

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220213002

C 掺杂 TiAlN 涂层的硬度演变机理*

周琼^{1,2} 仝旭¹ 张而耕¹ 黄彪¹ 陈强¹ 程先华²

(1. 上海应用技术大学上海物理气相沉积 (PVD) 超硬涂层及装备工程技术研究中心 上海 201418;
2. 上海交通大学机械与动力工程学院 上海 200240)

摘要: C 元素掺杂 TiAlN 涂层的增硬机理尚不明确, 为了揭示 C 元素对涂层硬度的作用规律, 采用阴极电弧离子镀膜技术在 316 不锈钢表面制备 C 原子比率分别为 0%、3.87%、9.24%、14.76%、20.57%、25.90% 的 TiAlCN 涂层, 通过试验研究和密度泛函理论系统地阐述 C 掺杂对涂层硬度的作用规律及机理。研究表明: C 原子会置换 TiAlN 晶胞中的部分 N 原子形成 TiAlCN 固溶体相; 随着 C 含量的增加, 涂层硬度呈现先上升后下降的趋势, 在 C 含量为 14.76% 时, 涂层中 Ti-N 键转化成为 Ti-C 键的数量达到饱和, 硬度达到最高值 31.60 GPa; 当 C 原子含量高于 14.76% 时, 涂层中出现类石墨结构, 且随着 C 含量的增加, sp^2 层状结构增多, 在抵抗外界压力时石墨层发生侧滑, 涂层硬度降低; 第一性原理数值模拟结果显示, 随着 C 含量从 0% 增加到 15.625%, 涂层硬度逐渐上升是由于共价性较强的 Ti-C 键逐渐增加。阐明 C 元素掺杂对涂层硬度的作用变化规律, 有利于指导超硬涂层的工艺设计和生产。

关键词: TiAlCN 涂层; C 含量; 硬度; 第一性原理

中图分类号: TG147

Hardness Evolution Mechanism of C-Doped TiAlN Coating

ZHOU Qiong^{1,2} TONG Xu¹ ZHANG Ergeng¹ HUANG Biao¹
CHEN Qiang¹ CHENG Xianhua²

(1. Shanghai Engineering Research Center of Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and Equipment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;
2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The hardening mechanism of C element doped TiAlN coating is not clear. In order to reveal the effect of element C on the hardness of the coating, TiAlCN coating with C atom ratios of 0%, 3.87%, 9.24%, 14.76%, 20.57% and 25.90% are prepared on the surface of 316 stainless steel by cathodic arc ion plating technology. The effect of C doping on the hardness of coatings and its mechanism are expounded from the point of view of atomic scale through experimental research and density functional theory. The research results show that C atoms replace part of N atoms in TiAlN cell to form TiAlCN solid solution phase. With the increasing of C content, the hardness of the coating increases firstly and then decreases. When the C content is 14.76%, the number of Ti-N bonds converted into Ti-C bonds in the coating reaches saturation, and the hardness reaches the highest value of 31.60 GPa. When the content of C atom is higher than 14.76%, the graphite-like structure appears in the coating. With the increasing of C atom content, the sp^2 layer structure increases, the graphite layer slips and the hardness of the coating decreases. The results of first-principles numerical simulation show that with the increasing of C content from 0% to 15.625%, the hardness of the coating increases gradually because of the increasing of Ti-C bond with strong covalence. Therefore, it is beneficial to guide the deposition process design and production of superhard coating to clarify the relationship between C element doping and the coating hardness.

Keywords: TiAlCN coating; C content; hardness; first principles theory

* 上海市自然科学基金资助项目 (20ZR1455700)。

Fund: Supported by Shanghai Municipal Natural Science Foundation of China (20ZR1455700).

20220213 收到初稿, 20220531 收到修改稿

0 前言

TiAlN 涂层具有抗氧化性强、耐磨性好等优异性能,将其应用于汽车零部件表面涂层抗氧化防护和刀具涂层能够有效降低零件和刀具的磨损率,延长其使用寿命^[1-2]。然而随着被加工件材料硬度的提升,TiAlN 涂层的硬度已经不能满足机械加工行业需求^[3]。近年来,元素掺杂形成的固溶强化和细晶强化作用已成为提高 TiAlN 涂层硬度的常用方法^[4]。研究表明,C元素掺杂 TiAlN 涂层后可以改善涂层的显微硬度和摩擦学性能^[5],此类硬质涂层在机械加工、光学仪器、航空发动机的压气机叶片和轴承部件等技术领域有着广泛应用^[6]。ENDLER 等^[7]以乙烯为碳源在刀具表面制备了 TiAlCN 涂层,切削 45 钢试验时表现出较为优异的切削性能。然而不同碳掺杂含量对涂层硬度的影响,仍需进一步研究。

为了深入探究 C 掺杂含量对 TiAlN 涂层硬度演变的作用机理,学者们针对不同 C 含量的 TiAlCN 涂层开展了相关的试验研究。CHEN 等^[8]采用磁过滤阴极真空电弧技术以乙炔为碳源制备 TiAlCN/TiAlN/TiAl 复合梯度涂层,Raman 光谱检测结果表明当 C 含量为 12.4%时,涂层中开始出现非晶碳相,此时涂层的硬度达到最大值 44.36 GPa。CHOE 等^[9]在高速钢上制备 TiAlCN 涂层,试验结果表明随着 C 含量增大,涂层硬度呈现先增大后减小的趋势,C 含量在 30%时,涂层的硬度达到 32 GPa,而当薄膜中 C 含量达到 41%时,TiN(111)峰值较低,薄膜中纯晶态 TiN 结构减少,非晶碳增多。上述通过对 C 元素掺杂的 TiAlN 涂层的试验研究结果均表明,优选含量的 C 元素掺杂可以提高 TiAlN 涂层的硬度。然而仅通过试验研究无法从原子级角度准确地分析出涂层的增硬机理,要进一步提升 TiAlCN 涂层的硬度,拓宽其在机加工领域的应用,对其硬度变化机理的揭示是十分必要和迫切的。

近年来,数值模拟技术被广泛用于分析研究多元涂层的硬度演变机理。张迪^[10]基于第一性原理预测 TiN、TiC_{0.2}N_{0.8}、TiC_{0.5}N_{0.5}、TiC_{0.7}N_{0.3}、TiC 固溶体模型的硬度值分别为 18.99、21.35、31.23、27.07、21.05 GPa;晶胞的理论硬度从 TiN 的 18.99 GPa 提高到了 TiC_{0.5}N_{0.5} 的 31.23 GPa,该模拟结果与其试验测试的硬度值趋势一致。信振洋^[11]基于第一性原理研究了不同 Si 含量(0%, 3.125%, 6.25%)的

