doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.06.005

电弧离子镀 TiAIN 和 TiAISiN 涂层的高温摩擦磨损行为*

曾 琨¹, 邹长伟¹, 郑 军², 贵宾华², 王启民¹

(1. 广东工业大学 机电工程学院,广州 510006; 2. 兰州空间技术物理研究所,兰州 730000)

摘 要:采用电弧离子镀技术在高速钢和单晶硅上沉积 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层,利用高温摩擦磨损试验机考察两种 涂层在常温、400 ℃和 600 ℃下的摩擦磨损行为。通过光学轮廓仪观察涂层磨损后三维形貌和二维磨痕轮廓曲线,利用 扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析磨痕、摩擦副的微观形貌以及元素分布,研究 Si 元素的加入对 TiAlN 涂层 高温摩擦磨损性能的影响。结果表明:TiAlN、TiAlSiN 涂层在 600 ℃摩擦稳定后的摩擦因数最低,其次是在 400 ℃,常 温下的摩擦因数最高;TiAlN 涂层在常温下摩擦完后已经磨穿失效,而 TiAlSiN 涂层在 600 ℃摩擦完后才失效。粘着 磨损和氧化磨损主要存在于 TiAlN 涂层摩擦过程中,TiAlSiN 涂层常温下主要磨损形式为磨粒磨损、粘着磨损以及塑 性变形导致的鱼鳞状裂纹,400 ℃下为粘着磨损和氧化磨损,600 ℃下为磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损。

High Temperature Friction and Wear Behaviors of TiAlN and TiAlSiN Coatings Deposited by Arc Ion Plating

ZENG Kun1, ZOU Chang-wei1, ZHENG Jun2, GUI Bin-hua2, WANG Qi-min1

(1. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006; 2. Lanzhou Institute of Physics, CAST, Lanzhou 730000)

Abstract: TiAlN and TiAlSiN coatings were deposited on high speed steel (HSS) and Si(100) substrates by arc ion plating. The tribological properties of the coatings were investigated using a ball-on-disc high temperature tribometer (CSM HT-1000) at temperatures of RT, 400 °C, and 600 °C. The two-dimensional (2D) cross-sectional profile and three-dimensional (3D) profile of the wear tracks on the coatings were obtained by using optical profiler. The effect of Si element on the high temperature friction and wear performance of TiAlN coatings was studied. The surface morphologies and chemical compositions of the wear tracks on the coatings and the wear scars on the wear balls were analyzed using SEM and EDS. The results show that the friction coefficient of the TiAlN or the TiAlSiN coating is the highest at 600 °C and the lowest at room temperature, respectively, since the process is stable. The TiAlN coating has worn out after the experiment at room temperature, however, the TiAlSiN coating has not worn out until at 600 °C. Adhesive wear and oxidation wear mainly exist during the friction test about the TiAlN coating. The wear mechanism of the TiAlSiN coating is the abrasive wear and adhesive wear, with a typical wear feature of the fish-like cracking phenomenon at room temperature. While the wear behaviors of the TiAlSiN coating are characterized by the adhesive wear and oxidation wear at 400 °C, the abrasive wear, adhesive wear and oxidation wear at 600 °C.

Keywords: arc ion plating; TiAlN; TiAlSiN; high temperature friction; wear mechanism

ted by arc ion plating [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 28-38.

- **收稿日期**: 2015-06-06; **修回日期**: 2015-11-05; **基金项目**: *国家自然科学基金(51275095); 兰州空间技术物理研究所重点实验室开放基金(2014x07-066); 中国博士后科学基金(2014M550428)
- 通讯作者: 王启民(1977-), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 先进 PVD 涂层刀具; Tel: (020) 3932 2740; E-mail: qmwang@gdut. edu. cn
- 网络出版日期: 2015-12-08 16:37; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20151208.1637.008.html
 引文格式: 曾琨, 邹长伟, 郑军, 等. 电弧离子镀 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的高温摩擦磨损行为 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 28-38. Zeng K, Zou C W, Zheng J, et al. High temperature friction and wear behaviors of TiAlN and TiAlSiN coatings deposi-

