

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180321003

多弧离子镀 AlTiYN 涂层的高温氧化性能及 高温摩擦学行为

莫锦君, 吴正涛, 高则翠, 王启民
(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘要: 为研究添加 0.76%Y 元素对 AlTiN 涂层结构、高温氧化行为及摩擦学性能的影响规律及作用机制, 采用多弧离子镀技术于硬质合金 (YG3X) 表面沉积 AlTiN 及 AlTiYN 涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 研究涂层组织结构; 采用纳米压痕仪、划痕仪进行力学性能表征; 通过高温氧化试验分析涂层的高温抗氧化性能; 利用高温摩擦磨损试验机研究涂层的摩擦磨损行为。结果表明: 添加 Y 元素后, AlTiYN 涂层发生晶粒细化、组织结构致密化、硬度及韧性增加、结合强度显著提升。AlTiN 涂层经 900 °C/2 h 氧化处理后已完全氧化; 而 AlTiYN 涂层经 900 °C/2 h 氧化处理后未完全氧化, 氧化层厚度为 1.1 μm, 表明添加 Y 元素可以增强 AlTiN 涂层的高温抗氧化能力。此外, AlTiYN 涂层在 900 °C 下其摩擦因数及磨损率均低于 AlTiN 涂层, 表明添加 Y 元素可有效增强涂层高温耐磨损性能。

关键词: 多弧离子镀; AlTiN; AlTiYN; 高温氧化; 高温摩擦学行为

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)04-0104-09

High-temperature Oxidation and Tribological Behavior of AlTiYN Coatings by Arc Ion Plating

MO Jin-jun, WU Zheng-tao, GAO Ze-cui, WANG Qi-min

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

Abstract: To investigate the influence of 0.76% Y addition on microstructure and high temperature properties of the AlTiN coatings, the AlTiN and AlTiYN coatings were deposited on cemented carbide (YG3X) by arc ion plating. The microstructure, mechanical properties, oxidation and wear resistance of the coatings were analyzed by SEM, XRD, nano-indentation, scratch test, annealing and high-temperature tribometer, respectively. The results show that the addition of Y element refines the grain and improves the compactness of the coating. The coating hardness, toughness and adhesion strength increase due to the addition of Y. When the AlTiN coating is completely oxidized at 900 °C for 2 h in air, the AlTiYN has an oxide layer of 1.1 μm. Hence, it shows a better oxidation resistance than that of the Y free AlTiN coating. Additionally, the friction coefficient and wear rate of the AlTiYN coating at 900 °C are lower than that of the AlTiN coating, which indicates that adding Y element can effectively enhance the high-temperature wear resistance of the coating.

Keywords: arc ion plating; AlTiN; AlTiYN; high-temperature oxidation; high-temperature tribological behavior

收稿日期: 2018-03-21; 修回日期: 2018-06-08

网络出版日期: 2018-07-02 10:47; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180702.1047.006.html>

通信作者: 王启民 (1977—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 先进 PVD 涂层刀具; **E-mail:** qmwang@gdut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51522502); 广东省科学计划项目 (2016A050502056); 中国博士后科学基金 (2016M600641)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51522502), Guangdong Natural Science Funds (2016A050502056) and China Postdoctoral Science Fund (2016M600641)

引用格式: 莫锦君, 吴正涛, 高则翠, 等. 多弧离子镀 AlTiYN 涂层的高温氧化性能及高温摩擦学行为[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 104-112.

MO J J, WU Z T, GAO Z C, et al. High-temperature oxidation and tribological behavior of AlTiYN coatings by arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 104-112.

0 引言

随着现代金属加工向着高效、快速、节能方向飞速发展, 传统的刀具因高温力学性能差, 易磨损等而难以适应现代加工要求。因此需要对刀具进行改进, 涂层刀具便是改善高速高效切削的有效途径^[1-2]。TiAlN 涂层以其高硬度、优良的热稳定性以及抗氧化性, 广泛应用于切削刀具中。其高温下优先形成的致密氧化铝层可有效阻止涂层发生进一步氧化, 防止刀具与工件之间的粘合^[2-3]。然而, 在高速切削与干切削等极端环境下, 切削区域温度通常可达到甚至高于 TiAlN 涂层的热分解温度(约为 1 000 ℃), 从而导致刀具氧化、刀尖软化、刀具瞬间磨损等失效形式的出现, 使其仍不能满足严苛工况对涂层提出的高温耐磨损性能的要求^[1]。因此进一步改善 TiAlN 涂层的综合力学性能、提升其抗氧化及耐磨损性能成为目前重要的发展方向。

TiAlN 涂层中 Al 的含量对涂层的各种性能影响显著, 随 Al 含量的增加, 其晶体结构由面心立方结构向六方结构转变, 晶格常数逐渐减小。陈德平^[4]研究了不同 Al 含量 TiAlN 涂层的力学性能和摩擦性能, 结果表明在摩擦过程中, 高铝含量的 AlTiN 涂层摩擦平稳, 而低铝含量的 TiAlN 涂层摩擦不平稳。