TiAlSiN 固溶体模型,模拟所得硬度值分别为 27.07、42.32、41.56 GPa,该结果与 CHEN 等^[12]的试验结果吻合,其中 Si 掺杂后 TiAlN 涂层硬度从 31.2 GPa 提升到 Ti_{0.48}Al_{0.46}Si_{0.06}N 的 42.4 GPa。可见,数值模拟技术可用于对超硬材料硬度和微观电子结构之间关系的理论研究,模拟结果能够指导超硬材料制备工艺的优化。

综上所述,TiAlCN 涂层的硬度受 C 原子含量影响,C 含量较低时,随着 C 含量增加,涂层的硬度逐渐上升,C 含量较高时,过量的 C 原子会形成非晶类石墨结构,使涂层硬度降低。然而,对于涂层中产生类石墨结构时的 C 含量的临界点尚不明确,需探究涂层硬度改变随碳含量变化的演变机制。因此,有必要采用数值模拟和试验相结合的方法,系统研究 C 含量对 TiAlCN 涂层硬度的影响机理。

为优化涂层的制备工艺,提高刀具和零部件的使用寿命,本文从 TiAlCN 涂层中 C 掺杂含量和微观结构的角度,调控 TiAlCN 涂层的硬度等宏观力学性能。首先,通过改变通入乙炔气体的流量,制备 6 组不同碳含量的 TiAlCN 涂层,并表征其元素含量、截面形貌、物相组成、微观结构、元素化学键合状态以及纳米硬度等特性;其次,利用数值模拟技术并运用密度泛函理论构建对应的 TiAlCN 固溶体模型,计算模型的态密度和差分电荷密度,以期从原子量级角度阐述 C 掺杂对涂层硬度的影响机理,以及不同碳含量对涂层性能的影响规律。为高性能、超硬涂层制备工艺的优化提供一条新的技术途径,拓展 TiAlCN 涂层的应用领域。

1 试验与模拟

1.1 涂层制备

本试验采用阴极电弧离子镀膜设备(型号 ICS ARC PRO)在尺寸为 10 mm×10 mm×1.5 mm 的 316 不锈钢试样上制备 TiAlCN 涂层。采用的靶材为 Al_{0.3}Ti_{0.7}靶(纯度 99.9%)和 Ti 靶(纯度 99.9%)。涂层制备前,将试样置于配有专用清洗剂的超声波仪器中清洗 10 min,去离子水漂洗 5 min 之后利用烘干箱去除表面残余水分待用。涂层制备过程中,利用专用夹具将试片固定在转炉架上,转速为 3 r/min,预抽真空到 1 MPa,将基体加热到 420 °C;通入氩气在辉光放电的作用下形成 Ar⁺刻蚀基体 8 min;通入氮气,分别进行 TiN 打底层和 TiAlN 过渡层的制备,提高薄膜与基体之间的结合力以及缓解基体与 TiAlCN 层之间的热膨胀系数差。保持其

他工艺参数不变的情况下, 改变通入乙炔气体的流量 (0、20、25、30、35、40 cm³/min) 制备 TiAlCN

涂层, 最终制备的涂层为 TiAlCN/TiAlN/TiN 梯度复合涂层。涂层制备的工艺参数如表 1 所示。

表 1 涂层制备的工艺参数

Table 1 Process parameters for preparing coating

Depositional coating type	Working voltage / V	Working current / A	Bias / V	Nitrogen flow / (cm ³ /min)	Acetylene flow / (cm ³ /min)	Deposition time / min
TiN	20	160	-100	70	-	10
TiAlN	20	160	-60	100	-	15
TiAlCN	20	160	-80	100	0, 20, 25, 30, 35, 40	90

1.2 涂层的物相分析、力学性能的表面

采用日立公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜观察涂层的截面形貌, 其配备的 EDS 能谱仪检测涂层元素含量; 利用 KaloMAX 型球磨机检测涂层的厚度; 运用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪分析不同碳含量涂层的物相组成, 扫描角度为 20°到 90°, 扫描速度为 8(°)/min; 采用 DXR 532 型激光拉曼光谱仪检测涂层中的非晶碳, 激光功率为 10 mW, 波长 532 nm, 拉曼位移范围为 200~2 000 cm⁻¹; 采用纳米压痕仪 (NanoTest Vantage) 对涂层的显微硬度进行检测, 定压深 80 nm 为 TiAlCN 涂层厚度的 10% 范围内; 采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子谱对 TiAlCN 涂层中元素的成键情况进行分析。

1.3 模型的建立及计算

根据无机晶体数据库 Findit 软件及相关研究^[13], 选择构造的 TiAlN 单胞共含有 8 个原子, 包括 2 个 Ti 原子、2 个 Al 原子和 4 个 N 原子, 将晶胞扩大为 2×2×1 的理想 TiAlN 超晶胞模型, 不考虑超胞中的缺陷。当 Al:Ti 原子比值低于 3 时, 涂层呈现 NaCl 结构^[14]。C 原子半径 $R_1=0.077$ nm, N 原子半径 $R_2=0.075$ nm, $(R_1-R_2)/R_1<15\%$, 达到了形成连续固溶体的条件原则^[8, 15], 通过能量最低原理^[12]和波恩准则^[16]双重判据筛选获得 TiAlCN 模型, 并以实验结果为依据建立 TiAlC_xN 模型, C 含量 X 分别为 0%、3.125%、9.375%、15.625%、21.875%、25%, 如图 1 所示为部分 C 含量的计算构型图。

