

## TiN/Ti 复合涂层高温微动磨损特性研究

古柏林<sup>1</sup>, 刘捍卫<sup>1</sup>, 朱旻昊<sup>1</sup>, 张鹏程<sup>2</sup>, 周仲荣<sup>1</sup>

(1.西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室,成都 610031; 2.表面物理与化学国家重点实验室,四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用等离子体浸没离子注入和沉积技术 (PIII&D), 在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢上制备 TiN/Ti 复合涂层, 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、X 衍射 (XRD)、俄歇能谱仪 (AES)、扫描电镜 (SEM)、激光共焦扫描显微镜 (LCSM) 对大气氛围中在室温、200 °C 和 400 °C 的微动磨损特性进行了研究, 结果表明: TiN/Ti 复合涂层主要有 Ti、TiN 和 Ti<sub>2</sub>N 三种物相, 涂层表面层的钛元素主要是以 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 的形式存在, 涂层与基材之间有一个 Ti, N, Fe, Cr 元素的过渡层; 在部分滑移区, 温度对复合涂层的磨损影响不显著, 并且涂层的摩擦因数较低, 磨损量较小, 表现很好的耐磨性; 在滑移区, 随着温度的升高, 复合涂层摩擦因数和磨损体积增加; 在 400 °C 由于该涂层被磨穿, 其磨损体积比基材还大, 其磨损机制主要表现为剥层磨损、氧化磨损和磨粒磨损。

**关键词:** TiN/Ti 复合涂层; 高温; 微动磨损; 部分滑移区; 滑移区

**中图分类号:** TG115.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2010)03-0089-06

### Fretting Wear Behavior of TiN/Ti Composites Formed at Elevated Temperature

GU Bai-lin<sup>1</sup>, LIU Han-wei<sup>1</sup>, ZHU Min-hao<sup>1</sup>, ZHANG Peng-cheng<sup>2</sup>, ZHOU Zhong-rong<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031; 2. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang Sichuan 621900)

**Abstract:** TiN/Ti composites were prepared by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition on 1Cr18Ni9Ti stainless steel substrate. Fretting wear tests of the coating and its substrate were carried out under room temperature to 400 °C in air. After testing, the morphologies of wear scars were observed by SEM, and very small wear volume were determined by means of Laser Confocal Scanning Microscope (LCSM). Chemical composition and construction analysis of TiN/Ti coating were made by XRD, XPS and AES. The study results show that the composites is consisted of Ti, TiN and Ti<sub>2</sub>N, TiN and TiO<sub>2</sub> in the surface layer, there are Ti, N, Fe, Cr between coating and substrate. In the partial slip regime: The friction coefficient and wear volume of TiN/Ti composition coating were almost invariant with temperature increasing, and the wear volume were quite small, it also exhibited an excellent wear-resistant capability. In the slip regime: The friction coefficient and wear volume increased with temperature. At 400 °C, as a result of TiN/Ti composition coating wear through, the wear volume is higher than 1Cr18Ni9Ti stainless steel. The wear mechanisms are delamination, oxidation wear and abrasive wear.

**Key words:** TiN/Ti composition coatings; high temperature; fretting wear; partial slip regime; slip regime

### 0 引言

微动是两个接触表面在外界振动或疲劳应力作用下发生极小幅度的相对运动<sup>[1,2]</sup>。微动损伤普遍存在于机械行业、航空航天器、核反应堆等领域的紧密配合件中, 已成为大量关键部件失效的主要原因之一。核能工程中相当一部分损伤与微动损伤有

关, 振动和微动是引起核电设备结构中螺纹联接结构预紧力下降、松动、螺纹面损伤失效的主要因素, 微动损伤是蒸汽发生器管的主要失效形式<sup>[3]</sup>。在减缓微动损伤的措施中, 表面技术作为应用最广泛的一种, 不同程度的改善了承受微动部件的抗损伤性能。