近年来, TiAlN 基多组元涂层引起了人们的广泛关注。Leyens 等人^[5]利用非平衡磁控溅射在航空用钛合金上制备 TiAlYN/CrN 及 TiAlCrYN 涂层, Y 的加入改变了涂层在氧化过程中 TiO₂ 的主导地位, 促进致密 Al₂O₃ 氧化膜的生成, 使涂层的抗氧化性能得到提高。Hovsepian 等人^[6]利用 Hauzer HTC 1000-4 型 ABS 系统制备 TiAlCrN/TiAlYN 涂层, 与 TiAlN 涂层相比抗氧化性能显著提升; 在 850~950 ℃ 范围内, 涂层摩擦因数由 0.9 降至 0.65, 且涂层耐磨损性能得到增强。但 Y 元素的添加量会对涂层的结构产生重要的影响。Y 元素的加入, 会影响 Al 元素的固溶度, 使 AlTiN 涂层发生由 B1 结构向 B4 结构转变的 Al 的临界含量值降低。Belous 等人^[7-8]利用磁过滤电弧蒸发技术在不锈钢表面制备不同 Y 含量(原子数分数, 下同)的 TiAlYN 涂层, 当 Y 含量为 1% 时, 涂层晶粒细化, 平均耐磨损性能提高 3~5 倍。同时, 随着 Y 含量的增加, 涂层表面粗糙度下降,

并呈现出更高的硬度。Z.B. Qi 等人^[9]利用磁控共溅射方法沉积了不同 Y 含量(0%~2.3%)的 CrAlYN 涂层。结果表明, 当 Y 含量从 0% 增加到 2.3% 时, 由于固溶强化和 Hall-Petch 这两种强化效应, CrAlYN 涂层的硬度得到提高, 另氧化结果表明, 有利于提高 CrAlYN 涂层的抗氧化性的 Y 含量为 0.3%~0.7%。但由于多孔和非保护性氧化皮的形成, 过量 Y 元素的添加(≥1.3%)会显著降低 CrAlYN 涂层的抗氧化性。

需要指出的是, 上述研究报道中, 少量 Y 元素的掺杂, 能够有效改善涂层组织结构, 提升其高温抗氧化性能及耐磨损性能^[10-12]。但目前就 Y 元素对高铝含量的 AlTiYN 涂层其高温抗氧化性能及高温摩擦学行为的影响及作用机制鲜有报道。因此, 文中采用多弧离子镀技术于硬质合金表面沉积 Al₆₇Ti₃₃N 和 Al₆₅Ti₃₃Y₂N 涂层, 考察研究 0.76% Y 元素的加入对 Al₆₇Ti₃₃N 涂层结构、高温氧化及摩擦学性能的影响规律及作用机制。

1 试验过程

1.1 涂层的制备

采用多弧离子镀技术, 选用纯度为 99.99% 的氩气和氮气作为工作气体, 基体材料为硬质合金(牌号: TG3X, 尺寸: 16 mm×16 mm×5 mm)。将硬质合金抛光至镜面, 经丙酮、酒精各超声清洗 15 min, 恒温烘干后装炉。炉腔真空室抽至 1.0×10^{-3} Pa 以下, 设置工件支架偏压 -700 V, 通入 Ar 气, 对基体表面进行辉光清洗, 轰击时间为 10 min。在沉积工作层之前, 将偏压调至 -200 V, 通入 N₂, 沉积 CrN 过渡层, 靶电流为 60 A, 沉积时间为 15 min, 随后分别使用 Al₆₇Ti₃₃ 合金靶及 Al₆₅Ti₃₃Y₂ 合金靶沉积 AlTiN 和 AlTiYN 涂层, 沉积参数如表 1 所示。

表 1 多弧离子镀制备 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的工艺参数
Table 1 Deposition parameters for AlTiN and AlTiYN films by arc ion plating

Parameters	Values
Working pressure/Pa	2.0
Deposition temperature/℃	450
Cathode current/A	80
Deposition time/min	195
Bias voltage/V	-80

1.2 表征方法

采用 Nova Nano SEM 430 型场发射电子显微镜观察涂层表面及截面形貌。涂层相结构由 Bruker D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪进行测定, 衍射角范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描步长 0.01° , 扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

利用 Anton-Paar TTX-NHT² 型纳米压痕仪测定涂层的硬度及弹性模量, 针尖压入深度为涂层厚度的 $1/10$, 在所测样上选取 10 个不同的区域, 取其平均值。涂层结合强度由大载荷划痕仪 (Anton-Paar Revescratch Tester) 测定, 载荷范围为 $0\sim 60$ N、针尖划动速度为 6 mm/min、划痕长度为 3 mm。

采用高温管式炉对涂层进行高温氧化, 温度为 800 和 900 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保温 2 h 后空冷至室温。高温摩擦试验在 Anton-Paar THT-1000 型高温摩擦磨损试验机上进行, 选用 Al_2O_3 球 (直径为 6 mm) 作为摩擦副, 测试条件如表 2 所示, 磨痕的三维形貌及二维轮廓曲线由台阶仪和白光干涉仪测得, 涂层的磨损率 W 通过以下公式来计算:

$$W = V / (L \times S) \quad (1)$$

其中, V 为涂层磨损体积, mm^3 ; L 为摩擦使用载荷, N; S 为摩擦总长度, m。

表 2 摩擦磨损测试条件

Table 2 Test conditions of friction and wear

Parameters	Values
Load/N	5
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	800, 900
Speed/ $(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	20
Radius/mm	2
Cycles/laps	5 000

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构

图 1 为在硬质合金基体及其上沉积的 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, AlN 相标准峰与基体峰 (43.9°) 基本重合, 两种涂层中的 AlN 相与 TiN 相衍射峰相对于其标准峰均发生偏移, 其中, AlN 相衍射峰向低角度偏移, TiN 相衍射峰则向高角度发生偏移。