0 引 言

随着我国制造行业高速发展,对关键零部件的尺寸、加工精度、加工效率、表面完整性等要求不断提高,表面涂层技术的应用越来越广泛^[1]。一定量的 Al 元素添加到 TiN 中可以制备出性能优异的 TiAlN 涂层。TiAlN 涂层因其优良的高温硬度和抗氧化性能,目前已广泛应用于高速钢和硬质合金刀具之中^[2]。虽然 TiAlN 涂层氧化性能得到了明显改善,但仍然不能满足一些高速切削或干切削刀具对涂层提出的高硬度、高韧性等性能的要求^[3]。

研究表明,一定量的 Si 元素加入到 TiAlN 涂 层中通过热力学调幅分解,可以形成非晶原子层包 覆纳米晶氮化物的纳米复合涂层(nc-Ti_{1-x}Al_xN/ a-Si₃N₄)结构,非晶态的 Si₃N₄ 可以细化晶粒尺 寸,起到细晶强化作用^[4]。而且 Si 固溶在氮化物 中会起到固溶强化的作用,含 Si 涂层在高速干切 削过程中,Si 容易跟氧结合形成致密 SiO₂ 保护 膜,提高涂层抗氧化性能^[5]。其制备出来的 TiAl(Si)N涂层硬度可以达到 40 GPa 以上,同时 韧性也非常突出。

涂层刀具在切削过程中表面接触温度比较 高(600~900℃左右)^[6],它涉及到涂层的高温摩 擦磨损行为。为了更好地研究材料的摩擦磨损 性能,通常采用球/盘摩擦实验进行。球/盘摩擦 过程中,其接触表面的温度相比周围环境会高出 许多,例如载荷 10 N,转速为 100 m/min 条件下 AlTiN 涂层在 600℃环境下摩擦接触表面最高 温度可达到 860℃左右^[7]。与常温相比,涂层在 高温下的摩擦磨损特性比较复杂。T. Polcar 等 曾经对比 TiN 和 CrN 涂层与 100Cr6 和 Si₃N₄ 对 摩时的高温摩擦特性,发现高温下涂层摩擦因数 比常温下低^[8]。在对 CrAlN 涂层的高温摩擦特 性研究中,还发现了随着温度的升高涂层出现低 摩擦高磨损的现象^[9]。

在高温摩擦研究过程中,人们发现氧化物层 (TiO₂,Al₂O₃等)的形成在整个摩擦过程有比较 关键的作用,TiO₂能够起到类似"润滑剂"的作 用^[10],一定程度上降低了摩擦因数,有利于摩擦 的进行。而 Al₂O₃可以提高涂层的承载能力,减 少涂层与对摩材料之间的扩散^[11]。

Si元素加入到 TiAlN 涂层后会改变涂层的 组织结构,从而影响涂层的高温摩擦磨损性能。

文中作者采用阴极电弧离子镀技术分别制备了 TiAlN和TiAlSiN涂层,利用高温摩擦磨损试验 机,分别在常温、400℃、600℃下进行了球盘摩 擦实验。旨在探讨Si元素的加入对TiAlN涂层 高温摩擦磨损行为的影响。

1 材料与方法

由于硅片易于切割及断开,涂层表面和截面 形貌分析选用单晶硅作为试样。摩擦试样选用 牌号为 M2,直径为 Φ 35 mm 的高速钢片,具体化 学成分见表1。M2作为钼系高速钢,其硬度(58~ 62 HRC)和耐磨性好,是我国切削难加工材料的 刀具材料之一。镀膜前,将高速钢样片抛光至镜 面后除油处理,然后所有样品在丙酮溶液中超声 波清洗 30 min, 经无水乙醇脱水, 恒温炉烘干后 进行镀膜。镀膜过程中,为增强涂层结合强度, TiAlN、TiAlSiN 涂层均以 CrN 作为打底层。 TiAlN 涂层用 Ti₅₅ Al₄₅ 合金靶在 N₂ 中沉积得到, TiAlSiN 涂层用 Alg Ti33 和 Ti90 Si10 合金靶在 N2 中沉积得到。镀膜参数为:真空度 4×10-3 Pa,炉 内温度 400 ℃,打底层 Cr 靶弧电流 80 A, TiAlN 涂层 Ti₅₅ Al₄₅ 靶弧电流 60 A, TiAlSiN 涂层 Al₆₇ Ti₃₃ 和 Ti₉₀ Si₁₀ 靶弧电流分别为 75 A 和 85 A,基体偏压 65 V,镀膜时间 120 min。

