

doi: [10.11933/j.issn.1007-9289.20170407004](https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.20170407004)

电弧离子镀 TiAlN、TiAlSiN 涂层在高温及变温环境中的摩擦学性能

冯长杰, 陈 恩

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘 要: 采用电弧离子镀技术在 AISI304 不锈钢表面制备 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层。以 Al_2O_3 球为对磨材料, 使用球-盘式摩擦磨损试验机测试涂层在室温 (RT)、300 °C、600 °C 恒温 and RT~600 °C、600→300 °C 变温环境中的摩擦学性能。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、显微硬度计研究涂层的表面形貌、微观结构、硬度和摩擦学性能。结果表明: TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的主要结构为面心立方 TiAlN 相, 硬度值分别为 1 631 HV_{0.05} 和 2 044 HV_{0.05}。在 300 °C 恒温和 RT~600 °C 升温环境中, 涂层磨损剧烈, 均被磨穿, 磨损机理以粘着磨损和疲劳断裂为主。600 °C 条件下, TiAlN 涂层发生了以“点蚀”为主的氧化磨损, 氧化产物起到了很好的润滑作用, 摩擦因数为 0.5。Si 元素的加入使涂层的抗氧化性增强, 在 600 °C 和 600→300 °C 的环境中, 磨痕表面生成具有保护作用的氧化膜, 涂层的耐磨性提高。

关键词: 电弧离子镀; TiAlN; TiAlSiN; 变温环境; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0017-11

Tribological Properties of TiAlN and TiAlSiN Coatings Deposited by Arc Ion Plating at High Temperature and Varying Temperature

FENG Chang-jie, CHEN En

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract: TiAlN and TiAlSiN coatings were deposited on the AISI304 stainless steel by arc ion plating. The tribological properties of coatings were investigated by ball-on-disc tribometer against Al_2O_3 balls at RT, 300 °C, 600 °C, RT~600 °C and 600→300 °C. The surface and cross section morphology, microstructure, hardness and tribological properties of the coatings were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), micro-hardness tester. The results show that the TiAlN and TiAlSiN coatings were mainly consisted of TiAlN phases. Their hardness were 1 631 HV_{0.05} and 2 044 HV_{0.05}, respectively. When at 300 °C and RT~600 °C, all coatings were worn out. The wear mechanisms are mainly adhesive wear and fatigue fracture. At 600 °C, the "pitting" on the surface of the wear track caused by oxidation is the mainly wear mechanism, and the oxides act as the lubrication, the friction coefficient is 0.5. The oxidation resistance of TiAlSiN coatings is improved with addition of Si. The wear resistance of coatings is improved due to that the protective oxidation layer generated on the surface of wear track at 600 °C and 600→300 °C.

Keywords: arc ion plating; TiAlN; TiAlSiN; varying temperature; tribological properties

收稿日期: 2017-04-07; 修回日期: 2017-08-28

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.020.html>

作者简介: 冯长杰 (1977—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属自然环境腐蚀与防护; **E-mail:** chjfgengniat@126.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51365041)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51365041)

引文格式: 冯长杰, 陈恩. 电弧离子镀 TiAlN、TiAlSiN 涂层在高温及变温环境中的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 17-27.

FENG C J, CHEN E. Tribological properties of TiAlN and TiAlSiN coatings deposited by arc ion plating at high temperature and varying temperature[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 17-27.

0 引 言

因 TiAlN 涂层在高温环境中表面可生成致密的 Al₂O₃ 保护性薄膜, 使其在 800 ℃ 以上的空气中仍然拥有良好的抗氧化性能^[1-2]。因此, 从上世纪 90 年代就开始取代 TiN 涂层^[3-4], 被广泛应用于切削刀具及机械零部件的保护性涂层方面。但是在更高的温度环境下, 涂层因发生相转变, 而使涂层的力学性能下降^[5-6]。近些年, 研究者们^[7-9]向 TiAlN 体系中引入 Si 元素, 一方面发现 Si 元素可以有效降低晶粒尺寸; 另一方面, Si 元素可以与 N 原子结合生成 Si₃N₄ 非晶相, 包裹在面心立方 TiAlN 纳米晶周围, 使得 TiAlSiN 涂层在高温下具有更好的抗氧化性与机械性能。因此, 研究 TiAlSiN 涂层在高温环境中的摩擦行为和磨损机理对其实际应用至关重要。

TiAlN 和 TiAlSiN 涂层在常温及高温条件下的摩擦学性能已经被广泛研究^[10-12]。Fuentes 等^[13]采用阴极电弧蒸发镀制备了 TiAlSiN 涂层, 研究其在室温、200、400 和 600 ℃ 温度条件下的摩擦学性能, 发现在 200 ℃ 以上的温度条件中, 涂层发生了摩擦化学反应, 生成的产物起到了润滑保护作用, 涂层的耐磨性较室温大大提高。He 等^[14]通过复合物理气相沉积技术制备了 TiAlSiN 涂层, 并进一步研究了涂层在 800 ℃ 温度条件下的摩擦学性能。发现涂层在 800 ℃ 条件下仍然具有较好的耐磨性, 高温条件下磨痕区域生成的 TiO₂ 起到了主要的润滑保护作用。

但是, 这些涂层在实际使用过程中, 温度往往是变化的。而目前国内外对变温环境中 TiAlN、TiAlSiN 涂层的摩擦学性能研究尚未见报到。文中采用电弧离子镀技术制备 TiAlN、TiAlSiN 涂层, 研究其在 RT、300 ℃、600 ℃ 的恒温条件下及 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 变温环境中的摩擦学性能, 探讨 Si 元素的添加对 TiAlN 涂层在高温及变温环境的摩擦学性能的影响。

1 试 验

1.1 涂层制备

试验使用沈阳北宇真空设备厂生产的电弧离子镀系统。选用 2 mm×20 mm×30 mm 的 AISI304 (成分如表 1 所示) 不锈钢板材作为基材, 首先使用砂纸对其表面进行打磨, 然后进行镜面抛光处

理, 抛光后的基材放入无水酒精中清洗 10 min, 然后热风吹干待用。分别选用 Ti₅₀Al₅₀(a/%) 合金靶和 Ti₃₀Al₆₀Si₁₀(a/%) 合金靶, 在 Ar/N₂ 气氛中制备 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层。真空室本底真空度约为 5×10⁻³ Pa。基材悬挂在真空室内的圆形旋转挂具上, 转速为 13 r/min。镀膜前, 在真空室中通入 Ar 至 5 Pa, 在基材偏压-900 V 的条件下, 离子清洗 5 min。镀膜工艺参数为: 基体偏压-580 V, 占空比 25%, 基材到靶面的距离 15 cm, 弧源电流 40 A, 工作气压维持在 1.3 Pa 左右 (流量比 Ar : N₂=2 : 3), 时间 90 min, 沉积温度 250 ℃。

