doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20220411004

Mo 和 C 含量对 AlCrN 薄膜组织和性能的影响^{*}

¹陈云²刘浩¹ 康建军1 李潇阳1 施 丽1鲜广3 昊^{1,4} 杜 张 (1. 贵州大学机械工程学院 贵阳 550025; 2. 成都工具研究所有限公司 成都 610500: 3. 四川大学机械工程学院 成都 610065; 4. 贵州大学教育部先进制造技术重点实验室 贵阳 550025)

摘要: AICrN 薄膜因其具有优异的力学性能广泛应用于金属切削领域, Mo 和 C 的掺杂对提高 AICrN 薄膜的硬度和耐磨性有理论上的可行性, 然而 Mo 和 C 元素的共同作用对 AICrN 薄膜的组织结构、力学性能及摩擦学性能的影响仍须进一步探索。使用中频反应 磁控溅射和热丝弧离子镀复合薄膜设备在硬质合金和 Si (100)表面制备 AICr(MoC)N 薄膜。使用 SEM、XRD 和 EDS 分析薄膜的 微观形貌、物相组成和元素含量,采用纳米压痕测试仪、摩擦磨损试验仪和 3D 轮廓仪表征薄膜的硬度、耐磨损性并观察薄膜的磨 痕形貌。结果表明:随着 MoC 镶嵌靶 (Mo 和 C 等面积)电流的增加, Mo 和 C 元素含量上升,当 MoC 靶电流为 2.5 A 时,薄膜中 Mo 和 C 的含量分别升至约 14.6 at.%和 9.1 at.%。与 AICrN 薄膜相比, AICrMoCN 薄膜中出现 β-Mo₂N 和 γ-Mo₂N 相, *c*-CrN 相的生 长从高表面能 (111)面转变为低表面能 (200)面。随着 Mo 和 C 元素含量的增加,薄膜硬度先增加后减小,靶电流为 1 A 时薄膜 硬度达到最大值 35±0.5 GPa,在 MoC 靶电流为 2.5 A 时,薄膜出现可由 SEM 观察到的纳米多层结构,此时 AICrMoCN 薄膜硬度 下降至约 23±1 GPa。随着 Mo 和 C 元素含量的增加,薄膜的残余压应力由 4.8±1 GPa 减小至 2.2±0.1 GPa。与无 Mo 和 C 薄膜相比, Mo 和 C 的掺杂有利于降低 AICrN 薄膜的摩擦因数, Mo 和 C 含量增高,薄膜的摩擦因数大小呈现相近的趋势。AICrMoCN 薄 膜在与 Si₃N₄ 对偶球对磨时获得相较于 Al₂O₃ 对偶球更低的磨损率。对比分析 AICrN 薄膜在不同 Mo 和 C 含量下的力学性能及摩擦 学性能,揭示 Mo 和 C 的作用机理,可对其实际应用场景提供指导。

关键词: AlCr(MoC)N 薄膜; 微观结构; 硬度; 残余应力; 摩擦磨损性能 中图分类号: TG178; TH117

Effect of Mo and C Contents on the Crystal Structure and Properties of AlCrN Films

SHI Jie¹ CHEN Yun² LIU Hao¹ KANG Jianjun¹ LI Xiaoyang¹ ZHANG Li¹ XIAN Guang³ DU Hao^{1,4}

School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
 Chengdu Tool Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610500, China;

3. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

4. Key Laboratory of Advanced Manufacturing Tchnology of Ministry of Education,

Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: AlCrN is widely used as cutting tool coating because of its excellent mechanical properties. The doping of Mo and C is theoretically feasible to improve the hardness and wear resistance of AlCrN film, however, the effect of the combined effect of Mo and C elements on the structure, mechanical properties and tribological properties of AlCrN thin film still needs to be further explored. AlCr(MoC)N films are grown on cemented carbides and Si(100) surfaces by using a hybrid PVD apparatus (medium frequency magnetron sputtering and ion plating

^{*} 国家自然科学基金(52165021, 51805102)和贵州省科学技术基金(黔科合基础[2020]1Y228)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52165021, 51805102) and Natural Science Foundation of Guizhou Province ([2020]1Y228).

evaporation). SEM and XRD and EDS are applied to analyze the crystal structure, phase, and elemental composition of the films. The hardness, tribological behavior, and wear track morphology are evaluated by nanoindentation tester, tribotester, and 3D profilometer, respectively. The results indicate that as the current of the MoC mosaic target (with equal area for Mo and C) increases, Mo and C content increases. As MoC target current reaches 2.5 A, Mo and C contents increase to around 14.6 at.% and 9.1 at.%, respectively. AlCrMoCN films are composed of β -Mo₂N and γ -Mo₂N phases, and the growth of the *c*-CrN phase changes from a high surface energy (111) plane to low surface energy (200) plane with the increasing content of Mo and C. With the increase of Mo and C content, the film hardness increases and then decreases, and the highest hardness of 35 ± 0.5 GPa is achieved by the film grown at the MoC target current of 1 A. As the MoC target current reaches 2.5 A, a multilayer structure is observed in SEM images, during which the hardness of AlCrMoCN film decreases to around 23 ± 1 GPa. In addition, the compressive stress of the films decreases from 4.8 ± 1 GPa to 2.2 ± 0.1 GPa with the MoC target current increasing from 0 A to 2.5 A. The doping of Mo and C favors the reduction of the friction coefficient of AlCrN films compared to Mo and C free films, with increasing Mo and C content showing a similar trend in the magnitude of the friction coefficient of the films. Lower wear rates for AlCrMoCN films are obtained when the Si₃N₄ counterpart is used as compared to Al₂O₃. A comparative analysis of the mechanical and tribological properties of AlCrN films at different Mo and C contents reveals the mechanism of Mo and C effects and provides guides to practical application scenarios.