表 1 M2 高速钢化学成分

Table 1 Composition of M2 high speed steel

 $(\omega/\%)$

Element	С	W	Мо	Cr	V
Content	0.88	6.0	5.0	4.2	2.0
Element	Si	Mn	S	Р	
Content	0.36	0.32	0.006	0.026	

镀膜完成后用 FEI Nano430 型扫描电子显 微镜(SEM)观察涂层表面及截面形貌,用能谱仪 (EDS)分析涂层各元素含量。涂层的相组成采用 BRUKER D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD) 研究。涂层厚度利用球坑法在高速钢样品上测 得,涂层的硬度和弹性模量采用 CSM 纳米压痕 仪测量得到,测量过程中使用标准的 Berkovich 硬度计压头测量,压入深度取小于膜厚的 1/10 处为测量值,通过 Oliver 和 Pharr^[12]的方法获得 硬度和弹性模量值,测试结果取测量 10 个点后 的平均值。涂层表面粗糙度用 Taylor Hobson 厂家的 Talysurf CCI 型光学轮廓仪测量,最终结 果取 6 个不同区域的平均测量值。摩擦试验在 CSM HT-1000 型高温摩擦磨损试验机上进行, 因 Al₂O₃ 高温稳定性好,采用纯度为 99.5% Al₂O₃ 球(**Φ**8 mm,1 650 HV_{0.05})作为摩擦副(不 同温度下各测试一次)。试验过程中,线速度设 定为 20 cm/s,半径为 4.10 mm,载荷选用 10 N。 每一种温度下涂层进行 10 000 圈摩擦后,用白光 干涉仪检测磨痕的三维形貌,并记录磨痕的二维 轮廓曲线,同时涂层的摩擦因数在摩擦过程中由 软件自带给出。摩擦实验完成后用扫描电子显 微镜(SEM)观察涂层磨损后的表面形貌,同时涂 层磨损后各化学元素原子数分数用能谱仪(EDS) 分析得到。

涂层磨损率 $W(mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1})$ 被定义为磨 损量 $V(mm^3)$ 除以摩擦路程 L(m)与载荷 P(N)的 乘积,它可以用来表征涂层抵抗磨损的能力。

$$W = \frac{V}{PL} \tag{1}$$



(a) Surface, TiAlN

其中,涂层的磨损量V可以通过磨痕截面的 面积计算得来,而磨痕截面面积可以由白光干涉 仪获得。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌与化学成分

图1是所制备 TiAlN 涂层和 TiAlSiN 涂层 形貌。图1(a)为 TiAlN 涂层表面形貌,从图中 可以观察到涂层表面大颗粒的存在,这是因为在 电弧离子镀过程中,阴极弧斑在产生带电粒子, 形成等离子体的同时,会生成大量液滴沉积在薄 膜表面^[13]。图1(b)为 TiAlN 涂层截面形貌,可 以看出 TiAlN 涂层呈比较明显的柱状晶生长。 图1(c)为 TiAlSiN 涂层表面形貌,可以看出 TiAlSiN 涂层表面大颗粒尺寸明显降低,对比两 涂层粗糙度数值(表 2 所示),说明 Si 元素的加入 能够改善 TiAlN 涂层的表面质量。图1(d)是 TiAlSiN 涂层截面形貌,可以看出 TiAlSiN 涂层 断面比较平整,晶粒尺寸细化明显。



(b) Cross section, TiAlN



(c) Surface, TiAlSiN

(d) Cross section, TiAlSiN

图 1 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的表面和截面形貌

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

	12 4	тапу тн	THAISIN	亦左竹工	
Table 2	Proper	ties of the	TiAlN a	and TiAlSiN	coatings

TIAN 和TIASN 冷目特性

Coatings	Thickness/ μm	HIT/ GPa	EIT/ GPa	Ra/ nm	Rq/ nm
TiAlN	3 ± 0.1	31 ± 2	310 ± 10	60 ± 5	$97\!\pm\!15$
TiAlSiN	3 ± 0.1	43 ± 4	340 ± 17	48 ± 5	65 ± 10

