https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20230805

钛合金紧固件表面掺钛类金刚石薄膜的微观结构 和磨损性能

徐照英, 苏永要, 张腾飞, 王锦标, 陈巧旺

(重庆文理学院 材料科学与工程学院,重庆 402160)

摘 要:本研究基于表面工程与复合多元结构设计理念,采用微波等离子体增强磁控溅射技术在钛合金螺纹紧固件表面制备了掺钛造金刚石(diamond-like carbon,DLC)薄膜,通过调控乙炔流量制备不同结构和性能的掺钛DLC复合薄膜。利用透射电子显微镜分析掺钛DLC薄膜微观形貌,通过XRD、拉曼光谱仪、台阶仪、纳米压痕仪、摩擦实验机等分析掺钛DLC复合薄膜的组织结构、残余应力、纳米硬度、膜基结合力和摩擦磨损特性。研究结果显示,掺钛DLC薄膜中生成了TiC晶相,合适乙炔流量能够有效降低薄膜的内应力,薄膜中sp³键的比例随着乙炔流量的增大逐渐降低。乙炔流量为0.025 L/min 的掺钛DLC复合薄膜的硬度(H)和弹性模量(E)较高,H/E和塑性指数(H³/E²)最大,具有较高的韧性,可以抵抗压头的划擦,因此划痕中薄膜保持良好的附着,同时具有最优异的耐磨损性能,可有效提高钛合金紧固件的使用寿命。

关键词: 钛合金; 掺钛DLC薄膜; 组织结构; 残余应力; 力学性能; 磨损性能

中图法分类号: TG146.23;TH117

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-0993-09

1 引言

轨道交通作为一种绿色交通方式,在国家"碳达峰、 碳中和"等重大战略中扮演着不可或缺的角色,发挥着环 保、高效、节能的巨大优势,近年来中国轨道交通得到快 速的发展。这其中,素有"工业之米"之称的紧固件,连结 构、接系统[1],小物大为,是轨道交通型号各类机械结构 中应用最广泛、使用量最大的通用基础件,通过使被联接 结构的接触面间具有足够大的夹紧力为前提,实现传递 力/力矩、运动或密封等主要功能,为保障轨道交通各机 械结构执行关键程序动作发挥至关重要的作用[2]。随着 铁路列车的提速,对于机车车辆联结部位或齿轮传动箱 与牵引电机联接等制动系统的零部件性能要求越来越 高[3]。目前使用的碳钢紧固件及不锈钢紧固件质量较 大,但综合力学性能不高,耐腐蚀性能较差。钛合金在高 温下能保持良好的力学性能,钛合金紧固件在航空、航天 及化工等使用领域得到广泛应用,民用领域的一些支柱 产业还未得到全面推广。随着高铁快速发展的轨道交通 行业,钛合金紧固件与目前倡导的车辆轻量化的情况相 吻合[3-4]。然而钛合金性能尚有一些不足之处,如摩擦因 数大、黏着性强、导热性低因而成形较困难,导致其使用 受限。同时,轨道交通车辆各机械结构紧固件在冲击、振 动和交变载荷的作用下,导致的接触界面摩擦与磨损问题一直没有得到有效的解决,且钛合金易与接触副发生粘着而出现咬死现象,这都已经成为影响轨道交通车辆各结构紧固连接件可靠性、安全执行动作的关键因素。因此,针对轨道交通钛合金紧固件耐磨损防护和摩擦系数调控的需求,采用必要的表面防护手段对其进行表面改性,以提升紧固件的质量控制和服役可靠性,对于其工程应用具有十分重要的实际意义。因此钛合金紧固件防护涂层必须具备较高的硬度、适宜且均一的涂层厚度、低摩擦系数和良好的耐磨损性能。

我国已在多种轨道交通车辆上应用了固体润滑材料 (如过渡金属硫化物 MoS₂、WS₂)、阳极性镀层、锌铬涂层、不粘涂层、达克罗涂层、减摩涂层 (如聚四氟乙烯涂层、粘结二硫化钼涂层)和耐磨涂层 (物理气相沉积的氮化钛涂层)等^[4];这些涂层虽具有良好的空间环境适应性和润滑功能,但很难满足轨道交通紧固件多因素耦合作用下高预紧、高承载、高精准、高可靠的服役性能要求。因此,寻找高硬度、强韧性与优良润滑性能一体化的材料是解决紧固件损伤和松动失效的关键。

高质量的表面摩擦磨损防护镀层是轨道交通紧固件 表面处理工艺的核心,需要机械性能优异的表面防护镀

收稿日期:2024-04-12

基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202101303,KJQN202101316);重庆市自然科学基金(cstc2020jcyj-msxmX0069); 重庆文理学院项目(R2023CL01)

作者简介:徐照英,女,1981年生,博士,副教授,重庆文理学院材料科学与工程学院,重庆 402160,电话:023-49512175, E-mail: 20170035@cqwu.edu.cn