Keywords: AlCr(MoC)N films; microstructure; hardness; residual stress; friction and wear properties

0 前言

作为一种典型的三元过渡金属氮化物薄膜, AlCrN 广泛应用于切削刀具和模具表面,以提高工 件整体的力学、物理化学和摩擦学性能。AlCrN 三 元体系中,铝在提高抗氧化性^[1]、硬度和耐磨性^[2] 等方面发挥着重要的作用,这与薄膜点缺陷浓度增 加^[3]和氧化(或腐蚀)产物的致密性提高^[1]有关。

三元过渡金属氮化物硬度和耐磨性的提高可由 掺杂获得。一方面,掺杂原子形成点缺陷,导致晶 格畸变,阻碍了位错运动^[4],另一方面,一些掺杂 元素可形成非晶态氮化物结构,降低了薄膜晶粒尺 寸[5-6]。根据硬质薄膜在摩擦磨损工况下的失效机 理,薄膜的耐磨性与其硬度、摩擦因素、结合强度 等多个因素有关。碳元素掺杂可显著提高薄膜硬度 和降低摩擦因数,这是由于碳和氮原子具有相似的 价电子结构,碳元素通过置换的方式降低氮元素的 饱和度,与氦原子相比更少的价电子数使 Me-C 共 价键的强度高于 Me-N, 从而提高薄膜硬度^[7]。另外, 过量的碳元素可形成非晶态 α -C 相,其 sp² 键提供 了良好的润滑性^[8],进而提高薄膜的耐磨损性能^[9], 但需要注意的是,非晶态 α-C 相的固体润滑效应对 温度极为敏感。SHTANSKY 等^[8]和 BONDAREV 等^[9]证实了非晶碳相只有在温度为 250 ℃以下才具 有润滑作用。在非润滑条件下, 钼元素同样具有降 低薄膜摩擦因数的作用,摩擦因数的降低与 MoO3 或 Mo_nO_{3n-1} (Mo₄O₁₁、Mo₈O₂₃ 和 Mo₉O₂₆) 的形成 相关。MoO₃和 Mo_nO_{3n-1} 统称 Magnéli 相,不同于 Al₂O₃和 Fe₂O₃等氧化物的低离子电势, Magnéli 相具 有较高的离子电势,这就使得其具有硬度和剪切模量 低的特点^[10-11]。GASSNER 等^[12]研究发现 MoN 的氧化 温度为 300~550 ℃, Mo₂N 的氧化温度为 460~ 720 ℃。由此可见,作为掺杂元素,Mo 和 C 的工作温 度有明显差异,Mo 元素掺杂可以有效弥补非晶碳在高 于 250 ℃时固体润滑效应降低的问题。以上对于 Mo 和 C 元素的自润滑原理和使用温度的研究表明,两者 同时掺杂可促进薄膜在各个温度区间的自润滑效应, 本研究的目的在于探明 Mo 和 C 元素共同作用对 AlCrN 薄膜微观组织和性能的影响。

本文采用 Al₇₀Cr₃₀ 合金靶和 MoC 镶嵌靶共溅射 的方式制备 AlCr(MoC)N 薄膜,通过提高 MoC 镶嵌 靶的电流(0~2.5 A) 来逐渐增加薄膜中 Mo 和 C 元素的含量。研究了不同 Mo 和 C 元素含量下 AlCr(MoC)N 薄膜的微观组织、残余应力、硬度和 摩擦磨损等性能。

1 试验方法

1.1 薄膜制备

在单面抛光 Si (100)和硬质合金 (WC-8 wt.% Co)基体上同时沉积 AlCr(MoC)N 薄膜。薄膜沉积 前,分别使用丙酮和无水乙醇对 Si (100)和硬质合 金基体进行超声波清洗,清洗时长共 20 min。清洗 完成后,将样品吹干,放置于沉积室的工件架,基 体与靶材距离为 11 cm。使用中频反应磁控溅射和 热丝弧离子镀复合薄膜设备制备 AlCr(MoC)N 薄 膜,其中热丝弧离子镀用于沉积 Cr 过渡层,两台中 频反应磁控溅射电源分别给尺寸为 100 mm× 150 mm 的 Al₇₀Cr₃₀ 合金靶 (99.8%)和 MoC 镶嵌靶 (Mo 和 C 的纯度均为 99.95%, Mo 和 C 靶面积相等) 供电。Al₇₀Cr₃₀ 靶和 MoC 靶表面相互平行,工件架