原子取代会引起晶格常数的改变^[13], Ti 原子

相较于 Al 原子的半径大, TiN 相的晶格常数因 Al 原子取代了部分 Ti 原子而减小^[14]。在 AlTiN 中添加半径较大的 Y 元素, 使得 AlTiN 晶格中的部分 Al 和 Ti 被 Y 取代而导致晶格常数增大。此外, AlTiYN 涂层与 AlTiN 涂层相比, 其固溶 Ti(Al)N 衍射峰产生低角度偏移且衍射峰强度变低宽化, 表明 Y 掺杂引起晶粒尺寸减小, 晶粒细化。

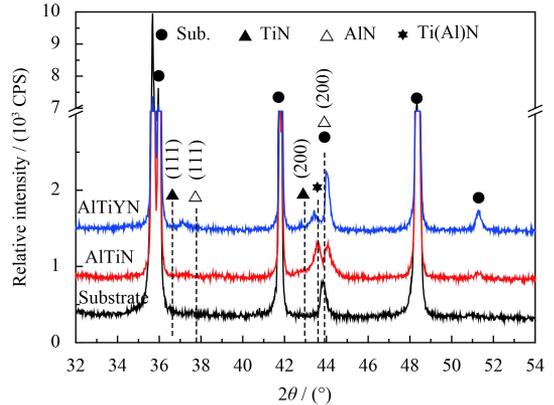


图 1 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the AlTiN and AlTiYN coatings

2.2 涂层的形貌与成分

图 2 为多弧离子镀制备的 AlTiN 和 AlTiYN 涂层表面及截面形貌。从图 2(a) 中 AlTiN 涂层表面形貌可以看出, 涂层表面存在明显的大颗粒, 颗粒尺寸为 $0.2\sim 2$ μm 。由于采用多弧离子镀沉积涂层过程中, 阴极靶材蒸发离化形成等离子体, 未电离的粒子以液滴形式沉积在涂层的表面。图 2(b) 为 AlTiYN 涂层表面形貌, 涂层表面均匀致密, 与 AlTiN 涂层表面相比, 大颗粒明显减少, 且尺寸降低, 表明 Y 元素的加入可以显著减小涂层表面粗糙度。

图 2(c) 为 AlTiN 涂层截面形貌, AlTiN 涂层生长均匀致密。AlTiYN 涂层截面形貌如图 2(d) 所示, 从图中可以观察到, AlTiYN 涂层无柱状晶生长, 致密度高。

采用 EDS 对涂层表面进行成分分析, 涂层中各化学元素含量如表 3 所示。测得 AlTiN 涂层中各元素的原子数分数为 29.49% Al、13.80% Ti、56.71% N。而 AlTiYN 涂层中含有 0.76% Y, Al 元素含量下降为 27.27%, 说明 AlTiYN 涂层中 Y 元素部分替代了 AlTiN 涂层中的 Al 元素。