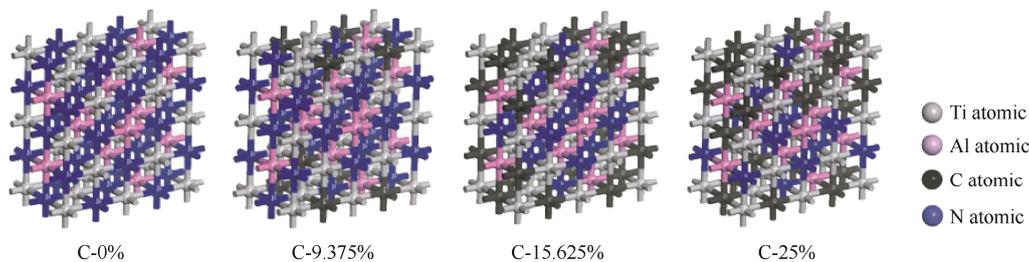


图 1 不同 C 含量的 TiAlCN 构型图

Fig. 1 TiAlCN configuration diagram with different C contents

采用基于密度泛函理论的第一性原理进行模拟计算^[17], 电子间交换关联能泛函选用广义梯度近似 (Generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), 赝势采用超软赝势^[18], 在进行收敛测试后, 选取的截断能为 550 eV, 能量收敛范围小于 10^{-6} eV/atom, 收敛过程直到每个原子上的 Hellmann-Feynman 力低于 0.01 eV/Å, 使用 Γ 点对布里渊区进行采样, 验证 TiAlCN 晶体结构上 K 点的收敛性, 采用 $3\times 3\times 6$ (54 K 点) 的网格进行全收敛计算。所选原子的电子层分别为 N-2s²2p³、Ti-3d²4s²、Al-3s²3p¹、C-2s²2p²。

2 结果及讨论

2.1 涂层的成分及物相分析

经 KaloMAX 型球磨机检测复合涂层的厚度在 1.2 μm 左右, 通过 EDS 能谱测量 TiAlCN 涂层元素的含量, 结果如表 2 所列, 从 S1 至 S6 的乙炔气体流量分别为 0、20、25、30、35、40 mL/min。观察图 2 中的截面形貌图, 可以发现顶层的 TiAlCN 层与 TiAlN 层存在明显的分界, TiAlN 层和 TiN 层的分界不明显。观察试样 S2 可以发现, 当 C 含量较低在 3.87% 时, TiAlCN 层表现出明显

的柱状晶结构, 当 C 含量达到 S4 试样 14.76% 时, TiAlCN 层的柱状晶结构减弱, 组织变得致密, 晶粒明显细化。通过 Scherrer 公式计算图 3 的 XRD

图谱, 发现晶粒尺寸从 C 含量 3.87% 时的 13.8 nm 降低到了 C 含量 14.76% 时的 10.3 nm, 印证了晶粒细化这一结论。

表 2 不同乙炔流量沉积的涂层中的元素相对含量 (at.%)

Table 2 Relative content of elements in coatings deposited by different acetylene flow rates (at.%)

Sample	C ₂ H ₂ flow / (cm ³ / min)	Composition			
		Ti	Al	N	C
S1	0	27.93±2.3	23.44±1.0	48.63±0.5	0
S2	20	26.04±2.1	24.52±1.1	45.57±0.4	3.87±0.4
S3	25	26.94±2.2	24.71±1.3	39.11±0.4	9.24±0.6
S4	30	26.18±2.2	20.70±1.2	38.36±0.6	14.76±1.0
S5	35	27.82±2.0	20.70±1.0	30.91±0.4	20.57±0.8
S6	40	29.82±2.3	23.12±0.9	21.16±0.5	25.90±1.1

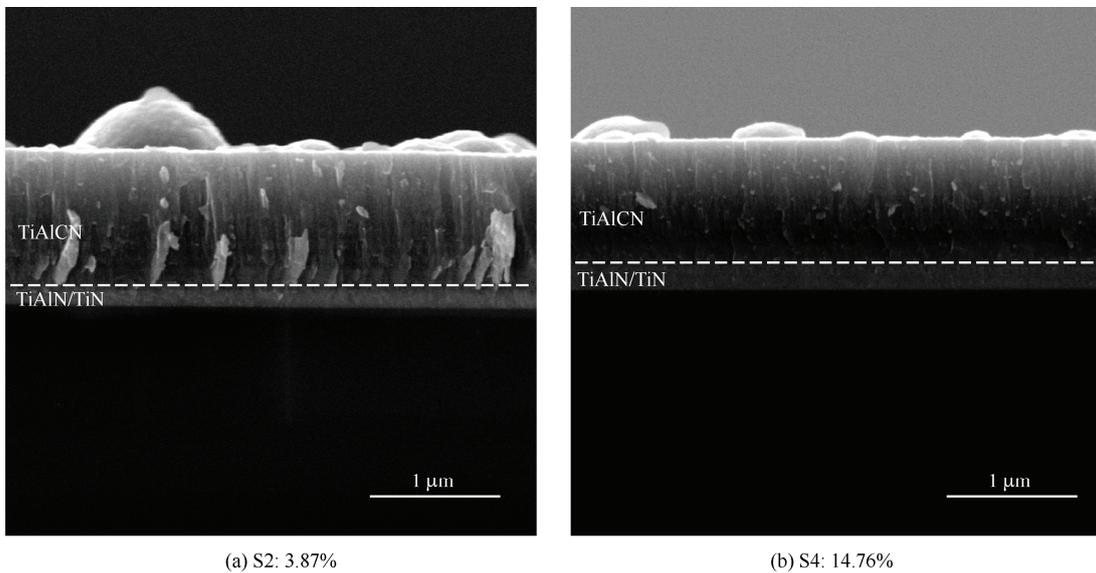


图 2 不同 C 含量的梯度复合涂层截面形貌图

Fig. 2 Cross-sectional morphologies of gradient composite coatings with different C content

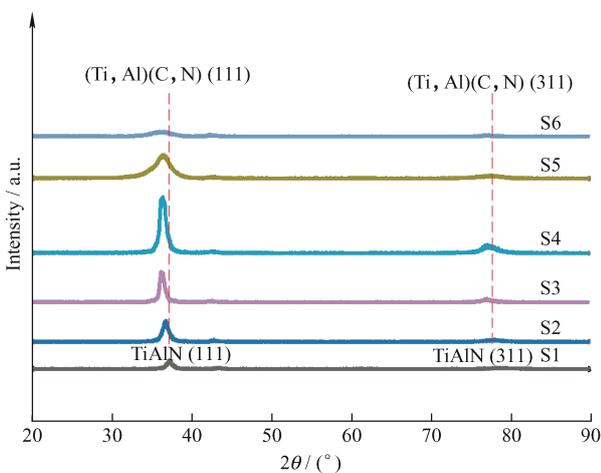


图 3 不同 C 含量 TiAlCN 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of TiAlCN coatings with different carbon contents