层。类金刚石(diamond-like carbon, DLC)薄膜因具有高 硬度、高弹性模量、高导热性、良好的化学稳定性、好的生 物相容性、优良的机械性能和可调控的摩擦学行为等优 势,在航空航天、机械、生物医学等领域具有广阔的应用 前景[5-6]。在轨道交通钛合金紧固件表面制备高硬度耐 磨损类金刚石薄膜是提高其耐磨损性能和应用于轨道交 通车辆紧固件的一个重要内容与强有效方法[7]。然而 DLC薄膜广泛应用存在4个关键性的瓶颈问题:(1)内应 力过高,与金属表面结合强度高的同时内应力也高,导致 薄膜易剥落;(2)硬度与韧性不匹配,薄膜的硬度虽高但 韧性差,摩擦过程中易破裂和分层:(3)摩擦学行为的环 境敏感性高,不同环境或气氛下摩擦磨损行为差异大; (4)热稳定性较差[8-9]。这会导致薄膜在实际应用中容易 发生破裂和分层,使得薄膜从基体上剥离、脱落,导致薄 膜的失效。因此,如何改变薄膜设计理念,开发新型 DLC薄膜,进而改善并提高DLC薄膜的综合性能,对实 现DLC薄膜在世界范围内的大规模应用有重大的现实 和社会价值。

为了减少DLC薄膜的内应力,提高薄膜与基体之间 的结合强度,改善薄膜韧性,广大科研工作者对DLC薄 膜进行了改性研究。研究方向主要集中于:(1)多层 膜[10]、(2)复合膜、(3)金属掺杂[11-12];以期在有效降低薄 膜内应力的同时保持薄膜硬度,提高薄膜与基体间的结 合强度和承载能力,以改善薄膜韧性,扩展薄膜的实际应 用。类金刚石薄膜中引入外来元素不仅可以降低其内应 力,增强膜与基底的结合力,而且还能够在一定程度上对 薄膜的宏观性能进行调控。通过控制掺杂元素的种类和 掺杂微粒的尺寸,可以改善薄膜的机械性能、光电学性能 以及摩擦学性能等[13]。其中,金属掺杂可以有效减少类 金刚石薄膜的残余应力,提高薄膜与基体之间的结合强 度,提高薄膜的导热性、增强薄膜的硬度和改善抗磨性能 等[14]。在已有的研究中,能与碳形成碳化物的一些IV-VII族元素金属(尤其是Ti、Cr和W)被用来掺杂在DLC 薄膜中,碳化物金属完全以TiC、WC和CrC等形式存在 于薄膜中,薄膜中的碳化物可以使降低薄膜电阻,改善薄 膜的抗磨损性能等[15]。金属元素掺杂DLC复合薄膜性 能与薄膜中化学成分和微观结构有关,如金属键合形式、 晶粒尺寸、C-sp²/C-sp³杂化键含量比等。单一元素掺杂 类金刚石碳膜降低应力的研究,虽然目前做了大量的工 作,但需要进一步综合研究类金刚石薄膜的其他性能,如 薄膜的力学性能、与基底的结合力以及摩擦学性能等。

因此,针对轨道交通紧固件上述摩擦学问题,基于表面工程和摩擦学设计,本工作采用微波等离子体增强磁控溅射技术,在TC4钛合金紧固件表面沉积掺钛DLC薄膜,通过调节制备工艺和制备方法的组合,实现对类金刚石薄膜残余应力的有效调控,阐明类金刚石复合薄膜残

余应力的调控机理;系统研究了乙炔气流量对掺钛DLC 薄膜组织结构和机械性能的影响,拟通过优化反应条件, 解决类碳薄膜内应力过高、增强膜基结合稳定性、硬度与 韧性不匹配等问题,指导掺钛DLC薄膜的制备,提高钛 合金紧固件的耐磨损性能,为轨道交通连接件用性能优 良的固体薄膜材料设计与制备提供理论依据,为保证轨 道交通连接件全寿命服役周期的超高可靠和安全性提供 基础保障。

2 实验

实验所用的基底材料为轨道交通紧固件用 TC4 钛合金。实验时首先将样品机械加工成 Ø15 mm×6 mm 大小的圆盘,然后使用砂纸研磨以及氧化硅悬浊液将钛合金抛光至镜面。最后,分别在丙酮酸、无水乙醇和双蒸水介质中各超声洗涤 20 min,取出用吹风机烘干后备用。本实验采用磁控溅射沉积方法沉积钛掺杂 DLC 薄膜,将真空室的气压抽至 1×10³ Pa,接着通入氩气 0.05 L/min,控制气压为1 Pa,调整负偏压到直流电(direct current, DC) 50 V,对样品进行溅射清洗 20 min后,通过加热装置使基体温度降为 200 ℃。以高纯钛(99.99%)作为阴极材料,打开环形靶直流磁控溅射装置的控制电源,将电源功率调至3 kW,再通入乙炔气体,沉积时间为60 min,薄膜厚度为 0.9~1.1 μm。掺钛 DLC薄膜的工艺参数如表1 所示。

采用日本理学公司生产的 Smartlab 型 XRD 设备对样品进行物相测试,采用 Cu 靶(K α =1.540 56 A)激发 X 射线,掠入射(掠入射角 0.5°),扫描范围为 20°~80°,扫描速度 0.05°/s。掺钛 DLC 的化学结构采用 RAM-1B 型 Raman 光谱仪进行分析,激光波长 488 nm,光谱扫描范围在 900~1800 cm⁻¹,步长为 2 cm⁻¹。采用 TecnaiG2F20 场发射透射电子显微镜分析掺钛 DLC 薄膜微观形貌与微区电子衍射图像。采用 AMBIOS XP-2 型台阶仪测量薄膜的厚度和残余应力[16]。薄膜的硬度及弹性模量利用纳米压痕仪(Keysight G200)对其进行表征;采用纳米划痕仪评价薄膜结合力,采用 Berkovich 金刚石压头,移动速度 30 μ m/s,加载速率 6 mN/s,终止载荷 100 mN。采用 CSEM 的 tribometer 型摩擦磨损实验机对掺钛 DLC 薄膜的摩擦学性能进行分析, Φ 6 mm 的 SiC 作为对偶小球,在

