

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171031001

氧含量对高功率脉冲磁控溅射 AlCrSiON 涂层 高温摩擦学性能的影响

唐 鹏, 黎海旭, 吴正涛, 代 伟, 王启民

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 由于真空度的要求, 制备氮化物涂层时将不可避免的会有氧的存在, 因此了解氧元素对涂层性能的影响至关重要。采用高功率脉冲磁控溅射 (HIPIMS) 技术在 Ar/N₂/O₂ 混合气氛下制备 AlCrSiON 涂层, 研究氧含量 (0%~30.4%, 原子数分数) 对涂层结构、力学性能和摩擦学性能的影响及作用机制。结果表明, AlCrSiN 涂层由 fcc-CrN、β-Cr₂N 和 hcp-AlN 组成, AlCrSiON 则由 (Cr, Al)N、立方 Cr₂N 和 (Cr, Al)(O, N) 组成。AlCrSiN 涂层硬度为 (14.3±1.8) GPa, 随着氧含量增加至 24.3%, 涂层硬度增加至 (20.1±3.0) GPa; 继续增加氧含量则将导致涂层硬度下降。当环境温度由室温增加至 400 ℃, 涂层摩擦因数由 0.6~0.7 增加至 0.9; 温度升至 800 ℃, 涂层摩擦因数降至 0.4。氧含量对涂层高温摩擦因数的影响较小, 对涂层的磨损率却有着重要影响。当氧含量为 30.4% 时, AlCrSiON 涂层具有最优耐磨损性能。

关键词: AlCrSiON 涂层; 高功率脉冲磁控溅射; 力学性能; 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(2018)03-0077-09

Effects of Oxygen Content on High-temperature Tribological Behaviors of AlCrSiON Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering

TANG Peng, LI Hai-xu, WU Zheng-tao, DAI Wei, WANG Qi-min

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: Due to the requirement of vacuum degree, the presence of oxygen is inevitable when preparing the nitride coating, therefore, it is very important to understand the influence of oxygen element on the coating performance. AlCrSiON thin films were deposited by high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) in an Ar/N₂/O₂ mixture atmosphere. The influence of various oxygen amounts (0%–30.4%) on the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of the AlCrSiON films was investigated. The results indicate that the oxygen-free AlCrSiN film is consist of fcc-CrN, β-Cr₂N and hcp-AlN. The AlCrSiON films have the solid-solution of (Cr, Al)N, c-Cr₂N and (Cr, Al)(O, N) phases. The hardness firstly increases from (14.3±1.8) GPa for the AlCrSiN film to a maximum value of (20.1±3.0) GPa for the coating with the oxygen content of 24.3% and then decreases for larger oxygen contents. The average friction coefficients of the coatings firstly increase from 0.6–0.7 at RT to 0.9 at 400 ℃, and then decrease to 0.4 at 800 ℃. Varying the oxygen contents produces a slight impact on the friction coefficient of the coating. However, improving the oxygen content has significant impact on the wear rate. The AlCrSiON coating with 30.4% oxygen possesses the best wear resistance.

Keywords: AlCrSiON coatings; high power impulse magnetron sputtering; mechanical properties; tribological behavior

收稿日期: 2017-10-31; 修回日期: 2018-04-28

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0909.008.html>

通讯作者: 王启民 (1977—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 气相沉积技术与刀具涂层; **E-mail:** qmwang@gdut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51522502); 中国博士后科学基金 (2016M600641); 广东省自然科学基金 (2014A030311002, 2016A050502056)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51522502), China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2016M600641) and Natural Science Foundation of Guangdong Province (2014A030311002, 2016A050502056)

引文格式: 唐鹏, 黎海旭, 吴正涛, 等. 氧含量对高功率脉冲磁控溅射 AlCrSiON 涂层高温摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 77-85.

TANG P, LI H X, WU Z T, et al. Effects of oxygen content on high-temperature tribological behaviors of AlCrSiON coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 77-85.

0 引言

AlCrN 涂层因其有着高硬度、优异抗磨损性能和低摩擦因数,已被广泛用于各种防护涂层刀具、模具、摩擦成型和铸造中。在 CrN 涂层中加入 Al 元素可以提高涂层的硬度、抗磨损性能和抗氧化性能。相关研究表明,在 CrN 涂层中同时加入 Al 和 Si 获得的 AlCrSiN 纳米复合涂层比 AlCrN^[1-3]涂层在硬度、热稳定性和抗氧化性能上有明显提升。Nakano 等^[4]在用超高真空反应磁控溅射沉积 TiN 薄膜时发现,只有在本底真空度达到 10^{-8} Pa 量级的时候,薄膜中才检测不到氧。而一般情况下,在工业生产中真空设备本底真空度一般都在 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa,制备氮化物涂层不可避免的会有氧的存在。因此,研究氧含量对非晶 Si_3N_4 包裹纳米晶 (Al, Cr)N 的 AlCrSiN 涂层的结构及性能的影响作用至关重要。

