

打底层对铝合金表面 GLC 镀层组织和摩擦学特性的影响 *

时惠英 龙艳妮 蒋百灵 陈迪春
(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要 采用非平衡磁控溅射离子镀技术在铝合金表面分别制备了以 Cr 和 Al 为打底层, Cr-C 和 Al-Cr-C 为过渡层的 Cr/Cr-C/类石墨碳 (GLC) 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层, 并与无打底层制备 GLC 镀层对比, 系统研究了不同镀层微观结构、膜基结合力及摩擦学性能。结果表明, 铝合金基体表面 Cr 打底层呈柱状晶生长, Cr/C 过渡层无柱状晶特征, 且随过渡层增厚, 富 Cr 区域减少, 实现了成分的梯度变化; Al 打底层与铝合金基体间为一个整体, 没有明显界面; Al-Cr-C 过渡层的成分也呈梯度变化; 采用不同打底层和过渡层时, GLC 层均为非晶态结构。较无打底层制备 GLC 镀层, Cr/Cr-C/GLC 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层与铝合金基底间的膜基结合力显著增强, 以 Al 为打底层的复合镀层的失效临界载荷最大。磨损实验中, 在不同载荷条件下 2 种复合镀层均具有低的摩擦系数。

关键词 非平衡磁控溅射离子镀, GLC 镀层, 微观结构, 结合力, 摩擦学性能

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)08-0983-06

EFFECT OF SUBLAYER ON THE STRUCTURES AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF GLC COATING ON AL-BASED ALLOY

SHI Huiying, LONG Yanni, JIANG Bailing, CHEN Dichun

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048

Correspondent: SHI Huiying, associate professor, Tel: (029)82312306, E-mail: hy-shi@163.com

Supported by National Basic Research Program of China (No.2009CB724406)

Manuscript received 2011-12-02, in revised form 2012-04-25

ABSTRACT Graphite-like carbon (GLC) film is a kind of antifriction coating. Cr/Cr-C/GLC and Al/Al-Cr-C/GLC composite coatings were prepared by using an unbalanced magnetron sputtering system on Al-based alloy, where Al and Cr layer are the sublayers, Cr-C and Al-Cr-C are the transition layers. As a comparison, the GLC coating without sublayer was also deposited on the substrate. The microstructure, binding force and tribological properties of as-deposited coatings were studied. The results show that the Cr sublayer shows a columnar growth structure, while the columnar grain is not found in the Cr-C transition layer which has a gradient composition distribution. There is a good combining interface between Al sublayer and Al-based alloy substrate. Al-Cr-C transition layer has a gradient composition distribution also. GLC layers based on different sublayers and transition layers have amorphous structures. Compared with GLC coating without sublayer, the binding forces of Cr/Cr-C/GLC and Al/Al-Cr-C/GLC composite coatings are obviously higher, and the Al/Al-Cr-C/GLC composite coating has the maximum critical load. Under different loading conditions, the friction coefficients of both Cr/Cr-C/GLC and Al/Al-Cr-C/GLC composite coatings are low and similar to each other.

KEY WORDS unbalanced magnetron sputtering, GLC film, microstructure, binding force, tribological property

铝合金具有较高的比强度, 比刚度及断裂韧性, 是广

泛应用于交通、航空航天及建筑等领域的工程材料^[1-4]。但在滑动摩擦情况下, 铝合金零部件表面容易产生粘着磨损和磨粒磨损, 导致其摩擦力增大而加速零部件失效。同时, 若铝合金零部件处于小振幅的往复摩擦环境中, 将承受微动磨损的侵蚀, 严重缩短其使用寿命。借助表面改性

* 国家重点基础研究发展计划资助项目 2009CB724406

收到初稿日期: 2011-12-02, 收到修改稿日期: 2012-04-25

作者简介: 时惠英, 女, 1959 年生, 副教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00748