表1 钛掺杂DLC薄膜的工艺参数 Table1 Preparation process parameters of titanium-doped DLC

films

Sample	Bias voltage/V	Flow of C ₂ H ₂ /	Deposition time/
		×10 ⁻³ L·min ⁻¹	min
#1	DC 50	15	60
#2	DC 50	25	60
#3	DC 50	30	60
#4	DC 50	35	60

法向载荷为2N的作用下循环运动10000r,通过光学显微镜观察磨痕的形貌,分析掺钛DLC薄膜的磨损机制。

3 结果与讨论

3.1 掺钛DLC薄膜的物相分析

图1为乙炔流量在0.015~0.035 L/min下掺钛DLC薄膜的XRD图谱。由图可知,在乙炔流量为0.015、0.025和0.03 L/min时,曲线上位于35.9°、41.7°、72.4°和76.1°左右的4个明显的峰,分别对应于TiC的(111)、(200)、(311)和(222)晶面,因此证实了掺钛DLC薄膜中有TiC晶相生成。在乙炔流量为0.015和0.035 L/min时,在20为60.45°附近出现TiC(220)衍射峰。在乙炔流量为0.035 L/min时,TiC(222)峰完全消失,TiC(311)峰也基本消失。当乙炔流量由0.015 L/min升至到0.03 L/min时,从图中可以明显地看出,TiC(311)和TiC(222)峰逐渐减弱。这是因为随着乙炔气流量的增大,薄膜中可能产生了非晶态的富碳相,TiC的衍射峰强度随之降低。

3.2 钛掺杂DLC薄膜的TEM分析

图 2 为乙炔流量为 0.025 L/min 的掺钛 DLC 薄膜的透射电镜照片和选区电子衍射花样。从图 2a 高分辨电镜照片中可以看出,掺杂 DLC 薄膜的亮度比基体暗,同

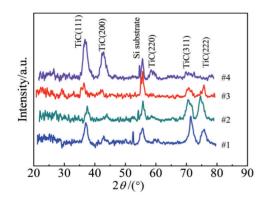


图1 掺钛DLC薄膜的XRD图谱

Fig 1 XRD patterns of titanium-doped DLC composite films

时也发现在基体和掺杂DLC薄膜之间亮度区分不明显, 很模糊,形成了明显的过渡区域。在薄膜与基底不同的 区域之间有一层混合区,过渡区域的界面组成成分很复 杂,有可能为成分的混合,也可能是膜层之间生成了化合 物层,过渡区的存在,可以有效地增强薄膜与基底材料的 结合特性。从图2b可以看到,圆圈内部形成了较细小的 TiC纳米晶粒,因此使XRD中的峰严重宽化;圆圈外部为 非晶碳,TiC纳米晶粒镶嵌在非晶碳基体中,形成一种 nc-TiC/a-C纳米复合结构薄膜。由图2c可见,掺钛DLC 薄膜选区电子衍射显示为面心立方结构的多晶环,从内 到外环1、环2、环3与XRD实验结果一致,与卡片对照较 好,环4的亮度低,衍射强度较低,可能为上述2个晶面共 同的衍射结果,分别对应TiC(111)、(200)、(220)及(311) 面,衍射花样中间有一透射斑,周围是强度越来越弱的光 晕,目衍射环呈现连续宽化的特征,表明薄膜中存在着 非晶[17]。

3.3 掺钛DLC薄膜的Raman光谱分析

为了评价不同乙炔流量下掺钛DLC薄膜中碳碳键 的变化,利用Raman光谱对所制备的掺钛DLC薄膜的结 构进行表征。图3a是不同乙炔流量下的钛掺杂DLC复 合膜的 Raman 光谱图,由图可知所有的光谱在1100~ 1800 cm⁻¹呈现出相似的对称峰,峰位中心集中在1570 cm⁻¹ 处,这表明所沉积的薄膜具有典型的类金刚石薄膜结构。 从图中可以看出,DLC薄膜呈现2个高斯峰:D峰和G 峰;D峰通常是由于无序金刚石碳的存在,G峰通常是由 于石墨碳的存在,与sp²-C有关。为了评价不同乙炔流量 下的掺钛 DLC 复合薄膜中碳碳键的变化,对不同乙炔流 量下的掺钛 DLC 复合薄膜的 Raman 光谱进行了高斯拟 合解谱分析,分解后可得到D峰和G峰的峰位、峰面积、 半高宽以及对应的D峰与G峰的强度比 (I_{c}/I_{c}) 等信 息[18]。图 3b 为乙炔流量为 0.025 L/min 时条件下的掺钛 DLC薄膜的 Raman 图谱及高斯拟合图谱, D峰波数在 1355 cm⁻¹附近,G峰波数在1570 cm⁻¹附近,G峰的出现源