但是,氧的存在对涂层性能的影响并没有一致的说法。例如, Veprek^[5-8]等研究了 TiSiN 发现涂层中杂质特别是残余氧的存在对硬度有很大的影响,氧含量为 0.1% 时 TiSiN 涂层的最大硬度达 60 GPa,而氧含量为 0.6% 时涂层硬度仅为 30 GPa,即氧含量的存在对涂层硬度并没有明显的增强效应,并认为界面氧杂质与纳米尺度界面交互作用所引发的微缺陷是涂层硬度下降的原因。但 Lee 等^[9]研究发现一定量氧的加入可以调整 CrSiN 薄膜的内应力水平,降低摩擦因数,且涂层硬度在涂层含氧 16% 时达到峰值 50 GPa,他们认为涂层中生成 SiO_2 和 Si_3N_4 非晶层包裹 CrN 纳米晶和析出 Cr_2O_3 晶粒的纳米复合结构是其硬度提高的原因。至今为止,氧氮化物涂层,如 Cr-O-N^[10-11]、Al-O-N^[10]、Ti-Si-O-N^[12]、Ti-Al-O-N^[13]、Cr-Al-O-N^[14-16]、CrSiON^[9]以及 AlCrSiON 涂层^[17-19]等已有相关报导研究,但氧掺杂对 AlCrSiN 涂层结构、力学性能及高温摩擦磨损性能的影响规律及作用机制并未见详细报道,且国内外也少有应用高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HIPIMS) 技术制备含氧涂层的相关研究报告。

HIPIMS 技术^[20]是最新发展起来并受到广泛关注的一种高离化率物理气相沉积技术,它利用较高的脉冲峰值功率 (超出传统磁控溅射 2~3 个数量级) 和较低的脉冲占空比 (0.5%~10%) 来实现高离

化率 (>50%),在获得优异的膜-基结合力、控制涂层微结构、降低涂层内应力、控制涂层相结构等方面都具有显著的技术优势。HIPIMS 技术综合了传统磁控溅射和电弧离子镀的优点,同时解决了电弧离子镀大颗粒多与传统磁控溅射制备涂层膜-基结合力低、涂层不致密的缺点。

文中采用 HIPIMS 技术制备 AlCrSiON 涂层,并研究氧含量 (以下含量均为原子数分数) 对涂层结构、力学性能以及摩擦性能的影响规律及作用机制。

1 试验方法与表征

1.1 试样制备

采用 HIPIMS 系统在硬质合金 (WC-6Co, 含 6% 的 Co) 和硅片 (100) 基体上沉积 AlCrSiON 涂层。基体在放入真空镀膜机前先用丙酮和酒精超声波清理 10 min 并吹干。

AlCrSiON 涂层沉积用 $\text{Al}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Si}_{10}$ (直径 70 mm, 高度 594 mm, 纯度 99.5%) 圆柱溅射靶材, CrN 过渡层使用 Cr (直径 100 mm, 厚度 20 mm, 纯度 99.99%) 电弧圆饼靶材。待真空室本底真空度抽至 5×10^{-3} Pa 后,清洗两靶材各 5 min,用以去除靶表面氧化层及污染物。镀膜前通入 Ar, 流量为 300 mL/min, 偏压为 -800 V, 对基体进行 Ar 离子轰击 10 min。

运转转架将基体转至电弧靶前方,靶材与基体的距离为 25 cm,首先使用电弧 Cr 靶,控制偏压为 -800 V,靶电流为 80 A,在气压为 0.7 Pa 下对基体进行 Cr 离子轰击 5 min;将偏压调整至 -100 V,在气压为 0.7 Pa 下沉积 Cr 金属层 5 min 用以增强膜基结合。

其次,通入 N_2 ,关闭 Ar,调节腔室压力为 1.2 Pa, N_2 流量为 300 mL/min,偏压为 -100 V,沉积 CrN 过渡层用以减弱涂层与基体间的热膨胀系数差异,沉积时间为 5 min。最后,关闭电弧 Cr 靶,开启 AlCrSi靶,并将基体转到 AlCrSi 靶的前方,靶基距为 25 cm,通入 N_2 、Ar 及 O_2 的流量 (mL/min) 分别为 20/50/0、14/50/6、12/50/8 和 10/50/10,腔室压力为 0.55 Pa。

使用 HIPIMS 电源溅射沉积 AlCrSiON 涂层。电源参数为功率 3 kW、频率 400 Hz、脉宽 100 μs 、电压 -750 V,偏压为 -100 V。

1.2 表征分析

采用带有能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, FEI, Nano 430) 来表征涂层的形貌和元素组成, 加速电压 20 kV, 电子束流范围为 $(0.3\sim2.2)\times 10^{-8}$ A, 最大放大倍数 30 万倍。涂层的相结构由 X 射线衍射 (D8 Advance, Bruker) 来检测, X 射线发射源为 Cu K α 光源, X 射线波长为 0.154 nm, 扫描步长 0.01 $^{\circ}$, 扫描速度 0.02 $^{\circ}$ /s, 扫描范围 20 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 。采用 X 射线光电子谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250) 用来检测涂层内化学键态的情况, X 射线光源为 Al K α 光源, 能量扫描范围为 1~1 100 eV。XPS 测试前, 先使用 Ar $^{+}$ 离子枪轰击涂层表面, 以去除表层吸附杂质。Ar $^{+}$ 离子刻蚀能量和束流分别为 1.5 keV 和 2.2 μ A, 刻蚀深度为~50 nm, 入射角为 45 $^{\circ}$ 。使用纳米压痕仪 (CSM, TTX-NHT) 测得涂层的硬度和杨氏模量, 测试时, 控制压头的最大压入深度为涂层总厚度的 10% 左右, 载荷 10 mN, 加、卸载时间各 30 s。

划痕测试使用划痕仪 (CSM, Revetest scratch tester) 来检测涂层与基体的结合强度, 测试参数如下: 划痕长度 3 mm, 渐进载荷 1~100 N, 针尖移动速度 6 mm/min。使用球盘式摩擦磨损试验机 (CSM, THT1000)测试涂层在室温~800 $^{\circ}$ C 下的摩擦学性能, 磨球为直径 6 mm 的 Al $_2$ O $_3$ 球, 磨痕半径为 2 mm, 摩擦线速度 20 cm/s, 载荷为 2 N, 圈数为 5 000。通过白光干涉仪 (Contour GT-X3) 对涂层的磨痕轮廓进行检测, 并通过相关计算得出涂层的磨损体积, 涂层的磨损率通过以下公式^[21]来计算:

$$W=V/(F\times S)$$

(1)