表 1 AISI304 不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of AISI304 stainless steel (w/%)				
Element	C	Mn	P	S
Content	≤0.08	≤2.00	≤0.045	≤0.030
Element	Si	Cr	Ni	
Content	≤1.00	18.0~20.0	8.0~10.5	

1.2 摩擦学性能测试

使用兰州中科凯华生产的 HT-1000 型球盘式摩擦磨损试验机测试涂层的摩擦学性能, 摩擦副选用直径为 5 mm 的氧化铝球。摩擦磨损试验条件为: 旋转半径 3 mm、转速 196 r/min、时间 20 min、载荷 2.2 N。使用 TR200 型表面粗糙度仪测量磨痕的截面轮廓。根据公式 (1) 计算涂层的磨损率:

$$w = V/SF \tag{1}$$

其中 V 磨损体积, S 滑行总距离, F 载荷。RT~600 ℃ 升温试验中, 样品周围环境温度在 20 min 内, 从室温匀速升至 600 ℃; 在 600→300 ℃ 降温试验中, 温度从 600 ℃ 度开始自然冷却, 20 min 后样品周围环境温度约为 300 ℃。

涂层的硬度采用 HV-1000Z 型显微硬度计测量。测试条件为: 加载时间 10 s、载荷 50 g。

1.3 组织结构表征

使用日本日立公司生产的型号为 S-3400N 的扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面及截面形貌, 使用配备在扫描电镜上的能谱仪 (EDS) 测定涂层的元素成分。

使用荷兰 PHILIPS 公司 XPERT-PRO-MRD-A25 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行涂层的物相分析, 选用 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda=0.154$ nm)。

2 结果与讨论

2.1 涂层成分

涂层的 EDS 检测结果如表 2 所示。两种涂层的表面都检测出了少量的 O 元素, 有可能是因为涂层在放置的过程中, 表面少量未被 N 化的 Ti 或 Al 被氧化; 也有可能是因为在镀膜过程中, 真空室内壁释放的少量 O 参与了成膜。

表 2 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的 EDS 成分

Table 2 EDS analysis of TiAlN and TiAlSiN coatings (a/%)					
Coatings	Ti	Al	Si	N	O
TiAlN	24.45	23.77		47.54	4.24
TiAlSiN	14.58	32.81	3.17	46.82	2.61

2.2 涂层表面与截面形貌

图 1(a) 为 TiAlN 涂层的表面形貌, 可以发现表面存在一部分较大的融滴颗粒, 颗粒尺寸范围

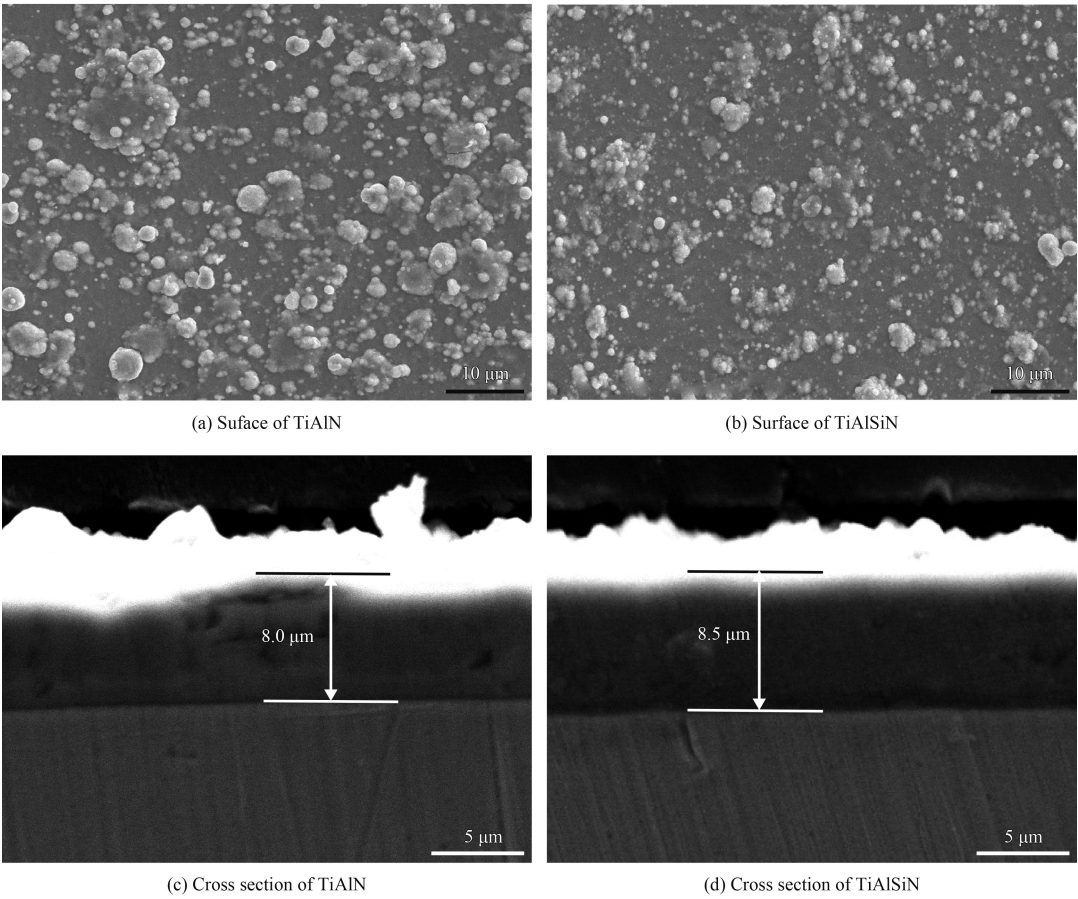


图 1 涂层的表面与截面形貌

Fig.1 Surface and cross section morphologies of TiAlN and TiAlSiN coatings

约为 1~8 μm, 从图 1(c) 涂层的截面形貌可以看出涂层厚度约为 8.0 μm。图 1(b) 为 TiAlSiN 涂层的表面形貌, 表面的融滴颗粒数量相对较少, 颗粒尺寸约 1~5 μm, 涂层的厚度约为 8.5 μm (图 1(d))。以上两种涂层表面的颗粒主要来自于阴极靶表面“弧斑”区域的熔池。

2.3 涂层物相分析

图 2 为 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱。涂层的衍射峰位对应于面心立方 TiAlN 和面心立

方 α-Fe。其中, 电弧离子镀制备的 TiAlN 涂层呈现 (220) 择优取向。与 TiAlN 涂层相比, TiAlSiN 涂层呈 (200) 择优取向, 衍射峰强度下降, 宽度变宽。原因有可能是因为 Si 原子的加入, 使涂层的晶粒细化^[7]。涂层衍射峰位中未出现 Si₃N₄ 对应的衍射峰, 可能是因为 Si₃N₄ 以非晶相存在。试验结果同 D. Philippona 等^[7]在 -100 V 基体偏压制备的 Si 原子数分数为 6% (EDS) 涂层的 XRD 衍射峰位非常相似。