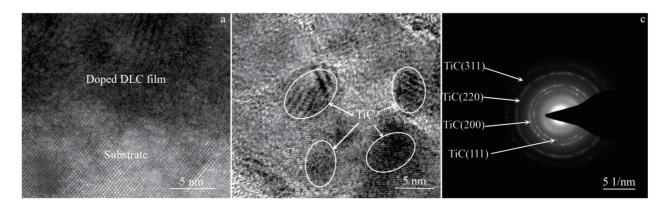


图2 乙炔流量为0.025 L/min 的掺钛 DLC薄膜 TEM 照片、高分辨像和选区电子衍射花样

Fig.2 TEM image (a), HRTEM image (b), and SAED pattern (c) of titanium-doped DLC film with acetylene flow of 0.025 L/min

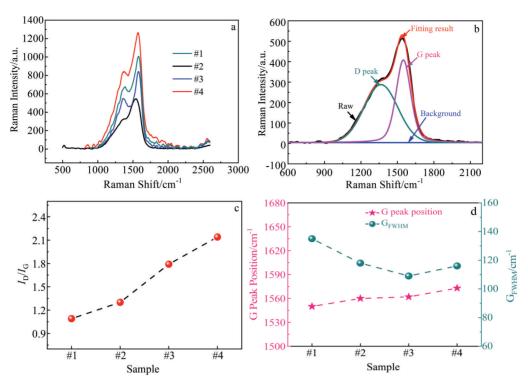


图3 掺钛DLC薄膜的Raman光谱、高斯拟合解谱、 $I_{\rm p}/I_{\rm g}$ 比值和G峰峰位以及 $G_{\rm EWHM}$

Fig. 3 Raman spectra (a), Gaussian fitting solution spectra (b), $I_D/I_G(c)$, and G peak position and $G_{EWHM}(d)$ of titanium-doped DLC films

自于芳香环和碳链中所有 C-C sp³ 原子对伸缩所引起的振动,而 D峰仅来自于环中sp² 原子的对称呼吸振动^[19]。

DLC薄膜Raman 光谱的相对强度比 I_p/I_g 、G峰半高 宽(G_{rw+M})以及峰位与薄膜结构中 sp²杂化碳和 sp³杂化 碳含量密切相关 $^{[20]}$,即 I_0/I_0 越小,G峰位越低,则薄膜结 构中 sp^3 杂化碳含量就越高[21]。乙炔流量对 I_r/I_c 、G 峰半 高宽和峰位的影响如图3c、3d所示,从图中可以看到,随 着乙炔气流量的增加,I_s/I_c增大,G峰向高峰位移动,这 表示薄膜中的sp³键含量减少,而G_{FWHM}减小,表明薄膜 中应变降低,C-C sp²键键长减小,使得无序程度下降[22]。 乙炔流量为0.015 L/min 时,试样#1 钛掺杂 DLC 薄膜的 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 比值为1.09,随着乙炔流量的增大,钛掺杂DLC薄膜 相应的 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 比值有所增大,薄膜中 ${\rm sp}^3$ 键的数量逐渐减 少。当乙炔流量为0.035 L/min 时,试样#4 钛掺杂 DLC 薄膜的 $I_{\rm p}/I_{\rm G}$ 比值相对较高为2.15,且G峰向高波数移动, G峰半峰宽度发生宽化。说明在较高乙炔流量下制备的 掺钛DLC薄膜中C-sp³杂化键含量较低,C-sp²杂化键石 墨团簇尺寸较大。随着乙炔流量的增加, $I_{\rm p}/I_{\rm g}$ 增大, ${\rm sp}^2$ 含量的上升,这是由于:一方面,Ti作为一种中强碳化物 形成元素,Ti-C键的含量会随之增加,这降低了薄膜中 的悬浮键数量,使得sp3键数量减少[23];另一方面,Ti元素 的加入会引起C-C由sp³键向sp²键转变^[24],sp³/sp²比值减 小,薄膜中sp²杂化键成分更多^[25]。这是由于在乙炔流量 较低时,沉积粒子到达基体表面具有更高的能量,有利于 入射 C⁺完成亚表层注入,促进 sp³键形成,乙炔流量升高,

沉积粒子能量降低,离子无法完成亚表层注入,只能停留 在薄膜表面以sp²结构生长,降低薄膜中sp³含量^[26]。

3.4 不同乙炔流量掺钛DLC薄膜的残余应力

掺钛DLC薄膜残余应力测量结果如图4所示,表明 利用磁控溅射制备的掺钛DLC薄膜残余应力均为压应 力。在乙炔流量为0.015 L/min 时制备的掺钛 DLC 薄膜 相比于其他工艺制备的薄膜残余应力最大为3.6 GPa。 随着乙炔流量的增大,薄膜中的残余内应力呈先减小后 增大趋势,在乙炔流量为0.025 L/min 时薄膜的内应力最 小为2.55 GPa。掺钛 DLC 薄膜中残余内应力主要来源 于sp³杂化键,前面的分析结果说明薄膜中乙炔流量增加 使得sp3杂化键的形成受到抑制,即促使sp2杂化键的含 量增大,使得无序程度上升。因此,随着乙炔流量的增 大,sp3杂化键含量减少就使得薄膜的内应力得到有效的 降低[27]。另一方面,根据高分辨透射电镜的测试结果,本 试验所制备的掺钛DLC薄膜具有典型的纳米晶/非晶结 构,金属钛的纳米晶颗粒镶嵌到非晶碳的网络中,可以有 效释放薄膜中的内应力[28]。同时,气体工作气压越低,溅 射离子的分子自由程越大,离子在空间运动过程中的碰 撞几率越小,由此导致溅射到基片表面的分子动能越大, 导致镀膜残余应力更大[29]。因此,综合以上对所制备掺 钛DLC薄膜的应力分析,可以得出乙炔流量为0.025 L/min 时所制备掺钛DLC薄膜具有较低内应力的良好机械 性能。