其中, V 是涂层磨损体积, m 3 ; F 是摩擦使用载荷, N; S 是摩擦总长度, m。

2 结果与讨论

2.1 涂层的成分

表 1 为 AlCrSiON 涂层元素组成与 O $_2$ 流量的关系。由表可知随着通入氧气流量的增加, Si 和 Cr 元素的含量 (以下含量均为原子数分数) 均略有下降, 但下降幅度较小, Al 元素含量下降稍大。随着氧流量的增加 N 元素含量从 32.5% 降低至 18.2%, 而 O 含量则从 0% 升至 30.4%, 这说明通

入越多的氧气, 则 O 元素可以更多地取代 N 元素在涂层中的位置。

表 1 AlCrSiON 涂层的元素组成
Table 1 Chemical concentration of the AlCrSiON coatings ($a/\%$)

Flow rate of O $_2$ / (mL $\cdot$ min $^{-1}$)	Element				
	Al	Cr	Si	O	N
0	43.5	20.8	3.2	0	32.5
6	35.8	17.8	2.5	18.9	25.0
8	35.1	15.9	2.3	24.3	22.3
10	33.5	15.6	2.3	30.4	18.2

2.2 涂层形貌及结构

图 1 是不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的表面和截面 SEM 形貌。由图 1 可知, 随着氧含量的增加涂层的表面粗糙度降低, 且表面孔洞数量减少。由涂层截面可知, 涂层结构致密且与基体结合紧密, 其中各涂层的 CrN 过渡层厚度均约为 340 nm。随涂层氧含量增大, 涂层总厚度逐渐减小, 由 3.37 μ m 下降至 2.46 μ m。在反应腔室中增大氧气流量时, Al $_{60}$ Cr $_{30}$ Si $_{10}$ 靶材中毒现象加剧, 因而导致涂层沉积速率出现下降。

图 2 是不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的 XRD 图谱。由图可知, 对于 AlCrSiN 涂层, 存在立方 (Al, Cr)N 衍射峰 (111)、(200) 和 (311), 并发现有 Cr $_2$ N 的 (200) 峰。AlCrSiON 增加氧含量至 20.4% 时, 涂层中出现 Cr $_2$ O $_3$, 对应特征衍射峰位于 63.5 $^{\circ}$ 与 64.8 $^{\circ}$ 。此外, AlCrSiON 涂层的 XRD 图谱中并未发现晶态 Si 氧化物或氮化物, 这可能是由于涂层中 Si 含量非常低, 其衍射信号可能由于很弱而观测不到, 还可能是 Si 元素以非晶的形式存在于涂层中。

图 3 为氧含量为 0% 及 30.4% 的 AlCrSiON 涂层的 XPS 图谱。如图 3(a) 所示, Cr 2p 的图谱由相差 9.5 eV 的 Cr 2p $_{2/3}$ 和 Cr 2p $_{1/2}$ 组成, 此处只对 Cr 2p $_{2/3}$ 进行分峰位拟合。其中 Cr 2p $_{2/3}$ 峰位可拟合出 CrN (575.27 eV)、Cr $_2$ N (574.23 eV) 及 Cr $_2$ O $_3$ (577.38 eV)^[22], 此外, 573.26 eV 处对应峰位由 Cr-Si 键产生。如图 3(b) 所示, Al 2p 的图谱可分为 Al $_2$ O $_3$ (74.3 eV) 和 AlN (73.4 eV) 两个峰。由此可知 Al 2p 与 Cr 2p 随着氧含量的增加都向结合能更高的方向移动, 即其相应氧化物的含量增加。如图 3(c) 所示, N 1s 图谱由 Cr $_2$ N (396.05 eV),