TiN 涂层因其高硬度, 良好的化学稳定性, 抗磨损、耐氧化、耐腐蚀等优点得到广泛应用。目前多数的 TiN 涂层文献着重研究了涂层结构和工艺的

优化及常温的力学性能<sup>[4-6]</sup>，而对TiN涂层的高温磨损性能和热疲劳性能的研究非常有限，尤其是TiN涂层在高温下的微动磨损性能的研究很少报道。等离子体浸没离子注入与沉积(PIII&D)技术克服了传统离子注入固有的视线限制，适于处理体积较大、形状复杂的工件。文中采用该技术，在1Cr18Ni9Ti不锈钢上制备了TiN/Ti复合涂层，研究了该涂层在室温、200℃和400℃时的微动磨损特性，并与无涂层的基材作了对比研究，初步探讨了PIII&D TiN/Ti复合涂层及其1Cr18Ni9Ti不锈钢不同温度下的微动磨损机理。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

基材为1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢，尺寸为10 mm×10 mm×25 mm。将抛光好的试样(表面粗糙度 $R_a=0.04\ \mu\text{m}$ )采用等离子体浸没离子注入与沉积(PIII&D)技术在基体表面沉积TiN/Ti复合涂层，即首先向基体注入Ti；然后沉积一层Ti，最后沉积TiN涂层。

### 1.2 高温微动磨损试验

采用法国制造的PLINT电液伺服式微动磨损试验机进行高温微动磨损试验。摩擦副接触为球-平面接触方式，对磨件为陶瓷球 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\rho=3.25\ \text{g/cm}^3$ ，直径 $d=12\ \text{mm}$ ，硬度HV1500，表面粗糙度 $R_a=0.02\ \mu\text{m}$ )。试验前将试样表面用丙酮超声清洗。主要试验参数：试验温度为室温、200℃和400℃，法向载荷 $F_n=100\ \text{N}$ ，位移幅值分别为 $D=5$ 和 $60\ \mu\text{m}$ ，频率为10 Hz，循环次数为5000次。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 涂层成分与结构

复合涂层的AES分析结果(见图1)表明：所制备的TiN薄膜均匀性很好，涂层主要元素为Ti和N，同时也含有少量的C和O，在沉积的Ti层和基体之间有一个Ti, N, Fe, Cr元素组成的过渡层。图2是TiN/Ti复合涂层XRD图谱，室温和200℃时涂层主要含有Ti、TiN和 $\text{Ti}_2\text{N}$ 三种物相，400℃时TiN/Ti复合涂层的主要物相未发生明显变化，但出现明显的氧化物 $\text{TiO}_2$ ，这表明氧化随温度升高愈严重，从图3(a)看出，TiN/Ti复合涂层表层主要是为TiN和 $\text{TiO}_2$ 。室温时TiN的质量百分比为37.59%， $\text{TiO}_2$ 为43.41%，其余为 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ；400℃时，TiN为25.07%，

$\text{TiO}_2$ 为54.74%，其余为 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，TiN的质量百分数下降了12.52%，钛的氧化物含量明显增加，说明在400℃时氧化加剧了，见图3(b)。

