

文章编号 1004-924X(2014)05-1260-07

TiAlCN 涂层界面扩散机理与结合强度

孔德军*, 付贵忠, 郭皓元

(常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213016)

摘要:利用阴极弧离子镀在 Cr12MoV 钢表面制备了 TiAlCN 涂层,通过扫描电镜(SEM)、能量分散光谱法(EDS)、X 射线衍射术(XRD)等手段分析了 TiAlCN 涂层的表面-界面形貌、化学元素分布和物相特性,并对其界面结合机理进行了探讨。结果表明,Al 原子第一电离能低于 Ti 原子,容易从靶材上气化电离出来沉积在基体上,使得涂层中 Al 元素含量较高;涂层中 TiN、AlN 和 AlTiN 为硬质相,其中涂层中高含量的 Al 原子有利于提高抗磨损性能,无定形 C 原子有利于降低摩擦系数;Ti、Al、C、N 等原子在涂层中产生富集现象,在结合界面处发生扩散,是形成冶金结合的主要机制。另外,用划痕法测得涂层界面结合强度为 76.9 N,具有较高的抗剥落能力。文中的结果为 TiAlCN 涂层在冷作模具表面改性处理中的应用提供了实验基础。

关键词:TiAlCN 涂层;阴极弧离子镀;线扫描;面扫描;结合强度

中图分类号:TB43 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142205.1260

Interface diffusion mechanism and binding strength of TiAlCN coatings

KONG De-jun*, FU Gui-zhong, GUO Hao-yuan

(College of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

* Corresponding author, E-mail: kong-dejun@163.com

Abstract: A TiAlCN coating was prepared on the surface of Cr12MoV steel with cathodic arc ion plating. The surface-interface morphologies, chemical element distributions, and phases of the TiAlCN coating were analyzed with a Scanning Electron Microscope (SEM), an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and an X-ray Diffractometry (XRD), respectively. The mechanism of interfacial combination of the coating was discussed. The results show that the first ionization energy of Al atom is lower than that of Ti atom and is more likely to ionize from the target and deposit on a substrate, which allows the content of Al element to be higher in the coating. The hard phases of the coating are TiN, AlN and AlTiN. The higher Al content in the coating surface is beneficial to improving abrasion resistance and the amorphous C is favour of reducing the coefficient of friction. Ti, Al, C and N elements accumulate in the coating layer and diffuse in the interface, which is the main mechanism of metallurgical bonding. The bonding strength of the coating-substrate is 76.9 N, showing a higher anti-stripping ability. Obtained results provide an experiment basis for application of TiAlCN coatings to surface modified process of cold working moulds.

Key words: TiAlCN coating; cathodic arc ion plating; line scanning; plane scanning; bonding strength

收稿日期:2013-12-05;修订日期:2014-01-20.

基金项目:江苏省科技支撑计划资助项目(工业)(No. BE2012066);江苏省科技基础设施建设计划资助项目(No. BM2012337);常州市知识产权计划(战略推进)(No. CK20130017);中国学位与研究生教育学会研究课题(No. C1-2013Y07-051)

1 引言

过渡金属氮化物涂层通常采用电弧离子镀和物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)方法制备,这类涂层包括 TiN、CrN、CrCN、Al-TiN 等。TiN 涂层的最高工作温度为 500 °C,硬度达到 2 200 Hv^[1],与钢的摩擦系数为 0.6,由于其抗氧化温度不高,只能在普通的工作温度下使用,因此, TiN 涂层正逐渐被性能更好的 Al-TiN 涂层所取代。AlTiN 涂层的抗氧化温度高达 800 °C,硬度达到 3 300 Hv,可满足较高工作温度的要求,但由于 Al 元素的加入提高了 Al-TiN 涂层的摩擦系数^[2],与钢的摩擦系数上升至 0.7,会加剧涂层的磨损。在 AlTiN 涂层中引入 C 元素,得到 TiAlCN 四元涂层,硬度可达 3 000 Hv,由于涂层中无定形碳具有润滑作用,能使其对钢的摩擦系数降低到 0.2,同时引入的 C 原子对其抗氧化温度没有影响,其抗氧化温度仍然保持在 800 °C;在 Al 含量较高的 TiAlCN 涂层中,热稳定温度甚至可高达 1 200 °C^[3]。TiAlCN 涂层具有良好的弹性,Al 原子在高温时会产生致密的 Al₂O₃^[4],从而提高了涂层的耐磨性能。国内外学者研究了制备工艺对 TiAlCN 涂层磨损、表面粗糙度、抗氧化性能的影响^[5-8],而对界面元素分布、扩散机理及结合强度的研究较少。本文利用电弧离子镀在 Cr12MoV 钢上制备了 TiAlCN 涂层,通过扫描电镜(SEM)、能量分散光谱法(EDS)和 X 射线衍射术(XRD)等分析涂层表面形貌、化学元素分布和物相组成,并用划痕法测试涂层界面结合强度,为 TiAlCN 涂层在冷作模具表面改性处理中的应用提供了实验基础。