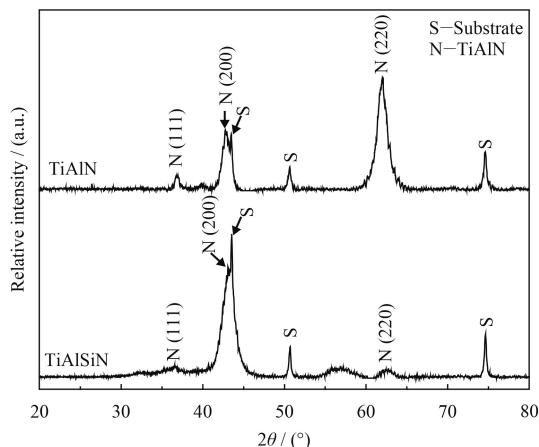


图2 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiAlN and TiAlSiN coating

2.4 涂层的硬度

图3为TiAlN和TiAlSiN涂层显微硬度。TiAlN涂层的硬度值为1 631 HV_{0.05}。与TiAlN涂层相比，TiAlSiN涂层的硬度有所升高，这主要是因为Si元素的加入使涂层的晶粒得到细化所致。

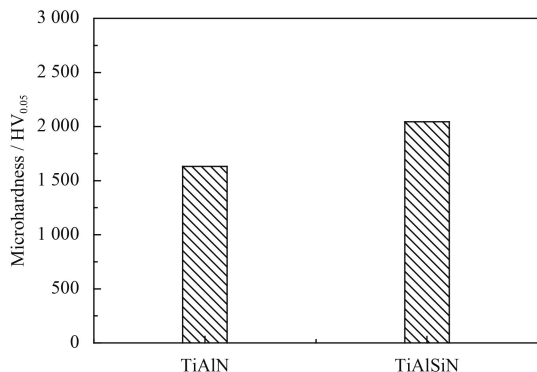


图3 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的显微硬度

Fig.3 Microhardness of TiAlN and TiAlSiN coatings

2.5 TiAlN 涂层在高温及变温条件下的摩擦学性能

2.5.1 RT、300 ℃、600 ℃ 恒温条件下

图4为TiAlN涂层在室温、300 ℃、600 ℃条件下的摩擦因数。可以看出涂层在室温条件下的摩擦因数相对稳定，摩擦因数数值总体稳定在0.8左右。在300 ℃条件下，涂层的摩擦因数在前6 min的“磨合阶段”持续上升，摩擦因数数值稳定在1.4左右约3 min后开始突然下降，并伴随较大的波动。在600 ℃条件下，摩擦因数数值最低而且相对较平稳，波动较小。

图5为TiAlN涂层在RT、300 ℃、600 ℃条件下的磨痕形貌。表3为相应温度条件下磨痕内

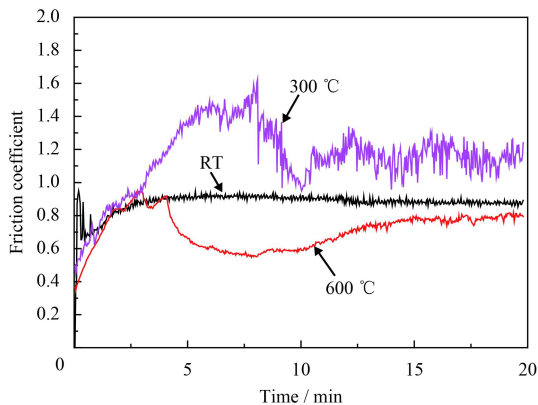


图4 TiAlN 涂层在 RT、300 ℃ 和 600 ℃ 条件下的摩擦因数

Fig.4 Friction coefficient of TiAlN coatings at RT, 300 ℃ and 600 ℃

外的EDS结果。从图5可以看出，在室温条件下磨痕的边缘出现了较多的小裂纹，说明接触区域涂层在摩擦副交变应力的作用下，局部发生轻微疲劳断裂。涂层剥落的小颗粒和摩擦副的共同作用使磨痕表面产生了明显的“犁痕”。磨痕区域中，小颗粒与摩擦副的实际接触面积要远大于单位面积的涂层，这导致了小颗粒内部聚集着较大的能量^[16]，继而与空气中水分子和氧气反应生成了氧化物颗粒，并且粘附在磨痕区域涂层表面，反过来对涂层又起到了一定的保护作用。涂层的磨损机理主要是疲劳断裂和磨粒磨损。

300 ℃条件下，涂层的磨痕宽度变大。同时，可以发现磨痕表面有粘着磨损的迹象，涂层成块脱落，磨损较严重，局部已经磨穿。这可能是因为是在300 ℃的环境中，空气湿度迅速下降，粘附在涂层与摩擦副表层的水分子膜受到破坏，而这层膜对摩擦的影响非常大^[16]，导致摩擦副与涂层直接接触，摩擦较剧烈。一方面，较剧烈的摩擦磨损导致Al₂O₃小球的磨斑面积增大，使磨痕变宽；另一方面，导致涂层开始发生较严重的脱落，涂层表面粗糙度升高，导致摩擦因数波动较大。从表3中磨痕区域的能谱结果中可以看出，磨痕区域Fe元素含量(原子数分数)有所升高，这说明涂层已经磨穿。

600 ℃条件下，涂层的表面较完整。在磨痕区域内，EDS选区分析结果显示磨痕区域生成了许多氧化物凹坑(如图5(f)所示)，但是凹坑之外的区域中O含量与磨痕外侧区域中O含量非常接近，都为6%左右，从表3中可以看出，600 ℃条件下磨痕区域的O元素含量比室温和300 ℃条