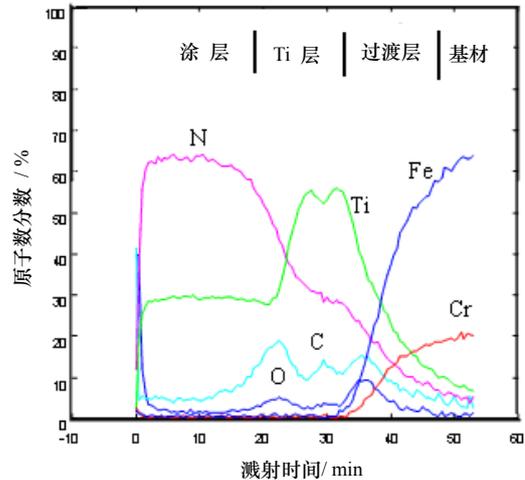


图1 TiN/Ti复合涂层元素沿剖面深度分布图

Fig.1 Distribution of element of the composites along the section depth

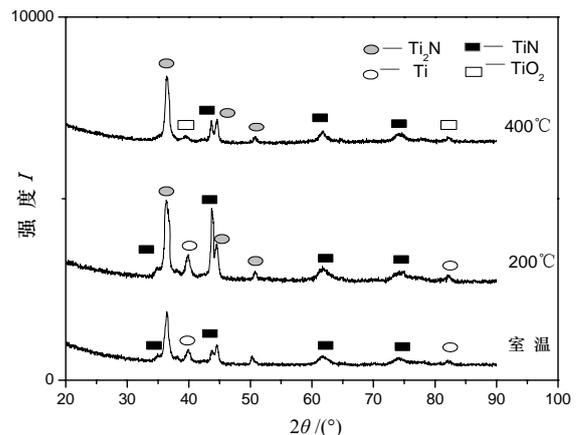


图2 TiN/Ti复合涂层XRD图谱

Fig.2 XRD spectrum of TiN/T coating

### 2.2 微动摩擦特性

图4(a)所示为在部分滑移区不同温度下TiN/Ti复合涂层的摩擦因数曲线图，在部分滑移区的微动，主要以表面的弹性变形调节为主，产生的磨屑也很少，因此即使在稳定阶段仍以二体接触为主，大约在100次左右摩擦因数就达到稳定。在室温时摩擦因数大约0.14，温度升高到400℃时摩擦因数增加到约0.35，这可能是因为基体材料1Cr18Ni9Ti随温度的升高发生了软化的缘故。