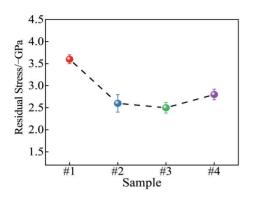


图 4 掺钛 DLC 薄膜的残余应力 Fig 4 Residual stress of titanium-doped DLC films

3.5 掺钛DLC薄膜的力学性能

图 5a、5b为在连续刚度法下测试的掺钛 DLC 复合薄膜的硬度-压入深度曲线和弹性模量-压入深度曲线。由图中曲线可以看出,压头压入薄膜的初始阶段,即压入深度 0~100 nm 时,薄膜硬度和弹性模量逐渐升高,这是由于压头刚压入时,接触载荷很小,压入薄膜的局部区域为弹性变形,这一阶段测得的薄膜硬度和弹性模量并不是真实值。通常压入深度约为10%~20% 膜厚时测得的硬度和弹性模量视为薄膜的有效值,在压入深度为100~200 nm 时,大致可得薄膜的平均硬度(H)和平均弹性模

量(E)。

掺钛DLC薄膜的平均硬度和弹性模量,见图5c。由 图5c可以看出,掺钛DLC薄膜的硬度变化与弹性模量变 化趋势一致。在较低的乙炔流量时,薄膜的硬度较低。 随着乙炔气压的升高,薄膜的硬度和弹性模量先迅速升 高,并在乙炔流量为0.025 L/min 时达到最高的硬度为 31.5 GPa 和弹性模量为283 GPa,而后随乙炔流量的继续 提高,薄膜的硬度和模量又逐步降低,在乙炔流量为 0.035 L/min 时, 掺钛 DLC 薄膜的硬度值为 26 GPa, 弹性 模量为240 GPa。一般而言, DLC 薄膜硬度直接与薄膜 内 sp³含量相关, sp³含量越高, 硬度越大^[30]。同时硬度主 要由薄膜的化学组成以及离子连结决定,结合对掺钛 DLC薄膜 XRD 和 TEM 的结构分析可知: 当乙炔分压较 低时由于存在未完全反应的Ti相,由于Ti原子的扩散和 屏蔽作用抑制了碳sp³键的形成,薄膜的硬度和弹性模量 较低。当乙炔流量提高到0.025 L/min 时,掺钛DLC薄膜 中存在比sp3结构强度更高的硬质TiC颗粒,同时具有 TiC纳米晶均匀分布的晶相/非晶相纳米复合结构,因此 呈现出高的硬度和弹性模量[31-32]。继续提高乙炔流量分 压,薄膜的硬度和模量大致呈现一种逐渐减小的趋势,薄 膜中可能产生了富碳相并且呈现非晶态,导致其力学性 能的降低。薄膜的硬度和模量大致呈现一种逐渐减小的 趋势。

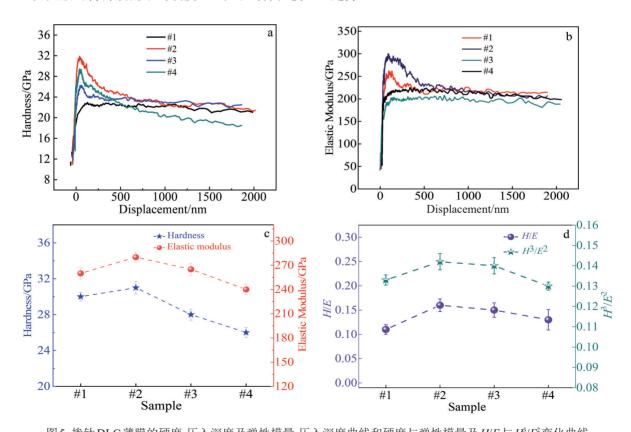


图 5 掺钛 DLC 薄膜的硬度-压入深度及弹性模量-压入深度曲线和硬度与弹性模量及 H/E 与 H²/E²变化曲线 ig.5 Hardness-displacement curves (a), modulus-displacement curves (b), hardness (H) and elasticity modulus (E) variation curv

Fig. 5 Hardness-displacement curves (a), modulus-displacement curves (b), hardness (H) and elasticity modulus (E) variation curves (c), and H/E and plasticity index (H^3/E^2) variation curves (d) of titanium-doped DLC films

