数之和仍为 27.35%, 说明涂层未被完全磨穿, 元素 O 的质量分数高达 15.14%, 表明涂层发生了氧化磨损。退火后, 涂层晶粒尺寸增加, 摩擦过程中产生的热量更多, 所以涂层容易发生氧化磨损, 涂层磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损; 保温 90 min 涂层的摩擦因数波动较大, 200 s 时先下降, 1 000 s 后趋于稳定, 数值约为 0.28, 1 500 s 时急剧上升至 0.4, 初步判定涂层

在 1 500 s 时被磨穿, 摩擦因数的突增是由于摩擦副接触到了不耐磨的基体。从磨痕形貌上看, 磨痕宽度在所有涂层中最大, 约为 135 μm , 表面存在大量的犁沟, 涂层大部分脱落, 耐磨性较差, 这主要与涂层表面的裂纹有关, 裂纹区域在摩擦副作用下首先开裂, 随着摩擦过程的进行而脱离基体, 并在磨痕轨道上刮擦涂层形成犁沟。磨痕边缘未见裂纹, 但有翘起和褶皱, 涂层韧性较差。D 点的 EDS 结果显示, Mg 元素的质量分数为 35.58%, 说明部分基体暴露, O 的质量分数为 12.56%, 表明涂层存在氧化磨损, 在摩擦的热作用下生成 MgO。涂层磨损机制还是以磨粒磨损和氧化磨损为主, 失效机制为脆性裂纹导致的剥落。但需要说明的一点是, 虽然 EDS 结果表明 D 点 Mg 和 O 元素的含量低于 C 点的, 但由于 EDS 是在高倍下极小范围内进行微区分析, 因此并不能代表 90 min 保温涂层的耐磨性优于 60 min 保温涂层的耐磨性, EDS 结果很大程度上受测试点位置的影响。

图 6 为涂层的磨损率。图 6 表明, 涂层的磨损率在 10^{-5} 数量级, 沉积涂层的磨损率略大于退火 30 min 涂层的, 退火 60 min 涂层的磨损率明显增大, 90 min 涂层的磨损率最大, 但此时涂层的耐磨性最差。经计算, 30 min 退火涂层的磨损率最小, 为 $5.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 90 min 退火涂层的磨损率最大, 为 $8.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在退火作用下, 退火 30 min 涂层的表面质量和致密度有所改善, 残余应力有所下降, 涂层摩擦因数较小, 摩擦过程平稳, 而且由于退火时间较短, 涂层的表面硬度损失不大, 因此, 涂层的磨损率最小。

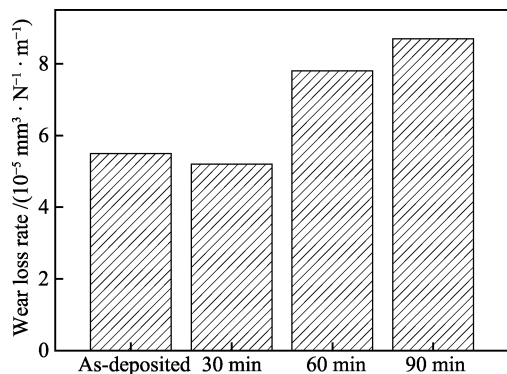


图 6 涂层的磨损率柱状图

Fig.6 The wear rates of the coatings

3 结论

1) 复合涂层物相为 FCC 结构的 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, 退火后涂层晶粒尺寸增大, 择优取向变化, 残余应力小于沉积涂层的残余应力。

2) 随着保温时间的延长, 涂层表面 Ti、C 含量先增后减, N 含量先减后增, 保温 60 min 涂层的表面 Ti、C 含量值最大, N 含量值最小, 涂层表面空洞的尺寸和深度减少, 涂层更致密。保温 90 min 涂层的表面出现裂纹, 残余应力增大。

3) 退火涂层的硬度小于沉积涂层的, 随着保温时间的延长, 涂层硬度下降, 摩擦因数增大且波动范围增大, 磨损率增大。保温 30 min 涂层的磨损率最低, 保温 90 min 涂层的磨痕宽度最大, 磨损率最高。

4) 沉积涂层的磨损以刮擦磨损为主, 涂层韧性较好; 保温 30 min 涂层的韧性较高, 磨痕表面存在较浅的犁沟和黏附颗粒, 磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损; 保温 60 min 涂层和 90 min 涂层的表面呈现较深的犁沟形貌, 部分涂层脱落露出基体, 涂层的韧性较差, 磨损以磨粒磨损和氧化磨损为主。

参考文献:

- [1] ATRENS A, SONG Guang-ling, LIU Ming, et al. Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(4): 400-453.
- [2] XU Fu-min, LUO Lan, XIONG Lei, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of ALD Al_2O_3 Film on AZ31 Magnesium Alloy with Different Surface Roughness[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020(2): 480-492.
- [3] WU Guo-song, WANG Xue-min, DING Ke-jian, et al. Corrosion Behavior of Ti-Al-N/Ti-Al Duplex Coating on AZ31 Magnesium Alloy in NaCl Aqueous Solution[J]. Materials Characterization, 2009, 60(8): 803-807.
- [4] HIKMET A, SADRI S. The Effect of PVD Coatings on the Corrosion Behaviour of AZ91 Magnesium Alloy[J]. Materials and Design, 2005, 27(10): 1174-1179.
- [5] WANG Jing-yan, LI Mu-qin, ZHANG De-qiu, et al. Corrosion Resistance and Cell Compatibility in Vitro of Chinese Herbal Extract Coating on Magnesium[J]. Results in Physics, 2019, 12: 1465-1474.
- [6] 赵嫚, 王少龙, 江南, 等. TiN 层微观结构对 CVD TiC-TiCN-TiN 多层涂层耐磨性能的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(10): 51-56.
ZHAO Man, WANG Shao-long, JIANG Nan, et al. Effect of Microstructure of TiN Layer on Wear Resistance of CVD TiC-TiCN-TiN Multilayer Coating[J]. Materials Review, 2016, 30(10): 51-56.
- [7] 严永林, 郑勇, 于海军, 等. 氮碳化钛涂层制备技术的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 55-58.
YAN Yong-lin, ZHENG Yong, YU Hai-jun, et al. Research Development of the Preparation Technology of Titanium Carbonitride Coating[J]. Materials Review, 2007, 21(7): 55-58.
- [8] ZHANG Jin, XUE Qi, LI Song-xia. Microstructure and Corrosion Behavior of TiC/Ti(CN)/TiN Multilayer CVD Coatings on High Strength Steels[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 626-631.
- [9] MADAOU N, SAOULA N, ZAID B, et al. Structural, Mechanical and Electrochemical Comparison of TiN and TiCN Coatings on XC48 Steel Substrates in NaCl 3.5% Water Solution[J]. Applied Surface Science, 2014, 312: 134-138.
- [10] OP O, LL C, BA O, et al. Correlation between Residual Stresses and the Tribological Behaviour of Inconel 625 Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 419(8): 127288.
- [11] 刘涛, 赵小如, 蒋显武. 退火条件对 Sn 掺杂 ZnO 薄膜光电性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(8): 19-23.
LIU Tao, ZHAO Xiao-ru, JIANG Xian-wu. Influence of Different Annealing Conditions on Optical and Electrical Properties of Sn Doped ZnO Thin Films[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 19-23.
- [12] 李红, 邢增程, HODÚLOVÁ E, 等. 退火处理工艺在纳米多层膜材料研究中的应用进展[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 105-111.
LI Hong, XING Zeng-cheng, HODÚLOVÁ E, et al. Application Progress of Annealing Treatment Process in the Study of Nano-Multilayer Films[J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 105-111.
- [13] 汪国军, 白煜, 胡少杰, 等. 退火工艺对磁控溅射生长的 Pt 薄膜微观结构及电性能的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 56-60.
WANG Guo-jun, BAI Yu, HU Shao-jie, et al. Effect of Annealing Process on Microstructure and Electrical Properties of Platinum Films Grown by Magnetron Sputtering[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 56-60.
- [14] LI Hai-tao, WANG Qiang, ZHUANG Ming-hui, et al. Characterization and Residual Stress Analysis of TiN/TiCN Films on AZ31 Magnesium Alloy by PVD[J]. Vacuum, 2015, 112: 66-69.
- [15] 李海涛, 杨文杰, 王军, 等. 焊接工艺对 TP304 钢焊缝金属组织及性能的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(4): 89-92.
LI Hai-tao, YANG Wen-jie, WANG Jun, et al. Study of Microstructure and Properties in Weld Metal of TP304