不同 C 含量 TiAlCN 涂层的 XRD 图谱如图 3 所示, 从图中衍射峰信息发现 TiAlN 涂层的晶格主要为 fcc-TiAlN (111) 和 (311) 结构, 而 TiAlCN 涂层中 C 元素的引入会取代部分 N 原子, 进而形成强化相(Ti, Al)(C, N)。随着 C 含量的逐步提升, 涂层(Ti, Al)(C, N)的 (111) 衍射峰增强, 在 S4 (30 cm³ / min, 14.76 at.%C) 中最强, 表明此时 TiAlCN 固溶体相结晶度最好^[19], 这是薄膜竞争生长导致的。同时 (111) 峰强度始终高于 (311) 峰, 这是由于 (111) 晶面具有最小的生长表面能, 而涂层会朝着晶体表面能更低的晶面生长, 所以涂层具有 (111) 面择优取向^[20]。当 C 含量超过 14.76% 时进一步增大, (Ti, Al)(C, N) (111) 取向逐渐变弱, (111) 峰位发生了宽化, 这是由于 C 元素的加入, 弥散析出的非晶碳相分布于晶界, 阻止了晶界的迁

移,抑制了其他晶体结构的生长^[21]。

采用拉曼光谱分析进一步研究涂层中C元素存在的形式,如图4所示为TiAlCN涂层的拉曼光谱图,在拉曼位移为200~2000 cm⁻¹区间内,S1~S3观察不到非晶碳的信号峰,在S4(30 cm³/min, 14.76 at.%C)中有明显非晶碳的信号峰,且随C含量增加信号峰增强。D峰对应无序石墨结构,G峰是由sp²键的伸缩振动造成的^[22]。通过D峰与G峰的面积比I_D/I_G可以反映出涂层中sp³键含量,I_D/I_G值越大,sp³键的含量越低^[23],S4~S6的I_D/I_G值分别为0.947、0.976、1.073,呈现上升的趋势,表明S4涂层中的sp³键含量最高,S6涂层中sp³键含量最低。当TiAlCN晶格中所有非金属原子位置均被占据后,过饱和的C原子将在晶界处沉积形成无定形碳^[24],因此C元素在S1~S3中主要以TiAlCN固溶体形式存在,而S4~S6中的C元素不仅会以TiAlCN固溶体相存在,也会以非晶碳相形式填充在涂层的晶粒之间。

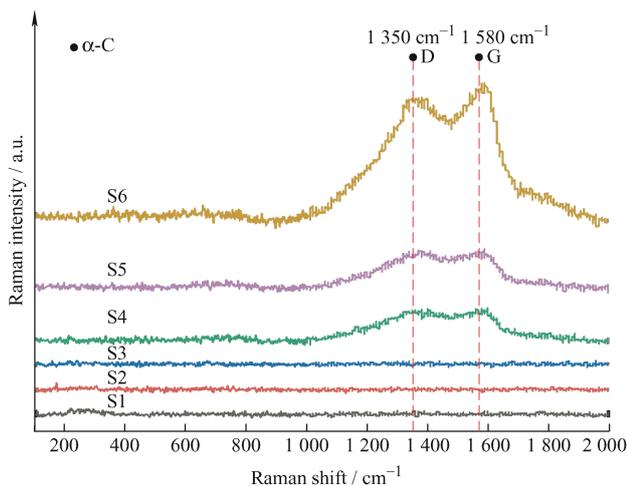


图4 TiAlCN涂层的Raman图谱

Fig. 4 Raman pattern of TiAlCN coating

2.2 涂层硬度变化分析

对不同C含量的TiAlCN模型进行Elastic Constants分析,利用经典的Pugh模量比($k=G/B$)预测硬度的公式^[25]计算模型的硬度,公式如下:

$$H_V = 0.92k^{1.137}G^{0.708} \quad (1)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

$$G = \frac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5} \quad (3)$$

式中, G 为剪切模量, B 为体积模量(图5)。由上式计算出不同C含量TiAlCN模型的硬度,如图6所示。

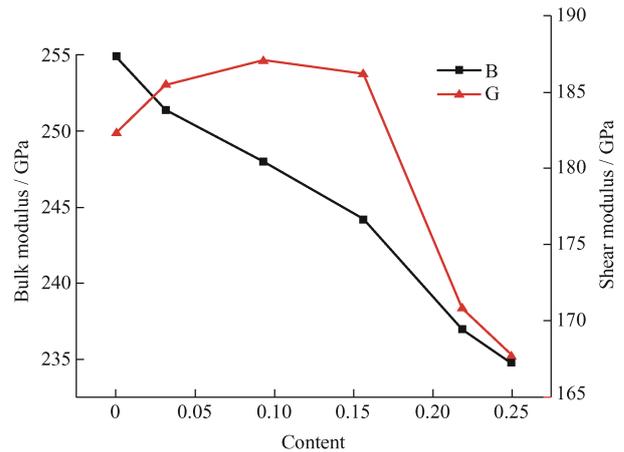


图5 B和G变化图

Fig. 5 Changes of G and B

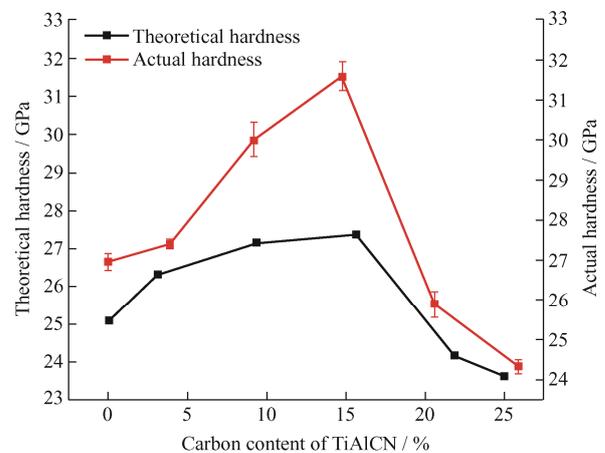


图6 理论硬度和实际硬度变化图

Fig. 6 Changes in theoretical hardness and actual hardness

体积模量 B 和剪切模量 G 的变化图如图5所示,随着C含量的增加,体积模量 B 逐渐减小,剪切模量 G 先增加后减小。涂层计算硬度值和测试硬度变化曲线如图6所示,从图可见,数值模拟中,随着C含量的增加,TiAlCN模型的硬度呈现先上升后下降的趋势,当C含量为15.625%时,涂层模型的硬度达到最大值为27.38 GPa。在纳米压痕测试中,涂层硬度的变化趋势与模拟硬度具有相同的变化规律,呈现先上升后下降的趋势,在C含量14.76%时涂层硬度达到最大值31.60 GPa。对比测试结果与模拟结果发现,实际硬度的检测值整体偏高于模拟的硬度值,主要是由于制备的TiAlCN涂层是多层复合结构,层与层之间的界面会增加涂层的变形抵抗能力^[26]。当C含量从0%增加到14.76%时涂层的实际硬度从26.97 GPa增加到31.60 GPa,一方面是碳元素的引入,弥散析出的非晶碳相分布于晶界,阻止了晶界的迁移,抑制了其他晶体结构的生长导致晶粒细化,进而使涂