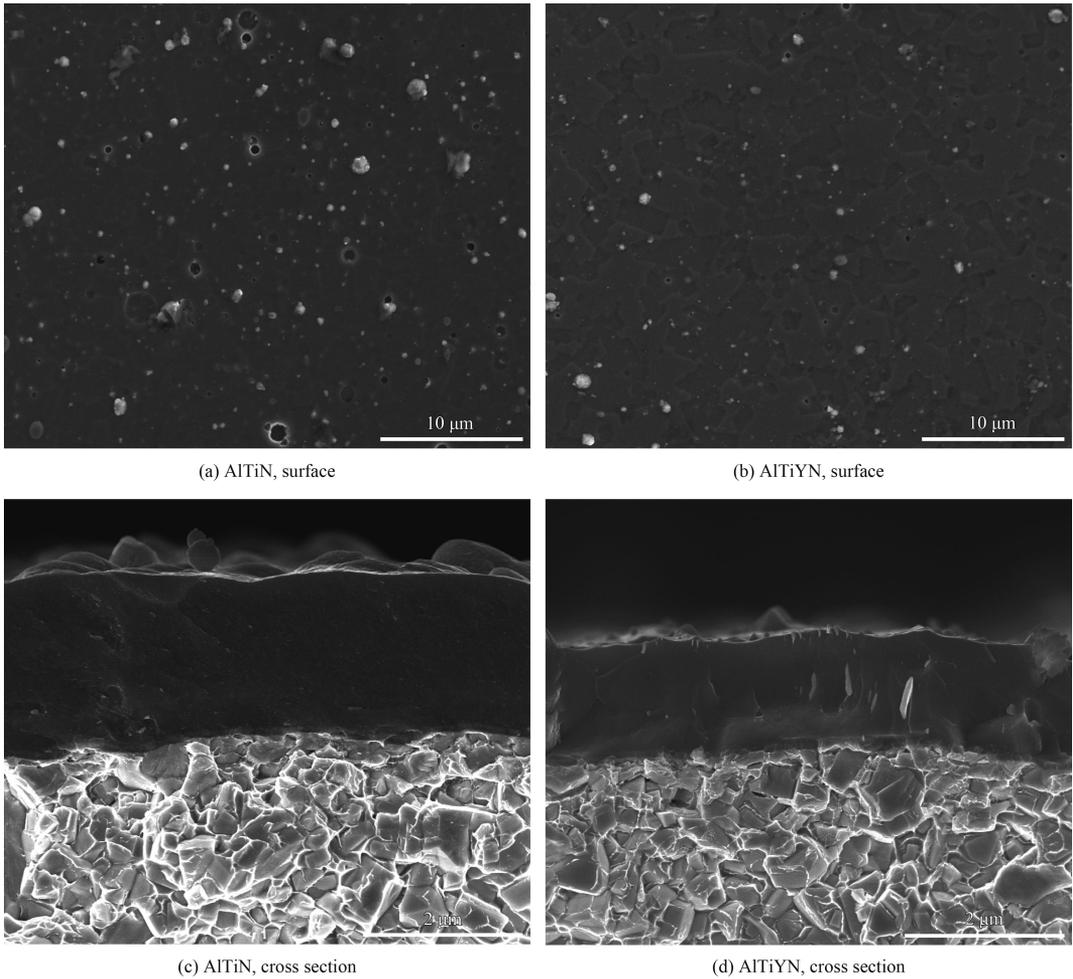


图2 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的表面和截面形貌

Fig.2 Surface and cross section morphologies of the AlTiN and AlTiYN coatings

表3 AlTiN 和 AlTiYN 涂层表面元素的 EDS 分析

Table 3 Element of the AlTiN and AlTiYN coatings by EDS analysis

Coating	Al	Ti	Y	N
AlTiN	29.49	13.80	0	56.71
AlTiYN	27.27	14.90	0.76	57.07

2.3 涂层的力学性能

2.3.1 弹性模量及硬度

采用纳米压痕法测定涂层的硬度及弹性模量, 为避免基体对硬度测试的影响, 取膜厚的 1/10 作为压入深度。测得 AlTiN 涂层纳米硬度为 (20.48 ± 0.45) GPa, 弹性模量为 (284.37 ± 2.5) GPa; AlTiYN 涂层的纳米硬度则为 (26.67 ± 0.33) GPa, 弹性模量为 (323.15 ± 2.8) GPa。结果表明: Y 元素的加入可显著提升涂层的硬度及弹性模量。研究表明, 涂层的硬度与其晶粒尺寸大小及相结构密

切相关, Y 元素的加入使 AlTiN 涂层晶粒发生显著细化, 加之掺杂 Y 元素产生固溶强化效应, 从而使得 AlTiYN 涂层的硬度提升。

E^* 是被测材料的有效弹性模量, H/E 是用来评价涂层抵抗弹性应变失效能力的重要指标, H^3/E^{*2} 用来衡量涂层抵抗塑性变形的能力^[15]。研究表明, H/E 值越高, 涂层的承载能力越好, H^3/E^{*2} 值越高, 涂层的断裂韧性及抵抗塑性变形能力越好^[16]。分别对 AlTiN 和 AlTiYN 两种涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2} 值进行计算, 结果如表 4 所示。AlTiYN

表4 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的纳米硬度和弹性模量

Table 4 Micro-hardness and elastic modulus of the AlTiN and AlTiYN coatings

Coating	H/GPa	E/GPa	E^*	H/E	H^3/E^{*2}
AlTiN	20.48 ± 0.45	284.37 ± 2.5	303.31	0.072	0.093 3
AlTiYN	26.67 ± 0.33	323.15 ± 2.8	335.11	0.081	0.161 4

涂层的 H/E 和 H^3/E^2 值分别为 0.081 和 0.161, 相较于 AlTiN 涂层均增大。表明 Y 元素的加入有利于提升涂层的承载能力及断裂韧性。

2.3.2 结合强度

划痕法是涂层结合强度的定量分析方法, 分别对 AlTiN 和 AlTiYN 涂层进行划痕试验分析, 图 3 所示为涂层的划痕形貌。从图中可以看出, AlTiN 涂层结合强度较差, 当载荷增加到 25.7 N 时涂层边缘出现大面积剥落, 此时涂层已经失效。AlTiYN 涂层则表现出优良的韧性, 当载荷加载到 50.8 N 时, 涂层边缘仅产生轻微的剥落。原

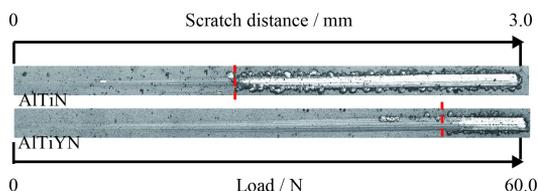


图 3 AlTiN 和 AlTiYN 涂层划痕形貌

Fig.3 Scratch tracks morphologies of the the AlTiN and AlTiYN coatings

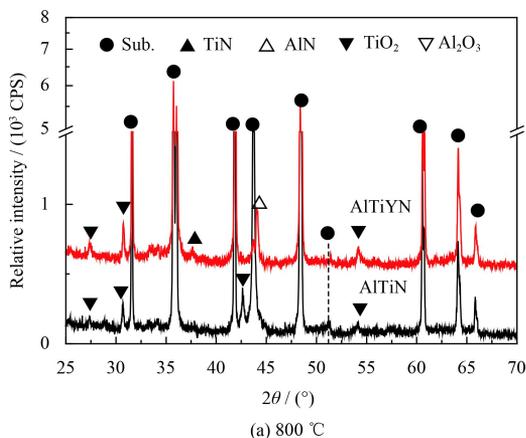


图 4 AlTiN 和 AlTiYN 涂层经 800 °C 和 900 °C 氧化 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the AlTiN and AlTiYN coating after oxidating at 800 °C and 900 °C for 2 h