涂层各化学元素分析结果如图 2 和表 3 所示。 测得 TiAlN 涂层各元素原子数分数为 25.32% Ti、 22.10% Al、52.57% N, TiAlSiN 涂层原子数分数 分别 为 29.38% Ti, 9.87% Al, 2.94% Si 和 57.82% N。





Fig. 2 EDS spectra of the surface on TiAlN and TiAl-SiN coatings

表 3 TiAIN、TiAISiN 涂层表面 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of surface on the TiAlN and TiAl-SiN coatings (a/%)

Coatings	Ti	Al	Si	Ν
TiAlN	25.32	22.10		52.57
TiAlSiN	29.38	9.87	2.94	57.82

2.2 XRD 分析

图 3 为在高速钢表面上扫描得到的 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出,加入 Si 元素后的 TiAlN 涂层在 TiN(111)、TiN(220)处呈现无衍射峰状态。在不考虑应力、衍射峰背底对涂层衍射峰等其他因素的影响下,取 TiAlN(200)晶面,根据 Scherrer 公式(2)^[14]:

$$D = \mathrm{K}\lambda/(\beta\mathrm{cos}\theta) \tag{2}$$

计算两种涂层的晶粒尺寸。式中,D为晶粒 尺寸,nm;λ为X射线波长,nm;β为衍射峰半高 宽,°;K为常数0.89;θ为衍射角,°。TiAlN、TiAl-SiN涂层晶粒尺寸平均值分别为25 nm、14 nm。 表明Si元素的添加能细化涂层晶粒。图中没有 发现Si或Si化合物的衍射峰,说明Si元素可能 以非晶的形式存在或固溶在TiAlN相晶格中。



图 3 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱 Fig. 3 XRD patterns of the TiAlN and TiAlSiN coatings

2.3 纳米压痕分析

图 4 为 TiAlN、TiAlSiN 涂层纳米压痕载荷 位移曲线。测量得到 TiAlN 涂层纳米硬度(HIT 值)为(31±2) GPa,弹性模量(EIT 值)为(310± 10) GPa;TiAlSiN 涂层的纳米硬度(HIT 值)则 为(43±4) GPa,弹性模量(EIT 值)为(340± 17) GPa。可以看出 Si 元素加入到 TiAlN 涂层 后,其表现出来的细晶强化效果显著。具体数据 见表 2。



图 4 TiAlN、TiAlSiN 涂层纳米压痕载荷位移曲线 Fig. 4 Nanoindentation load displacement curves of the TiAlN and TiAlSiN coatings

2.4 摩擦磨损试验结果分析

2.4.1 摩擦因数与磨损率

图 5 显示了两种涂层在不同温度下摩擦因 数随摩擦圈数的变化。从图中可以看出,在最初 的 500 圈以内,两种涂层的摩擦因数在一定范围 内上升,随着圈数的增加,摩擦过程经过"跑和阶 段"后,摩擦因数趋于稳定,摩擦进入稳定阶段。 两种涂层摩擦稳定后的摩擦因数随着温度的升 高依次降低,这与两种涂层在摩擦过程中生成的 氧化物(TiO₂ 等)有很大关系。

图 6 描述的是两种涂层在不同温度下经过

10 000 圈摩擦后的磨损率。从图中可以看出,两种涂层在 600 ℃下摩擦过程中均出现了低摩擦 因数高磨损率的现象。从数据上来看,常温下 TiAlSiN 涂层的磨损率在 2×10⁻⁶ mm³/Nm 左 右,400 ℃下 TiAlSiN 涂层磨损率相比常温下低, 这是因为 400 ℃下涂层摩擦表面更容易形成抵 抗磨损的氧化物(SiO₂、Al₂O₃等)。其中 Al₂O₃ 能有效阻止对摩材料和涂层的直接接触,一定程 度上降低了涂层的磨损率。Ohnuma^[15]等在研究 Al 含量对 TiAlN 涂层高温摩擦特性的影响过程 中也发现了类似的结果。



图 5 不同温度下 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层的摩擦因数随摩擦圈数的变化

Fig. 5 Variation of friction coefficient of the TiAlN and TiAlSiN coatings with the number of cycles at different temperatures