2 试验方法

选择 Cr12MoV 钢作为被镀材料,经除油、超声波清洗和脱水等处理后在 PVT 镀膜机上镀膜,靶材为 Ti、Al 与石墨组成的复合靶,体积比为 3:3:4,镀膜工艺参数为:真空度 3×10^{-3} Pa,炉内温度 500 °C,反应气体为 N₂,镀膜时间 90 min。采用 N₂ 气保护,经 180 °C 退火处理 2 h 后,即得所需试样。通过 JSM-6360LA 型 SEM

及其配置的 EDS 分析表面-界面形貌和化学元素分布,XPS 图谱用 ESCALA 250 型高性能电子能谱仪观察,X 射线激发源为单色 Al K α ($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$),功率为 150 W,X 射线束斑为 500 μm ,能量分析器固定透过能为 30 eV;并用 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪分析物相组成,在 WS-2005 薄膜附着力自动划痕仪上测量涂层结合强度。

3 结果分析与讨论

3.1 表面与界面形貌

TiAlCN 涂层的表面形貌如图 1(a)所示,表面光滑,无明显凸峰及未涂覆等现象,表面存在的细小颗粒是进行离子镀时在离子轰击作用下产生的。用 EDS 分析 TiAlCN 涂层的化学元素质量分数:Ti 18.96, Al 23.28, C 8.54, N 49.22,如图 1(b)所示,其质量分数排列顺序为 N>Al>Ti>C,其中 C 元素对改善涂层的性能具有重要作用。由图 1(c)~(f)可见,Al、Ti、C、N 四种元素的面扫描图结果不存在原子聚集的现象。由于 Al 原子熔点 660 °C 远小于 Ti 原子的 1 668 °C,同时,Al 原子第一电离能 577.4 kJ/mol 也小于 Ti 原子第一电离能 685 kJ/mol,因此,Al 原子更容易通过电离沉积在试样表面,其结果是涂层中 Al 元素含量大于 Ti 元素含量。在高温过程中,Al 原子与空气中 O 原子生成 Al₂O₃,可以进一步增强 TiAlCN 涂层的耐磨性能和抗氧化性能。

3.2 XRD 分析

图 2 所示为 TiAlCN 涂层的 XRD 分析图谱,可以看出涂层中除了 Al/Ti 相,还有 TiN、AlN 和 AlTiN,非晶碳 $\alpha\text{-C}$ 属于无定形 C^[9-10],在 XRD 中未检测出来。Ti 原子半径 $R_2=2\ \text{nm}$,大于 Al 原子半径 $R_1=1.82\ \text{nm}$,因此,Al 原子可以取代 TiN 中部分 Ti 原子,生成 AlTiN。Ti 被取代后,晶格畸变度变大,位错较多,滑移现象变少,使得 AlTiN 相的硬度较高。TiN 是面心立方结构,C 原子半径 $R_3=0.07\ \text{nm}$, $\Delta=(R_2-R_3)/R_2>15\%$,达到形成固溶体的条件。因此,部分 C 原子以固溶体形式存在于 TiN 中,有利于提高涂层的显微硬度。