位于两靶之间,转动速度为 8 r/min,设备配置详 情可参见文献[13-14]。薄膜制备过程包括抽真空、 加热、刻蚀、沉积 Cr 过渡层、沉积 AlCr(MoC)N 薄 膜和冷却。设备背底真空约为2 MPa, 基体加热过 程中加入 Ar,保持真空室压强约 0.3 Pa,加热温度 设为 400 ℃,工件架达到设置温度的时间约为 20 min,达到设置温度后保持 30 min 以确保工件架 整体达到400℃。使用脉冲基体偏压对工件基体进 行刻蚀,脉冲偏压-500 V,持续时间 30 min。热丝 弧离子镀蒸发 Cr 铸锭沉积 Cr 过渡层, 热丝电流 200 A, 工件偏压-200 V, 持续时间 10 min, 获得的 Cr 过渡层厚度约 200 nm。使用中频反应磁控溅射制备 AlCr(MoC)N 薄膜, 工作压强约为 0.4 Pa, Al₇₀Cr₃₀ 合金靶电流保持7A, MoC 镶嵌靶电流分别为0、1、 1.5、2、2.5 A, 工件直流偏压-50 V, 沉积时间为 90 min。将样品冷却至 80 ℃后,取出样品。

1.2 薄膜组织

使用 Hitachi S300-N 型扫描电子显微镜(SEM) 在 5.0 KV 加速电压下观察薄膜断口。使用 X 射线 能谱(EDS)检测薄膜成分,考虑到硬质合金基体 中 C 元素对薄膜成分的干扰,对生长于 Si(100) 基体表面的薄膜进行面扫描,手动扣除 Si 元素含量, 获得薄膜在该区域内 Cr、Al、Mo、C 和 N 元素的 原子百分比,每组样品测量 3 次,将 3 次测量结果 平均,计算出薄膜元素的最终原子比。

使用 PANalytical X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD)检测薄膜微观组织,在 Cu Kα 射线 (λ=1.540 597 Å)下对以硬质合金作为基体的样品进行 Bragg-Brentano 几何扫描 (θ-2θ),扫描范围为 30°~70°,扫描步长为 0.008°,单位步长持续时间 5 s。

1.3 薄膜性能

使用纳米压痕测试仪(TTX-NHT3)测试薄膜的硬度和弹性模量。为了避免压入超过薄膜厚度的10%,测量中选择5mN固定载荷。每个样品分别测量3次并求平均值。

通过 Si 基体的弯曲程度计算薄膜残余应力。使用 PANalytical Empyrean型 XRD 对 10 mm×10 mm×0.5 mm Si (100)基体的 (400)峰进行 omega 扫描 (范围 omega=34.565±1°),沿 X 轴方向分别扫描 9 个位置,每个位置间隔 1 mm。残余应力由 Stoney's 公式计算:

$$\sigma = \frac{E_{\rm s} \times t_{\rm s}^2}{6R_{\rm s} \times t_{\rm f}} \tag{1}$$

式中, *E*s 是单晶 Si 的体模量, *R*s 是基体的弯曲半径, *t*f 和 *t*s 分别为基体和薄膜的厚度。

通过往复滑动的方式测试薄膜的摩擦磨损性能,使用 MFT-4000 多功能材料表面试验仪,分别 以直径为 6 mm 的 Al₂O₃和 Si₃N₄球头作对偶球,施 加载荷为 5 N,在室温条件下,以 200 mm / min 的 滑动速度进行持续时间分别为 200 min 和 400 min 的摩擦磨损试验,分别对应滑动距离 40 m 和 80 m。 使用 3D 表面轮廓仪(Contour Elite K)观察磨痕轮 廓。磨损率的计算公式如下^[15]:

$$K = \frac{V}{FS} \tag{2}$$

式中, K 为薄膜的磨损率 ($\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{N}^{-1} \cdot \mathbf{m}^{-1}$), V 为磨 损体积 (\mathbf{m}^3), F 为加载力 (\mathbf{N}), S 为滑动距离 (\mathbf{m})。

2 试验结果

2.1 成分和结构

图 1 为 AlCr(MoC)N 薄膜在不同 MoC 靶电流下 的元素含量变化。由图可见,当 MoC 靶电流为 0 A 时,AlCrN 薄膜中的 N 元素含量超过 50 at.%,说明 在此工艺参数下已获得符合化学计量比的氮化物薄 膜。随着 MoC 靶电流的提高,Mo 和 C 元素含量不 断增加,与之对应的 Al、Cr 和 N 元素的含量不断 下降。相同 MoC 靶电流下,薄膜中的 Mo 元素含量 高于 C 元素含量。本试验中使用的 MoC 镶嵌靶中 Mo 靶和 C 靶的面积相同,考虑到相同 Ar⁺轰击能量 下 Mo 靶的溅射效率 (sputter yield)高于 C 靶 (Ar⁺ 轰击能量为 500 eV 时,Mo 靶和 C 靶的溅射效率分 别为 0.553 和 0.268),薄膜中的 Mo 元素含量应为 C 元素含量的 2 倍,与本测试中的 MoC 电流高于 1.0 A 时的 Mo / C 含量比相近。





Fig. 1 Element concentration of AlCr(MoC)N films grown at different MoC target currents