Fig. 6 Wear rate of the TiAlN and TiAlSiN coatings at different temperature

2.4.2 磨痕磨损形貌

图 7 是 TiAlN 和 TiAlSiN 两种涂层在常温、 400 °C和 600 °C下磨痕的三维形貌图。图 8 是不

同温度下 TiAlN 和 TiAlSiN 二维磨痕轮廓曲线。 如图 7(a₁)所示,常温下 TiAlN 涂层剥落严重, 400 ℃下磨痕中间地带有两条明显的犁沟 (图 7(a₂)),600 ℃时(图 7(a₃))受涂层软化及表 面粗糙度增大的因素影响,对摩副摩擦磨损加 剧,摩擦副在摩擦过程中上下跳动导致磨痕中出 现冲击坑现象。图7(b₁)常温下TiAlSiN涂层也出 现了比较明显的犁沟现象,随着温度的升高, 400 ℃时磨痕周围的粘着物有所增加(图 7(b₂))。 600 ℃时,随着 TiAlSiN 涂层氧化加剧,图 7(b₃) 所示,涂层在摩擦过程中磨损非常严重,结合二 维磨痕轮廓曲线(图 8(b)),600 ℃下 TiAlSiN 涂 层磨屑在磨痕两侧堆积的很明显。图 8(a)为 TiAlN 涂层磨痕二维轮廓曲线,常温、400 ℃和 600 ℃下, TiAlN 涂层磨痕最深处均超过了 TiAlN 涂层的厚度,说明 TiAlN 涂层常温、400 ℃和 600 ℃下摩擦完后均已失效。







Fig. 7 Three-dimensional surface topographies of wear track produced on the TiAlN and TiAlSiN coatings at different temperature





Fig. 8 Two-dimensional profiles of wear track of the TiAlN and TiAlSiN coatings at different temperature

2.5 磨损机理分析

2.5.1 TiAlN 涂层

图 9 为常温下 TiAlN 涂层和摩擦副的磨损 形貌。图 9(a)磨痕中间接近 1/3 处的涂层已经 剥落,Al₂O₃ 球摩擦表面 EDS 结果(表 4 区域 C) 显示有原子数分数 10.35%的 Ti 元素,说明摩擦 过程中涂层被 Al₂O₃ 球磨掉并粘附在球上面。 因此,摩擦副之间的粘着磨损是 TiAlN 涂层常温 下摩擦失效的主要原因之一。400 °C下 TiAlN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌如图 10 所示。表 5 C 区域 EDS 分析显示,400 ℃环境温度摩擦下 TiAlN 涂层粘着磨损依旧存在,只不过在此基础上 磨痕 B 处检测到了原子数分数为 60.06%的 O 元 素。因为 Al₂O₃ 球中 O 的原子数分数为 56.47%, 说明 400 ℃摩擦过程中 TiAlN 涂层发生了氧化。 同时磨痕 B 处检测不到 N,这是因为 TiAlN 涂层 在 400 ℃摩擦氧化过程中,N 元素被释放^[16],取 而代之的是生成的氧化物(TiO₂、Al₂O₃等)。其 中 TiO₂ 有润滑作用,所以 400 ℃环境摩擦稳定 阶段,TiAlN 涂层的摩擦因数会比常温下低。



(a) TiAlN coating

(b) Magnification of marked area in (a)

(c) Al₂O₂ ball

图 9 常温下 TiAlN 涂层 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Fig. 9 Worn morphologies of the TiAlN coating and Al₂O₃ ball at room temperature

图 11 为 600 ℃下 TiAlN 涂层和 Al₂O₃ 球的 磨损形貌。600 ℃下涂层摩擦后氧化会进一步加 大,如图 11(b)所示磨痕中央发现比较疏松的蜂 窝状物质,EDS 分析(表 6)显示是基体中 Fe 与 O 构成的化合物,说明涂层磨损后,由于摩擦接触 点温度很高,裸露出来基体中的 Fe 与空气中的 氧气反应生成了含 Fe 的氧化物。结合 TiAlN 涂 层 600 ℃下二维磨痕轮廓曲线(如图 8(a)所示), 图 11(a)和图 11(c)中区域 A 和 C 的 EDS 结果 证实涂层材料被磨掉后堆积在磨痕边界处并粘附 在 Al₂O₃ 球摩擦表面。