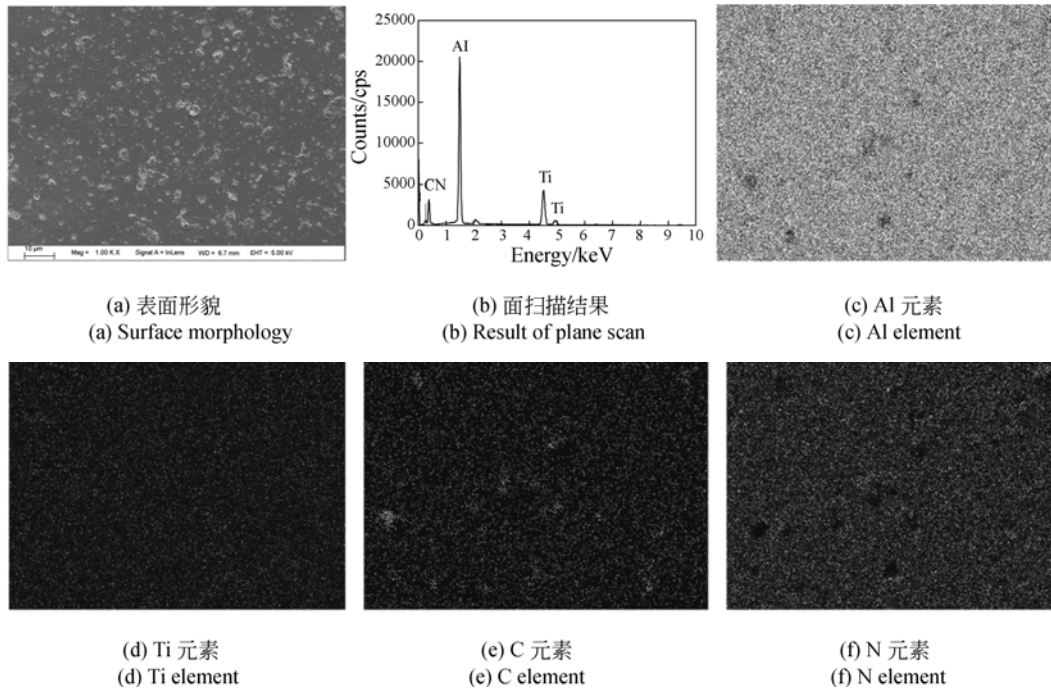


图 1 表面形貌与 TiAlCN 涂层表面化学元素面扫描分析

Fig. 1 Surface morphologies and plane scanning results of chemical elements on the surface of TiAlCN coating

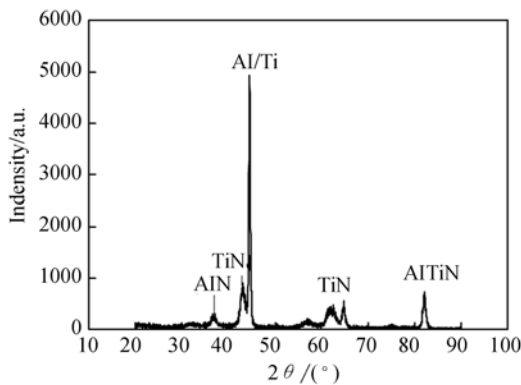
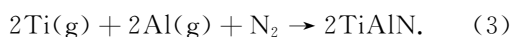


图 2 TiAlCN 涂层 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of TiAlCN coating

在阴极离子镀过程中, TiAlCN 涂层中发生下列反应:



吉布斯自由能表示为:

$$G_i = H_i - TS_i, \quad (5)$$

根据式(5)可以计算出在 773 K(500 °C)下,

TiN 吉布斯自由能为 -372.88 kJ, AlN 为 -343.40 kJ。TiN 吉布斯自由能绝对值大于 AlN, 在与 N_2 进行反应时, TiN 会先于 AlN 在试样上沉积, 使得 TiN 含量较高, 衍射峰的强度也表现为较大^[11]。

3.3 界面线扫描分析

图 3 所示为涂层-基体结合界面各元素的线扫描结果。由 3(a)~(d)可见, 涂层中 Al、Ti、N、C 元素含量较高, 在涂层界面处发生了相互扩散现象, 在向基体内部方向上元素含量逐渐降低, 形成涂层梯度硬度。其中 Al 原子在高温时会形成 Al_2O_3 氧化膜, 进一步提高了涂层的抗磨损性能。在涂层开始生成阶段, 由于涂层较薄, C 原子扩散能力较强, 向基体内部有较强的扩散速度, 使得基体靠近界面处 C 含量较高, 向基体内部含量逐渐降低。随着涂层厚度增加, 涂层中 C 原子向基体扩散能力降低, 大量 Ti 和 Al 原子电离成 Al^{3+} 和 Ti^{3+} 。当这部分离子在涂层上沉积时, 吸引涂层中游离的 C^{4-} 向涂层表面扩散, 最终使得涂层表面 C 含量较高, 如图 3(d)所示。在原子扩散过程中, Fe 元素在涂层中没有发生扩散现象, 如图 3(e)所示。Cr 晶体是体心立方点阵, 不易与其他元素形成置换固溶体, 难以在