2.4.2 氧化形貌

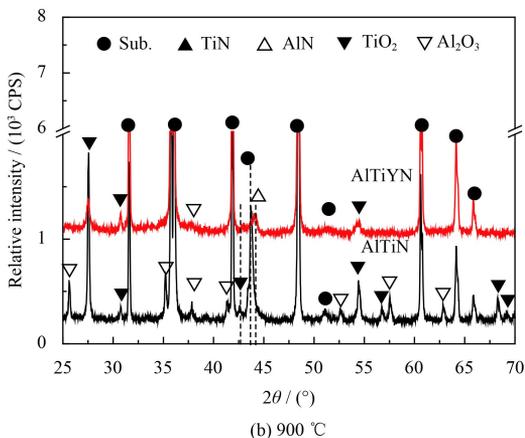
图 5 为 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 和 900 °C 下高温氧化后的 SEM 表面形貌。对比两种涂层氧化表面发现, 经 900 °C 氧化后, AlTiN 涂层表面氧化物较为疏松, 而 AlTiYN 涂层表面依旧致密。图 6 为 AlTiN 及 AlTiYN 涂层高温氧化后的截面形貌。结合涂层截面形貌分析可知, 800 °C 氧化后的 AlTiN 涂层和 AlTiYN 涂层表面发生轻微氧化^[17-18]。当温度升高至 900 °C 时, 可以明显

因在于 Y 元素的加入有利于改善涂层的组织结构, 膜基结合致密; 同时, 上述结果表明, AlTiYN 涂层具有优良的承载能力及塑性, 在相同载荷下, 涂层弹性变形量增大, 膜基结合强度提升。

2.4 涂层的高温氧化性能

2.4.1 XRD 分析

图 4 为 AlTiN 和 AlTiYN 涂层经 800 和 900 °C 氧化 2 h 后的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可以看到经过 800 °C 的高温氧化后, AlTiN 和 AlTiYN 涂层均发生了轻微的氧化, 图谱中出现了微弱的 TiO_2 衍射峰, 此时表面产生的 Al_2O_3 处于非晶状态。当氧化温度提升到 900 °C 时, AlTiN 涂层 XRD 图谱中显示出明显的 Al_2O_3 及 TiO_2 衍射峰, 说明涂层发生严重氧化。AlTiYN 涂层经过 800 °C 氧化后可观察到微弱的 TiO_2 衍射峰。然而增加氧化温度至 900 °C 时, 涂层氧化物同样为 Al_2O_3 及 TiO_2 , 但氧化物衍射峰强度相比于 AlTiN 的强度要弱, 表明涂层抗氧化性能得到提升。



看出 AlTiN 涂层近乎完全氧化, 表层凹凸不平; AlTiYN 涂层部分被氧化, 表层较为平整, 两种涂层的氧化层均表现为外层致密, 内层疏松多孔。在高温下, 氧化层形成初期, 由于 Al 具有比 Ti 更快的扩散速率, 优先通过外扩散在涂层表面先生成致密的 Al_2O_3 薄膜, 随着氧化时间的延长, Al^{3+} 持续向外扩散, O^{2-} 通过氧化膜晶界向内扩散, 氧化层外层形成富 Al_2O_3 的氧化产物, 而氧化层内层则形成富 TiO_2 的氧化产物。随氧化深

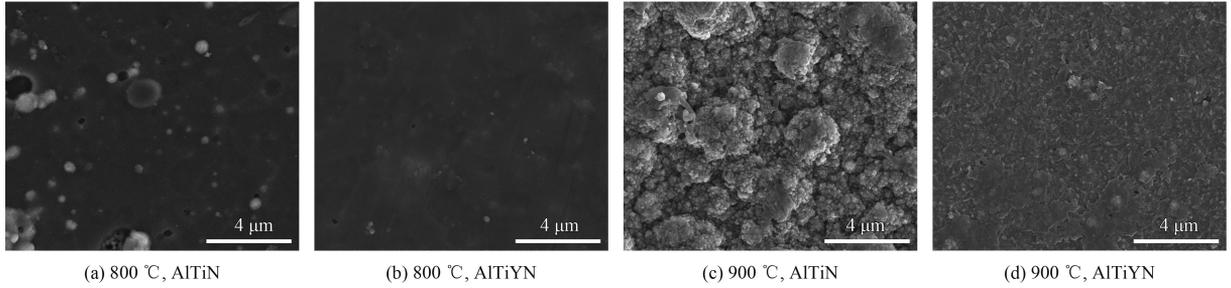


图5 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下氧化 2 h 后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of the AlTiN and AlTiYN coatings after oxidating at 800 °C and 900 °C for 2 h

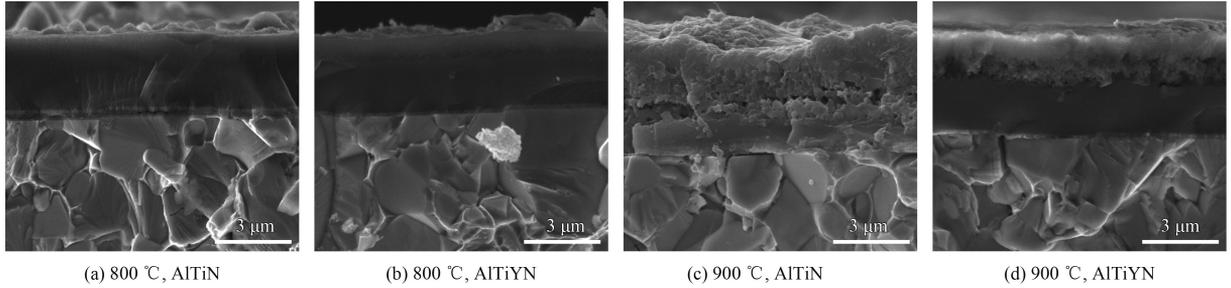


图6 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下氧化 2 h 后的截面形貌

Fig.6 Cross section morphologies of the AlTiN and AlTiYN coatings after oxidating at 800 °C and 900 °C for 2 h