技术可增强铝合金基体的抗磨损性能, 满足其对环境的适应性和安全性, 延长使用寿命^[5-7]. 目前, 铝合金表面改性工艺多采用阳极氧化、微弧氧化等, 所形成的氧化层具有一定的抗腐蚀和耐磨性能, 但氧化层多孔的表面结构, 不仅导致腐蚀介质易通过微孔渗入铝合金基体界面引起腐蚀, 也因其多孔粗糙表面摩擦系数大, 易磨损失效^[8-12]. 物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 方法作为一种先进的表面处理技术, 可实现 PVD 镀层微观结构的可控调节, 进而使其性能得到显著改善^[13-16]. 已有文献^[17]报道采用磁控溅射方法在铝合金表面沉积 TiN 镀层, 并研究了该镀层的耐磨性, 但该方法制备的 TiN 镀层与铝合金基体结合力低, 镀层摩擦系数仍相对较高, 其耐磨性提高有限. 类石墨碳 (graphite-like carbon, GLC) 镀层具有高的硬度, 低的摩擦系数且不与黑色金属起触媒效应, 在金属表面改性方面极具发展潜力^[18-22]. 前期工作^[23]研究了离子清洗工艺对 Al 表面 GLC 镀层的界面微观结构、结合强度及摩擦学性能的影响规律, 结果表明界面微观结构对膜基结合力具有决定性作用, 进而影响 Al 表面 GLC 镀层摩擦学特性. 采用打底层、过渡层是改善 GLC 镀层膜基结合力的有效途径之一, 因此, 本工作采用非平衡磁控溅射离子镀技术, 选用与 Al 基体具有不同物理化学性能、热膨胀系数和晶格常数的 Cr 作为打底层, 并通过与 Al 作为打底层制备 GLC 镀层对比, 研究具有成分梯度变化的复合镀层界面的微观结构, 并评价膜基结合力大小, 进而探讨 GLC 镀层摩擦学性能与其微观结构的相关性, 旨在为铝合金表面 GLC 镀层的高质量制备提供理论依据.

1 实验方法

实验所用镀膜设备为 UDP450 型非平衡磁控溅射离子镀膜机, 它结合了离子镀技术与磁控溅射技术的特点, 制备的镀层致密, 且与基底结合强度高, 并且能实现多面镀膜和镀层成分的梯度变化^[24].

实验用基体材料为 LY12 铝合金, 其化学成分 (质量分数, %) 为 Cu 3.8—4.9, Mg 1.2—1.8, Mn 0.3—0.9, Ti≤0.15, Zn≤0.3, Fe≤0.5, Si≤0.5, Ni≤0.15, 杂质 ≤0.1%, Al 余量. 基体材料尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm, 经预磨处理后其表面粗糙度 $Ra \leq$

0.03 μm . 施镀前, 将基体试样先后在酒精和丙酮中超声清洗 10 min 后干燥. 抽真空使真空室中真空度优于 3.0×10^{-3} Pa 后, 以 9 mL/min 的流量通入 Ar 作为溅射气体, 待压强达到 1.2×10^{-1} Pa 时, 在 -400 V 偏压 (电流为 0.3 A) 条件下对铝合金基体进行离子清洗 30 min, 除去其表面的污染物和吸附气体. 然后, 通过调控 Cr 靶、Al 靶及石墨靶的电流, 并改变相应的偏压, 在铝合金基体表面制备 Cr 或 Al 为打底层, (Cr-C) 或 (Al-Cr-C) 为过渡层和 GLC 镀层组成的复合镀层 (Cr/Cr-C/GLC, Al/Al-Cr-C/GLC), 其中, 制备过渡层时, Cr(Al) 靶电流以恒定的速率减小, 石墨靶的电流以恒定的速率增加, 具体制备工艺条件如表 1 所示.

采用 JEM-3010 透射电子显微镜 (TEM) 分析复合多层 GLC 镀层的截面微观结构. 借助 WS-2005 型涂层附着力划痕试验机测量镀层与基体的结合强度, 压头材料为金刚石, 直径 200 μm , 在检测时先施加 0.1 N 的预载荷, 然后压头以 5 mm/min 的速度直线滑动, 在滑动的同时以 25 N/min 的速率逐渐增加载荷, 将声信号强度的突变点确定为镀层的临界载荷, 其值越大, 表明膜基结合强度越高. 复合镀层的摩擦学性能测试使用自制的 PoD-II 型球-盘摩擦磨损试验机, 对磨球为直径 5 mm 的 YG6 硬质合金, 硬度为 90 HRA, 采用 2 种载荷, 分别为 2 和 8 N, 载物台以 200 mm/s 的线速度旋转, 旋转半径为 14 mm, 环境温度 (25±3) °C, 测试时间为 30 min.