基材中扩散, 如图 3(f)所示。涂层中存在少量的 O 元素(图 3(g)), 主要来源于:(1)离子镀前沉积室存在的少量 O₂, 在制备涂层的过程中 O 原子

被电离成 O²⁻ 沉积到涂层中;(2)基体材料中 O 原子扩散到涂层中, 与涂层中 Al、Ti 形成 Al₂O₃ 和 TiO₂, 有利于提高涂层的耐磨损性能。

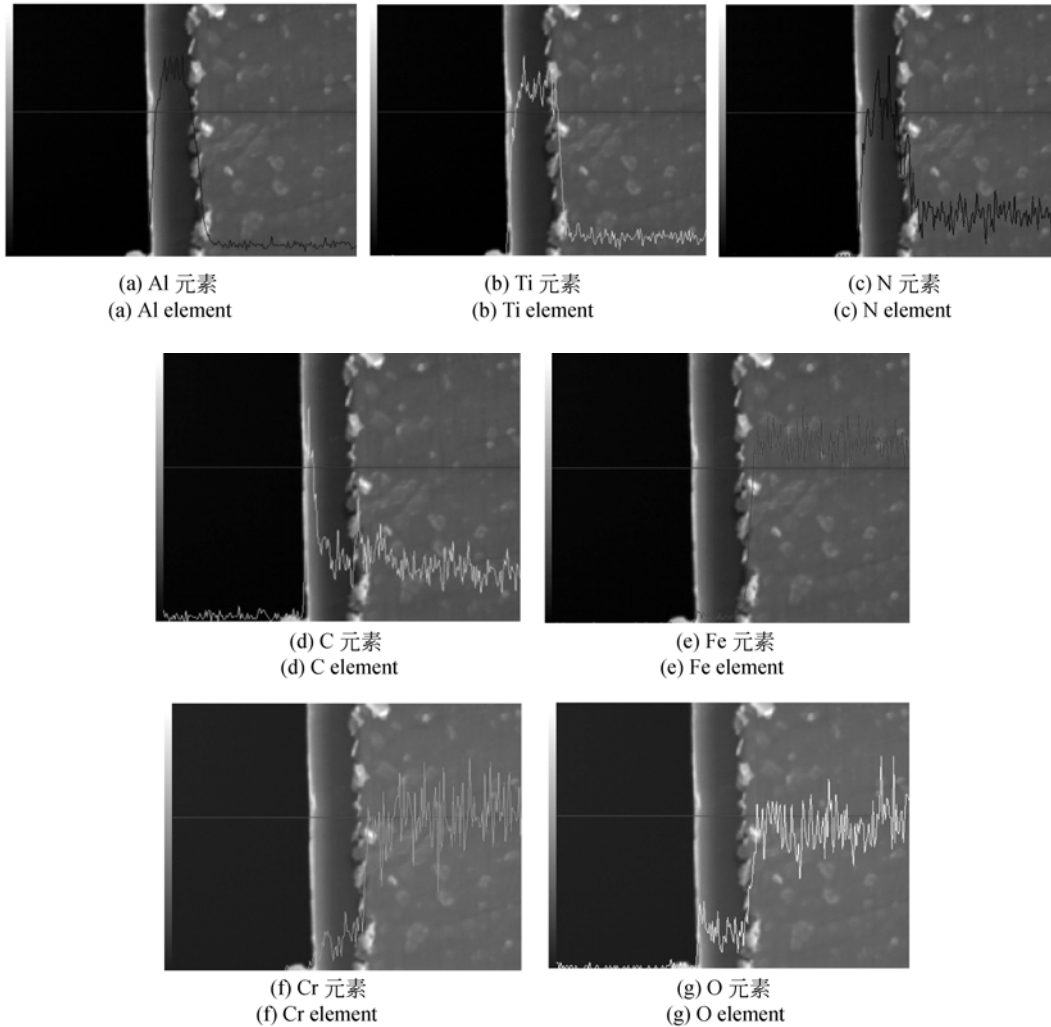


图 3 TiAlCN 涂层界面化学元素线扫描分析

Fig. 3 Line scanning results of chemical elements in the interface of TiAlCN coating