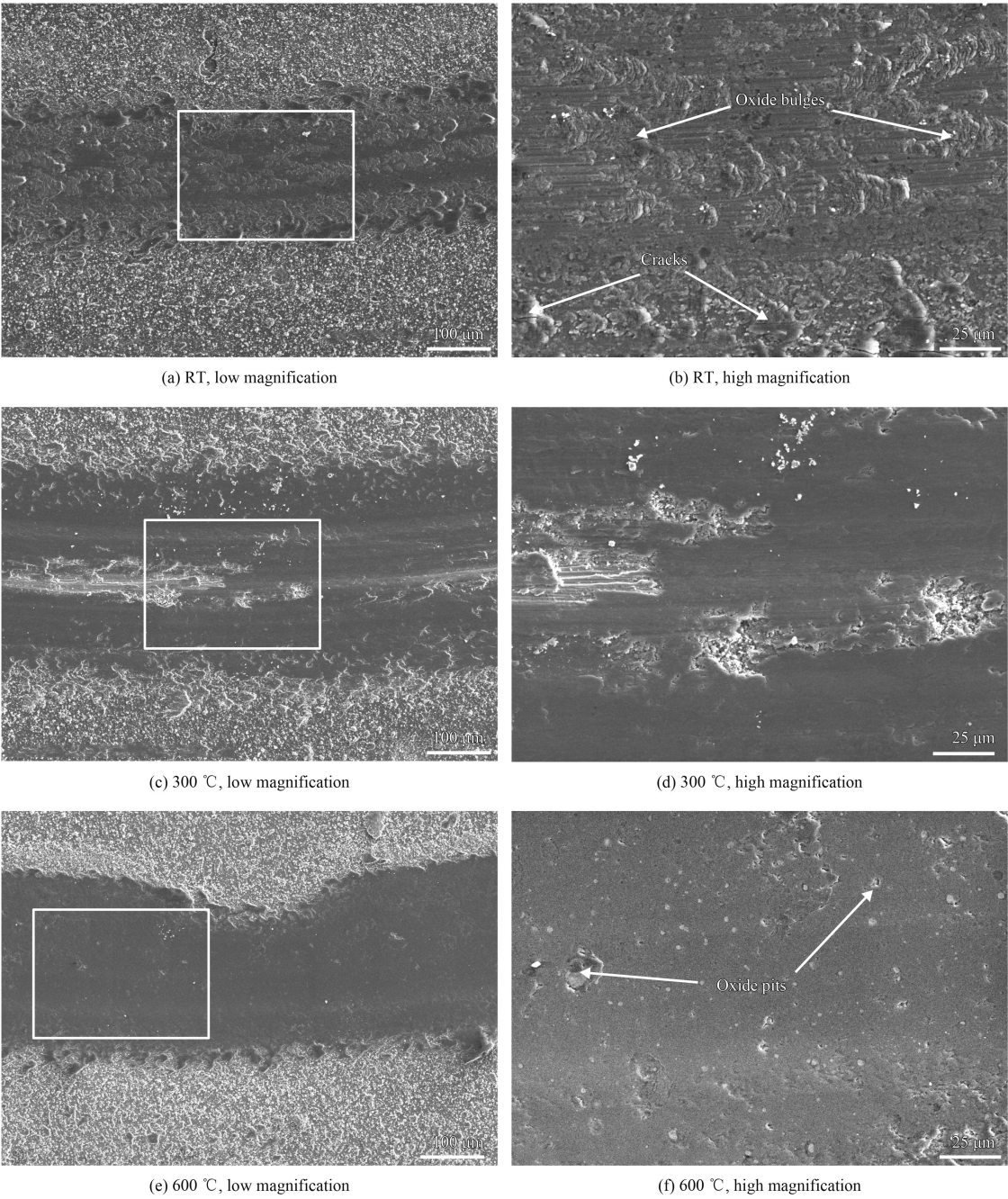


图 5 TiAlN 涂层在 RT、300 ℃ 和 600 ℃ 条件下的磨痕形貌

Fig.5 Wear track morphologies of TiAlN coatings at RT, 300 ℃ and 600 ℃

表 3 TiAlN 涂层在 RT、300 ℃ 和 600 ℃ 条件下磨痕内外 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis inside and outside the wear tracks for TiAlN coatings at RT, 300 ℃ and 600 ℃							(a/%)
T/℃	Position	Ti	Al	N	Fe	Cr	O
RT	Inside	20.12	18.69	34.29	0.19	0.06	26.64
	Outside	25.83	21.87	48.33	0.4	0.17	3.39
300	Inside	17.54	16.79	29.79	2.08	0.65	33.15
	Outside	23.0	21.41	50.84	0.4	0.12	4.22
600	Inside	21.69	20.81	42.9	0.33	0.07	14.20
	Outside	23.36	21.59	48.45	0.41		6.19

件下还要低。这主要是因为 600 ℃ 条件下,较高的环境温度加上摩擦产生的热量,使磨痕区域发生氧化,而这些氧化反应优先在磨痕微小区域以“点蚀”方式进行。这些细小的氧化物颗粒在摩擦副与涂层之间又起到了一定的润滑作用,保护尚未发生氧化的区域。因此,磨痕表面较完整,摩擦因数数值较低。另一方面,Mayrhofer 和 Chen L 等^[17-18]在研究温度对 TiAlN 涂层的机械性能影响时发现,TiAlN 涂层会因为亚稳相分离形成紧密的晶粒结构,而出现时效硬化现象。600 ℃ 的高温可能在一定程度上促进了磨痕区域涂层内部组织的变化,而使其机械性能改善,对耐磨性的提高也起到一定的帮助。涂层的磨损机理主要为氧化磨损引起的“点蚀”。

2.5.2 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 的变温环境中

图 6 为 TiAlN 涂层在 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 变温环境中的摩擦因数,图 7 是相应温度的磨痕形貌,表 4 是相应的 EDS 分析。

在 RT~600 ℃ 的升温环境中,涂层的摩擦因数在前 8 min 保持缓慢上升的趋势(如图 6 所示)。

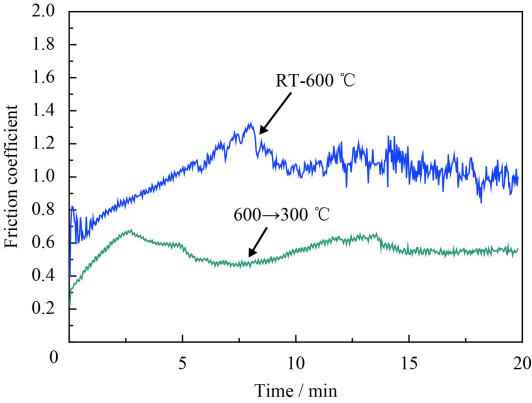


图 6 TiAlN 涂层在 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 变温环境中的摩擦因数
Fig.6 Friction coefficient of TiAlN coatings at RT~600 ℃ and 600→300 ℃

主要是因为随着环境温度缓慢上升,空气湿度逐渐下降。吸附在摩擦副与涂层之间的水分子膜被破坏,涂层磨损逐渐变得剧烈起来。如图 7(a)所示,磨痕的宽度较宽,表面出现了剥层。摩擦因数在试验进行 11 min 左右开始出现较大的波动,其原因类似于 300 ℃ 时的情况,涂层出现了