层整体硬度增大; 另一方面, C 原子掺杂进入 TiAlN 晶胞中取代部分 N 形成强化相 TiAlCN, 不仅引起了晶格畸变, 而且涂层中 Ti-C 键增多以致共价性增强^[8], 使晶胞硬度值升高, 晶粒增硬, 涂层检测的硬度值提升。当 C 含量 14.76% 时, 上述强化效果达到最佳, 涂层宏观硬度值达到最大。当涂层中碳含量增至 14.76% 后, 晶体中析出的非晶碳发生大规模的团聚现象形成较多的 sp^2 层状结构^[8], 在承受外界压力的时候, sp^2 结构中层与

层之间较弱的范德瓦尔斯力不足以抵抗该作用力而发生侧滑, 导致涂层硬度降低。

2.3 TiAlCN 涂层的态密度及 XPS 分析

TiAlN 和 TiAlCN 的分态密度如图 7 所示, 分态密度可以准确描述原子之间的成键状态, 通过图 7 可以看出, 随着 C 含量的增加, C 原子的 s 轨道和 p 轨道的能量变大, 更容易与 Ti 原子的 d 轨道相互作用。固溶体 $TiAlC_xN$ 的能量区间可以分为四个主要的区域。

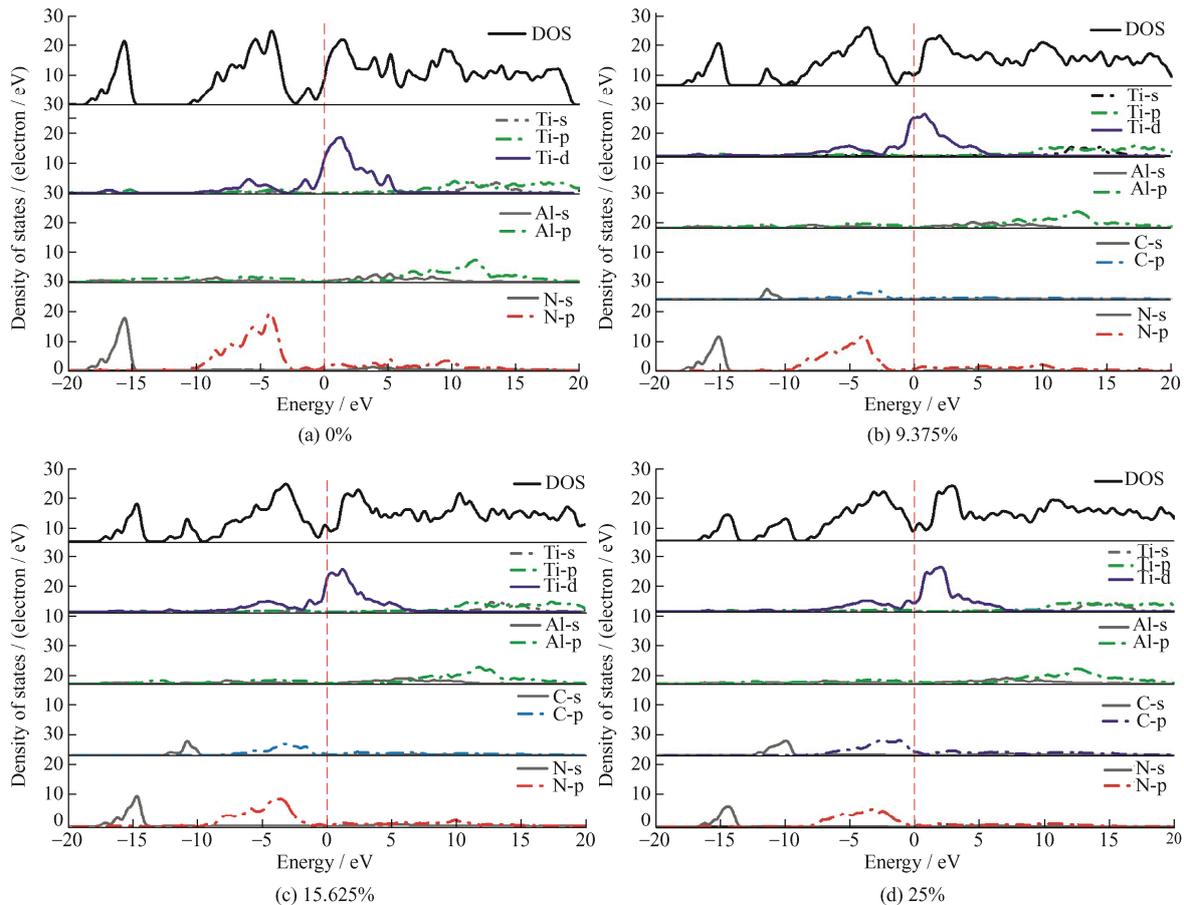


图 7 $TiAlC_xN$ 模型的分态密度

Fig. 7 Fractional state density of $TiAlC_xN$ model

(1) 在 -10 eV 以下, 波峰大部分由 C(s)、N(s) 轨道的价电子组成, 代表了电子的核心结构。

(2) 从 -10 eV 到 0 eV (费米能级), 该区域主要由 C(p)、N(p) 和 Ti(d) 轨道的价电子组成, Ti(d) 轨道的价电子与 C(p)、N(p) 轨道价电子发生强烈的杂化形成 Ti-C 键和 Ti-N 键。根据 JHI 等^[27]的研究可知, 非金属的 2p 层轨道的电子与金属层 d 层轨道的电子通过相互作用形成的强键可以使材料的剪切阻力变大, 进而提高材料的硬度, 所以在 -10 eV ~ 0 eV 区域内的 Ti(d) 轨道价电子和 C(p)、N(p) 轨道价电子发生的强烈杂化所形成的共价键, 可以提高涂层的抗剪切性能, 有助于提高涂层的硬度。