为了研究乙炔流量对掺钛 DLC 薄膜韧性影响,采用 H/E和H²/E²这2个指标来评价薄膜的韧性^[33-34]。图 5d 为 掺钛 DLC 薄膜的 H/E 和 H²/E²随乙炔流量的变化曲线。从图 5d 可以看出,当乙炔流量为 0.025 L/min 时,H/E 逐渐上升,而相应 H²/E²值最大;当乙炔流量从 0.025 L/min 增加到 0.035 L/min 时,H/E 从 0.151 下降到 0.128,对应的 H²/E²也呈下降状态,说明在这个过程中,薄膜综合力学性能有所下降。在乙炔气压为 0.025 L/min 时,样品#2 的 H/E 和 H²/E²比值最大,可以间接说明此制备参数下薄膜的较强的抵抗塑性变形的能力,力学性能有所提高,抗裂纹扩展能力强^[35]。

3.6 钛掺杂 DLC 薄膜膜-基结合力分析

图 6 为不同乙炔流量下掺钛 DLC 薄膜的划痕形貌光镜图,划痕方向从左到右,薄膜完全剥落的载荷定义为临界载荷 L_c 。 乙炔流量为 0.015 L/min 的掺钛 DLC 薄膜(图

6a)当压头的载荷增加到47 mN出现膜/基体系的变形及界面裂纹萌生、扩展和薄膜剥落等问题,同时划痕形貌中出现与划痕边界成一定角度的拉应力断裂裂纹。乙炔流量为0.025 L/min(图6b)样品掺钛 DLC薄膜表现出较高的结合强度,#2 样品在100 mN的负载力下没有明显的剥离现象,薄膜中仅出现轻微塑性变形产生的裂纹,薄膜基本附着在基体表面,表明乙炔流量为0.025 L/min(#2)的掺钛 DLC薄膜具有良好的本征结合强度和膜基结合力。这是由于乙炔流量为0.025 L/min的掺钛 DLC薄膜(#2)中含有较多的sp²键,H/E和H²/E²这2个指标相对较高,说明薄膜具有良好韧性和抗塑性变形能力,使薄膜具有良好的断裂韧性,因此在较大的载荷下仍能保持与钛合金基体变形一致的能力,未出现薄膜翘起和剥落等现象^[36]。图 6c 为乙炔流量为 0.03 L/min 的掺钛 DLC 薄膜中的划痕形貌,在 92 mN 附近的位置,薄膜从钛合金基体

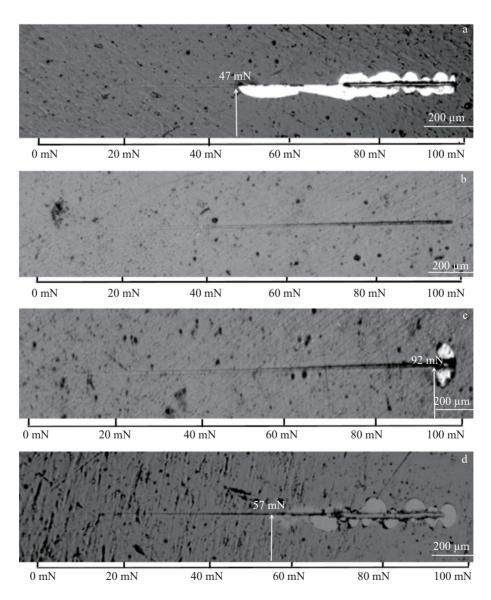


图 6 不同样品划痕薄膜结合强度

Fig. 6 Adhesion properties of different deposited samples: (a) sample #1, (b) sample #2, (c) sample #3, and (d) sample #4

上剥落,同时也表明多层膜与钛合金基底的结合力足够强大,并且与乙炔流量为0.015 L/min 的样品相比,膜基结合强度显著增加。对于乙炔流量为0.035 L/min 的掺钛 DLC 薄膜(图 6d),在 57 mN 附近薄膜首次出现从基体上剥落,随着载荷的增加剥落区域和剥落面积逐渐增大。薄膜硬度对界面结合特性的影响十分明显,当高硬薄膜与压头作用时,能够减小剪切应力,推迟或减少断裂的形成,在乙炔流量为0.035 L/min,虽然在一定程度上降低了薄膜的残余应力,但是由于此制备参数条件下沉积的薄膜韧性较低,划痕失效严重,其膜基结合仍低于乙炔流量为0.03 L/min 的掺钛 DLC 薄膜(#3 样品)的结合强度。

3.7 掺钛DLC薄膜摩擦学性能分析

图7为掺钛DLC复合薄膜的摩擦系数曲线。从摩擦系数可以看出乙炔流量为0.015 L/min(#1)的掺钛DLC复合薄膜的摩擦系数迅速升高到0.5以上并不断地波动,在磨损3200转之后摩擦系数达到稳定状态,表明此时薄膜已完全失效。乙炔流量为0.025 L/min(#2)的掺钛DLC复合薄膜的摩擦系数较稳定,在磨损1万转后,摩擦系数较低保持为0.15左右,表明薄膜没有完全失效。乙炔流量0.03 L/min(#3)的掺钛DLC复合薄膜在磨损初始摩擦系数较小,随磨损时间增加摩擦系数有所增加,表明薄膜在磨损1万转后出现局部磨损失效。乙炔流量为0.035 L/min(#4)的掺钛DLC薄膜初始摩擦系数较小,随着磨损时间的延长,摩擦系数逐渐增大,摩擦过程变得不稳定,摩擦系数波动大,在磨损6000转后摩擦系数迅速升到0.55左右,薄膜已经完全失效。

图8是不同乙炔气流量所制备掺钛 DLC 复合薄膜 1 万周次磨损后的磨痕形貌图和磨痕截面深度-宽度曲线。 从图8a可以看出乙炔流量为0.015 L/min(#1)的制备样