图4(b)中可以看出，在滑移区，在初始阶段摩擦因数随着温度的升高而增加，这可能是因为：一方面，在初始阶段，温度升高，材料软化，表面吸

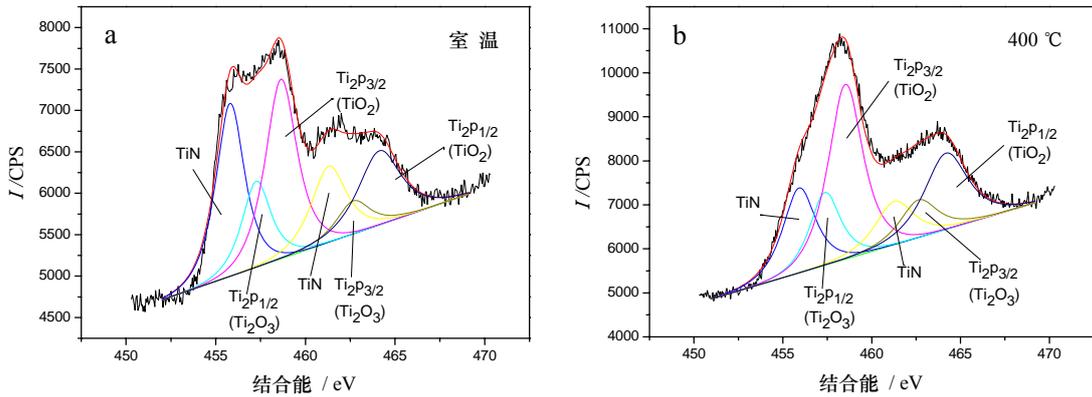


图 3 TiN/Ti复合涂层XPS谱  
Fig.3 XPS patterns of TiN/Ti coating

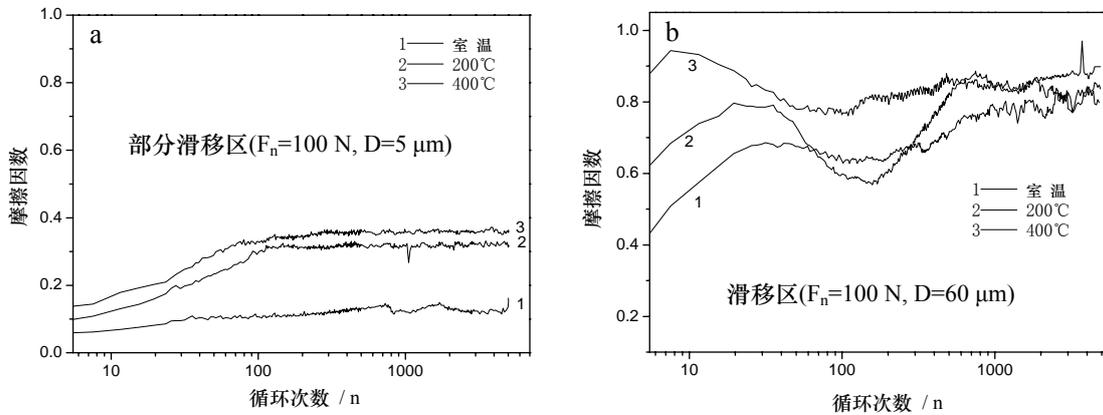


图 4 不同温度下TiN/Ti复合涂层的摩擦因数曲线图  
Fig.4 Variations of friction coefficient vs. number of cycles at different temperatures

附物、油膜的分解,导致粘着作用增强;另一方面,温度越高相对湿度越小,摩擦力越大<sup>[7]</sup>;在跑合阶段随着循环次数的增加在反复相对运动下,表面膜受到剪切和挤压作用,表面膜破裂,材料发生直接接触,摩擦因数随着循环次数的增加而迅速增加;进入稳定阶段,此时处于三体接触模式,磨屑的产生和从接触界面的溢出保持动态平衡,接触表面完全被磨屑分隔,摩擦因数变化较小。

### 2.3 微动磨损特性

如图5(a)所示,在部分滑移区,1Cr18Ni9Ti随温度的升高其磨损体积增加迅速,这可能是由于1Cr18Ni9Ti强度低、塑性好,随着温度的升高,易发生塑性变形及粘着,从而加剧了磨损;TiN/Ti复合涂层随温度的升高其磨损体积变化不明显,并且TiN/Ti复合涂层的磨损体积都远低于1Cr18Ni9Ti的磨损体积,特别是在400 °C时1Cr18Ni9Ti磨损量大约是TiN/Ti复合涂层的4.5倍,TiN/Ti复合涂层表现出好的耐磨性。图5(b)是复合涂层和基材在滑移区时的磨损体积柱状图,1Cr18Ni9Ti基材和TiN/Ti复

合涂层的磨损体积都随着温度的增加而增加,在25 °C和200 °C时,复合涂层的磨损体积大约只有基材的一半,表现为较好的耐磨性,但在400 °C时TiN/Ti复合涂层的磨损体积比1Cr18Ni9Ti的磨损体积还要高,这是因为基体材料1Cr18Ni9Ti在400 °C软化严重,并直接导致TiN/Ti复合涂层发生局部破裂,随着温度的升高TiN/Ti复合涂层表层氧化加剧,表层含有大量的氧化物TiO<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而且涂层被磨穿导致磨屑中的硬质TiN颗粒嵌入基体中产生犁削作用,加剧了磨损。

### 2.4 磨痕形貌分析

图6(a)是室温时1Cr18Ni9Ti基材在部分滑移区磨痕形貌SEM照片,这是典型的部分滑移区磨痕形貌,接触斑呈环状,中心明显的粘着损伤,磨痕边缘是微动过程中发生了微滑。图6(b)是1Cr18Ni9Ti基材400 °C时,由于温度的升高材料软化严重,粘着也更加厉害,磨痕中心磨屑被反复的挤压,磨屑形成块状并有大量的磨屑剥落,中心还有磨屑剥落后所留下的坑;如图7所示,在磨痕边缘,由于温度