用 XPS 对涂层表面 Al₂O₃ 氧化膜中 Al 和 O 元素的化学态进行光电子能谱分析, Al2p 峰结合能为 74.37 eV(图 4(a)), 对应于 Al₂O₃ 中结合 Al, 以 Al³⁺ 形态存在。O1s 峰结合能为 531.82 eV(图 4(b)), 对应于 Al₂O₃ 中结合 O, 以 O²⁺ 形态存在。

在进行阴极弧离子镀时, 为非稳态扩散, 根据菲克扩散第二定律^[12]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right), \quad (6)$$

式中: ρ 为质量浓度; t 为扩散时间; x, y, z 为空间

3 个方向。

在这里只分析 x 方向上扩散, 式(6)变为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (7)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (8)$$

式中: D_0 为扩散常数; R 为气体常数, 数值为 8.314 J/mol · K; Q 为扩散激活能; T 为温度。

由式(8)可见, 扩散系数 D 与温度 T 有关, 扩散系数随温度升高呈指数关系增大。在沉积温度 773 K 下, 扩散系数大于常温 298 K 下扩散系

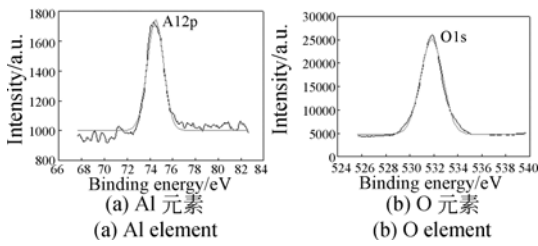


图 4 涂层表面 Al 和 O 化学元素 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of chemical elements of Al and O on the coating surface

数, 表面扩散主要发生离子镀过程中, 离子镀结束后, 元素扩散程度很低。设被沉积试样表面涂层的离子浓度为 ρ_s , 基体中离子浓度为 ρ_0 , 当涂层厚度为 $3 \mu\text{m}$, 基体厚度为 5 mm 时二者相差极大, 元素扩散层深度在微米级, 可视为半无限长的扩散体, 另一端始终保持离子浓度 ρ_0 。则扩散初始条件: $t=0, x \geq 0, \rho = \rho_0$; 边界条件: $t > 0, x = 0, \rho = \rho_s$, 由式(7)可得:

$$\rho(x, t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (9)$$

式中: $\operatorname{erf}(\alpha)$ 为误差函数, 其表达式为:

$$\operatorname{erf}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-\alpha^2} d\alpha \quad (10)$$

由式(7)和(9)可知, 经过相同的扩散时间 t , 由于 C 和 N 元素的扩散系数 D 较大, 在相同的深度 x 处, C 和 N 的离子浓度较高, 而 Al 和 Ti 的离子浓度则较低。对于 C 元素, 离子浓度 $\rho_0 > 0$,