(3) 在 $0 \sim 7.5$ eV 区域中, 该区域主要由大量 Ti(d) 和少量 Al(s) 和 C(p) 组成, 因此化学键主要是金属键 Ti-Ti, 金属键会降低材料的剪切模量, 进而会降低材料的硬度, 但可以提高材料的延展性。

(4) 在 $7.5 \sim 20$ eV 的区域内, 该区域主要由大量的 Al(p) 轨道价电子和少量的 Ti(p)、Ti(d) 轨道价电子组成, 因此生成的 Ti-Al 金属键会降低材料的硬度。

通过分析图 8 总态密度图可以发现, 在费米能级最左侧的第一个尖峰区域 (-10 eV 以下), 随着 C 含量增大, 峰值呈现下降的趋势, 这是由于在 -10 eV 以下, 该区域的波峰大部分由 C(s)、N(s) 轨道的价电子组成, 还包括少量的 Al(p) 轨道价电子组成, 并且 C 原

子的电负性小于 N 原子的电负性^[12], 随着 C 含量的增加, 更多的电子处在低能区域, 则该区域内的峰值变小。图 8 中, TiAlCN 的态密度波形曲线没有发生剧烈的变化, 这表明 TiAlCN 固溶体的晶胞结构比较稳定, 在 C 含量提高的过程中结构没有发生转变。