硬质合金表面 AlCr(MoC)N 薄膜的 X 射线衍射

图谱如图 2 所示。样品均出现对应 WC-Co 基体的 六方 h-WC 峰 (00-025-1047), 且 AlCrN 薄膜的基 体峰强高于 AlCrMoCN 薄膜。基体峰强与薄膜厚度 相关,当薄膜厚度较低时,X射线扫描深度范围内 的基体晶胞数量增加,衍射计数增加,XRD 峰值增 强^[16]。本研究中使用 AlCr 单靶制备 AlCrN 薄膜, 厚度低于 AlCr 靶和 MoC 靶共溅射制备的 AlCrMoCN 薄膜。MoC 靶电流为0A时,薄膜的X 射线衍射峰对应面心立方 c-CrN (00-011-0065),未 出现密排六方 h-AlN 峰。形成面心立方结构 AlCrN 相的 Al / (Al+Cr)原子比界限为 0.67~0.75^[17], 即当 Al 原子百分比低于此界限时,薄膜易形成单一面心 立方固溶体,然而当 Al 原子百分比高于此界限时,易 形成密排六方 h-AIN 相。参考图 1 中 AlCrN 薄膜 Al/(Al+Cr)=0.68, 该薄膜结构符合 AlCrN 薄膜在 该固溶度下的晶体结构。根据 AlCrN 薄膜的择优取 向,薄膜中所检测的晶粒(晶粒的晶面均平行于基 体)均沿高表面能(111)面生长,这是由薄膜生长 过程中的低离子轰击能量引起的,此生长方式广泛 存在于低离化率磁控溅射制备的面心立方结构氮化 物薄膜。AlCr 靶和 MoC 靶共溅射后,薄膜出现两 种结构的 Mo₂N 相,即四方β-Mo₂N (00-024-0768) 和立方 γ-Mo₂N (00-025-1366)。MoC 靶电流为1A 时, 薄膜中出现β-Mo₂N (103)、β-Mo₂N (200) 和 γ-Mo₂N (111) 峰,并且 c-CrN (111) 峰值降低。 随着 MoC 靶电流的升高, β-Mo₂N(200) 和γ-Mo₂N (111) 峰值升高, β-Mo₂N (103) 峰值降低。与标 准衍射角度相比,AlCrMoCN 在y-Mo₂N(111)和 β-Mo₂N(200)处的 X 射线衍射峰均出现左移的现 象,此现象可由置换原子引起的晶格畸变(增大) 来解释^[18]。此外,AlCrMoCN 薄膜的 X 射线衍射图 谱 2θ=42.9°处对应 β-Mo₂N (200) 和 c-CrN (200) 晶面,可见此 X 射线衍射峰由 β-Mo₂N 和 c-CrN 的 (200) 峰组合而成。c-CrN 生长方向由(111) 面转 变为(200)面,其原因在于 Mo 和 C 元素的掺杂 导致薄膜表面能降低^[19]。薄膜中掺杂 C 后未在 X 射 线衍射图谱观察到对应的峰,这是因为 AlCrMoCN 薄 膜中C含量低于10at.%(见图1)和C元素以非晶碳 相存在。

REBHOLZ 等^[20]使用磁控溅射制备 $W_{1x}C_x$ 涂层时 出现了相似的现象,当 $W_{1x}C_x$ 的硬度达到 40 GPa 以上 时(C=15 at.%),其对应的 XRD 衍射峰仍然以立方 α -W 相为主。与 AlCrN 薄膜相比,AlCrMoCN 薄膜的择优 取向发生变化,故无法直接从对应的衍射峰通过半高 宽的比较,获得薄膜晶粒大小的信息,但是,通过比 较 MoC 靶电流为 2.0 A (或 2.5 A)的 AlCrMoCN 薄膜位于 *c*-CrN(111)处的峰和 AlCrN 薄膜的 *c*-CrN (111)峰,可见半高宽的增大,说明 Mo 和 C 对薄 膜晶粒的细化作用。对不同 Mo 和 C 含量的 AlCrMoCN 薄膜而言,从对应峰的半高宽难以明确 晶粒尺寸的变化趋势,但是结合 SEM 断口形貌变化, 可见薄膜柱状晶粒的生长随着 Mo 和 C 含量的升高 逐渐被抑制。此现象在 C 掺杂的研究中也多有报 道^[21-22],晶粒细化的原因在于随着 C 含量的增加, 薄膜中非晶 C 含量的增加,晶界浓度增加^[22]。 Mo 也有晶粒细化的作用,但是根据相关研究, 其对薄膜的晶粒细化有限^[23-24]。





AlCr(MoC)N 薄膜的断口形貌如图 3 所示。由 图可见薄膜分为过渡层和 AlCr(MoC)N 两层, 且 AlCr(MoC)N层的厚度随 MoC 靶电流的升高不断增 加。薄膜沉积速率的增加与单位时间内到达基体的 原子数量的增加和靶材放电由过渡模式转向金属模 式相关^[25]。AlCr(MoC)N 薄膜的柱状晶结构随着 MoC 靶电流的升高逐渐消失,参考薄膜 X 射线衍射 图谱(图 2),薄膜 X 射线衍射峰半高宽增大,说明 薄膜的晶粒尺寸降低,晶间体积增大,薄膜结晶性 变差。为了进一步研究高 MoC 靶电流下薄膜的微观 组织结构,在高放大倍数下对 MoC 靶电流为 2.5 A 的薄膜断口进行了观察,如图 3f 所示,由图中发现 AlCrMoCN 薄膜出现明显的纳米多层组织。根据 SEM 背散射原理,重元素(大原子核元素)更易使 入射电子产生背散射,因此产生更光亮的视场,可 见以 Mo 元素为主的膜层的视场更亮。