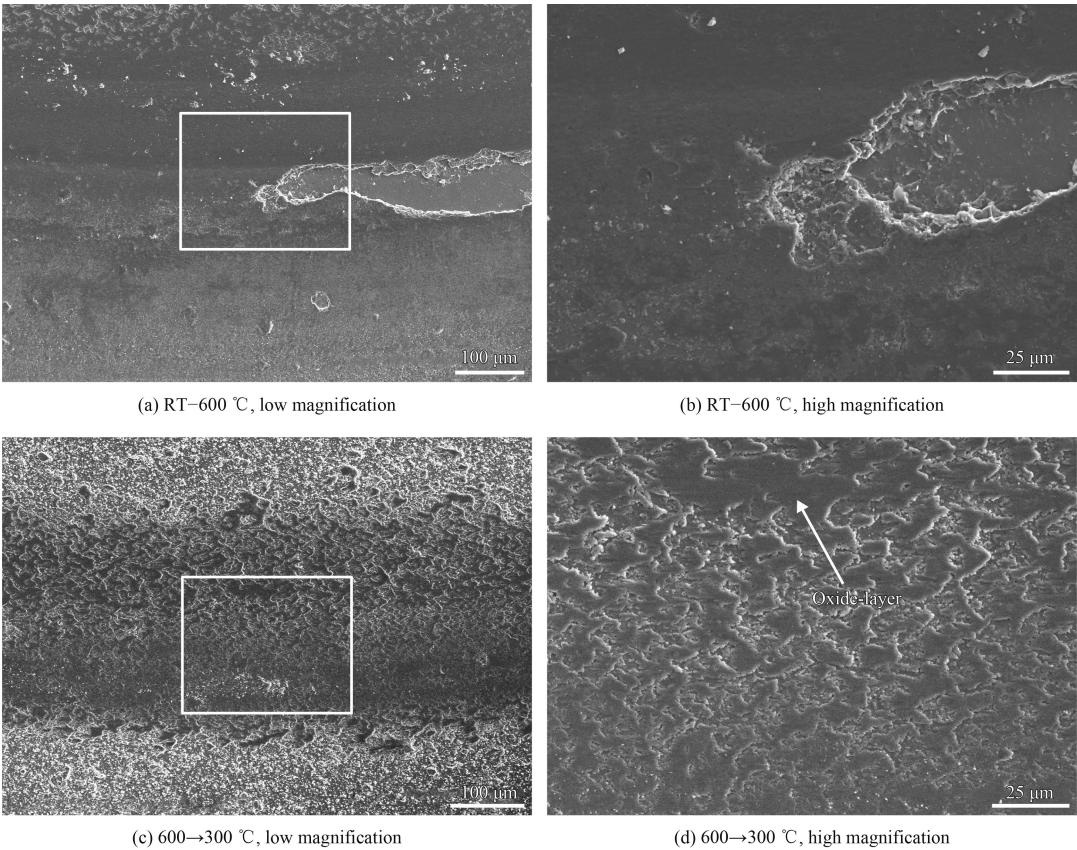


图 7 TiAlN 涂层在 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 变温环境中的磨痕形貌
Fig.7 Wear track morphologies of TiAlN coatings at RT~600 ℃ and 600→300 ℃

表 4 涂层在 RT~600 ℃ 和 600→300 ℃ 变温条件下磨痕内外 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis inside and outside the wear tracks for TiAlN coatings at RT~600 ℃ and 600→300 ℃							(a/%)
T/℃	Position	Ti	Al	N	Fe	Cr	O
RT~600	Inside	19.41	18.15	29.12	0.77	0.3	32.25
	Outside	24.43	21.81	49.76	0.38	0.16	3.46
600→300	Inside	17.57	16.48	25.74	0.32	0.11	39.79
	Outside	22.95	21.31	50.41	0.31	0.1	4.93

大块的剥落，局部被磨穿，涂层表面粗糙度升高，导致摩擦因数变化加大。

在 600→300 ℃ 的降温环境中，涂层的摩擦因数比较平稳，平均值在 0.5 左右。选区的 EDS 结果显示，图 7(d) 中磨痕光滑区域 O 含量很高(约 55%)，说明在磨痕表面与摩擦副接触区域极有可能生成了钝化膜。600 ℃ 恒温条件下，涂层发生了以氧化磨损为主的点蚀，但是在 600→300 ℃ 的降温环境中，涂层温度下降较快，不足以维持涂层本身的点蚀，导致在摩擦副与涂层之间的润滑颗粒减少，涂层与磨痕的接触面积增大，这为磨痕接触区域生成钝化膜提供了能量条件。对比表 4 与表 3 可知，在降温环境中磨痕区域的 O 含量要大于 600 ℃ 恒温条件下的 O 含量。

图 8 为 TiAlN 涂层在不同环境温度条件下的磨损率，其中涂层在 300 ℃ 和 RT~600 ℃ 条件下已局部磨穿，主要是因为涂层发生了粘着磨损，涂层大块的脱落。在常温下，磨损率最低，因为表面粘附的氧化颗粒对涂层起到了保护作用。600 ℃ 条件下因为氧化物颗粒的润滑作用及自身机械性能的提高，导致涂层的磨损率相对较低。在 600→300 ℃ 的降温环境中，磨痕接触区域生成了钝化膜，对涂层起到了保护作用，其磨损率

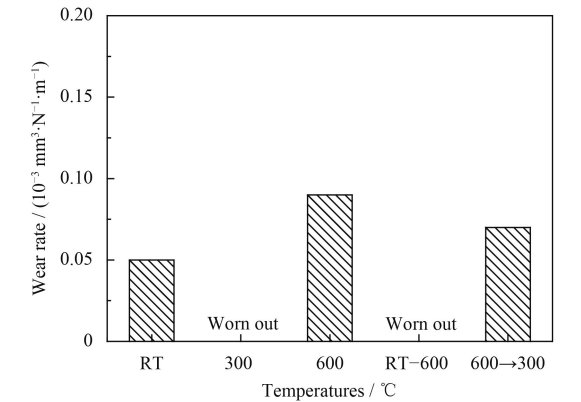


图 8 TiAlN 涂层在不同温度条件下的磨损率
Fig.8 Wear rate of TiAlN coatings at different temperatures

与 600 ℃ 恒温条件下相差不大。

2.6 TiAlSiN 涂层在高温及变温条件下的摩擦学性能

2.6.1 RT、300 ℃、600 ℃ 恒温条件下

图 9 为 TiAlSiN 涂层在不同恒温条件下的摩擦因数。在室温条件下，涂层摩擦因数平稳，其平均值约为 0.85。600 ℃ 条件下，涂层的摩擦因数值也较平稳，平均值约为 0.75 左右。在 300 ℃ 条件下，磨损比较剧烈，经多次重复试验，确定其在 6 min 左右磨穿。因此，取同样条件下摩擦 5 min 的试样，以分析 TiAlSiN 在 300 ℃ 温度环境下的失效原因及磨损机理，可以观察到其摩擦因数在前 4 min 左右快速升高至 1.4 左右，然后迅速下降。