2 实验结果与讨论

2.1 GLC 镀层的膜基界面微观结构

图 1 示出了 Cr/Cr-C/GLC 复合镀层截面的 TEM 像. 由图 1a 可以看出, Cr 为打底层时, 复合镀层由 Cr 打底层和表面 GLC 镀层组成, Cr 打底层与铝合金基体间的界面清晰, 结合致密, 无明显缺陷, 呈锯齿状, 体现铝合金基体的表面特征. 由图 1b 所示的图 1a 中方框所示区域的放大像可以更清楚的看到, 界面结合紧密, 过渡均匀. 由铝合金基体的选区衍射花样 (SAEDP)(图 1a 中插图) 可知, 其为 Al 晶体点阵; 由铝合金基体与 Cr 打底层交界处的 SAEDP(图 1b 中插图) 可知, 其为 Al 晶体点阵和 Cr 多晶环组成复合衍射花样, 由于 Cr 晶粒较为细小, 其衍射花样表现出多晶衍射环特征.

表 1 复合镀层中不同层的制备工艺参数

Table 1 Process parameters for preparing different layers in composite coatings

| Layer | Target current, A | | | | | Bias voltage, V | Time, min |
|--------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------|
| | Cr | C | Cr | Al | C | | |
| Cr sublayer | 2.5 | 0 | 2.5 | | 0 | 120 | 5 |
| Al sublayer | 0 | 0 | | 2.5 | 0 | 120 | 5 |
| Cr-C interlayer | 2.5→0 | 0→1.5 | 2.5→0 | | 0→1.5 | 65 | 15 |
| Al-Cr-C interlayer | 0.1 | 0→1.5 | | 2.5→0 | 0→1.5 | 65 | 15 |
| GLC layer | 0.1 | 1.5 | | | 1.5 | 65 | 210 |

图 2 示出了 Cr 打底层区域的 TEM 像. 可见, Cr 打底层呈柱状晶生长, 方向垂直于基体表面, 柱状晶宽度大约为 40—50 nm, SAEDP 表明, Cr 打底层呈现多晶的结构特征 (图 2 中插图); Cr 打底层和表面 GLC 镀层之间存在一层 Cr-C 过渡层, 由于 Cr-C 过渡层制备过程中 Cr 靶电流逐渐减小、石墨靶电流逐渐增大, 因此在该层中 C 含量逐步增加, Cr 含量逐步降低, 过渡层已无柱状晶生长结构, 其原因是 C 的掺入抑制了 Cr 打底层柱状晶的生长.

图 3 示出了以 Cr 为打底层时 Cr-C 过渡层与 GLC 镀层界面处及 GLC 镀层的 HRTEM 像. 由图 3a 可知, 过渡层与 GLC 镀层间无明显界面, 而是有一个逐渐变化的区域, 即随 C 含量的增加, 过渡层中 Cr 富集的区域逐渐减少 (图中较暗的地方为原子序数较大的 Cr 元素的富

集区域, 颜色较浅区域则以 C 为主), 直至消失, 表明过渡层实现了镀层中成分的梯度变化, 可有效缓解 GLC 镀层与 Cr 打底层之间的物理和化学性质的差异. 由图 3b 和