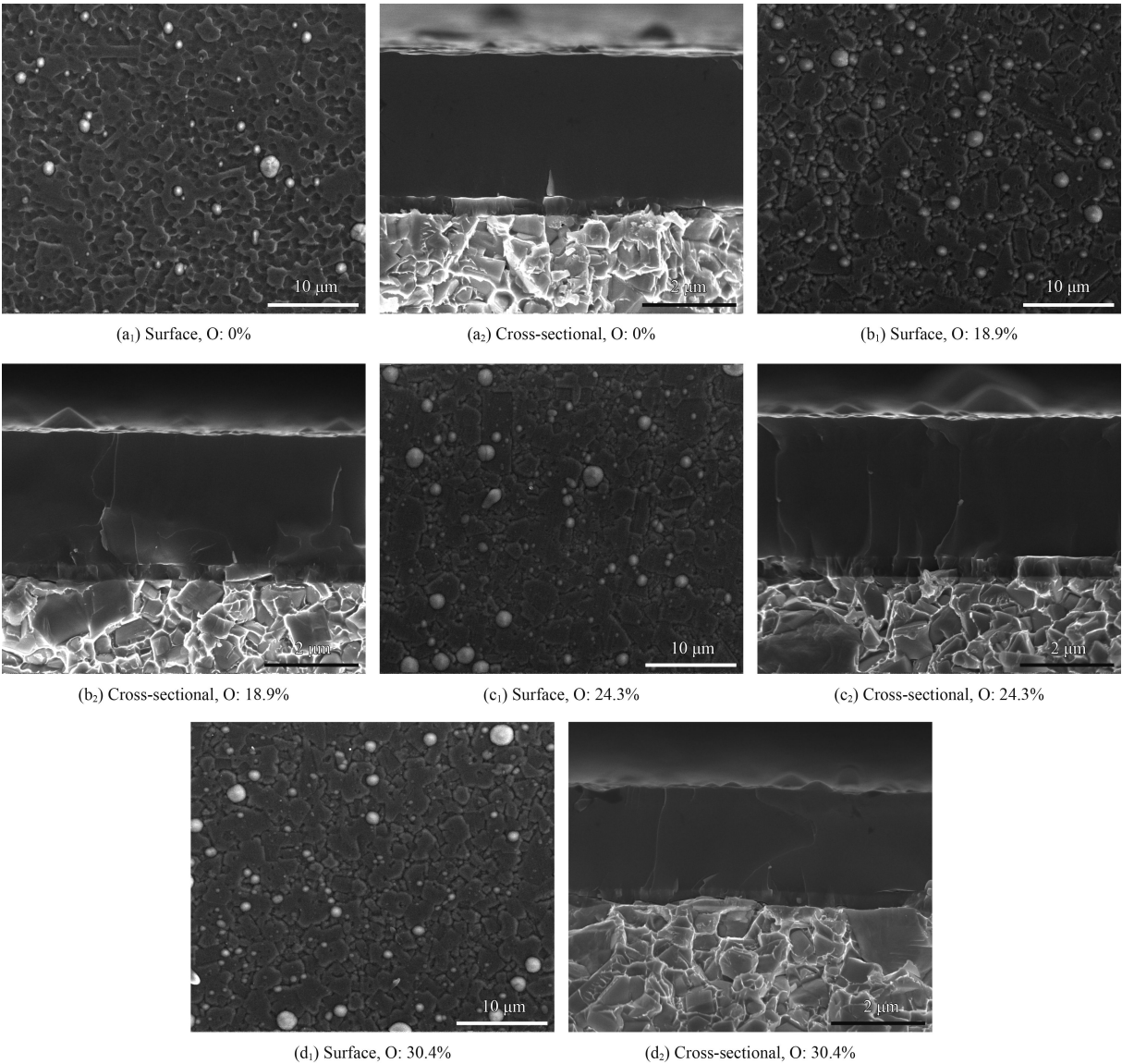


图 1 不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的表面和截面 SEM 形貌

Fig.1 Surface and cross-sectional SEM micrographs of the AlCrSiON coatings with different oxygen content

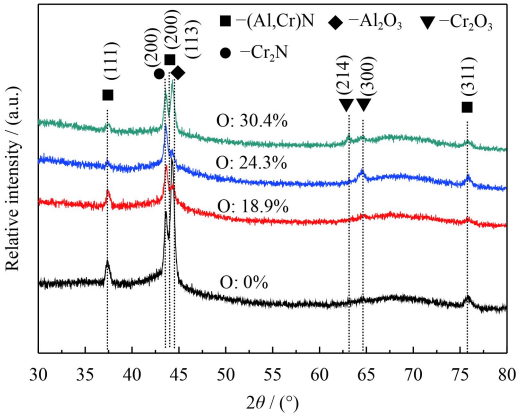


图 2 不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the AlCrSiON coatings with different oxygen content

CrN/AlN (396.40 eV) 和 Si_3N_4 (397.63 eV)^[20]组成, 随着氧含量增加 N 峰强度减小。如图 3(d) 所示, Si 2p 在 AlCrSiN 中只有一个强峰在 98.40 eV 处, 根据文献^[23-25]与文后涂层性能的测试可以推测此处有 Cr—Si 键存在。随氧含量的增加在氧含量为 30.4% 时, Si 2p 又出现了少量的 Si—Si (99.60 eV), 以及 Si_3N_4 (101.79 eV) 和 SiO_2 (102.95 eV)^[22]等新的峰位。Kim 等^[26]认为单质 Si 会在氮气和氧气气体总量不足以满足涂层其余元素的需要导致反应不够充分时出现。由图 3(e) 可知, O 1s 可以分为 3 个峰位分别为 Cr_2O_3 (530.9 eV)、 Al_2O_3 (531.7 eV) 和 SiO_2 (532.58 eV)^[22], 氧含量增加峰的强度也增