而 Ti、Al 元素在基体中离子浓度为 0, 即 $\rho_0 = 0$ 。

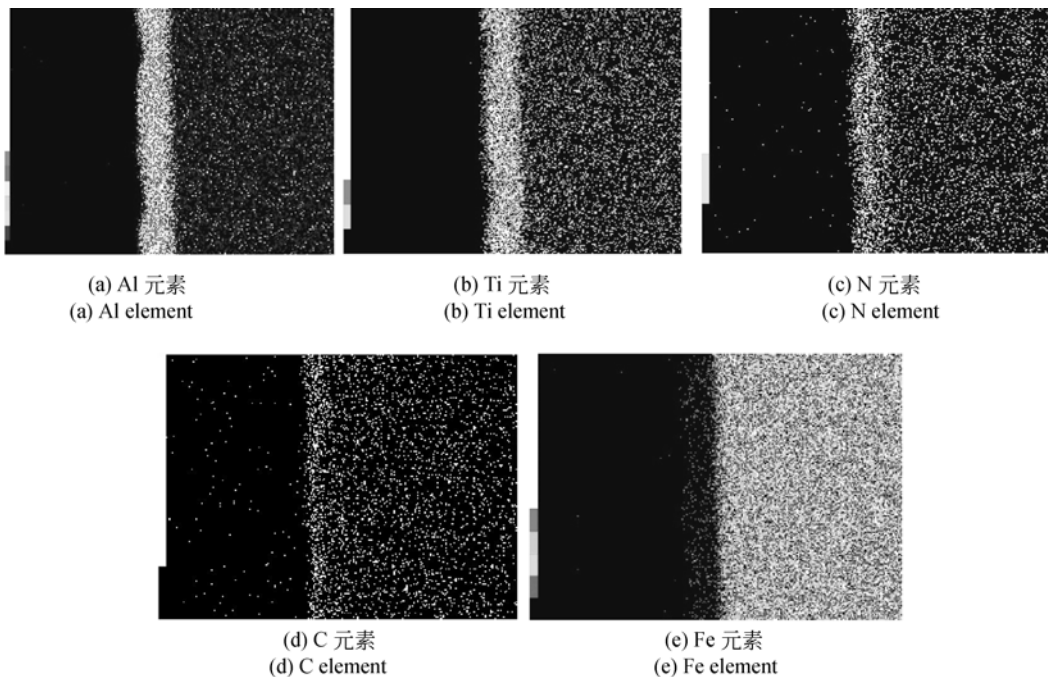
3.4 界面面扫描分析

图 5(a)~(d) 为 TiAlCN 涂层与基体结合界面的面扫描结果, Al、Ti、N、C 元素在涂层中产生分层富集现象, 在涂层中以 AlTi(CN) 形式存在, 有利于提高涂层的硬度梯度。同时, 结合界面处出现一条亮带, 这表明上述 4 种元素在结合界面处发生了相互扩散, 形成冶金结合方式。根据 Fick 扩散第一定律, 式(8)可以表示为^[13]:

$$D = \frac{1}{6} f \Gamma a^2, \quad (11)$$

式中: f 为相关系数, 与配位数、扩散机制有关; Γ 为跃迁频率; a 为晶面间距。

Al 原子的晶体结构为体心立方结构, 配位数为 8, $f=0.72$, 而 Ti 原子的晶体结构为密排六方结构, 配位数为 12, $f=0.78$ 。Ti 原子的相关系数 f 略大一些, 但属于非密堆结构的 Al 原子间距更大, 原子约束力小, 跃迁频率更高, 其作用远大于配位数的影响。因此, 原子进行迁移扩散所克服的阻力更小, 扩散系数 D 则更大, 使 Al 元素的扩散速度大于 Ti 元素, 由图 5(a) 和 5(b) 可见, Al 原子的扩散能力优于 Ti 原子。图 5(e)~(g) 为 Fe、Cr、O 元素在结合界面处分布情况, 涂层中出现的 Fe 原子是由于基体 Cr12MoV 中 Fe 原子向涂层扩散的结果, 但扩散程度较小, 在涂层中含量很低。另外, 基体中 Cr 和 O 原子也发生一定程度的扩散, 在涂层界面结合处分布均匀。



(a) Al 元素
(a) Al element

(b) Ti 元素
(b) Ti element

(c) N 元素
(c) N element

(d) C 元素
(d) C element

(e) Fe 元素
(e) Fe element

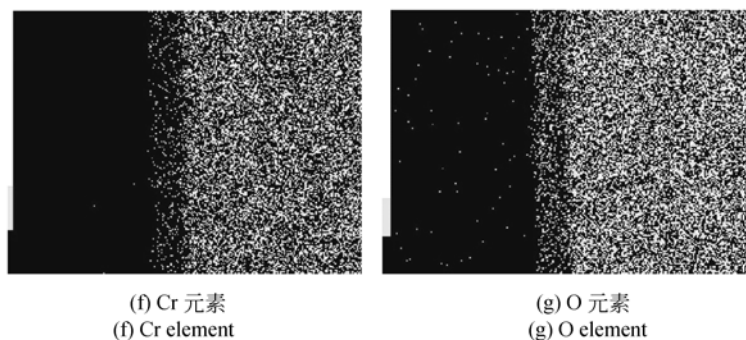


图 5 TiAlCN 涂层界面化学元素面扫描分析

Fig. 5 Plane scanning results of chemical elements in the interface of TiAlCN coating