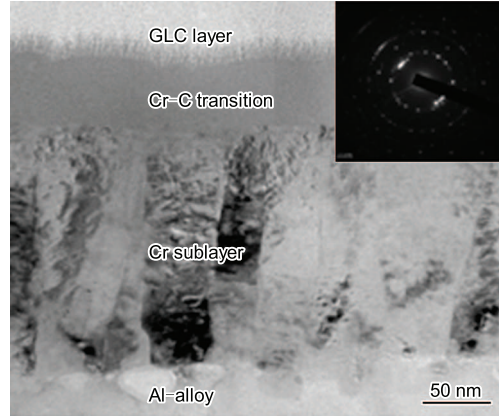


图 2 Cr 打底层截面的 TEM 像及 SAEDP

Fig.2 Cross-section TEM image of Cr sublayer and its SAEDP

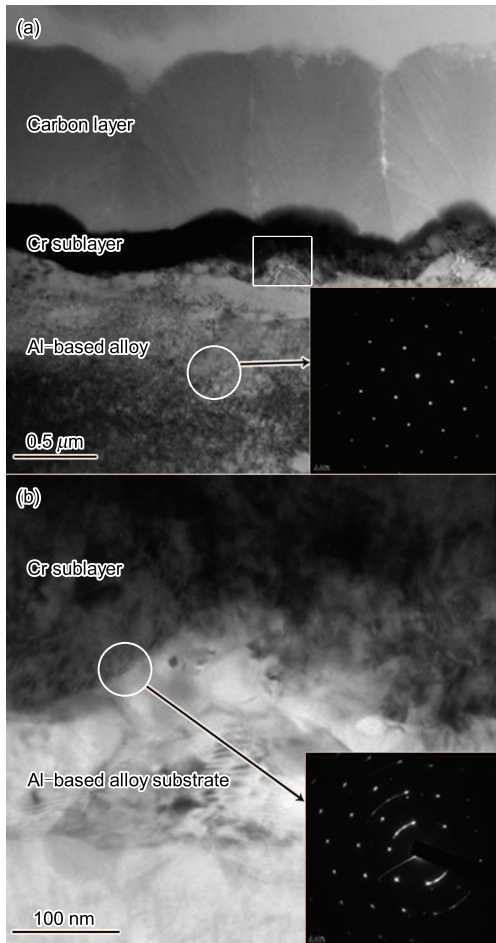


图 1 Cr/Cr-C/GLC 复合镀层截面的 TEM 像及铝合金基底和铝合金基底与打底层界面处的 SAEDP

Fig.1 Cross-section TEM image of the Cr/Cr-C/GLC composite coating and SAEDP of Al-based alloy (a) and magnified image of the range denoted by the frame in Fig.1a and SAEDP of interface between Cr sublayer and Al-based alloy (b) (Insets in Fig.1a and b are the SAEDP for Al-based alloy and, respectively)

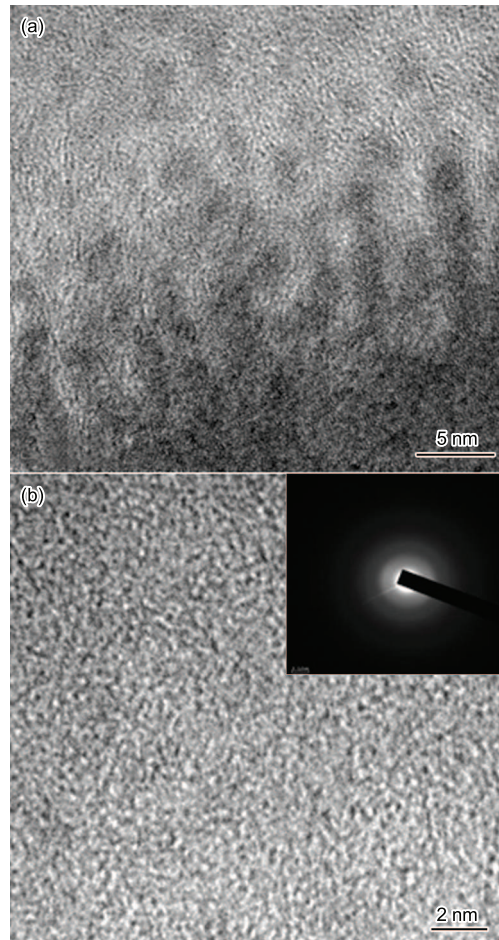


图 3 Cr/Cr-C/GLC 复合镀层中 Cr-C 过渡层和 GLC 镀层截面的 HRTEM 像
Fig.3 Cross-section HRTEM images of C-Cr transition layer (a), GLC layer and its SAEDP (b) in Cr/Cr-C/GLC composite coating

对应的 SAEDP(图 3b 中插图) 可知, GLC 镀层为非晶态.

图 4 示出了 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层截面 TEM 像, 图中黑色颗粒为制样时残留的污染物. 由图可知, 与图 1a 所示以 Cr 为打底层时不同, Al 打底层与铝合金基体间未观察到锯齿状的分界线, 打底层与基体为无明显界面的整体, 呈现为外延薄膜生长特征. SAEDP 表明, 基底和打底层均为 Al 晶体点阵; 由于 Al, Cr 和 C 同时存在, 因而 Al 打底层与 Al-Cr-C 过渡层界面处的 SAEDP 体现 Al 晶体点阵(选区直径为 50 nm, 小于晶粒尺寸) 和非晶态过渡层对应的较宽圆晕.