入, AlTiN 涂层中 Ti^{2+} 向外层扩散, 通过二次结晶形成大晶粒的 TiO_2 , 表层氧化层呈现出起伏形态, 内层则出现很多孔洞^[9]。对比两种涂层的氧化厚度, 900 °C 温度下, AlTiYN 涂层的氧化层厚度为 1.1 μm , 而 AlTiN 涂层已完全被氧化, 这是由于 Y 元素在涂层氧化过程中, 促进单一 Al_2O_3 薄膜的形成^[17], 并聚集在氧化物边界, 阻碍元素扩散, 从而降低了涂层的氧化速率。

2.5 涂层的高温摩擦学行为

2.5.1 磨痕磨损形貌与磨损率

图7和图8分别为 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 和 900 °C 下的二维磨痕轮廓曲线和三维磨痕轮廓图。由图可知: 两种涂层在 5 N 载荷下进行高温磨损, 涂层磨痕最大深度均未超出涂层厚度, 说明此时涂层并未磨穿; 随着温度的升高, AlTiN 和 AlTiYN 涂层的磨痕深度均有大幅度的升高; 800 °C 时, AlTiYN 涂层与 AlTiN 涂层相比, 磨痕深度较浅, 并且磨痕的横截面面积更小, 说明 800 °C 时 AlTiYN 涂层能够有效抵抗对磨球横向扩展, 阻碍磨损向磨痕周边扩散。磨痕边缘出现显著凸起, 这可能与磨痕边缘分散的磨粒有关。温度为 900 °C 时, AlTiYN 涂层的磨痕深度

较 AlTiN 涂层显著降低。

图9为 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下的磨损率。由图可知: 在 800 °C 时, AlTiN 和 AlTiYN 涂层磨损率分别为 $2.08 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.56 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。而在 900 °C 时, AlTiN 和 AlTiYN 涂层的磨损率分别增加到 $7.94 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $2.47 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。结果表明, 在 900 °C 下, 掺杂 Y 元素涂层的耐磨性提高将近 1.7 倍。这是由于 Y 元素优先向晶界聚集, 与氧气生成 Y_2O_3 , 在晶界处阻碍氧气向涂

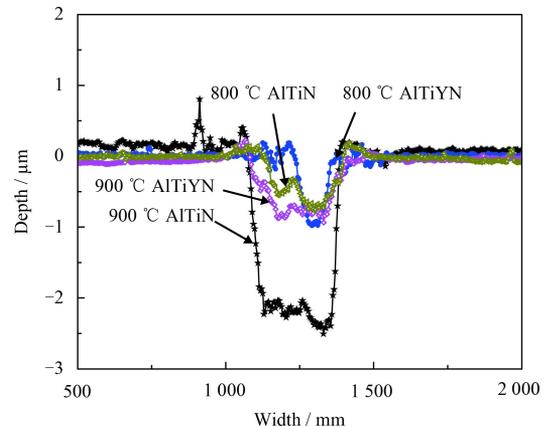


图7 不同温度下 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的二维磨痕轮廓曲线
Fig.7 Two-dimensional profiles of wear track on the AlTiN and AlTiYN coatings under different temperatures

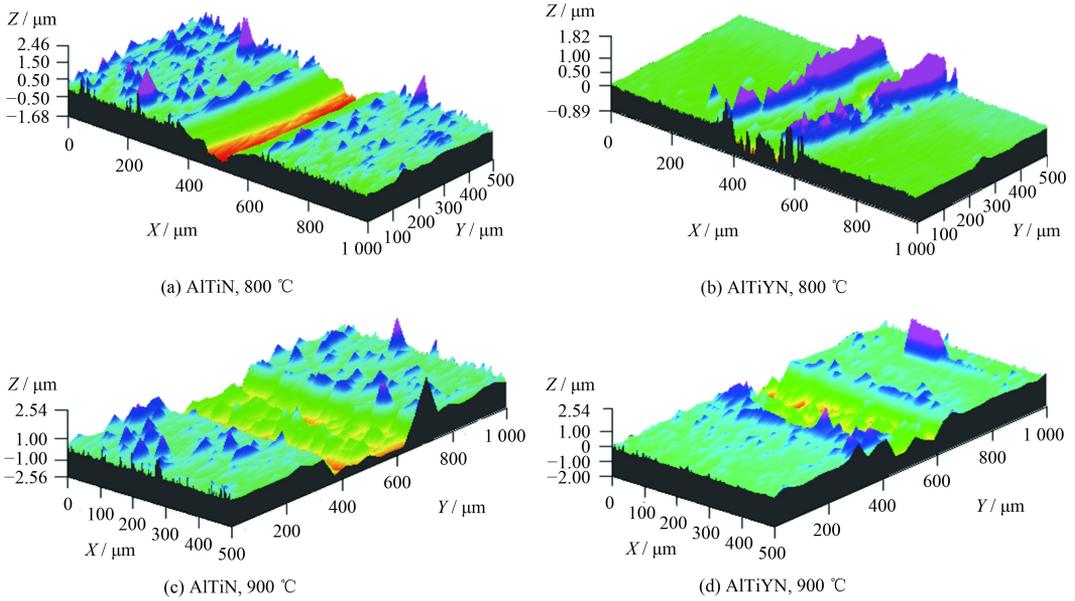


图8 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下的三维磨痕轮廓图

Fig.8 Three-dimensional surface topographies of wear track on the AlTiN and AlTiYN coatings at 800 °C and 900 °C