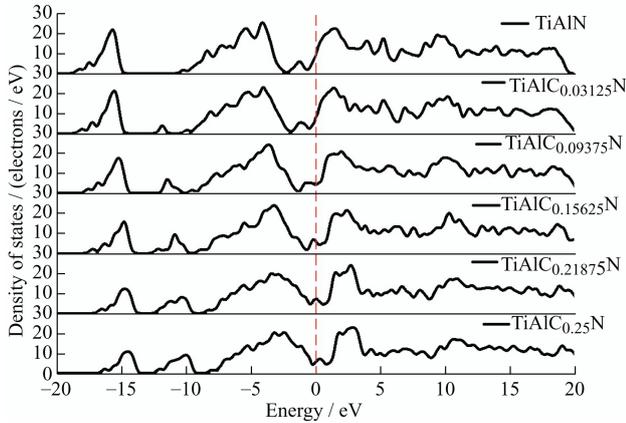


图 8 TiAlC_xN 的总态密度

Fig. 8 Total state density of TiAlC_xN

通过分析试样 S4, 其 C 含量为 14.76% 的 TiAlCN

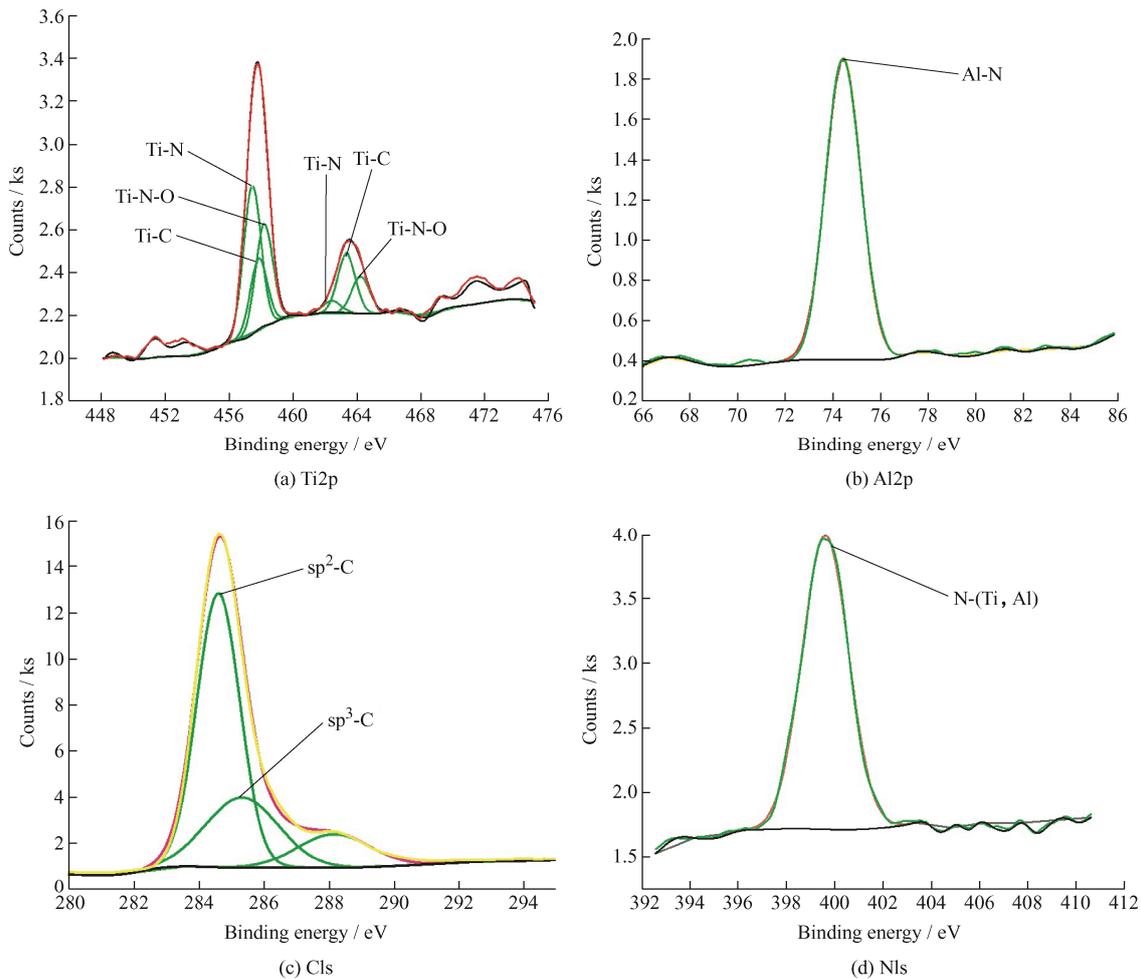


图 9 C 含量 14.76% 的 TiAlCN 涂层峰拟合图谱

Fig. 9 Peak fitting pattern of TiAlCN coating with C content of 14.76%

涂层的 X 射线全扫描光谱发现涂层表面主要分布着 Ti、Al、C、N 和 O 元素, 并且进一步对 Ti、Al、C、N 元素进行窄扫描。TiAlCN 涂层中 Ti、Al、C、N 元素精细谱峰分别如图 9a-9d 所示。由图 9a 可见, 样品中 3 个低能 Ti2p 3/2 峰对应结合能为 457.4 eV、457.8 eV 和 458.15 eV, 分别标定 Ti-N、Ti-C 和 Ti-N-O; 3 个高能 Ti2p 1/2 峰对应结合能为 462.38 eV、463.3 eV 和 464.2 eV, 分别标定 Ti-N、Ti-C 和 Ti-N-O^[8]; 涂层中的氧原子主要来自于表层的污染。图 9b 中 Al2p 的结合能的数值为 74.42 eV, 对应着 Al-N 键。图 9c 中为 C1s 的光谱, 结合能为 284.63 eV 处的特征峰对应着 sp²-C 键, 结合能为 285.35 eV 处的特征峰对应着 sp³-C 键^[28]。从图 9d 中可以观察到, N1s 的结合能为 396.6 eV 的特征峰对应 N-(Ti,Al)。对 N1s 光谱中对应的 N-(Ti,Al) 峰, Ti2p 光谱中对应的 Ti-C 峰以及 XRD 中的物相分析可知, TiAlCN 固溶体相存在于涂层内部^[8]。XPS 的研究分析证实了涂层中 Ti-N 键、Ti-C 键、Al-N 键、sp² 键和 sp³ 键的存在, 与态密度分析的结果相吻合, 证明了模拟结果的可靠性。

2.4 TiAlCN 涂层的差分电荷分析

为了更直观地分析电荷相互作用的程度、键能强度的大小, 通过差分电荷密度图分析 TiAlCN 固溶体内部原子之间的成键和电荷的转移情况。当差分电荷密度值为正值时, 成键后的电子密度比初始的电子密

度重叠更大; 当差分电荷密度值为负值时, 重叠密度更小^[10]。TiAlCN 固溶体的差分电荷密度图如图 10 所示, 选取了 TiAlCN 固溶体中的 (100) 和 (1/200) 两个晶面去解释原子间的相互作用, 红色代表的是原子得到电子, 绿色代表原子失去电子。

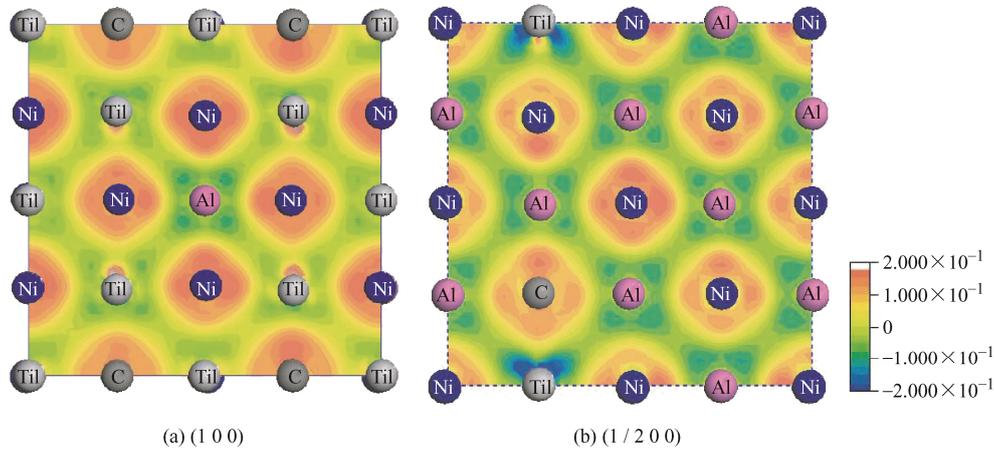


图 10 TiAlC_{0.09375}N 的差分电荷密度图

Fig. 10 Differential charge density of TiAlC_{0.09375}N

通过图 10 分析可以发现, Ti 原子和 Al 原子失电子, 周围分布的电荷数目较少, C 原子周围的电子密度对 Ti 原子周围的电子密度呈现明显的方向性, 表明 C 原子与 Ti 原子之间具有典型共价键的特征, 这与态密度分析的结果一致。N 原子和 C 原子得到电子, 周围分布的电荷数目较多, N 原子周围的红色要比 C 原子重一些, 说明 N 原子得到的电荷数较多, 另外 N 原子的电负性为 3.04 大于 C 原子的电负性 2.55^[10], 同样解释了该现象产生的原因, 印证了差分电荷密度计算的准确性。N 原子周围的电荷分布不均匀, 电荷聚集较多, 因此会显示出离子键的特征, 说明 Ti-N 化学键的离子性强于 Ti-C, 即 Ti-C 键的共价性强于 Ti-N 键^[10]。随着 C 含量的增加, 化学键的离子性变弱, 共价性增强, 因此 C 含量数值在 14.76% 内上升, 相应涂层的硬度增大, 阐明了涂层增硬的机制。

综上所述, C 含量对 TiAlCN 涂层的硬度有重要影响。当碳原子比低于 15.625% 时, 随着 C 含量的上升, 共价性较强的 Ti-C 键逐渐增多, 涂层抵抗变形能力逐渐增加, 导致涂层的硬度逐渐上升。此外, 涂层晶粒逐渐细化以及固溶化程度增加也导致涂层硬度上升。当碳原子比高于 15.625% 时, 涂层中 Ti-C 键达到饱和, 过剩的 C 原子趋于形成稳定的 sp² 结构, 且随着 C 含量上升, sp² 结构逐渐增多, 当涂层受到外界作用力挤压时, 由于 sp² 结构层与层之间的范德华力较弱而优先发生侧滑, 导致涂层

抵抗外界变形能力下降, 涂层的硬度降低。因此, 在制备 TiAlCN 涂层时, 控制涂层中 C 原子比对提升其硬度有重要意义。

3 结论

通过数值模拟技术和试验相结合研究了不同碳含量 TiAlCN 涂层的硬度演变机理, 主要结论如下:

(1) 随着掺杂 C 含量从 0%~25.9%, TiAlCN 涂层的硬度呈先升高后下降趋势, 碳掺杂含量在 14.76% 时涂层硬度值达到最大 31.60 GPa。

(2) 晶粒细化和共价性较强的 Ti-C 键增多是 C 掺杂 TiAlN 涂层增硬的主要原因。

(3) 过量的 C 掺杂含量会导致涂层硬度降低, 主要原因是 C 含量值达到 14.76% 以后, 涂层中 sp² 键含量逐渐增加, 在承受外界压力的时候, sp² 结构中层与层之间较弱的范德瓦尔斯力不足以抵抗该作用力而发生侧滑, 导致涂层硬度降低。