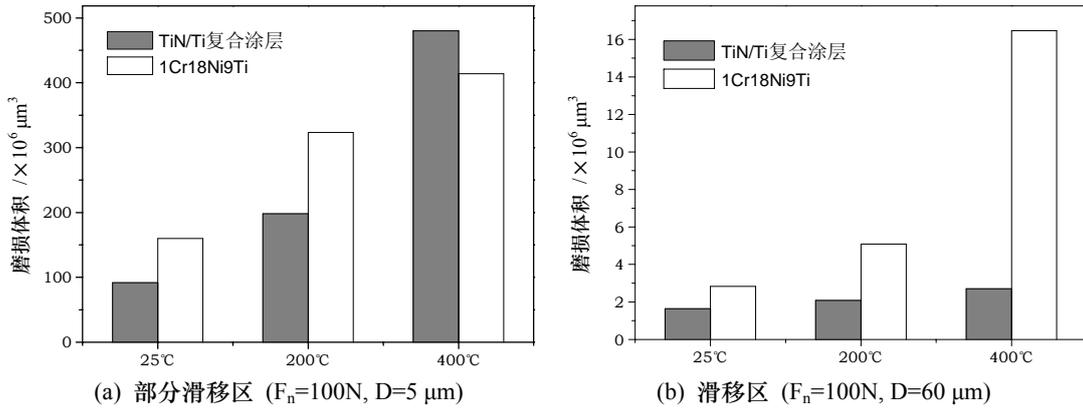


图 5 不同温度条件下TiN/Ti复合涂层和1Cr18Ni9Ti磨损体积柱状图

Fig.5 Comparison of wears volume of TiN/Ti coating and 1Cr18Ni9Ti under different temperatures

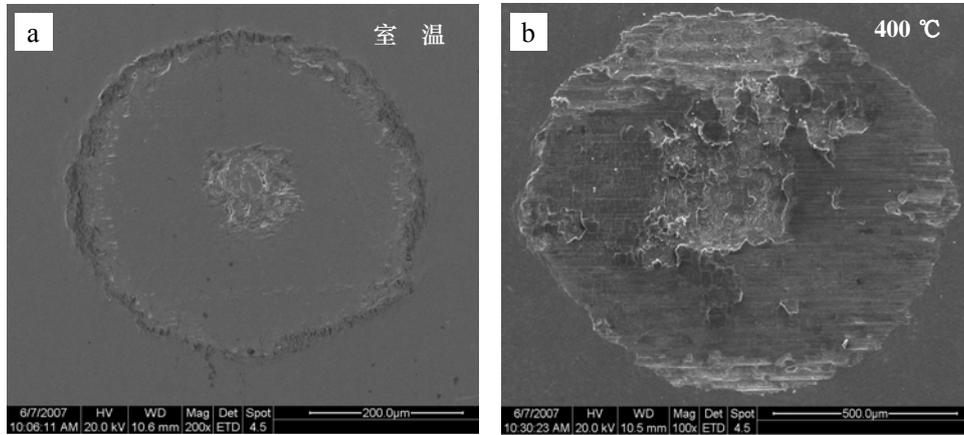


图 6 1Cr18Ni9Ti部分滑移区磨痕形貌SEM照片 ( $F_n=100 \text{ N}$ ,  $D=5 \mu\text{m}$ )

Fig.6 SEM patterns of 1Cr18Ni9Ti in partial slip regime

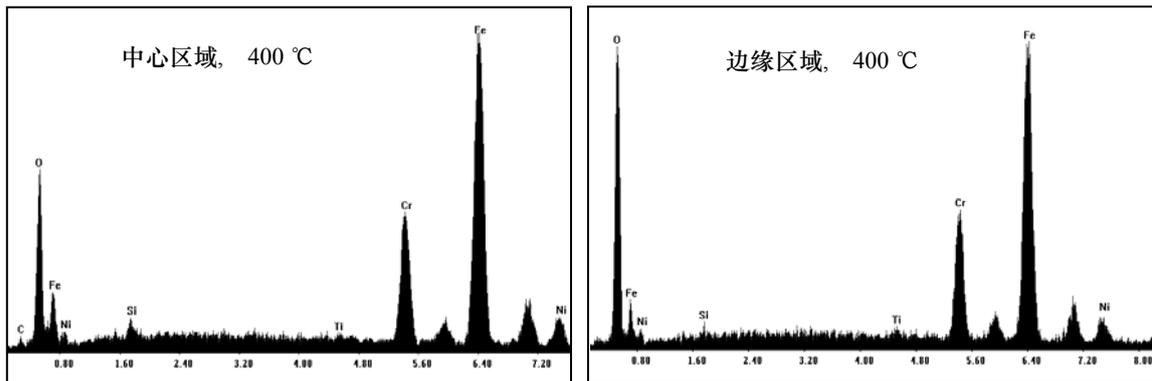


图 7 1Cr18Ni9Ti 磨痕的 EDS 谱( $F_n=100 \text{ N}$ ,  $D=5 \mu\text{m}$ )