图 3 AlCr(MoC)N 薄膜在不同 MoC 靶电流下的截面形貌

Fig. 3 Cross section morphology of AlCr(MoC)N grown at different MoC target currents

2.2 硬度和弹性模量

不同 MoC 靶电流下 AlCr(MoC)N 薄膜的硬度、

弹性模量和*H*/*E*的变化趋势如图4所示。由图可知, AlCrN 薄膜硬度约为 23.7±2.5 GPa, 当 MoC 靶





电流升至1A时,薄膜硬度达到35±0.5 GPa, 靶电 流持续升高,薄膜硬度逐渐下降。C的掺杂导致薄 膜中的 N 被取代,形成更强的共价键,并发生晶格 畸变,使硬度增加^[7]。然而当电流继续增大时,薄 膜硬度逐渐下降。主要原因是,随着C含量增加, 非晶碳浓度增加,导致薄膜的硬度降低^[26]。需要注 意的是, AlCrMoCN 薄膜的硬度转折点位于 MoC 靶电流 1.5 A 处 (C 含量约为 6.9 at.%), 根据 TONG 等^[27]的研究,由于C元素无法完全置换N元素空位, 当 C 元素含量仅占 4.9 at.%时, CrCN 薄膜已出现非 晶碳相和硬度降低的现象。另外,当 MoC 靶电流增 至 2.5 A 时,薄膜出现多层结构,由 MoC 靶电流为 1 A 的样品性能可知, AlCrN 和 MoCN 层之间存在 扩散,且 AlCrMoCN 薄膜衍射峰并未出现多个卫星 峰的形态^[28],因此,本研究中,AlCrMoCN薄膜的 纳米多层结构有别于有明显剪切模量和晶格常数差 异的超晶格薄膜^[29],子层之间的扩散导致力学性能 的降低^[30],该现象与 YOUSAF 等^[31]的研究结果相 似。为进一步讨论薄膜硬度是否与薄膜中金属含量 增加相关,对各金属元素及非金属元素含量占比进 行计算(其中碳仅可置换氮元素空位),随着 MoC 靶电流增加, C和N元素含量一直保持在50 at.%以 上,符合化学计量比,故理论上,薄膜中不存在金 属元素单质或者合金,因此薄膜硬度下降并非由于 金属比例的增加导致的。另外,在 TONG 等^[27]的研 究中, C 对 N 的置换阈值能够到达 4.9 at.%, 按照 此值对薄膜中非晶碳含量极限进行计算,形成非晶 碳的 C 含量最大值为 4.2 at.%, 若将薄膜中的非晶 碳含量去除, C+N 的含量仍大于 50 at.%, 符合氮化 物和碳化物的化学计量比,故不可能产生金属单质 或合金。由图 4b 中 H/E 在不同 MoC 靶电流下的 变化可知, H/E 随 MoC 靶电流的增大先升高再降 低,当 MoC 靶的电流为1 A 时, H/E 最大,此变 化与薄膜硬度变化趋势相似。根据图 4c 和图 4d 中 MoC 电流分别为1A和2.5A时 AlCrMoCN 薄膜的 载荷-压入曲线, 压头对薄膜的压入深度在 100 nm 内,因此压头压入深度未超过薄膜的10%,且两组 薄膜的硬度差异明显。

2.3 残余应力

AlCr(MoC)N 薄膜在不同 MoC 靶电流下的残余 应力如图 5 所示。从图中可知薄膜均为压应力,且 AlCrN 薄膜的残余压应力数值较传统磁控溅射方法 制备的薄膜残余压应力大^[32]。此现象与薄膜的制备 工艺有关,本研究中使用中频反应磁控溅射和热丝 弧离子镀结合的薄膜工艺,此工艺可提高 Ar 的离化

率,但是受限于中频反应磁控溅射对溅射原子离化 率的不足,等离子中存在大量的 Ar⁺和溅射原子。 压应力的产生主要源于进入晶界的 Ar^{+[33-34]},当进 入晶界的 Ar 原子过多时,还有可能在晶界形成 Ar 气泡[35]。本研究使用中频反应磁控溅射和热丝弧离 子镀结合的方式沉积薄膜(热丝弧离子镀用于制备 过渡层,在 AlCr(MoC)N 薄膜生长阶段,热丝弧工 作电流降低, 仅为薄膜生长提供 Ar⁺), Ar⁺浓度高 于传统磁控溅射,且使用-50 V 基体偏压,存在大 量高于 50 eV 的 Ar^+ ,此时 Ar^+ 的轰击能量超过 Ar对薄膜形成元素的置换阈值(20~50 eV)^[36],故使 本试验中的 AlCrN 薄膜压应力大于传统磁控溅射制 备的薄膜。与 AlCrN 相比, AlCrMoCN 薄膜的压应 力有明显下降,主要在于薄膜中掺杂 Mo 和 C 元素 后,导致N被C取代,形成一个强键,这就使得晶 体表面原子与晶界中其他原子(其中包括 Ar 原子) 的发生碰撞级联后产生位置变化的可能减小,引起 点缺陷的可能变小,从而导致薄膜残余压应力减 小^[37]。同时,晶体的择优取向对残余应力具有影响, (111) 面是面心立方晶体的密排面, 此晶面的原子 位置变动会引起更大的晶格畸变,因此,在不产生 择优取向变化的前提下,相同的 Ar⁺轰击能量和离 子数量会使(111)面产生大于(200)面的残余压 应力^[38]。根据图 2, MoC 的掺杂, 薄膜中出现 (200) 面,该择优取向使得残余应力降低。