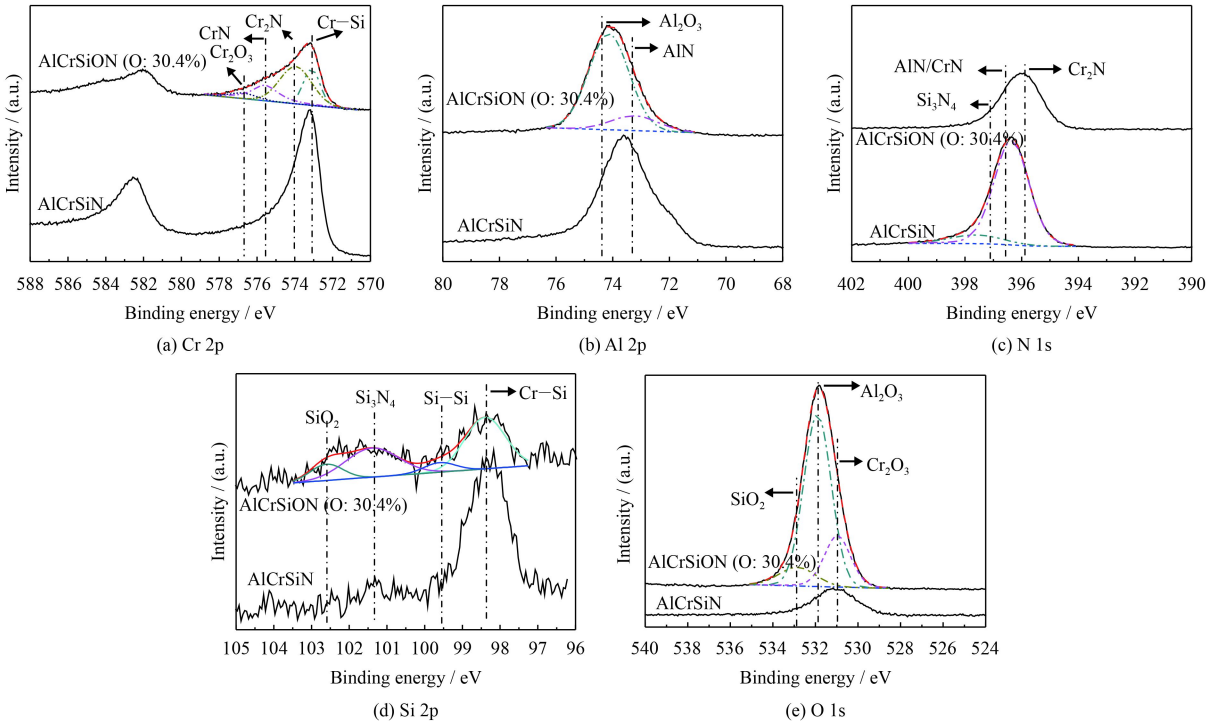


图 3 不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of the AlCrSiON coatings with different oxygen content

加。综上所述, AlCrSiON 涂层主要由 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2N 、 CrN/AlN 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、单质 Si 和 Cr-Si 等组成, 其中氧化物含量随着氧流量增加而增加。

2.3 涂层的力学性能

图 4 为不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的硬度与弹性模量。AlCrSiN 涂层的硬度与弹性模量分别为 (14.3 ± 1.8) GPa 及 (222.6 ± 27.0) GPa。随着氧含量的增加, AlCrSiON 涂层硬度与弹性模量均先

上升后下降, 当含氧量为 24.3% 时, 涂层硬度与弹性模量均达到最大值, 分别为 (20.1 ± 3.0) GPa 和 (289.9 ± 37.0) GPa。然而, 随着氧含量的进一步增加, 涂层硬度与弹性模量均下降。

根据相关研究^[9], 涂层硬度增加的原因可能是随着涂层中氧元素的增加更多非晶的 SiO_2 和 Si_3N_4 出现形成纳米复合结构, 即 O 元素的增加会消除柱状晶, 使结构细化和涂层更加致密, 这样会提高硬度。然而随着氧含量的继续增加, 涂层中会生成粗大的氧化物晶粒影响涂层的致密性从而导致硬度下降。

图 5 为不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的划痕形貌。由图可知, 氧含量增加至 24.3% 时, 涂层的极限载荷没有明显变化且数值很小 (为 10 N 左右), 但氧含量增加至 30.4% 时有着显著的改善, 且此时有最大的极限载荷 90 N。

结合涂层的划痕形貌与前面的涂层性能分析, AlCrSiON 涂层在氧含量为 0%~24.3% 时, 涂层脆性较大, 这可能是少量 O 元素的加入未改变涂层的组织结构, 在氧含量到达 30.4% 的时涂层的组织结构发生了明显的变化, 使涂层的变形能力得到了改善。

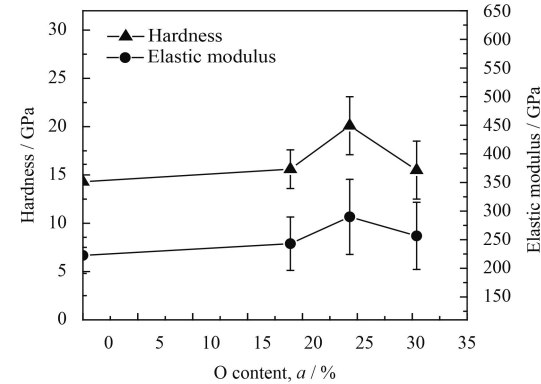


图 4 氧含量与 AlCrSiON 涂层硬度和弹性模量的关系

Fig.4 Relationships of the oxygen content with the elasticity modulus and hardness the AlCrSiON coatings

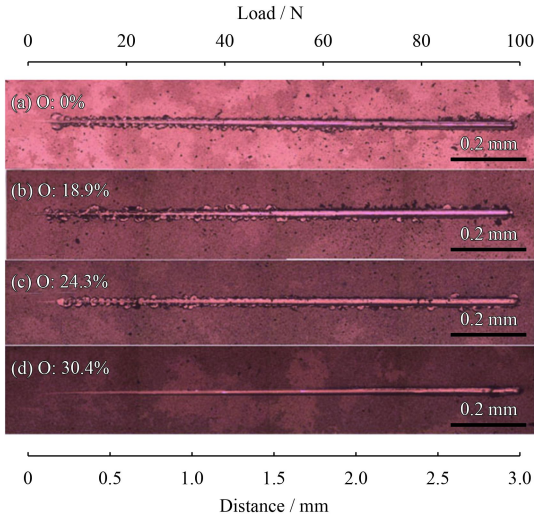


图5 不同氧含量下 AlCrSiON 涂层的划痕形貌

Fig.5 Scratch tracks morphology of the AlCrSiON coatings with different oxygen content

2.4 涂层的高温摩擦学性能

图6为 AlCrSiON 涂层在不同环境温度下的摩擦因数曲线。由图可知，在摩擦开始时会有短时间的跑合适应阶段，此时涂层摩擦因数急剧上升，然后进入稳定磨损阶段，摩擦因数趋于稳定。而且在此摩擦参数下所有的涂层均未被磨穿。从此图可观察到氧含量对 AlCrSiON 涂层的