Fig.7 EDS spectrum of 1Cr18Ni9Ti composites in different temperature

的升高, 氧化也加剧, 材料塑性变形加剧, 磨损比室温时剧烈。

图8(a)是TiN/Ti复合涂层在部分滑移区室温时的SEM照片, 与1Cr18Ni9Ti基材比较: 磨痕中心几乎无损伤, 是因为TiN/Ti复合涂层硬度高, 抗粘着; 边缘磨损轻微, 表现出较好的耐磨性; 400 °C时中

心区域磨损轻微, 边缘有明显氧化痕迹, 见图8(b) 这可能是因为接触区域中心O不能直接渗透进去, 磨损过程中, 中心区域被看成一个O稀薄的“孤岛”, 而边缘直接和环境接触, 有足够的O存在<sup>[8]</sup>。

如图9(a)所示: 在滑移区, 1Cr18Ni9Ti基材室温时磨痕中心表现出明显的粘着磨损特性, 磨屑不

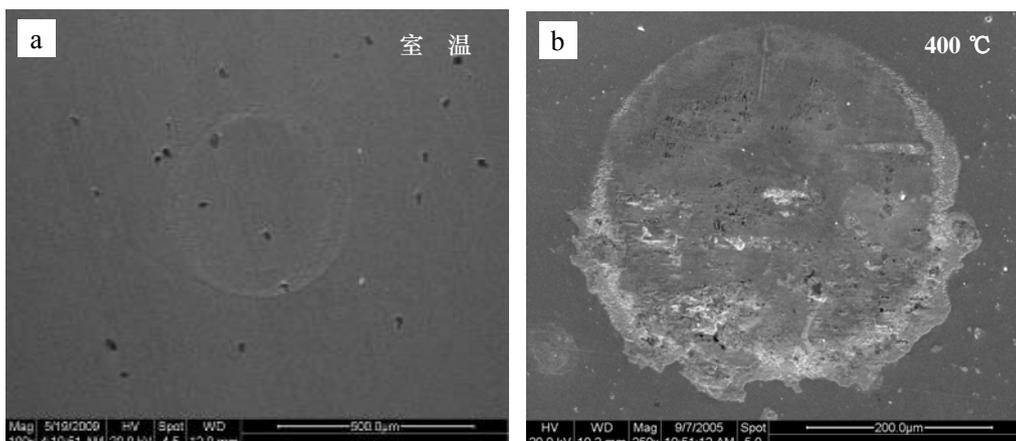
图8 TiN/Ti 复合涂层部分滑移区磨痕形貌 SEM 照片 ( $F_n=100\text{ N}$ ,  $D=5\text{ }\mu\text{m}$ )

Fig.8 SEM patterns of TiN/T coating in slip regime

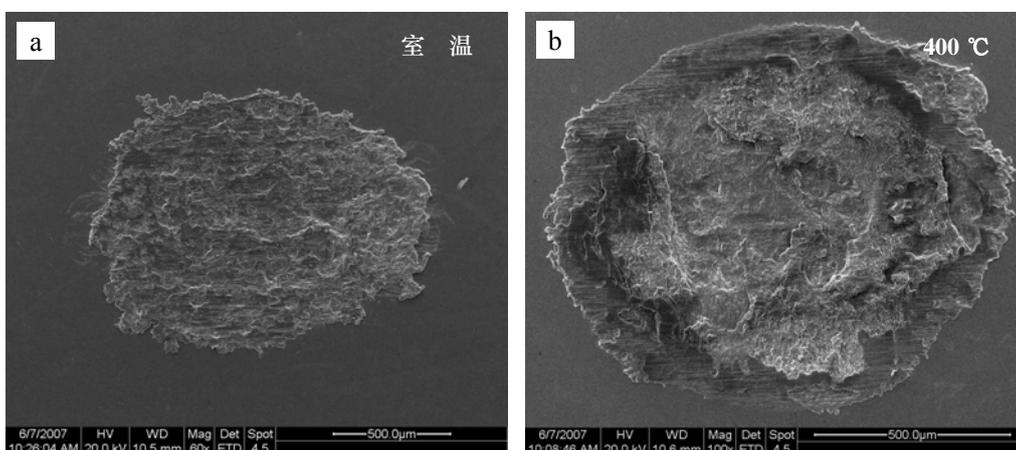
图9 1Cr18Ni9Ti 滑移区磨痕形貌 SEM 照片 ( $F_n=100\text{ N}$ ,  $D=60\text{ }\mu\text{m}$ )