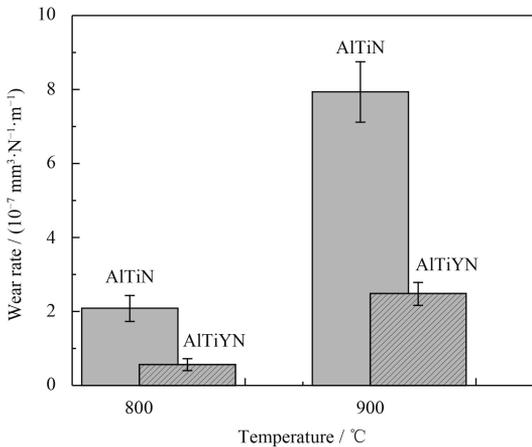


图9 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下的磨损率

Fig.9 Wear rate on the AlTiN and AlTiYN coatings at 800 °C and 900 °C

层内部扩散, 并促进了致密 Al_2O_3 薄膜的形成, 使得涂层磨损发生隔离机制, 从而显著降低了涂层的磨损率^[5]。另外, 研究表明涂层的 H/E 值越高, 其耐磨性越好^[20], AlTiYN 涂层的 H/E 值 (0.081) 大于 AlTiN 涂层的 H/E 值 (0.072), 这也是导致 AlTiYN 涂层磨损率降低的原因之一。

2.5.2 摩擦因数

图 10 为 AlTiN 和 AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下摩擦因数随摩擦圈数的变化曲线。从图中可以看出, 当摩擦温度为 800 °C 时, AlTiN 涂层在摩擦圈数为 500 圈时摩擦因数上升至 0.6, 随

着圈数的增加, 摩擦因数逐渐下降并趋于稳定至 0.45; 当温度升高到 900 °C 时, 其摩擦因数一开始即升至 0.6 并保持稳定, 随后随圈数增至 3 000 圈时摩擦因数开始下降。

结合图 6 的 AlTiN 涂层截面形貌分析可知, 温度为 800 °C 时, 高温摩擦过程中, 涂层表面生成具有承载能力的 Al_2O_3 , 在经历跑和阶段之后摩擦因数下降并趋于稳定。而在 900 °C 下进行高温摩擦时, AlTiN 的摩擦因数高于 800 °C, 且 AlTiN 涂层的摩擦因数呈现先升高后下降的趋势。由图 8 发现, 涂层发生了严重的磨粒磨损, 摩擦因数提高; 同时, 研究发现, 在高温摩擦过程中, 氧化

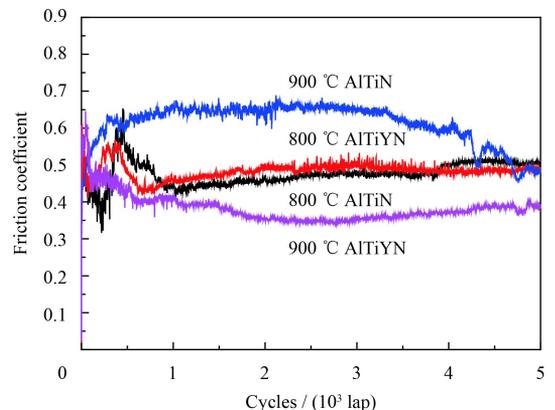


图 10 不同温度下 AlTiN 和 AlTiYN 涂层的摩擦因数随摩擦圈数的变化

Fig.10 Friction coefficient of the AlTiN and AlTiYN coatings varied with the number of cycles under different temperatures

物层 (Al_2O_3 、 TiO_2 等) 的形成在整个摩擦过程有着至关重要的作用, TiO_2 层在涂层高温摩擦时起类似“润滑剂”作用, 在一定程度上可以降低摩擦因数^[21]。 Al_2O_3 层的存在可以显著提升涂层的承载能力, 减少磨损过程中涂层与摩擦副之间的扩散^[21-22]。随着摩擦圈数的增加, 氧化反应进一步加强, 氧化生成 Al_2O_3 及 TiO_2 共存的氧化层, 从而使涂层在后面的摩擦因数降低。相反, AlTiYN 涂层摩擦因数在 900 °C 时为 0.35, 低于 800 °C 时的 0.45。

从图 10 中可以看出, 当摩擦温度为 800 °C 时, AlTiN 及 AlTiYN 涂层摩擦因数在“饱和”阶段差别不大, 但在摩擦圈数为 500 圈时, AlTiN 涂层摩擦因数上升至 0.6, 而 AlTiYN 涂层波动较小。这是由于 Y 元素的加入使涂层晶粒发生细化, 表面光洁度显著提升, 从而在小于 500 圈时 AlTiYN 涂层摩擦因数小于 AlTiN 涂层。随着圈数的增加, 表面涂层被磨掉, 影响涂层摩擦因数的主要因素转变为氧化膜, AlTiYN 涂层表现出稳定且较低的摩擦因数, 这是因为 Y 元素有效促进了单一 Al_2O_3 层的形成, 提升了 AlTiYN 涂层的承载能力, 有效降低了 AlTiYN 涂层磨粒磨损对涂层的损坏, 并且 900 °C 高温摩擦过程中产生的氧化物层 (Al_2O_3 、 TiO_2 等) 对降低 AlTiYN 涂层的摩擦因数起到了重要作用^[17]。