摩擦因数影响很小，如在 600℃ 下氧含量从小到大的涂层摩擦因数依次为 0.66、0.64、0.67 和 0.67。但温度对涂层摩擦因数有着很大的影响，随着温度的上升，各涂层的摩擦因数都会先增大后减小。常温下各 AlCrSiON 涂层摩擦因数为 0.60~0.75，400℃ 时则增大到 0.90~0.99，当温度达到 800℃ 时最低为 0.4 左右。涂层的摩擦因数在 600~800℃ 时有着较为明显的下降，这可能是由于在此高温下有更多的氧化摩擦层^[27]形成。

图7是在光学显微镜下不同氧含量 AlCrSiON 涂层在室温至 800℃ 下的磨痕形貌，经白光干涉仪测量涂层磨损轮廓，所有涂层的磨痕深度都未超过其涂层厚度。由图可知，在 RT~600℃ 下，涂层含氧量为 30.4% 的 AlCrSiON 磨痕宽度均为最小，而在 800℃ 下，含氧 24.3% 的涂层的磨痕宽度小于含氧为 30.4% 的涂层。此外，含氧 30.4% 的 AlCrSiON 涂层在此温度下磨痕轮廓边缘都没有出现涂层剥落现象，表明含氧 30.4% 的涂层相对于其余涂层具有更优异的耐磨性能。

图8为 AlCrSiON 涂层在不同温度下的磨损率。由图可知，在 RT~800℃ 环境温度下，AlCrSiN 比含氧 AlCrSiON 涂层有着更高的磨损率，且涂层磨损率趋于随环境温度增加而增大。此外，在

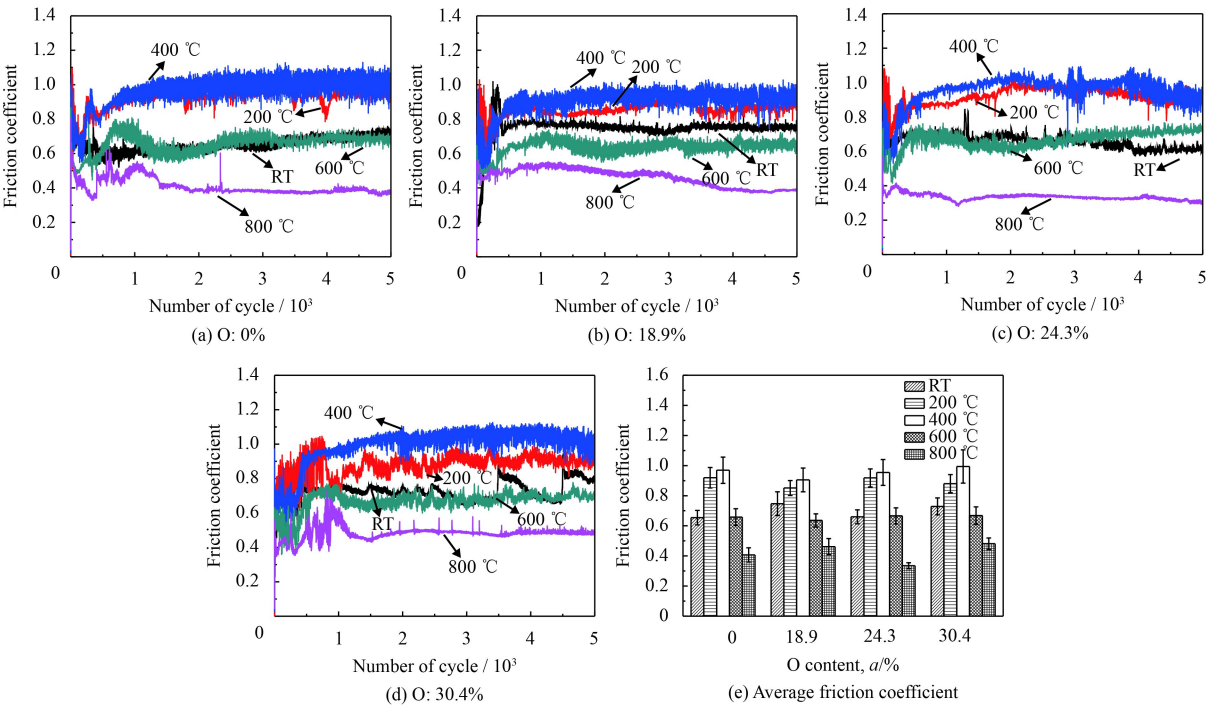


图6 不同氧含量下 AlCrSiON 涂层在不同温度下的摩擦因数

Fig.6 Friction coefficient of the AlCrSiON coatings with different oxygen content under different temperature