Fig.9 SEM patterns of 1Cr18Ni9Ti in partial slip regime

易被排除而在磨痕中心形成堆积,在微动过程中,磨痕中心的磨屑不断剥落、碾压、破碎,逐渐形成第三体,在磨痕边缘,局部有粘着现象,产生的磨屑为较大磨屑颗粒;图9(b)1Cr18Ni9Ti基材400 °C时由于温度的升高材料软化严重,粘着也更加厉害,磨痕中心磨屑被反复的挤压,磨屑形成块状并有大量的磨屑剥落,中心还有剥落后所留下的坑,表现出剥层磨损及氧化磨损机制;在磨痕边缘,在反复的挤压下,氧化膜被破坏,剥落,裸露出新表面,然后又发生氧化,随后又被磨去,从而在边缘表现出磨屑的堆积和局部隆起及强烈的塑性流变,并有伴随着粘着的痕迹,见图9(b)。

图10(a)是室温时TiN/Ti复合涂层滑移区磨痕形貌SEM照片,磨痕中心磨屑较少,在磨痕边缘,在材料的表面挤压出层状或鳞片状的剥落碎屑,在多次变形后产生脱落,形成二次切屑,沿微动方向

有颗粒按剥层方式剥落;如图10(b)所示,在400 °C时磨痕中心存在大量的磨屑堆积,磨屑层呈层片状,表面有大的剥落坑,磨痕边缘由于摩擦表面温度升高, O活性变大, 渗入速度加快,氧化膜的生成速度加快,当局部氧化膜达到一定厚度时,由于氧化物与TiN/Ti复合涂层的热膨胀因数存在差异和摩擦力的作用,在氧化物层形成裂纹并部分发生脱落,产生氧化磨损。从图11中也能观测到磨痕边缘的O含量比中心要高很多,复合涂层的磨损机制主要以剥层和氧化磨损为主,局部存在磨粒磨损。

### 3 结 论

(1) PHII&D TiN/Ti复合涂层主要由 $\text{Ti}_2\text{N}$ 、TiN和 $\text{TiO}_2$ 相组成。

(2) 在部分滑移区, TiN/Ti复合涂层磨损量明显小于1Cr18Ni9Ti不锈钢基材,复合涂层在部分滑

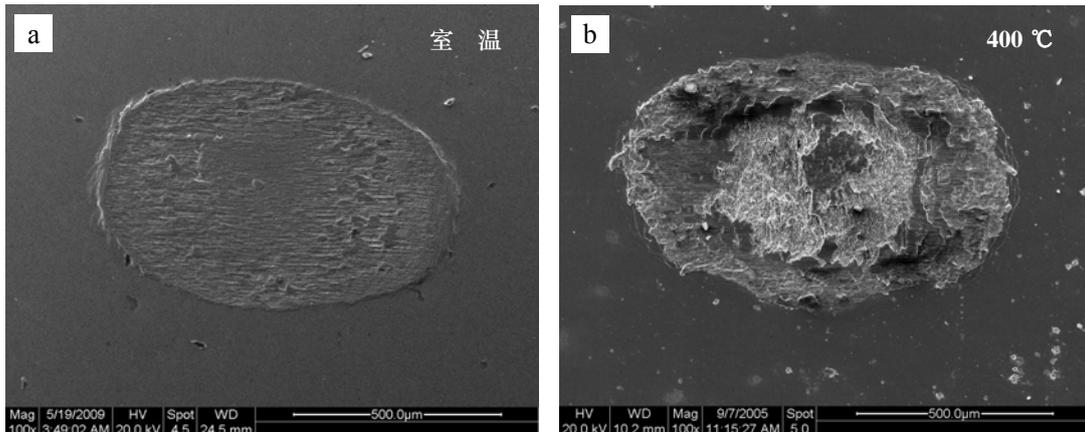


图 10 TiN/Ti 复合涂层滑移区磨痕形貌 SEM 照片 ( $F_n=100\text{ N}$ ,  $D=60\text{ }\mu\text{m}$ )