3 结 论

(1) 添加 Y 元素后, AlTiYN 涂层晶粒发生细化, 组织结构致密化, 硬度及韧性增加, 结合强度显著提升。XRD 物相分析表明, Y 元素固溶于 AlTiN 晶格中, AlTiN 及 AlTiYN 涂层的 XRD 特征衍射峰位均向低角度发生偏移。

(2) AlTiN 及 AlTiYN 涂层在 800 °C 下表面均发生轻微氧化; AlTiN 涂层经 900 °C/2 h 氧化处理后已完全氧化; AlTiYN 涂层经 900 °C/2 h 氧化处理后未完全氧化, 氧化层厚度 1.1 μm , 表明添加 0.76% Y 元素可以增强 AlTiN 涂层的抗高温氧化能力。

(3) AlTiYN 涂层在 800 °C 和 900 °C 下磨损率均低于 AlTiN 涂层, 900 °C 时 AlTiYN 涂层摩擦因数从 800 °C 时的 0.45 降低至 0.35。

参考文献

[1] 王启民, 黄健, 王成勇, 等. 高速切削刀具物理气相沉积涂层研究进展[J]. 航空制造技术, 2013, 434(14): 78-83.

WANG Q M, HUANG J, WANG C Y, et al. Development of PVD coating for high-speed machining cutting tool[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2013, 434(14): 78-83 (in Chinese).

[2] BOZIN K. High-performance coatings for cutting tools[J]. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, 18(1): 1-9.

[3] XIAO B J, CHEN Y, DAI W, et al. Microstructure, mechanical properties and cutting performance of AlTiN coatings prepared via arc ion plating using the arc splitting technique[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 31: 98-103.

[4] 陈德平, 张平, 冯燕, 等. TiAlN 涂层含 Al 量对力学性能和摩擦性能的影响[J]. 工具技术, 2016, 50(3): 27-29.

CHEN D P, ZHANG P, FENG Y, et al. Impacts of Al content on mechanical and tribology properties of TiAlN coating[J]. *Tool Engineering*, 2016, 50(3): 27-29 (in Chinese).

[5] LEYENS C, PERTER M, HOVSEPIAN P E, et al. Novel coating systems produced by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering for environmental protection of titanium alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(2): 103-111.

[6] HOVSEPIAN P E, LEWIS D B, LUO Q, et al. TiAlN based nanoscale multilayer coatings designed to adapt their tribological properties at elevated temperature[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 485(1): 160-168.

[7] BELOUS V, VASYLIEV V, LUCHANINOV A, et al. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by P III & D technique from filtered vacuum-arc plasma[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 17(2): 34-39.

[8] BELOUS V, VASYLIEV V, GOLTVYANYTSYA V S, et al. Structural and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(10): 1720-1726.

[9] 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: 267-272.

[10] MOSER M, MAYRHOFER P H. Yttrium-induced structural changes in sputtered $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(4): 357-360.

[11] YAMAMOTO K, KUJIME S, FOX-RABINOVICH G. Effect of alloying element (Si, Y) on properties of AIP deposited (Ti, Cr, Al)N coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(5-7): 579-583.

[12] CHOI W S, HWANG S K, LEE C M. Microstructure and chemical state of $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{N}$ film deposited by reactive mag-

- neutron sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2000, 18(6): 2914-2921.
- [13] 邱家稳, 赵栋才. 电弧离子镀技术及其在硬质薄膜方面的应用[J]. *表面技术*, 2012, 41(2): 93-100, 104.
QIU J W, ZHAO D C. A review of vacuum arc deposition and its application in hardness films[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(2): 93-100, 104 (in Chinese).
- [14] PEMMASANI S P, VALLETTI K, GUNDAKARAM R C, et al. Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313(10): 936-946.
- [15] MUSIL J, JIROUT M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9-11): 5148-5152.
- [16] CHEN W, LIN Y, ZHENG J, et al. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 265(4): 205-211.
- [17] 范永中, 张淑娟, 涂金伟, 等. Si 和 Y 掺杂对 (Ti, Al)N 涂层结构和性能的影响[J]. *金属学报*, 2012, 48(1): 99-106.
FAN Y Z, ZHANG S J, TU J W, et al. Influence of doping with Si and Y structure and properties of (Ti, Al)N coating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(1): 99-106 (in Chinese).
- [18] 王永康, 雷廷权, 夏立芳, 等. $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 涂层的抗高温氧化行为[J]. *材料工程*, 2001, 1(1): 12-14.
WANG Y K, LEI T Q, XIA L F, et al. The oxidation resistant behavior of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ coating at elevated temperature[J]. *Journal of Material Engineering*, 2001, 1(1): 12-14 (in Chinese).
- [19] ZHOU M, MAKINO Y, NOSE M, et al. Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r. f.-plasma assisted magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 339(1-2): 203-208.
- [20] LEYLAND V, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [21] LIU A, DENG J, CUI H, et al. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 31: 82-88.
- [22] WU Z T, SUN P, QI Z B, et al. High temperature oxidation behavior and wear resistance of $Ti_{0.53}Al_{0.47}N$ coating by cathodic arc evaporation[J]. *Vacuum*, 2017, 135: 34-43.

(责任编辑: 黄艳斐)