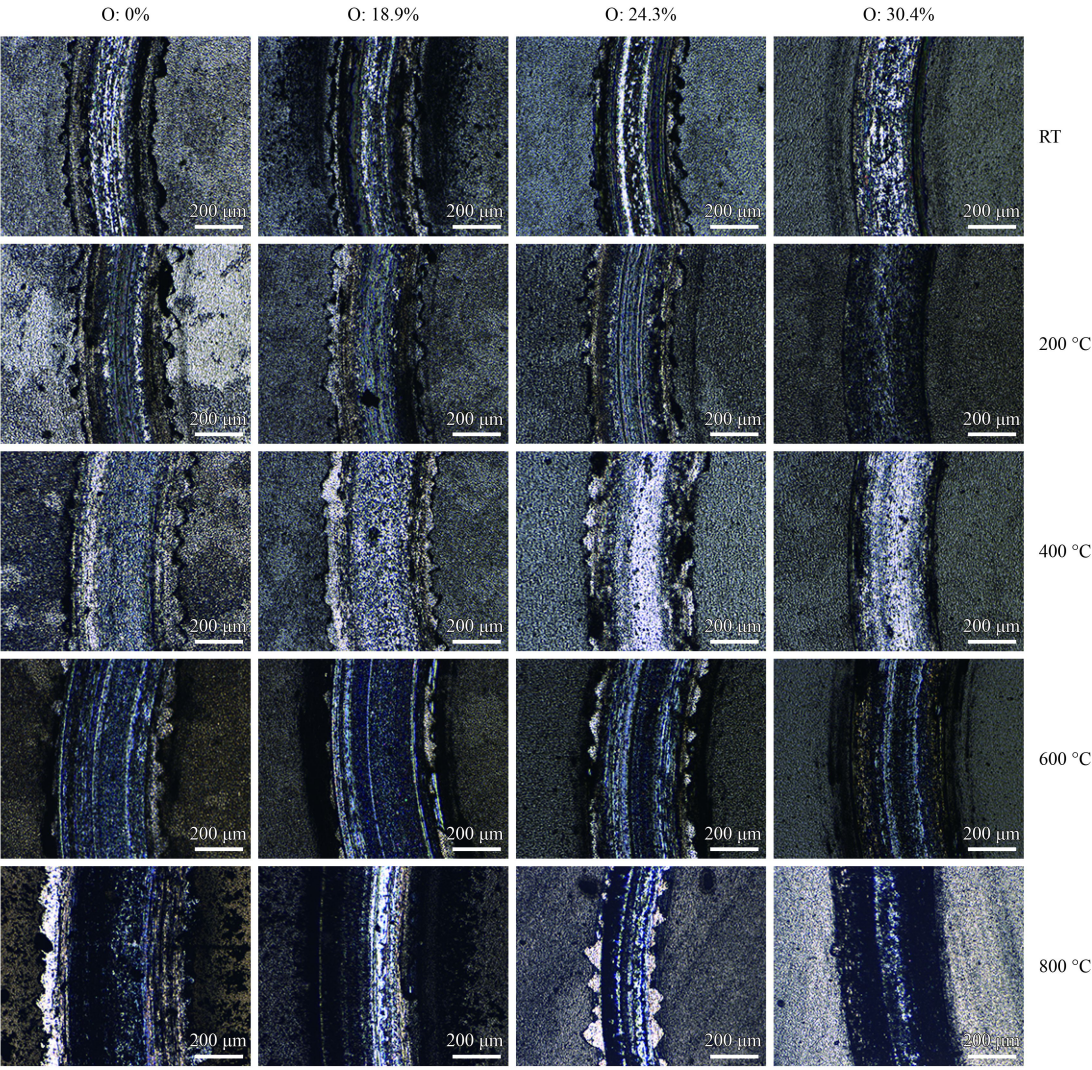


图 7 不同氧含量的 AlCrSiON 涂层在 RT~800 °C 下的磨痕形貌

Fig.7 Morphologies of the wear tracks of the AlCrSiON coatings with different oxygen content at RT~800 °C

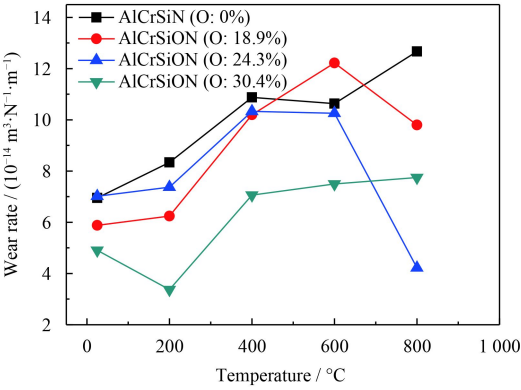


图 8 AlCrSiON 涂层在不同温度下的磨损率

Fig.8 Wear rates of the AlCrSiON coatings under different temperature

RT~600 °C 下, 含氧量为 30.4% 的 AlCrSiON 涂层呈现出比其它涂层更低的磨损率, 涂层磨损率依

次为 4.91×10^{-14} 、 3.37×10^{-14} 、 7.06×10^{-14} 、 7.50×10^{-14} 和 $15.0 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。然而, 在 800 °C 下, 含氧 24.3% 的涂层由于有着最低的摩擦因数和最大的硬度与弹性模量, 因此涂层也有着最低的磨损率, 为 $4.22 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在 800 °C 下, AlCrSiN 涂层磨损率有着明显上升, 而含氧 18.9% 和 24.3% 的 AlCrSiON 涂层其磨损率却明显下降, 这可能是含氧涂层在 800 °C 时能有效形成摩擦氧化层导致的^[28]。

总之, 在 RT~600 °C 下, 含氧 30.4% 的涂层相较其他涂层具有更加优异的抗磨损性能。在 800 °C 下, 随着氧含量的增加, 涂层磨损率先减小后增大, 含氧 24.3% 的涂层相比其它涂层有着更好的耐磨损性能。

3 结 论

文中采用 HIPIMS 技术通过改变氧气流量制备不同氧含量的 AlCrSiON 涂层, 并研究氧含量对涂层结构、力学性能和高温摩擦性能的影响。主要结论如下:

(1) 随着涂层中氧元素含量的增加, 涂层的硬度与弹性模量均出现先增加后减小的规律, 当含氧量为 24.3% 时, 涂层硬度及弹性模量最大值分别为 (20.1 ± 3.0) GPa 和 (289.9 ± 37.0) GPa。此外, AlCrSiON 的膜基结合力随含氧量的增加而增加, 在涂层含氧 30.4% 时达到最大值 90 N。