表 4 图 9 中区域 A、B、C 的能谱结果

Table 4 Corresponding EDS results of the area A, B and C in Fig. 9 (a/%)

Area	Ti	Al	Ν	Cr	Fe	0
А	18.88	17.43	46.50	5.23		11.96
В	8.82	7.05	10.00		47.43	26.70
С	10.35	15.46				74.19



(a) TiAlN coating



(b) Magnification of marked area in (a)



(c) Al₂O₂ ball

图 10 400 °C下 TiAlN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Fig. 10 Worn morphologies of the TiAlN coating and Al₂O₃ ball at 400 °C

表 5 图 10 中区域 A、B、C 的能谱结果

Table 5 Corresponding EDS results of the area A, B and C in Fig. 10 (a/%)

	,-			, , ,		
Area	Ti	Al	Ν	Cr	Fe	0
А	12.03	10.95	25.06	8.87	5.43	37.66
В	10.58	10.05			19.31	60.06
С	7.95	7.18			20.11	64.76

2.5.2 TiAlSiN 涂层

图 12 为常温下 TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨 损形貌。结合 TiAlSiN 涂层常温下二维磨痕轮廓 曲线(图 8(b)),图 12(a)磨痕中央存在两条凹下去 的宽犁沟,犁沟的形成是由于涂层与摩擦副在相对 摩擦过程中,涂层表面原子键断裂后形成的磨粒对 涂层的摩擦作用^[17],说明摩擦副和涂层在摩擦过 程中发生了磨粒磨损。放大犁沟后发现了鱼鳞状 的裂纹^[18],它的出现是由于涂层在摩擦过程中抵 抗摩擦力所形成的塑性变形。图 12(d)中 Al₂O₃ 球表面上有比较多的粘着物,表7 EDS 分析结果 发现上面存在 Ti 元素,表明涂层材料在摩擦过程 中发生了转移,摩擦副之间存在粘着磨损。



(a) TiAlN coating

(c) Al₂O₃ ball

图 11 600 °C下 TiAlN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Worn morphologies of the TiAlN coating and Al₂O₃ ball at 600 °C Fig. 11

表 6 图 11 中区域 A、B、C 的能谱结果

Fable 6	Corresponding	EDS	results	of	the	area	A,B	and
in Fig	11						(a/	%)

C III I Ig.	11				(4/ / 0	1
Area	Ti	Al	Cr	Fe	0	
А	7.04	7.38	3.81	20.05	61.72	
В				35.61	64.39	
С	6.32	6.04		27.10	60.54	

400 °C TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 见图 13, TiAlSiN 涂层已发生氧化,如表 8 EDS 分析结果所示,涂层未摩擦表面 A 处检测到了原 子数分数 5.46%的 O 元素。摩擦初始阶段实际 上是由摩擦副和涂层氧化物进行接触^[19],摩擦过 程中涂层材料与空气中O元素反应生成的氧化 物逐渐形成摩擦氧化层,并参与整个摩擦过程。 摩擦氧化层形成初期,磨损的涂层以大颗粒的形式



(a) TiAlSiN coating

(b) Magnification of marked area in (a)



(c) Magnification of marked area in (b)



图 12 常温下 TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Fig. 12 Worn morphologies of the TiAlSiN coating and Al₂O₃ ball at room temperature 和氧化层一起组成摩擦副之间的第三方^[20]。对 磨痕 C 处进行 EDS 分析发现了比较高含量的 O 元素,证实了摩擦氧化层的存在。同时 D 区域有 来自涂层材料的 Ti、Si 等元素出现,说明摩擦过 程中发生了粘着磨损。相比 TiAlN 涂层,由于 Si 元素的加入使得 TiAlSiN 涂层表面质量和力学 性能得到了提升,同样摩擦条件下,TiAlSiN涂层 常温和 400 ℃下摩擦完后没有失效。

表 7 图 12 中区域 A、B、C、D 的能谱结果

Table 7Corresponding EDS results of the area A, B, Cand D in Fig. 12(a/%)