3.5 界面结合强度

图 6 为测试 TiAlCN 涂层-基体间结合强度声发射图。划痕试验测试参数为: 加载载荷 100 N, 加载速率 50 N/min, 划痕长度 6 mm。划痕实验开始时, 表面无明显的痕迹。当载荷增大到一定程度时, 由于涂层与基体屈服强度不一致, 导致涂层与基体向不同的方向屈服, 此时摩擦力与摩擦因数有一突变, 表现在声发射图上为波峰, 此时涂层临界载荷 L_c 即为涂层界面结合强度。

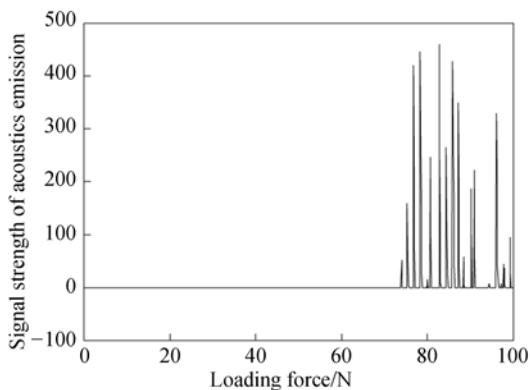


图 6 界面结合强度

Fig. 6 Interface bonding strength of the coatings

其临界载荷为^[14]:

$$L_c = \frac{d_c}{\mu_c \nu_t} (2 t_f E_f W)^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

式中: d_c 为临界载荷作用下划痕深度; μ_c 为临界载荷作用下摩擦系数; ν_t 为泊松比; t_f 为涂层厚度; E_f 为涂层弹性模量; W 为涂层-基体界面粘附能。

参考文献:

[1] 周建忠, 卫登辉, 黄舒, 等. 微尺度激光喷丸强化 TiN 涂层的表面性能[J]. 光学精密工程, 2011, 19

划痕法测得涂层界面结合强度为 76.9 N, 涂层与基体之间结合方式为冶金结合^[15], 提高了式(12)中界面黏附能 W 的值。同时, 涂层中存在自由形态的 C 降低了涂层摩擦系数, 有利于提高 L_c 值和涂层的抗剥落性能。

4 结 论

本文利用阴极弧离子镀在 Cr12MoV 钢表面制备了 TiAlCN 涂层, 进行了相关分析并对界面结合机理进行了探讨, 结果表明:

(1) TiAlCN 涂层有较高含量的 Al 和 C 元素, 其中 Al 原子提高了涂层的耐磨损性能, 无定形 C 作为润滑剂, 降低了摩擦系数。

(2) 涂层中硬质相为 AlN 与 TiN, 同时部分 Al 原子会取代面心立方结构 TiN 中部分 Ti 原子, 生成高硬度的 AlTiN 硬质相, 有利于提高涂层的硬度。

(3) 非密堆结构的 Al 原子间距大于密堆结构 Ti 原子的密度, 原子约束力小则跃迁频率更高, 在离子镀过程中, Al 原子在基体中扩散能力大于 Ti 原子, 其相互扩散方式为非稳态。

(4) Al、Ti、N、C 元素在涂层界面处发生相互扩散, 是形成冶金结合的主要机制, 有利于提高涂层-基体的结合强度, 用划痕法测得涂层界面结合强度为 76.9 N, 其抗剥落能力强。

本文的工作为 TiAlCN 涂层在冷作模具表面改性处理中的应用提供了实验基础。

(11): 2679-2684.

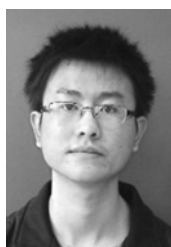
ZHOU J ZH, WEI D H, HUANG S, *et al.*. Microscale laser shock peening on TiN coatings [J].