(2) 涂层摩擦因数随温度的增加从室温的 0.6~0.7 增加至 400 °C 的 0.9, 并在 800 °C 时降至 0.4。涂层含氧量对摩擦因数的影响作用不明显。然而, 含氧量对涂层的磨损率却有着明显的影响, 含氧 30.4% 的涂层相较其它低氧含量的涂层的磨损率显著降低, 在 RT~600 °C 下呈现出最优耐磨性能。而在 800 °C 下, 随着氧含量的增加, 涂层磨损率先减小后增大, 由于含氧 24.3% 的涂层有着最低的摩擦因数和最大的硬度与弹性模量, 因此在 800 °C 下相较其它涂层有着最优的耐磨损性能。

参考文献

- [1] WU W W, CHEN W G, YANG S B. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools[J]. Surface & Coatings Technology, 2015(351): 803-810.
- [2] POLCAR T, CAVALEIRO A. High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1244-1251.
- [3] PARK I W, DONG S K, MOORE J J. Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 5223-5227.
- [4] NAKANO T, HOSHI K, BABA S. Effect of background gas environment on oxygen incorporation in TiN films deposited using UHV reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2009, 83(3): 467-469.
- [5] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(1): 1-29.
- [6] VEPREK S, ZHANG R F, VEPREK-HEIJMAN M G J. Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(12-13): 1898-1906.
- [7] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(21): 5063-5073.
- [8] 马大衍, 马胜利, 徐可为, 等. 氧杂质致 Ti-Si-N 薄膜高硬度损失的机理[J]. 材料研究学报, 2008, 22(3): 287-290.
- MA D Y, MA S L, XU K W, et al. The hardness degradation of Ti-Si-N coatings induced by oxygen impurity and its mechanisms[J]. Chinese Journal of Material Research, 2008, 22(3): 287-290 (in Chinese).
- [9] JEONG D L. Microstructure and mechanical properties of quaternary Cr-Si-O-N films by a hybrid coating system[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(18): 3721-3727.
- [10] WANG Q M, WU Y N, GUO M H, et al. Ion-plated Al-O-N and Cr-O-N films on Ni-base super alloys as diffusion barriers[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(1): 68-76.
- [11] CASTALDI L, KURAPOV D, REITER A, et al. Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr-O-N coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 545-549.
- [12] MA D Y, MA S L, XU K W. The size effect of oxygen impurities on the hardness of Ti-Si-N coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(3): 5512-5515.
- [13] SJOLEN J, KARLSSON L, BRAUN S, et al. Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(14): 6392-6403.
- [14] STUBER M, ALBERS U, LEISTE H, et al. Magnetron sputtering of hard Cr-Al-N-O thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203(5): 661-665.
- [15] BOBZIN K, BROGELMANN T. (Cr,Al)N/(Cr,Al)ON oxynitride coatings deposited by hybrid dcMS/HPPMS for plastics processing applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 308: 394-403.
- [16] BOBZIN K, BROGELMANN T. Hybrid dcMS/HPPMS PVD nitride and oxynitride hard coatings for adhesion and abrasion reduction in plastics processing[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 308: 349-359.
- [17] KARIMI A, MORSTEIN M, CSELLE T. Influence of oxygen content on structure and properties of multi-element Al-CrSiON oxynitride thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(16-17): 2716-2722.
- [18] GENG D S, LI H X, ZHANG Q. Effect of incorporating oxygen on microstructure and mechanical properties of Al-CrSiON coatings deposited by arc ion plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 310(10): 223-230.
- [19] 耿东森, 吴正涛. 基体偏压对电弧离子镀 AlCrSiON 涂层

- 结构和热稳定性的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(6): 60-66.
- GENG D S, WU Z T. Influence of substrate bias on microstructure and thermal stability of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(6): 60-66 (in Chinese).
- [20] 王启民, 张小波. 高功率脉冲磁控溅射技术沉积硬质涂层研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(4): 1-13.
- WANG Q M, ZHANG X B. Progress of high power impulse magnetron sputtering for deposition of hard coatings[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2013, 30(4): 1-13 (in Chinese).
- [21] KULKARNI A P, JOSHI G G, JOSHI V G. Dry turning of AISI 304 austenitic stainless steel using AlTiCrN coated insert produced by HPPMS technique[J]. Procedia Engineering, 2013, 128(64): 737-746.
- [22] NAUMKIN ALEXANDER V, ANNA KRAUT-VASS, GAARENSTROOM STEPHEN W, et al. Binding energies for relevant bonds obtained from the XPS database of the National Institute of Standards and Technology[M/OL]. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [23] BARSHILIA H C, GHOSH M, SHASHIDHARA, et al. Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 256(21): 6420-6426.
- [24] CHENG Y H, BROWNE T, Heckerman B, et al. Influence of Si content on the structure and internal stress of the nanocomposite TiSiN coatings deposited by large area filtered arc deposition[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2009, 42(12): 125415-125417.
- [25] WU Z L, LI Y G, WU B, et al. Effect of microstructure on mechanical and tribological properties of TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2015, 597(2): 197-205.
- [26] KIM S H, KIM J K, KIM K H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2002, 360(S420-421): 360-365.
- [27] QI Z B, SUN P, ZHU F P, et al. Relationship between tribological properties and oxidation behavior of $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.66}\text{N}$ coatings at elevated temperature up to 900 °C[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 231(3): 267-272.
- [28] DENG J X, LIU A H. Dry sliding wear behavior of PVD TiN, $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}\text{N}$, and $\text{Ti}_{35}\text{Al}_{65}\text{N}$ coatings at temperatures up to 600 °C[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2013, 41(6): 241-249.

(责任编辑: 黄艳斐)