图 5 AlCr(MoC)N 薄膜在不同 MoC 靶电流下的残余应力 Fig. 5 Residual stress of AlCr(MoC)N films grown at different MoC target currents

2.4 摩擦磨损性能

图 6 所示为 AlCr(MoC)N 薄膜在分别使用 Si₃N₄ 和 Al₂O₃ 为对偶球且持续时间为 200 min 时的摩擦 因数曲线。由摩擦因数曲线可知, AlCrN 薄膜与两 种不同材料的对偶球对磨时,均在摩擦磨损初期出 现摩擦因数上升的现象,但是,Si₃N₄和 Al₂O₃对偶 球对 AlCrN 薄膜的摩擦因数最大值和到达最大值时 对应的摩擦磨损时间存在差异,即 Si₃N₄ 对偶球与 AlCrN 薄膜的最高摩擦因数约 0.42, 此摩擦因数在 摩擦磨损时间约为 25 min 时获得, 与之相比, Al₂O₃ 对偶球与 AlCrN 薄膜的最高摩擦因数约 0.65, 且摩 擦因数对应的摩擦磨损时间约为 50 min。此外, Si₃N₄与 AlCrN 薄膜的摩擦因数曲线在达到最高点 后,摩擦因数在约 0.4 保持稳定,而 Al₂O₃ 对偶球与 AlCrN 薄膜的摩擦因数曲线在达到最高点后逐渐下 降,在摩擦磨损时间约为100 min 后达到稳定(约 0.45)。这种现象与两种对偶球对薄膜的摩擦因数差 异和对偶球的耐磨性差异有关。AlCrMoCN 薄膜具 有相较于 AlCrN 薄膜更低的摩擦因数, 但是如果将 摩擦磨损试验中的误差考虑在内(稳定磨损阶段摩 擦因数的波动),不同 Mo 和 C 含量下的 AlCrMoCN 薄膜并未表现出明显摩擦因数的差异。为了进一步 研究薄膜的摩擦磨损过程,对 AlCrN 薄膜对磨时间 分别为 200 min 和 400 min, 以及 AlCr(MoC)N 薄膜 对磨时间为 400 min 时的薄膜磨痕形貌和磨痕深度 进行测量如图 7 所示。由图可知,在 400 min 的对 磨时间下, Si₃N₄对 AlCr(MoC)N 的磨痕宽度明显大 于 Al₂O₃ 产生的磨痕, 且 Al₂O₃ 对偶球对薄膜产生 的磨痕更深,说明 Si₃N₄对偶球的耐磨性低于 Al₂O₃ 对偶球,在滑动过程中Si₃N₄对偶球的磨损更加严重, 此现象也证实了两种对偶球耐磨性的差异。根据图 7a 和图 7b 中 AlCrN 薄膜在对磨时间为 200 min 和 400 min下的磨痕深度和图 3a 中 AlCrN 薄膜的厚度, 在对磨时长为 400 min 时 AlCrN 已磨穿。对磨时间 为 400 min 时的薄膜磨损率如表 1 所示, 面对 Si₃N₄ 对偶球时, Mo 和 C 含量越高的 AlCrMoCN 薄膜磨 损率越低,当 MoC 电流为 2 A 和 2.5 A 时,由于磨 痕深度过低未估算出准确磨损率,当Al₂O₃作为对偶 球时,当 MoC 电流为 1.5 A 的 AlCrMoCN 薄膜具有 最低的磨损率。针对 AlCr(MoC)N 薄膜面对两种对偶 球的不同磨损率表现(Si₃N₄对偶球产生的磨痕宽度 更大, 故耐磨性低), 可能的原因是 Si₃N₄ 对偶球中 的 Si 易于薄膜中的 C 作用形成 Si-C 键^[39],造成 Si₃N₄ 对偶球发生磨损,导致薄膜与对偶球之间的接触面积 增大,薄膜单位面积纵向载荷降低,此时固体润滑作 用可有效降低薄膜的磨损,因此,Mo和C含量高的 薄膜表现出更低的磨损率,与之相比,Al₂O₃对偶球 对含 C 薄膜的耐磨性高于 Si₃N₄ 对偶球, 磨损相对较 小,因此摩擦过程中受固体润滑作用影响较小,另外, 薄膜的耐磨性还与薄膜的微观结构、表面粗糙度、密

度、结合强度、硬度和韧性有关^[40]。值得注意的是, MoC 电流为 2 A 和 2.5 A 时的 AlCrMoCN 薄膜在对 磨时长超过 600 min 时极易在磨痕里出现薄膜脱落 的现象(未在本文中提供相关数据),出现此结果的 原因可能是 C 含量的增加,薄膜中非晶 C 含量随之 上升,这就导致薄膜的抗剪切强度下降,摩擦磨损试 验过程中,非晶碳膜以摩擦脆性断裂的形式从界面上 迅速脱落,导致薄膜的抗磨损寿命降低^[41]。因此, 估计本试验条件下的高 Mo 和 C 含量的 AlCr(MoC)N 薄膜不适合高载荷的摩擦磨损工况。