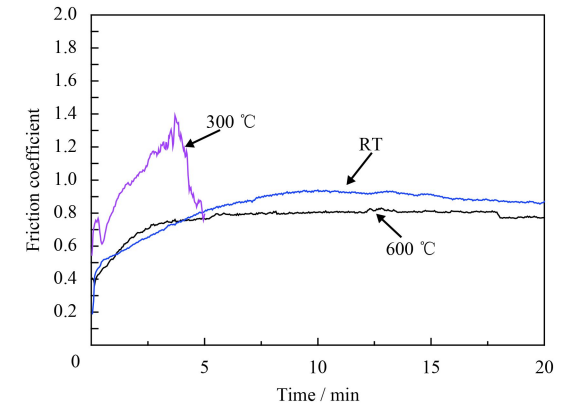


图 9 TiAlSiN 涂层在 RT、300 ℃ 和 600 ℃ 条件下的摩擦因数
Fig.9 Friction coefficient of TiAlSiN coatings at RT, 300 ℃ and 600 ℃

图 10 为常温、600 ℃ 以及 300 ℃ 摩擦 5 min 的条件下涂层的磨痕形貌。在室温条件下，涂层的磨痕相对较平整，从高倍磨痕形貌(图 10(b))可以看到，在磨痕中间区域，密布着细小并排列整齐的裂纹，成“鱼鳞状”。这说明磨痕中间区域在摩擦副交变应力的作用下，出现了疲劳裂纹，涂层的磨损机理为疲劳磨损。

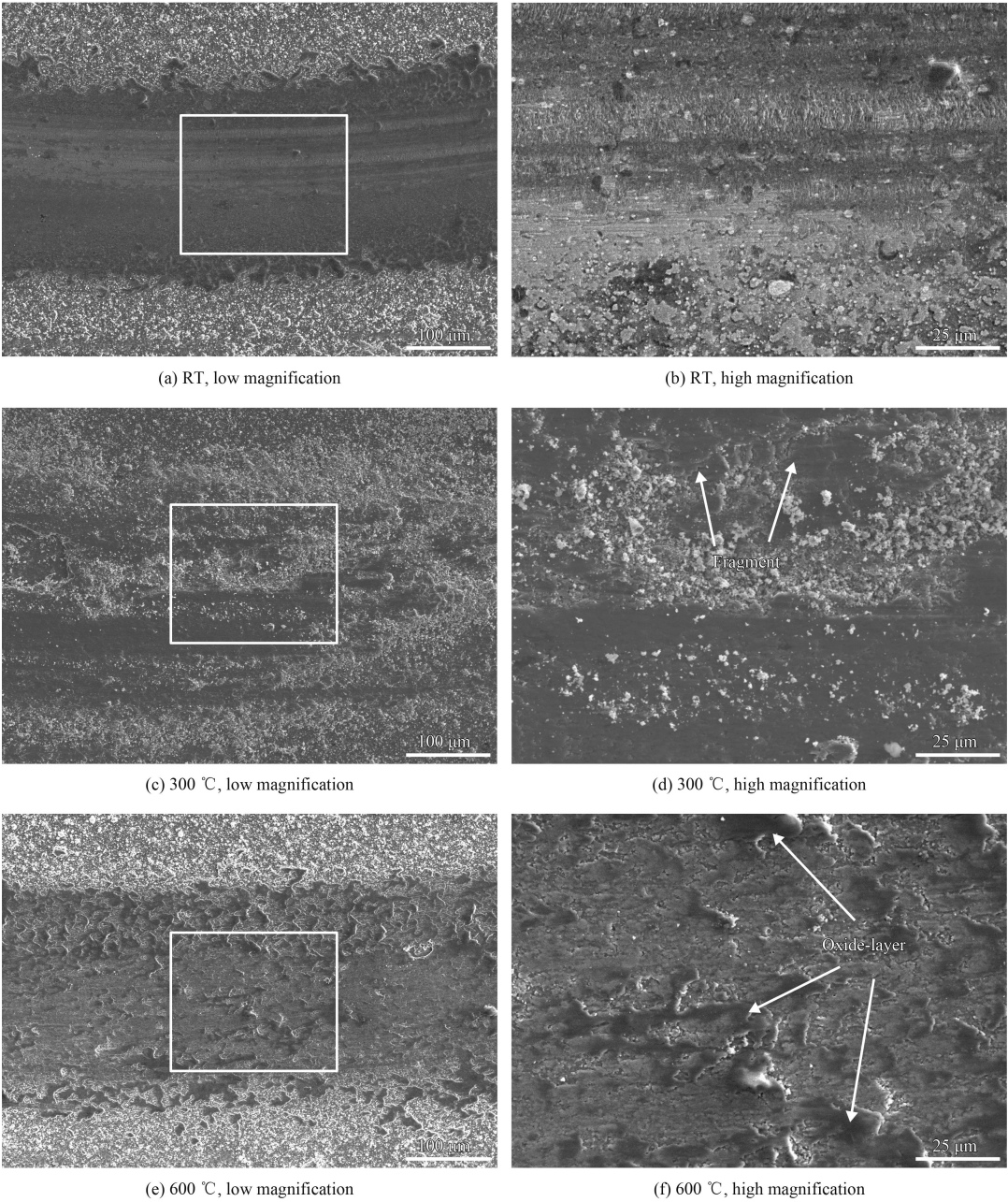


图 10 TiAlSiN 涂层在 RT、300 °C 和 600 °C 条件下的磨痕形貌

Fig.10 Wear track morphologies of TiAlSiN coatings at RT, 300 °C and 600 °C

图 10(c)(d) 中给出了 300 °C 条件下，涂层磨损 5 min 的磨痕形貌。可以发现磨痕区域破损非常严重，在短短 5 min 之内涂层就发生了剥落，表 4 中磨痕区域 EDS 结果中 Fe 含量的升高也说明涂层处在磨穿的临界厚度^[15]。其磨损机理与 TiAlN 涂层在 300 °C 时非常相似，主要是因为 300 °C 条件下空气湿度下降，涂层与摩擦副摩擦剧烈，导致摩擦力增大，摩擦因数升高。而导致 300 °C 条件下，涂层耐磨性低于 TiAlN 涂层的原因有可能是：TiAlSiN 涂层中 Al 元素含量相对较

高，并且加入了 Si 元素，导致面心立方 TiN 晶体结构缺陷浓度增加，涂层内部存在着较大不均匀的微观内应力，在摩擦副交变应力的作用下，较 TiAlN 涂层更容易发生剥落。

600 °C 条件下，磨痕表面比较完整。从表 5 中可以发现，磨痕区域 O 元素的含量比较高，说明此时磨痕区域发生了较明显的氧化。EDS 选区分析结果显示，如图 10 中标注的地方已经生成了氧化层，对涂层起到了保护作用^[14]。其磨损机理同 TiAlN 涂层在 600→300 °C 的降温环境中非常