图 5 示出了 Al-Cr-C 过渡层和以 Al 为打底层的 GLC 镀层的 HRTEM 像. 由图 5a 可见, 与图 3a 相似, Al-Cr-C 过渡层同样表现出成分的梯度变化; 由图 5b 和 SAEDP(图 5b 中插图) 可知, GLC 镀层为非晶态, 说明改变打底层并不会对 GLC 镀层结构产生影响.

2.2 GLC 镀层的膜基结合力

分别对 Al 打底层、Cr 打底层及无打底层的不同镀层进行划痕实验, 划痕形貌如图 6 所示. 可见, 无打底层制备的 GLC 镀层, 划痕周围大量镀层沿垂直于划痕方向剥落, 且剥落面积较大, 划痕边缘塌陷严重, 表明无打底层的 GLC 镀层膜基结合性能很差(图 6a); 采用 Cr 或 Al 打底层时的 Cr/Cr-C/GLC 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层上划痕边缘清晰, 划痕均无裂纹产生, 无镀层剥落现象, 由划痕形貌看, 两者差异较小(图 6b 和 c). 为了进一步研究不同金属打底层对 GLC 镀层膜基结合强度的影响, 对其测试过程中所产生的声信号图进行对比分析, 结果如图 7 所示, 曲线上声信号突然增大的位置对应载荷

为镀层失效的临界载荷. 可见, 无打底层的 GLC 镀层的临界载荷最小, 仅为 6 N 左右(图 7a); Cr 为打底层的 Cr/Cr-C/GLC 镀层的临界载荷约为 17.6 N(图 7b); 以 Al 为打底层的 Al/Al-Cr-C/GLC 镀层的临界载荷最大, 约为 35 N(图 7c).

由图 6 和 7 可知, 采用 Al 和 Cr 作为打底层时, 复合镀层虽然在划痕实验过程中没有产生裂纹和剥落, 但二者的临界载荷差异较大. 由于临界载荷数值与加载速度、划痕速度等试验参数有关^[25], 其所代表的是膜基体系的综合承载能力, 并非纯粹的膜/基结合强度, 由此说明, 在铝合金基体上以 Al 打底制备 GLC 镀层的综合承载能力更好. 究其原因, 镀层和基体之间的物理化学性能、热膨胀系数和晶格常数等差异将会影响膜基结合状态. 直接在铝合金基体表面制备 GLC 镀层, 由于石墨的热膨胀系数为 $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, Al 的热膨胀系数为 $2.46 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,

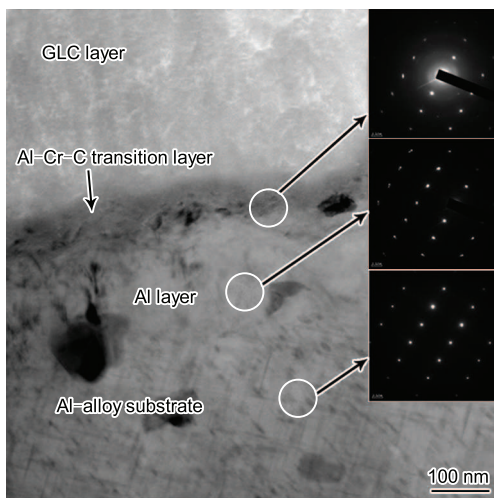


图 4 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层截面 TEM 像及铝合金基底 SAEDP
Fig.4 Cross-section TEM image of Al/Al-Cr-C/GLC composite coating and SAEDP of Al-based alloy substrate, Al sublayer and Al-Cr-C transition layer