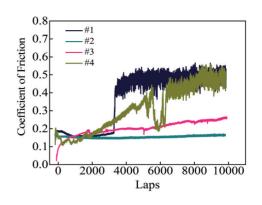


图7 掺钛DLC薄膜的摩擦系数曲线

Fig 7 Coefficient of friction curves of titanium-doped DLC films

品磨痕深度已经超过膜厚,耐磨性能最差,磨痕边缘有大 块的剥落,薄膜已完全失效,主要是此工艺下制备的薄膜 残余应力较高,硬度相对较低[37]。乙炔流量为0.025 L/min (#2)的薄膜表面只有很浅的"犁沟"属于磨粒磨损,类似 粘着磨损,磨痕表面有少量的褶皱,磨痕表面并无明显裂 纹出现,薄膜韧性较好,从磨痕宽度上来看,区别并不显 著;乙炔流量为0.03 L/min(#3)工艺制备的薄膜,磨痕深 度约为60 nm,深度小于薄膜厚度,也未完全失效;乙炔 流量为0.035 L/min (#4)工艺下制备的薄膜摩擦系数波 动较大,似乎脆性很大,已经磨穿,在磨痕边缘出现了裂 纹,可能由于拉应力较大引发的磨损,属于磨粒磨损[37]。 相关研究表明,塑性指数(H³/E²)可以作为一个重要的参 数间接表征材料的韧性以及抗裂纹扩展性,H'/E'比值越 大,薄膜的韧性越强,抗裂纹变形能力和耐磨性能越优 异[38]。随着薄膜制备参数的变化,薄膜耐磨性能与 H^3/E^2 比值变化趋势大致相吻合。此外,磨痕宽度也同H/E塑

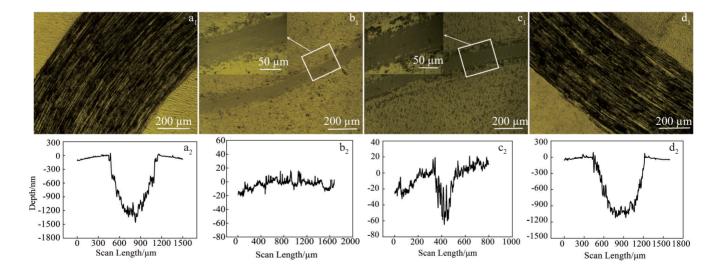


图 8 掺钛 DLC 复合薄膜的摩擦磨损形貌与磨痕截面深度-宽度曲线

Fig.8 Morphologies (a_1-d_1) and groove profiles (a_2-d_2) of wear tracks: (a_1, a_2) sample #1, (b_1, b_2) sample #2, (c_1, c_2) sample #3, and (d_1, d_2) sample #4

韧性指标呈负相关,H/E 越大,证明薄膜在相同附加载荷的作用下能够产生更大的弹性应变,对磨损过程而言,更多的弹性应变也往往意味着更低的摩擦系数和磨损率^[39]。因此,乙炔流量为0.025 L/min制备的掺钛 DLC 复合薄膜由于具有最高的 H²/E²和 H/E 值,最低的摩擦系数和较高的硬度,磨痕宽度最窄,且深度最浅,意味着此薄膜具有最优异的耐磨损性能。

4 结论

1)通过调节乙炔流量制备工艺,可以达到调控掺钛 DLC复合薄膜的微观结构和成分,实现对类金刚石薄膜 残余应力的有效调控,优化薄膜的力学性能的目的。

2) 掺钛 DLC 薄膜内应力呈现先减小后增大趋势, 乙 炔流量为 0.025 L/min 的掺钛 DLC 复合薄膜内应力低至 2.55 GPa, 硬度最高为 31.5 GPa, 弹性模量为 283 GPa。

3)乙炔流量为0.025 L/min 的掺钛 DLC 薄膜 H/E 和塑性指数(H²/E²)最大,具有较高的韧性,薄膜与基体之间具有很强的本征结合,未出现任何薄膜剥落现象,具有优异的膜基结合强度和耐磨损性能,可有效提高钛合金紧固件的耐磨损性能和使用寿命。

参考文献 References

- [1] Li Yingliang(李英亮). Fasteners Basics(紧固件概论)[M]. Beijing: National University of Defense Technology Press, 2014
- [2] Secretariat of National Technical Committee on Fasteners of Standardization Administration of China(全国紧固件标准化技术 委员会秘书处). *Implementation Guide for Fastener Standards*(紧 固件标准实施指南)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2006
- [3] Sudarshan, Surappa M K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 480(1–2): 117
- [4] Ma Jiangnan(马江南), Yi Zhulin(易竺霖), Zhang Wenli(张文利) et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)[J], 2024, 41(2): 24
- [5] Zheng Xiaohua(郑晓华), Liu Tao(刘 涛), Yang Shuoyan(杨烁妍) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4):1295
- [6] Lusk D, Gore M, Boardman W et al. Diamond and Related Materials[J], 2008, 17(7): 1613
- [7] Erdemir A. Tribology International[J], 2004, 37(11–12): 1005
- [8] Pang H S, Li M L, Gao C H et al. Materials[J], 2018, 11(4): 502
- [9] Yamada Y, Murashima M, Umehara N et al. Tribology International[J], 2022, 169: 107486
- [10] Nemati N, Bozorg M, Penkov O V et al. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(35): 30149
- [11] Li Zhendong, Zhan Hua, Xu Tianyang et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(4): 1195
- [12] Kong Weicheng, Yu Zhou, Hu Jun. Ceramics International[J], 2021, 47(24): 34425
- [13] Dai W, Liu J M, Geng D S et al. Applied Surface Science[J],