表 5 涂层在 RT、300 °C 和 600 °C 条件下磨痕内外 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis inside and outside the wear tracks for TiAlSiN coatings at RT, 300 °C and 600 °C								(a/%)
T/°C	Position	Ti	Al	Si	N	Fe	Cr	O
RT	Inside	14.46	35.77	3.96	10.02	0.62	0.15	35.01
	Outside	13.98	32.63	3.17	46.82	0.59	0.19	2.61
300	Inside	16.49	32.75	3.48	26.69	2.6	0.64	17.33
	Outside	16.03	32.76	3.00	44.37	0.37	0.15	3.31
600	Inside	16.37	37.00	4.32	1.3	0.3	0.16	40.55
	Outside	14.61	33.02	3.80	44.59	0.32	0.14	3.52

相似，之所以没有发生类似于 TiAlN 涂层在 600 °C 恒温条件下的“点蚀”，是因为 Si 元素的添加，以及较高的 Al 含量提高了涂层的高温抗氧化性。由表 5 可见，磨痕外部涂层中的 O 含量同室温状态下相比，并未出现升高，这也说明了 TiAlSiN 比 TiAlN 涂层拥有更好的高温抗氧化性。

2.6.2 RT~600 °C 和 600→300 °C 的变温环境中

图 11 为 TiAlSiN 涂层在 RT~600 °C 和 600→300 °C 变温环境中的摩擦因数。如图 11 所示，在升温过程中，TiAlSiN 涂层的摩擦因数在前 10 min 缓慢上升。从图 12(a)(b) 磨痕形貌中可以发现，涂层有明显的塑性位移及表面“撕裂”现

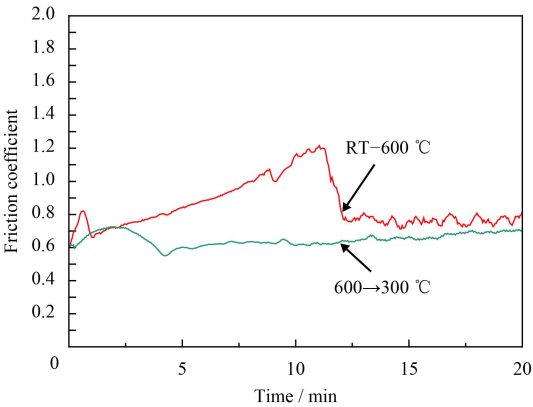


图 11 TiAlSiN 涂层在 RT~600 °C 和 600→300 °C 的摩擦因数
Fig.11 Friction coefficient of TiAlSiN coatings at RT~600 °C and 600→300 °C

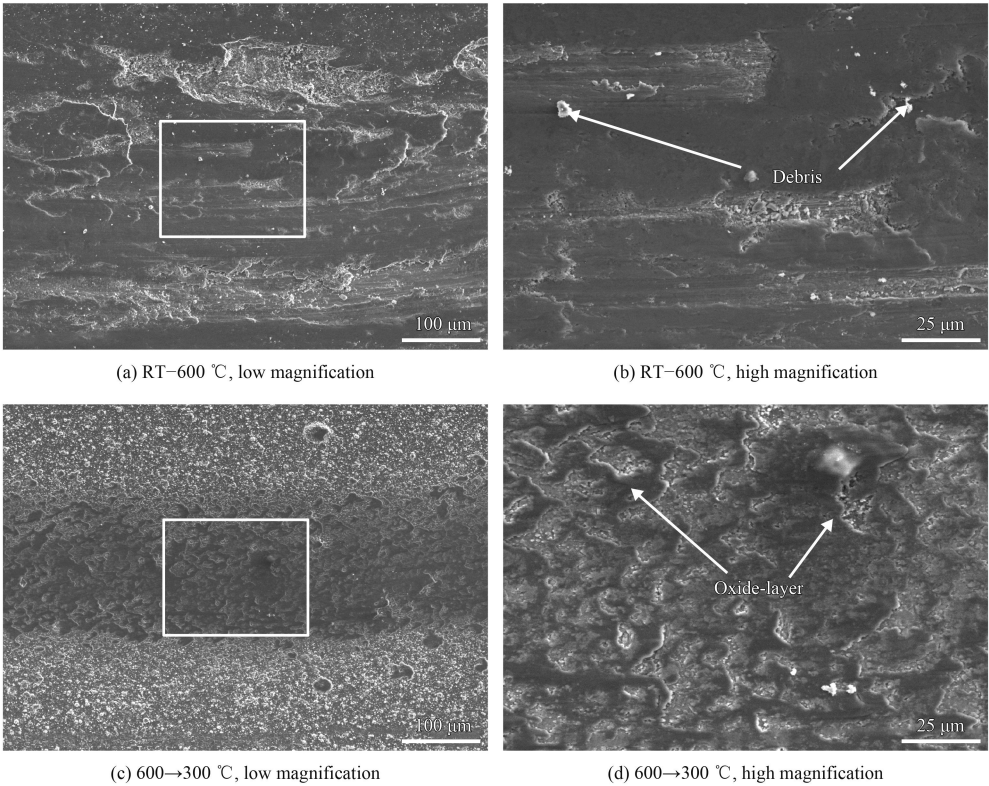


图 12 TiAlSiN 涂层在 RT~600 °C 和 600→300 °C 变温环境中的磨痕形貌
Fig.12 Wear track morphologies of TiAlSiN coatings at RT~600 °C and 600→300 °C

象。这应该是受空气湿度逐渐下降的影响,使磨损变得剧烈。在 12 min 左右,摩擦因数突然降低,其原因是剥落的涂层在磨痕区域碎裂成磨粒,起到了降低摩擦因数的作用。同时,也因为

磨痕区域涂层发生大块脱落,致使表面粗糙度增加,导致摩擦因数波动较大。如表 6 所示,磨痕区域 Fe 含量增加较明显,说明涂层发生局部磨穿。

表 6 涂层在 RT~600 °C 和 600→300 °C 变温条件下磨痕内外 EDS 分析结果

Table 6 EDS analysis inside and outside the wear tracks for TiAlSiN coatings at RT~600 °C and 600→300 °C (a/%)								
T/°C	Position	Ti	Al	Si	N	Fe	Cr	O
RT~600	Inside	9.62	19.84	2.07	30.3	10.12	2.71	25.33
	Outside	15.7	34.4	3.01	43.14	0.34	0.28	3.14
600→300	Inside	17.4	37.13	4.21	3.2	0.75	0.5	36.81
	Outside	15.84	32.6	3.33	43.67	0.53	0.09	3.94

在 600→300 °C 的降温环境中,涂层的摩擦因数较平稳,平均值约为 0.65 左右。涂层的磨痕区域 EDS 选区分析结果显示,磨痕表面生成了氧化膜,氧化产物(TiO₂、Al₂O₃、SiO₂)对涂层都起到一定的润滑保护作用^[14]。如表 6 所示,磨痕区域较高的 O 元素含量也充分地说明了降温环境中磨痕区域发生了氧化反应。与 600 °C 恒温条件相比,磨痕表面形成了连续的氧化膜,使得在降温阶段摩擦因数值最低。