- Steel under Three Processes[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(4): 89-92.
- [16] LIU Hong-xi, XU Qian, ZHANG Xiao-wei, et al. Residual Stress Analysis of TiN Film Fabricated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Process[J]. Nuclear Inst and Methods in Physics Research, B, 2013, 297: 1-6.
- [17] KARYAOUI M, MHAMDI A, KAOUACH H, et al. Some Physical Investigations on Silver-Doped ZnO Sprayed Thin Films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 30: 255-262.
- [18] 郭策安, 赵宗科, 胡明, 等. 添加 Y 对电弧离子镀 TiAlN 薄膜结构和摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 139-144.
- GUO Ce-an, ZHAO Zong-ke, HU Ming, et al. Influence of Y on Microstructure and Performance of Friction and Wear of Arc Ion Plated TiAlN Film[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 139-144.
- [19] 蔡飞, 高莹, 蔡习军, 等. 硬质合金刀具高能离子源增强多弧镀 AlCrTiSiN 梯度涂层制备及性能研究[J]. 机械工程学报, 2019, 55(19): 213-220.
- CAI Fei, GAO Ying, CAI Xi-jun, et al. Study on Preparation and Properties of Gradient AlCrTiSiN Coated Cemented Carbide Tools Deposited by Ion Source Enhanced Multi-Arc Ion Plating Technology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(19): 213-220.
- [20] 崔明君, 任思明, 樊小强, 等. 调制比对多层 DLC 涂层摩擦及电化学行为的影响[J]. 机械工程学报, 2018, 54(6): 25-31.
- CUI Ming-jun, REN Si-ming, FAN Xiao-qiang, et al. Influence of Modulation Ratio on the Tribological and Electrochemical Behaviors of Multilayer DLC Coatings[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(6): 25-31.
- [21] 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 & Engineering A, 2015, 625: 56-64.
- [22] 门海泉, 周灵平, 肖汉宁. AlN 薄膜择优取向生长机理及制备工艺[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(6): 1146-1153.
- MEN Hai-quan, ZHOU Ling-ping, XIAO Han-ning. Growth Mechanism and Synthesizing Methods of Preferential Orientation of AlN Thin Films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(6): 1146-1153.
- [23] TANG Wu, YANG Ji-jun, LI Chi-ming. Effect of Film Thickness and Annealing Time on Residual Stress of High-k Al₂O₃ Film on Si-(100) Substrate[J]. Advanced Materials Research, 2013, 2225(644): 161-164.
- [24] ZHENG X, YI W, CHEN Y, et al. The Effects of Annealing Temperature on the Properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Thin Films[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(8): 675-678.
- [25] LI H, SUN P, CHENG D. Structure and Properties of DLC Films Deposited on Mg Alloy at Different C₂H₂ Flows of Magnetron Sputtering Process[J]. Coatings, 2021, 11(7): 815.

责任编辑: 蒋红晨

(上接第 86 页)

- [40] MÁRQUEZ AGUILAR P A, VLASOVA M, KAKAZEY M, et al. Features of Formation of Channels during Laser Treatment of AlN Ceramics[J]. Optics & Laser Technology, 2010, 42(1): 172-179.
- [41] D'YACHKOV L G, ZHILYAKOV L A, KOSTANOVSKII A V. Melting of Aluminum Nitride at Atmospheric Nitrogen Pressure[J]. Technical Physics, 2000, 45(7): 928-930.
- [42] YAO Y L, CHEN Hong-qiang, ZHANG Wen-wu. Time Scale Effects in Laser Material Removal: A Review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2005, 26(5-6): 598-608.
- [43] 马国庆, 肖强. 飞秒激光微孔加工发展综述[J]. 激光与红外, 2020, 50(6): 651-657.
- MA Guo-qing, XIAO Qiang. Research Progress of Femtosecond Laser Micropore Processing[J]. Laser & Infrared, 2020, 50(6): 651-657.
- [44] 许媛, 宁仁霞, 鲍婕, 等. 飞秒脉冲激光烧蚀金属的机理分析[J]. 激光与红外, 2019, 49(4): 432-437.
- XU Yuan, NING Ren-xia, BAO Jie, et al. Mechanism Analysis of Ablation of Metal by Femtosecond Pulsed Laser[J]. Laser & Infrared, 2019, 49(4): 432-437.
- [45] 杨明. 飞秒激光诱导硅表面微纳结构研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- YANG Ming. Femtosecond Laser Induced Micro-/Nano-Structures on Silicon[D]. Tianjin: Nankai University, 2014.
- [46] LE H, PENCHEV P, HENROTTIN A, et al. Effects of Top-Hat Laser Beam Processing and Scanning Strategies in Laser Micro-Structuring[J]. Micromachines, 2020, 11(2): 221.
- [47] BISCHOFF C, RäDEL U, UMHOFFER U, et al. Process Optimized Beam Profiles for Laser Micromachining[C]//Proc SPIE 8600, Laser Resonators, Microresonators, and Beam Control XV. California: SPIE, 2013.
- [48] 黄平奖, 王晓峰, 李琦, 等. AlN 陶瓷激光金属化的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(7): 18-26.
- HUANG Ping-jiang, WANG Xiao-feng, LI Qi, et al. Research Progress on Laser Metallization of AlN Ceramic [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(7): 18-26.
- [49] HOMBURG O, MITRA T. Gaussian-to-Top-Hat Beam Shaping: An Overview of Parameters, Methods, and Applications[C]// Proc SPIE 8236, Laser Resonators, Microresonators, and Beam Control XIV. California: SPIE, 2012.
- [50] 郑里亚. 理想平顶光束的产生及其应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- ZHENG Li-ya. Generation of Perfect Flat-Topped Beam and Its Application[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [51] YUNG K C, CHEN Cong, LEE C P. Laser Induced Activation of Circuit Lines and Via-Holes on AlN for Electroless Metal Plating[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6601-6606.

责任编辑: 刘世忠