- 2016, 388: 503
- [14] Fryda M, Bernndorf C, Klages C P et al. Diamond and Related Materials[J], 1992, 1: 558
- [15] Bewilogua K, Dimigen H. Surface and Coatings Technology[J], 1993, 61(1-3): 144
- [16] Choy Kwang-Leong, Felix Emmanuelle. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 278(1–2): 162
- [17] Fan Youyu, Li Guang, Xia Yuan. Key Engineering Materials[J], 2013, 531–532: 523
- [18] Robertson J. Diamond and Related Materials [J], 1993, 2(5–7): 984
- [19] Chang J F, Ueng H Y, Young T F et al. Surface and Coatings Technology[J], 2002, 157(2–3): 179
- [20] Hovsepian P E, Mandal P, Ehiasarian A P. *Applied Surface Science*[J], 2016, 366: 260
- [21] Nakao S, Choi J, Kim J et al. Diamond and Related Materials[J], 2006, 15(4–8): 884
- [22] Wang Minglei(王明磊), Cheng Weijie(程玮杰), Lin Guoqiang (林国强). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程][J], 2022, 51(8): 3095
- [23] Dwivedi N, Kumar S, Malik H K et al. Applied Surface Science[J], 2011, 257(15): 6804
- [24] Choi J H, Lee S C, Lee K R. Carbon[J], 2008, 46(2): 185
- [25] Bootkul D, Saenphinit N, Supsermpol B et al. Applied Surface Science[J], 2014, 310: 293
- [26] Michler J, Blank E. Thin Solid Films[J], 2001, 381(1): 119
- [27] Cao Hongshuai, Ye Xue, Li Hao *et al. Materials & Design*[J], 2021, 198: 109320
- [28] Zhang S, Bui X L, Zeng X T et al. Thin Solid Films[J], 2005, 482 (1–2): 138
- [29] Zhou Y, Guo P, Sun L L et al. Surface and Coatings Technology[J], 2019, 361: 83
- [30] Vepřek S, Haussmann M, Reiprich S et al. Surface and Coating Technology[J], 1996, 86–87: 394
- [31] Silva C W M, Branco J R T, Cavaleiro A et al. Thin Solid Films[J], 2006, 515(3): 1063
- [32] Galvan D, Pei Y T, Hosson J T M D. Surface and Coatings Technology[J], 2006, 200(24): 6718
- [33] Leyland A, Matthews A. Wear[J], 2000, 246(1-2): 1
- [34] Xu Xiaowei, Guo Peng, Tiong Leslie Ching Ow et al. Thin Solid Films[J], 2020, 708: 138136
- [35] Dai Wei, Gao Xiang, Liu Jingmao et al. Diamond and Related Materials[J], 2016, 70: 98
- [36] Marciano F R, Bonetti L F, Pessoa R S et al. Diamond and Related Materials[J], 2008, 17(7–10): 1674
- [37] Bertran E, Corbella C, Pinyol A et al. Diamond and Related Materials[J], 2003, 12(3–7): 1008
- [38] Marciano F R, Bonetti L F, Mangolin J F et al. Vacuum[J], 2011, 85(6): 662
- [39] Chowdhury S, Laugier M T, Rahman I Z. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 153–154: 804

Microstructure and Wear Properties of Titanium-Doped Diamond-Like Films on Titanium Alloy Fasteners

Xu Zhaoying, Su Yongyao, Zhang Tengfei, Wang Jinbiao, Chen Qiaowang (School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: In this research, based on the concept of surface engineering and composite multi-component structure design, the titanium-doped diamond-like carbon (DLC) films were prepared on the surface of titanium alloy threaded fasteners by microwave plasma enhanced magnetron sputtering technique. Titanium-doped DLC composite films with different structures and properties were prepared by regulating acetylene flow. The microscopic morphology of titanium-doped DLC films were analyzed by transmission electron microscope. The microstructure, residual stress, nano-hardness, adhesive strength and wear properties were studied by XRD, Raman spectrometer, profilometry technique, nanoindenter and friction test machine. The results show that TiC crystalline phase is formed in titanium-doped DLC films, and the residual stress of titanium-doped DLC film can be effectively reduced with appropriate acetylene gas flow. The sp³ hybrid bond content is decreased gradually with the increase in acetylene flow. The titanium-doped DLC film with acetylene gas flow of 0.025 L/min has higher hardness, elastic modulus, toughness and the largest H/E and H^3/E^2 ratios, which can resist the scratch of the indenter. Therefore, the film maintains good adhesion in the scratch, and has the best wear resistance, which can effectively improve the service life of titanium alloy fasteners.

Key words: titanium alloy; titanium-doped DLC films; microstructure; residual stress; mechanical property; wear resistance

Corresponding author: Xu Zhaoying, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, P. R. China, Tel: 0086-23-49512175, E-mail: 20170035@cqwu.edu.cn