(4) 针对碳含量对涂层性能的影响规律所进行的研究可为高性能超硬涂层制备工艺的优化提供理论基础, 优选 C 含量制备的具有高硬 TiAlCN 涂层有望应用于高硬材料加工等领域。

参 考 文 献

- [1] SAHU A K, SIVARAJAN S, PADMANABHAN R. Optimization of machining parameters in turning of EN31

- steel with TiAlN coated cutting tool[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 7497-7501.
- [2] 黄杰, 史学伟, 廖斌, 等. 新型多弧磁过滤系统对 TiAlN 薄膜的组分调控[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(2): 27-33. HUANG Jie, SHI Xuewei, LIAO Bin, et al. Composition control of TiAlN thin film by a novel multi-arc magnetic filter system[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(2): 27-33. (in Chinese)
- [3] 周琼, 仝旭, 张而耕, 等. 超声辅助 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层刀具切削不锈钢性能的研究[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(12): 92-96. ZHOU Qiong, TONG Xu, ZAHNG Ergeng, et al. Study on cutting performance of stainless steel with ultrasonic assisted TiAlN and TiAlSiN coated tools[J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(12): 92-96. (in Chinese)
- [4] JIAN Z A, CH A, JIE Z A, et al. Effect of B-doping on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiAlN coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, 98: 105531.
- [5] ZHAO R, REN X, WEN K, et al. Multi-arc ion plating and DC magnetron sputtering integrated technique for high-performance Al, C-co-doped δ -TiN quaternary films[J]. *Corrosion Science*, 2021, 182: 109261.
- [6] TILLMANN W, GRISALES D, TOVAR C M, et al. Tribological behaviour of low carbon-containing TiAlCN coatings deposited by hybrid (DCMS / HiPIMS) technique[J]. *Tribology International*, 2020, 151(21): 106528.
- [7] ENDLER I, HÖHN M, HERRMANN M, et al. Aluminum-rich TiAlCN coatings by low pressure CVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1307-1312.
- [8] CHEN S N, ZHAO Y M, ZAHNG 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.
- [9] 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.
- [10] 张迪. TiC_{1-x}N_x 的电子结构以及力学性能的第一性原理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2018. ZHANG Di. First-principles study of electronic structure and mechanical properties of TiC_{1-x}N_x[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2018. (in Chinese)
- [11] 信振洋. TiAlN、TiAlSiN 结构和力学性质的第一性原理研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2013. XIN Zhenyang. Structure and Elastic properties of TiAlN and TiAlSiN studied by ab Initio[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2013, 1-52. (in Chinese)
- [12] CHEN L, WANG S Q, DU Y, et al. Machining performance of Ti-Al-Si-N coated inserts[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(2): 582-586.
- [13] IKDA T. Phase formation and characterization of hard coatings in the TiAlN system prepared by the cathodic arc ion plating method[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 195(1-2): 99-110.
- [14] PI J, KONG Y, CHEN L, et al. Ab initio molecular dynamics studies on effect of Zr on oxidation resistance of TiAlN coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378: 293-300.
- [15] 覃正海, 鲜广, 赵海波, 等. 切削刀具表面 TiCN 涂层的研究现状与发展[J]. *表面技术*, 2016(45): 125-133. QIN Zhenghai, XIAN Guang, ZHAO Haibo, et al. Research status and future development of TiCN coatings deposited on cutting tools[J]. *Surface Technology*. 2016(45): 125-133. (in Chinese)
- [16] WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(5): 1-15.
- [17] 陈志谦, 李春梅, 李冠男, 等. 材料的设计、模拟与计算——CASTEP 的原理及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2019. CHEN Zhiqian, LI Chunmei, LI Guannan. et al. Material design, simulation and calculation — principles and applications of CASTEP[M]. Beijing: Science Press, 2019. (in Chinese)
- [18] 张而耕, 牛帅, 陈强, 等. Cu 掺杂类金刚石薄膜应力降低机制的第一性原理研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 295-300. ZHANG Ergeng, NIU Shuai, CHEN Qiang, et al. First-principles study on stress reduction mechanism of copper doped diamond-like carbon films[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 295-300. (in Chinese)
- [19] 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN 和 CrN 涂层在海水环境下的摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(6): 86-92. SAHN Lei, WANG Yongxin, LI Jinlong, et al. Tribological property of TiN, TiCN and CrN coating in seawater[J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(6): 86-92. (in Chinese)

- [20] KUPTSOV K A, KIRYUKHANTSEV Korneev P V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 216: 273-281.
- [21] ZHANG X, JIANG J, ZENG Y, et al. Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 594-597.
- [22] 李刘合, 张海泉, 崔旭明, 等. X射线光电子能谱辅助 Raman 光谱分析类金刚石碳膜的结构细节[J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1549-1554.
- LI Liuhe, ZHANG Haiquan, CUI Xuming, et al. Comparative analysis of DLC film fine structure by Raman spectra and X-RAY photoelectron spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(8): 1549-1554. (in Chinese)
- [23] FERREARI A C, KLEINSORGE B, MORRISON N A, et al. Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(10): 7191-7197.
- [24] ZENG Y, QIU Y, MAO X, et al. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2015, 584(1): 283-288.
- [25] TIAN Y. Nanostructured superhard materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(14): 1320-1331.
- [26] LIAN G, ZHAO C, ZHANG Y, et al. Investigation into micro-hardness and wear resistance of 316L/SiC composite coating in laser cladding[J]. Applied Sciences, 2020, 10(9): 3167.
- [27] JHI S H, IHM J, LOUIE S G, et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides[J]. Nature, 1999, 399(6732): 132-134.
- [28] 陈淑年, 廖斌, 陈琳, 等. 基于磁过滤技术 TiAlCN/TiAlN/TiAl 复合体系腐蚀及摩擦学性能[J]. 物理学报, 2020, 69(10): 107202.
- CHEN Shunian, LIAO Bin, Chen Lin, et al. Corrosion and tribological properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(10): 107202. (in Chinese)

作者简介: 周琼, 女, 1984 年出生, 博士, 讲师。主要研究方向为超硬纳米 PVD 涂层、摩擦学和材料失效分析。

E-mail: jeam.555666@163.com

程先华 (通信作者), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程及摩擦学等。

E-mail: xhcheng@sjtu.edu.cn