综合考虑薄膜的 *H*/*E* 和相同摩擦磨损工况下的磨损率,发现两者并没有明显的相关性。实际上, *H*/*E* 是用来预测理想状态下的材料的耐磨性,没有 将材料的泊松比、晶粒尺寸、成分、相分布等因素 考虑在内,与之相比,摩擦磨损的过程极其复杂, 需要考虑对磨材料的物理和化学性能、在不同阶段 摩擦磨损方式和界面产物的变化,因此,*H*/*E* 和磨

损率的变化表现不同是有可能性的。H/E和磨损率

出现不同趋势的现象出现在多个研究中[27,42]。





表 1 AlCr(MoC)N 薄膜的磨损率 Table 1 Wear rate of AlCr(MoC)N films

Time / min	Current /	Wear rate / $(10^{-16} \text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	
		Si ₃ N ₄ counterpart	Al ₂ O ₃ counterpart
400	0	39.680	27 830
	1.0	9.595	12.310
	1.5	9.338	4.305
	2.0	_	7.648
	2.5	-	1.143

3 结论

利用中频反应磁控溅射和热丝弧离子镀复合技 术在硬质合金(WC-8 wt.% Co)和 Si(100)基体 表面制备 AlCr(MoC)N 薄膜,对比研究不同 MoC 靶 电流下薄膜的微观结构、物相组成、力学性能及摩 擦学性能。主要结论如下所述:

(1)进行 Mo 和 C 元素共掺杂后,薄膜厚度增加,

薄膜中出现 β-Mo₂N 和 γ-Mo₂N 相,且 c-CrN 相的生 长从高表面能(111)面转变为低表面能(200)面。

(2)当 MoC 靶电流为1A 时,硬度最高,可达
 35±0.5 GPa,并且 AlCr(MoC)N 薄膜的残余应力低于 AlCrN 薄膜。

(3)与 AlCrN 薄膜相比,AlCrMoCN 薄膜具有 更低的摩擦因数和磨损率,其中使用 Al₂O₃ 对偶球 对磨时,AlCrMoC 的磨损率最高可降低约 6 倍。但 是,对磨时间超过 600 min 后,具有高 Mo 和 C 含 量的薄膜易出现脱落现象。

参考文献

 [1] 余春燕,王社斌,尹小定,等. CrAIN 薄膜高温抗氧化 性的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(6): 1015-1018.

YU Chunyan, WANG Shebin, YIN Xiaoding, et al. Research of the high temperature oxidation resistance of CrAIN films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(6): 1015-1018. (in Chinese)

- [2] DING X Z, ZENG X T. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5): 1372-1376.
- [3] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, et al. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAIN thin films in air using DSC and TGA analyses[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3272-3283.
- [4] 万强,罗畅,魏民,等. AlCrN / VN 多层涂层力学性能及其热稳定性[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 130-136.
 WAN Qiang, LUO Chang, WEI Ming, et al. Mechanical properties and thermal stability of AlCrN / VN multilayer coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(4): 130-136. (in Chinese)
- [5] PARK J H, CHUNG W S, CHO Y R, et al. Synthesis and mechanical properties of Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188-189: 425-430.
- [6] 李朋,王恩青,葛芳芳,等. Si 含量对 CrSiN 涂层结构 和性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 62-68.
 LI Peng, WANG Enqing, GE Fangfang, et al. Influence of Si content on structure and properties of CrSiN coatings[J].
 Surface Technology, 2016, 45(1): 62-68. (in Chinese)
- [7] AHN S K, KIM S H K KWANG K H. Syntheses and mechanical properties of CrAlC_xN_{1-x} coatings by a hybrid coating system[J]. Journal of the Korean Physical Society,

2009, 54(3): 1212-1216.

- [8] SHTANSKY D V, BONDAREV A V, KIRYUKH-ANTSEV-KORNEEV Ph V, et al. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the temperature range of 25–700 °C [J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 408-414.
- [9] BONDAREV A V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV Ph V, SIDORENKO D A, et al. A new insight into hard low friction MoCN–Ag coatings intended for applications in wide temperature range[J]. Materials & Design, 2016, 93: 63-72.
- [10] ERDEMIR A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 1792-1796.
- [11] ERDEMIR A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. Tribology Letters, 2012, 8: 97-102.
- [12] GASSNER G, MAYRHOFER P, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3335-3341.
- [13] DU H, ZHAO H, XIONG J, et al. Effect of interlayers on the structure and properties of TiAlN based coatings on WC-Co cemented carbide substrate[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 37: 60-66.
- [14] DU H, WANG L, YOUNG M, et al. Structure and properties of lanthanum doped AlCrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 439-446.
- [15] KIM D G, SEONG T Y, BAIK Y J. Effects of annealing on the microstructures and mechanical properties of TiN / AlN nano-multilayer films prepared by ion-beam assisted deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 5: 79-83.
- [16] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures[J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, 7(6): 526-531.
- [17] REITER A E, MITTERER C, SARTORY B. Oxidation of arc-evaporated Al1-_xCr_xN coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007, 25(4): 711-720.
- [18] 吕艳红,孔庆花,吉利,等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAIN 薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程,2011,24(4):7-12.
 LÜ Yanhong, KONG Qinghua, JI Li, et al. Influence of

nitrogen flows on properties of CrAIN film prepared by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering[J]. China