- Opt. Precision Eng.*, 2011, 19 (11):2679-2684. (in Chinese)
- [2] LIU A H, DENG J X, CUI H B, *et al.*. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings [J]. *Int J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, 31:82-88.
- [3] 郭振山, 王世斌, 李林安, 等. 纳米尺度金属薄膜在拉伸状态下的稳定性[J]. *光学 精密工程*, 2011, 19 (9):2293-2299.
- GUO ZH SH, WANG SH B, LI L A, *et al.*. Stability of nano-scale thin metal films under tension [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2293-2299. (in Chinese)
- [4] HOVSEPIAN P E, EHIASARIAN A P, DEEMING A, *et al.*. Novel TiAlCN/VCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited by the combined high-power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering (HIPIMS/UBM) technology [J]. *Vac.*, 2008, 82(11):1312-1317.
- [5] 张旭海, 陈倩栋, 蒋建清, 等. 热处理对 TiAlCN 涂层组织和性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(1):131-134.
- ZHANG X H, CHEN Q L, JIANG J Q, *et al.*. Effect of treatment on microstructure and performance of TiAlCN coating [J]. *Trans Mater. Heat Treat.*, 2009, 30(1):131-134. (in Chinese)
- [6] 郑建云, 郝俊英, 刘小强, 等. 直流磁控溅射制备 TiAlCN 薄膜及其性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(1):85-90.
- ZHENG J Y, HAO J Y, LIU X Q, *et al.*. Properties of TiAlCN films prepared by direct current magnetron sputtering [J]. *Tribol.*, 2013, 33(1):85-90. (in Chinese)
- [7] VASA N J, PALANI I A, SINGAPERUMAL, 等. 串联光伏电池非晶硅薄膜的 Nd³⁺:YAG 激光辅助掺杂与同时毛化[J]. *光学 精密工程*, 2011, 19(9):2263-2270.
- VASA N J, PALANI I A, SINGAPERUMAL, *et al.*. Nd³⁺:YAG laser assisted doping and simultaneous texturization of amorphous Si film for tandem photovoltaic cell [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(9):2263-2270. (in Chinese)
- [8] KAMATH G, EHIASARIAN A P, PURAN-
- DARE Y, *et al.*. Tribological and oxidation behaviour of TiAlCN/VCN nanoscale multilayer coating deposited by the combined HIPIMS/(HIPIMS-UBM) technique [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 205(8-9):2826-2829.
- [9] ZHANG X H, JIANG J Q, ZENG Y Q, *et al.*. Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 203(5-7):594-597.
- [10] AVILAJA, JARAMILLO H E, SANCHEZ N A, *et al.*. Synthesis and characterization of aluminum titanium carbonitride TiAlCN via mechanical alloying [J]. *J. Sci. Ind. Res.*, 2010, 69(10):773-776.
- [11] ALICIA V, ANTONIO V, PHILIPPE V. The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free energy and enthalpy [J]. *Energy*, 2012, 41:121-127.
- [12] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京:清华大学出版社, 2011:441-446.
- PAN J SH, TONG J M, TIAN M B. *Fundamentals of Materials Science* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011:441-446. (in Chinese)
- [13] 刘智恩. 材料科学基础[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2000:184-186.
- LIU ZH E. *Fundamentals of Materials Science* [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2000:184-186. (in Chinese)
- [14] 孔德军, 周朝政. 划痕法表征 TD 处理制备的 VC 涂层界面结合强度[J]. *航空学报*, 2012, 33 (2):362-368.
- KONG D J, ZHOU CH ZH. Token of interfacial bonding strength for VC coating prepared by TD process with scratching [J]. *Acta Astronautica Sinica*, 2012, 33 (2):362-368. (in Chinese)
- [15] 郑锦华, 李聪慧, 张冲, 等. 不同金属基材上类金刚石薄膜的摩擦特性[J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(6):1545-1552
- ZHENG J H, LI C H, ZHANG CH, *et al.*. Friction properties of DLC film on different metal substrates [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(6):1545-1552. (in Chinese)

作者简介:



孔德军(1966—), 男, 江苏东台人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事材料表面改性处理研究。E-mail: kongdejun@163.com



付贵忠(1990—), 男, 江苏东台人, 硕士生, 2012 年于常州大学获得学士学位, 主要从事表面涂层技术研究。E-mail: fuguizhongchina@163.com

(版权所有 未经许可 不得转载)