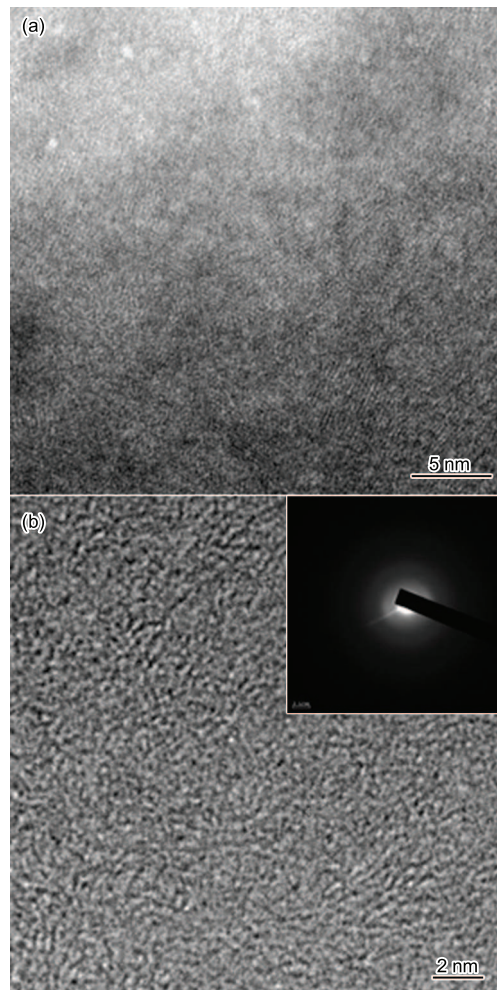


图 5 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层中 Al-Cr-C 过渡层和 GLC 镀层的 HRTEM 及 GLC 层的 SAEDP
Fig.5 HRTEM images of Al-Cr-C transition layer (a) and GLC layer with Al sublayer and its SAEDP (b) in Al/Al-Cr-C/GLC composite coating

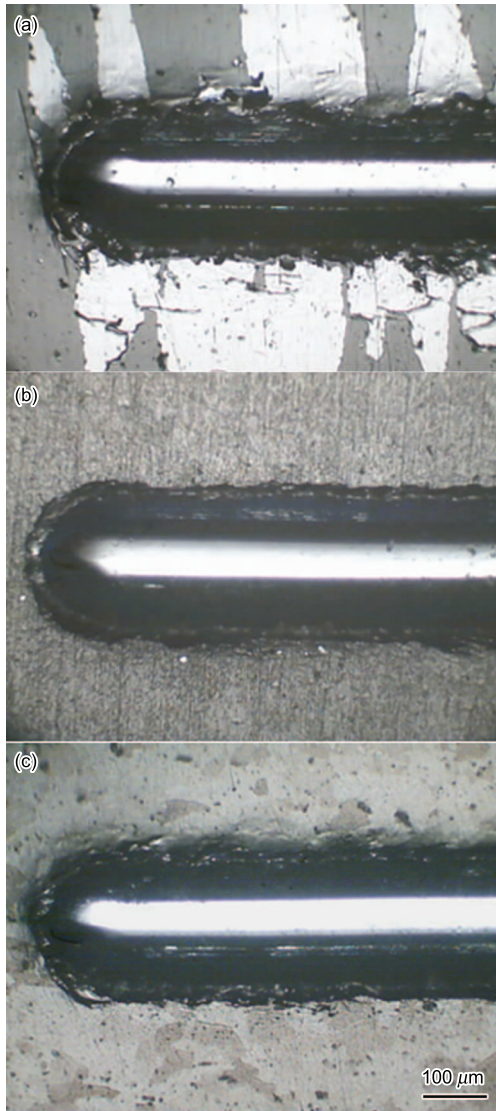


图 6 铝合金基体上不同镀层的划痕照片

Fig.6 photos of scratch tracks on GLC coating with no sublayer (a), Cr/Cr-C/GLC composite coating (b) and Al/Al-Cr-C/GLC composite coating (c) on Al-based alloy

两者的热膨胀系数差异很大，匹配性很差，因此镀层在划痕实验中产生大面积剥落；Cr 的热膨胀系数为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，与 Al 的热膨胀系数也存在较大差异，且 bcc 结构的 Cr ($a=0.288 \text{ nm}$) 和 fcc 结构的 Al ($a=0.405 \text{ nm}$) 晶格常数相差较大，晶体结构不同，因此以 Cr 为打底层时的 Cr/Cr-C/GLC 复合镀层与铝合金基底间的结合状态较以 Al 为打底层的 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层差，镀层失效的临界载荷较低。

2.3 摩擦学性能与镀层结构的相关性

图 8 示出了 Cr/Cr-C/GLC 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层在 2 和 8 N 载荷下的摩擦系数随时间的变化曲线。由图可知，在载荷为 2 N 的条件下，Cr/Cr-C/GLC