Surface Engineering, 2011, 24(4): 7-12. (in Chinese)

- [19] OH U, JE J. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74: 1692-1696.
- [20] REBHOLZ C, SCHNEIDER J M, LEYLAND A, et al. Wear behaviour of carbon-containing tungsten coatings prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1): 85-90.
- [21] 王彦峰,李争显,华云峰,等. C 掺杂方式对 TiAlSiN 膜层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 32-34.
 WANG Yanfeng, LI Zhengxian, HUA Yunfeng, et al. Influence of C incorporation modes on the TiAlSiN

coating's microstructure and properties[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 32-34. (in Chinese)

- [22] ISHIDA K. Effect of grain size on grain boundary segregation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 235(2): 244-249.
- [23] ZHANG M, ZHOU F, WANG Q. Structural and tribological properties of CrMoCN coatings with various Mo contents in artificial seawater[J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 485-496.
- [24] GLATZ S A, KOLLER C M, BOLVARDI H, et al. Influence of Mo on the structure and the tribomechanical properties of arc evaporated Ti-Al-N[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 330-336.
- [25] KUBART T, AIEMPANAKIT M, ANDERSSON J, et al. Studies of hysteresis effect in reactive HiPIMS deposition of oxides[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: S303-S306.
- [26] TILLMANN W, STANGIER D, SCHRÖDER P. Investigation and Optimization of the tribo-mechanical Properties of CrAlCN Coatings using Design of Experiments[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 308: 147-157.
- [27] TONG C Y, LEE J W, KUO C C, et al. Effects of carbon content on the microstructure and mechanical property of cathodic arc evaporation deposited CrCN thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 231: 482-486.
- [28] HAHN R, KOUTNÁ N, WÓJCIK T, et al. Mechanistic study of superlattice-enabled high toughness and hardness in MoN / TaN coatings[J]. Communications Materials, 2020, 1(1): 1-11.
- [29] HELMERSSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, et al. Growth of single-crystal TiN / VN strained - layer superlattices with extremely high mechanical hardness[J].

Journal of Applied Physics, 1987, 62(2): 481-484.

- [30] SPROUL W. New routes in the preparation of mechanically hard films[J]. Science, 1996, 273: 889-892.
- [31] YOUSAF M I, PELENOVICH V O, YANG B, et al. Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of nanocrystalline AlTiN / MoN coatings synthesized by cathodic arc ion-plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 265: 117-124.
- [32] PHAM T H T, BOURHIS E L, GOUDEAU P, et al. Residual stresses in AlCrN PVD thin films[J]. EPJ Web of Conferences, 2010, 6: 26002.
- [33] HOFFMAN R W. Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities[J]. Thin Solid Films, 1976, 34(2): 185-190.
- [34] HOFFMAN D W, THORNTON J A. Compressive stress and inert gas in Mo films sputtered from a cylindrical - post magnetron with Ne, Ar, Kr, and Xe[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1980, 17(1): 380-383.
- [35] PETROV I, HULTMAN L, SUNDGREN J E., et al. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1992, 10(2): 265-272.
- [36] GRECZYNSKI G, LU J, BOLZ S, et al. Novel strategy for low-temperature, high-rate growth of dense, hard, and stress-free refractory ceramic thin films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2014, 32(4): 041515.
- [37] DANIEL R, KECKES J, MATKO I, et al. Origins of microstructure and stress gradients in nanocrystalline thin films: The role of growth parameters and selforganization[J]. Acta Materialia, 2013, 61(16): 6255-6266.
- [38] ADIBI F, PETROV I, GREENE J E, et al. Effects of high-flux low-energy (20–100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of Ti0.5Al0.5N alloys grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(12): 8580-8589.
- [39] 史相如,史耘嘉,张欣,等.载荷、摩擦副及介质环境 对多层 Ti 掺杂类石墨薄膜的摩擦学行为影响[J].中国 表面工程,2022,35(1):191-200.
 SHI Xiangru, SHI Yunjia, ZHANG Xin, et al. Effect of

load, friction pair and medium environment on the tribological behavior of multilayer Ti-doped graphite-like carbon films[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(1): 191-200. (in Chinese)

- [40] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A, KUZNETSOVA T A, et al. Mechanical properties of Mo(C)N coatings deposited using cathodic arc evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 319: 117-128.
- [41] XU T, YANG S, XUE Q. Effect of ion mixing by C+ implantation on friction and adhesion of amorphous carbon film on SiO₂[J]. Materials Science and

Engineering: A, 2000, 284(1-2): 51-55.

[42] CAI Z, PU J, WANG L, et al. Synthesis of a new orthorhombic form of diamond in varying-C VN films: Microstructure, mechanical and tribological properties[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 767-776.

作者简介: 施杰, 男, 1996 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为硬 质涂层。

E-mail: shi0404@foxmail.com

杜昊(通信作者),男,1989年出生,博士,副教授,硕士研究生导师。 主要研究方向为物理气相沉积。

E-mail: hdu3@gzu.edu.cn