图 13 为 TiAlSiN 涂层在不同温度下的磨损率。如图 13 所示,涂层在 600→300 °C 降温阶段具有较低的磨损率,这主要归因于其表面形成了连续氧化膜。涂层在 300 °C 条件下磨损剧烈,约 6 min 就已经磨穿。He^[14]研究 TiAlSiN 涂层在 RT、400、600、800 °C 条件下的恒温摩擦学性能,其结果与本试验类似。

相较于 TiAlN 涂层,在 600 °C 条件下, TiAlSiN 涂层的摩擦因数由 0.65 增至 0.75,磨损率由 0.09×10⁻³ mm³/(N·m) 降至 0.08×10⁻³ mm³/(N·m);

在 600→300 °C 的降温环境中, TiAlSiN 涂层的摩擦因数由 0.5 增至 0.6,磨损率由 0.07×10⁻³ mm³/(N·m) 降至 0.04×10⁻³ mm³/(N·m)。说明随着 Si 元素的加入使涂层的抗氧化性增强,磨痕区域生成的氧化物量减少,涂层的摩擦因数相对升高,但是涂层的耐磨性得到一定的改善。

3 结 论

(1) 采用电弧离子镀制备的 TiAlN 和 TiAlSiN 两种涂层的主要结构均为 TiAlN 相。TiAlN 涂层呈现 (220) 择优生长取向,由于 Si 元素的加入, TiAlSiN 涂层晶粒得到细化。

(2) TiAlN 涂层在室温条件下,磨屑发生了氧化反应粘结在磨痕表面对涂层起到了一定的保护作用。在 300 °C 和 RT~600 °C 的环境中,涂层磨损剧烈,涂层局部磨穿。在 600 °C 条件下,磨痕表面发生了以氧化磨损为主的“点蚀”,生成的氧化产物起到很好的润滑作用,摩擦因数为 0.5。在降温环境中,氧化作用较 600 °C 时降低,磨痕表面生成了氧化物膜,对涂层起到了良好的保护和润滑作用,摩擦因数值最低,约为 0.7。

(3) TiAlSiN 涂层在 600 °C,较 TiAlN 涂层抗氧化性增强,磨痕表面生成了致密氧化膜,对涂层起到了保护作用。在 600→300 °C 的降温环境中,涂层表面形成了较连续的氧化膜,对涂层起到了很好的保护和润滑作用,摩擦因数和磨损率最低。

参考文献

[1] MAN B Y, GUZMAN L, MIOTELLO A, et al. Microstructure, oxidation and H₂-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique[J]. Surface

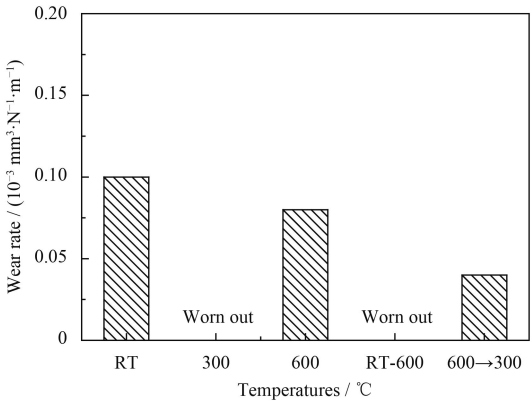


图 13 TiAlSiN 涂层在不同温度条件下的磨损率

Fig.13 Wear rate of TiAlSiN coatings at different temperatures

- & Coating Technology, 2004, 180-181(3): 9-14.
- [2] HOFMANN S, JEHN H A. Selective oxidation and chemical state of Al and Ti in (Ti, Al)N coatings[J]. Surface and Interface Analysis, 1988, 12(6): 329-333.
- [3] HSIEH J H, TAN A L K, ZENG X T. Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films[J]. Surface & Coating Technology, 2006, 201(7): 4094-4098.
- [4] HUANG J L, SHEW B Y. Effects of aluminum concentration on the oxidation behaviors of reactively sputtered TiAlN films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 696-704.
- [5] LUO Q, RAINFORTH W M, MUNZ M D. Wear mechanisms of monolithic and multicomponent nitride coatings grown by combined arc etching and unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 146(9): 430-435.
- [6] HARRIS S G, DOYLE E D, VLASVELD A C, et al. A study of the wear mechanisms of $Ti_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x-y}Al_xCr_yN$ coated high-speed steel twist drills under dry machining conditions[J]. Wear, 2003, 254(7-8): 723-734.
- [7] PHILIPPONA D, GODINHOA V B, NAGY P M. Endurance of TiAlSiN coatings: effect of Si and bias on wear and adhesion[J]. Wear, 2011, 270(7): 541-549.
- [8] ZHU L H, HU M M, NI W Y, et al. High temperature oxidation behavior of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ coating and $Ti_{0.5}Al_{0.4}Si_{0.1}N$ coating[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 1795-1799.
- [9] CHEN T, XIE Z W, GONG F, et al. Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content[J]. Applied Surface Science, 2014, 314(10): 735-745.
- [10] RAMADOSS R, KUMAR N, PANDIAN R, et al. Tribological properties and deformation mechanism of TiAlN coating sliding with various counterbodies[J]. Tribology International, 2013, 66(7): 143-149.
- [11] SHUM P W, ZHOU Z F, LI K Y. Friction and wear reduction of hard TiAlSiN coatings by an integrated approach of laser surface texturing and high-energy ion implantation[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 136-140.
- [12] CHANG Y Y, LAI H M. Wear behavior and cutting performance of CrAlSiN and TiAlSiN hard coatings on cemented carbide cutting tools for Ti alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 152-158.
- [13] FUENTES G G, ALMANDOZ E, PIERRUGUES R, et al. High temperature tribological characterisation of TiAlSiN coatings produced by cathodic arc evaporation[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(5): 1368-1373.
- [14] HE N, LI H X, JI L. High temperature tribological properties of TiAlSiN coatings produced by hybrid PVD technology[J]. Tribology International, 2016, 98: 133-143.
- [15] TILLMANN W G, DILDROP M. Influence of Si content on mechanical and tribological properties of TiAlSiN PVD coatings at elevated temperatures[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 321: 448-454.
- [16] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. (第三版). 北京: 清华大学出版社, 2008.
- WEN S Z, HUANG P. Principles of tribology[M]. (Third edition). Beijing: Tsinghua university press, 2008 (in Chinese).
- [17] MAYRHOFER P H, HÖRLING A, KARLSSON L, et al. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(10): 2049-2051.
- [18] CHEN L, DU Y, WANG S Q, et al. Mechanical Properties and microstructural evolution of TiN coatings alloyed with Al and Si[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 502(1-2): 139-143.

(责任编辑: 常青)