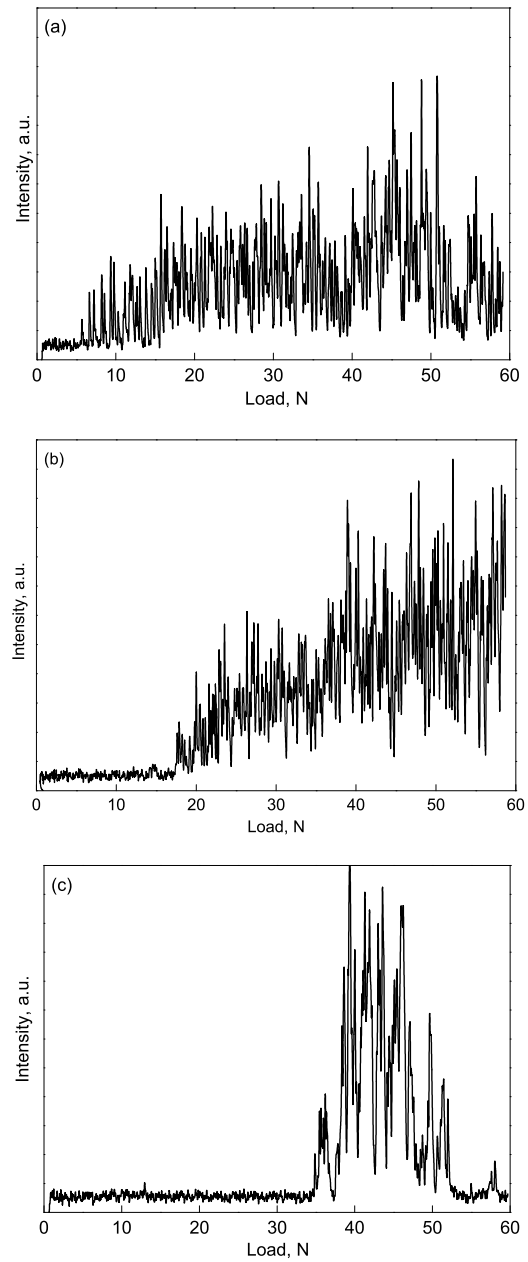


图 7 不同镀层划痕实验声信号强度随载荷的变化

Fig.7 Changes of acoustic signal intensity with load during scratch tests for GLC coating with no sublayer (a), Cr/Cr-C/GLC composite coating (b) and Al/Al-Cr-C/GLC composite coating (c) on Al-based alloy

和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层的摩擦系数没有明显差异，基本保持在 0.06—0.07 的范围内；在载荷为 8 N 条件下，Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层的摩擦系数比 Cr/Cr-C/GLC 镀层的摩擦系数稍高，差别 0.005—0.01，可以认为两者差别不大。结合图 6, 7 和 8 可知，以 Al 为打底层的 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层具有较高的失效临界载荷和低的摩擦系数，其综合性能最佳，在铝合金基体表面采用 Al 为打底层制备 GLC 镀层更有利于改善合金的摩擦学性能。

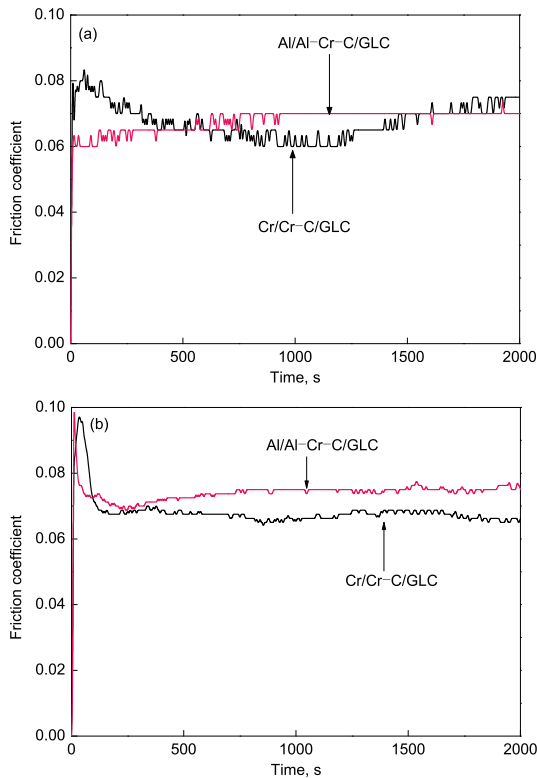


图 8 Cr/Cr-C/GLC 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层在 2 和 8 N 载荷下的摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.8 Curves of friction Coefficients vs time for Cr/Cr-C/GLC and Al/Al-Cr-C/GLC composite coatings under 2 N (a) and 8 N (b) load