Fig.10 SEM patterns of TiN/T coating in slip regime

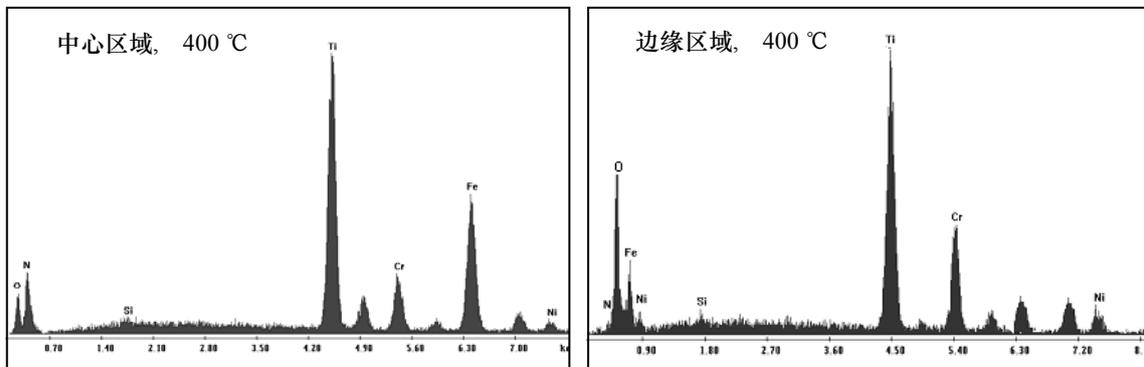


图 11 TiN/Ti 复合涂层 400 °C 滑移区磨痕的 EDS 谱 ( $F_n=100\text{ N}$ ,  $D=60\text{ }\mu\text{m}$ )

Fig.11 EDS spectrum of TiN/T coating composites in different temperature

移区磨损量受温度的影响不大。表现出好的耐磨性。

(3) 在滑移区, TiN/Ti 复合涂层减小了 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基材的磨损量, 表现出较好的耐磨性。随着温度的升高, 磨损体积增加。400 °C 时由于 TiN/Ti 复合涂层被磨穿, 磨损体积比基材更大。微动磨损机理主要是剥层、和氧化磨损为主, 局部存在磨粒磨损。

#### 参考文献:

- [1] 李诗卓, 董祥林. 材料的冲蚀磨损与微动磨损 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987. 251.
- [2] 周仲荣, 朱旻昊. 复合微动磨损 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2004. 1-3
- [3] 唐辉. 世界核电设备与结构将长期面临的一个问题—微动损伤 [J]. 核动力工程, 2000, 21(3): 221-226.
- [4] Maab S, Procházka J, Karvánkova P, et al. Comparative study of the tribological behaviour of superhard nano-composite coatings nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with TiN [J]. Surface

and Coatings Technology, 2005, 194: 143-148.

- [5] Polcar T, Kubart T, Novák R, et al. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193: 192-199.
- [6] 朱旻昊, 罗唯力, 周仲荣. 表面工程技术抗微动损伤的研究现状 [J]. 材料保护, 2003, 27(4): 1-3.
- [7] 高芒来, 聂时春, 张嗣伟. 载荷、相对湿度和气氛对硅表面及金表面纳米摩擦特性的影响 [J]. 机械科学与技术. 2004, 23(1): 88.
- [8] Mary C, Mogne T Le, Beaugiraud B, et al. Tribochemistry of a Ti alloy under fretting in air: evidence of titanium nitride formation [J]. Tribol Lett, 2009, 34: 211-222.

作者地址: 成都市二环路北一段 111 号

610031

西南交通大学 材料科学与工程学院

Tel: 135 4123 9544

E-mail: bailin\_gu@126.com