3 结论

分别以 Cr 和 Al 为打底层, 在铝合金表面制备出了具有成分梯度变化的 Cr/Cr-C/类石墨 (GLC) 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层. Cr/Cr-C/GLC 复合镀层中, Cr 打底层与铝合金基体间的界面清晰, 呈锯齿状, 界限清晰, 垂直于基体表面方向呈柱状晶生长; Cr-C 过渡层实现了成分的梯度变化; GLC 层为非晶态结构. Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层中, Al 打底层与铝合金基体间并无明显分界线, 呈外延薄膜生长特征; Al-Cr-C 过渡层实现了成分的梯度变化; GLC 层为非晶态结构. 较无打底层的 GLC 镀层, Cr/Cr-C/GLC 和 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层的膜基结合力显著提高, 且都具有很低的摩擦系数, 其中以 Al 为打底层制备的 Al/Al-Cr-C/GLC 复合镀层失效临界载荷最大, 在改善铝合金的表面摩擦学特性上表现出最佳的综合性能.

参考文献

[1] Wei T, Yan F, Tian J. *J Alloys Compd*, 2005; 389: 169

- [2] Sun X, Jiang Z, Xin S, Yao Z. *Thin Solid Films*, 2005; 471: 194
- [3] Akarca S S, Altenhof W J, Alpas A T. *Tribol Int*, 2007; 40: 735
- [4] Wu J J. *Foundry Technol*, 2002; 23: 273
(吴俊郊. 铸造技术, 2002; 23: 273)
- [5] Xue W B, Shi X L, Hua M, Li Y L. *Appl Surf Sci*, 2007; 253: 6118
- [6] Donnet C, Erdemir A. *Surf Coat Technol*, 2004; 180: 76
- [7] Xu B S, Zhu S H, Liu S S. *Materials Surface Engineering*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005: 1
(徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 1)
- [8] Zhou F, Wang Y, Ding H Y, Wang M L, Yu M, Dai Z D. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 3808
- [9] Zhu M H, Cai Z B, Lin X Z, Ren P D, Tan J, Zhou Z R. *Wear*, 2007; 263: 472
- [10] Ding H Y, Dai Z D, Skuiry S C, Hui D. *Tribol Int*, 2010; 43: 868
- [11] Li H X, Rudnev V S, Zheng X H, Yarovay T P, Song R G. *J Alloys Compd*, 2008; 462: 99
- [12] Nie X, Wilson A, Leyland A, Matthews A. *Surf Coat Technol*, 2000; 121: 506
- [13] Dobrzanski L A, Polok M, Panjan P, Bugliosi S, Adamiak M. *J Mater Process Technol*, 2004; 155-156: 1995
- [14] Baragetti S, Gerosa R, Rivolta B, Silva G, Tordini F. *Procedia Eng*, 2011; 10: 3375
- [15] Dobrzański L A, Polok M, Adamiak M. *J Mater Process Technol*, 2005; 164-165: 843
- [16] Hua M, Ma H Y, Li J, Mok C K. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 3612
- [17] Xia C B, Wang D J. *Surface Engineering of Aviation Maintenance*. Xinyang: Air Force flight School Press, 1997: 206
(夏成宝, 汪定江. 航空维修表面工程. 信阳: 空军一航院出版社, 1997: 206)
- [18] Wang Y X, Wang L P, Xue Q J. *Appl Surf Sci*, 2011; 257: 10246
- [19] Wang Y X, Wang L P, Wang S C, Zhang G A, Wood R J K, Xue Q J. *Tribol Lett*, 2010; 40: 301
- [20] Teer D G. *Wear*, 2001; 251: 1068
- [21] Renevier N M, Hampshire J, Fox V C, Allen T, Teer D G. *Surf Coat Technol*, 2001; 142: 67
- [22] Zhao L, Fu Y H, Liu D Y, Zhu X D, He J W. *Chin J Inorg Mater*, 2005; 20: 181
(赵蕾, 付永辉, 刘登益, 朱晓东, 何家文. 无机材料学报, 2005; 20: 181)
- [23] Chen D C, Jiang B L, Shi H Y, Long Y N. *Vacuum*, 2012; 86: 1576
- [24] Shi H Y, Zhang B, Jiang B L, Zhang Y H, Chen Z S. *Trans Mater Heat Treat*, 2009; 30: 136
- [25] Ichimur H, Ishii Y. *Surf Coat Technol*, 2003; 165: 1