Area	Ti	Al	Si	Ν	Cr	0
А	29.38	9.87	2.94	57.82		
В	19.21	19.90	0.61	50.19		10.08
С	8.74	12.51	0.52	7.31	21.08	57.14
D	7.11	14.54				78.36



(a) TiAlSiN coating

(b) Magnification of marked area in (a)



(c) Magnification of marked area in (b)

(d) Al₂O₂ ball

图 13 400 ℃下 TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Fig. 13 Worn morphologies of the TiAlSiN coating and Al₂O₃ ball at 400 ℃

表 8 图 13 中区域 A、B、C、D 的能谱结果

Table 8	Corres	ponding	EDS re	sults of	the area	а А,В,С
and D in	Fig. 13					$(a/\frac{0}{0})$
Area	Ti	Al	Si	Ν	Cr	0
А	32.53	4.17	4.08	53.76		5.46
В	27.40	4.01	3.57	39.96		25.06

0.89

1.17

5.76

12.72 67.46

73.81

С

D

7.42

5.75

12.22 12.80

和 TiAlN 涂层一样,环境温度的升高同样会 加剧 TiAlSiN 涂层的摩擦磨损。图 14 为 600 ℃ 下 TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌。表 9 EDS 结果显示,磨痕 A 处检测到了原子数分数为 16.54%的 Fe 元素,说明 600 ℃下 TiAlSiN 涂层 已磨穿。从 Al₂O₃ 球来看,其摩擦处存在片状粘 着物,对 C 区域进行能谱分析发现了 Ti、Si 涂层 元素,说明涂层向 Al₂O₃ 球发生了转移,Al₂O₃ 球 和涂层之间同样存在粘着磨损。图 14(b)磨痕中 央处遍布着许多细小的犁沟,说明摩擦副之间存 在磨粒磨损现象。放大磨痕(图 14(c))发现在 600 ℃摩擦下 TiAlN 涂层磨痕处存在的蜂窝状



(a) TiAlSiN coating

物质,EDS结果显示除了基体 Fe 的氧化物外,少量的涂层材料还残留在里面继续抵抗摩擦副的 摩擦冲击。



(b) Magnification of marked area in (a)



(c) Magnification of marked area in (b)

(d) Al₂O₃ ball

图 14 600 ℃下 TiAlSiN 涂层和 Al₂O₃ 球的磨损形貌 Fig. 14 Worn morphologies of the TiAlSiN coating and Al₂O₃ ball at 600 ℃

	表9	图 14 中区域 A、B、C、D的能谱结果	
Table 9	Correspondi	ng EDS results of the area A,B,C and D in Fig. 14	$(a/\frac{0}{0})$

Area	Ti	Al	Si	Ν	Cr	Fe	О
А	10.82	15.49	0.86	15.05	1.95	16.54	39.29
В	6.92	8.19	0.48	3.25	0.87	34.45	45.84
С	0.38	34.00	0.64			19.88	45.11

3 结 论

(1) TiAlSiN 涂层因其优异的结构和力学性 能,使得 TiAlSiN 涂层在常温和 400 ℃下具有更 高的耐磨性,相反 TiAlN 涂层在常温下已磨穿失 效,说明 Si 元素的加入一定程度上能改善 TiAlN 涂层的高温摩擦磨损性能。

(2) TiAlN、TiAlSiN 两种涂层在常温、400 ℃

和 600 ℃下摩擦稳定后的摩擦因数依次降低,这 主要归结于摩擦过程中生成的氧化物的作用。

(3) TiAlN 涂层常温磨损失效机理主要是摩 擦副之间的粘着磨损,400 ℃和 600 ℃下为粘着 磨损和氧化磨损。TiAlSiN 涂层常温下主要磨损 形式为磨粒磨损、粘着磨损以及塑性变形导致的 鱼鳞状裂纹,400 ℃下主要为粘着磨损和氧化磨 损,600 ℃下氧化磨损的加大以及伴随磨粒磨损

37

和粘着磨损的综合影响使得 TiAlSiN 涂层最终 磨损失效。

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(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(14):78-83 (in Chinese).
- [2] 毛延发,唐为国,刘金良,等. TiAlN 纳米复合涂层的技术进展[J]. 工具技术,2006,40(4):20-24.
 Mao Y F, Tang W G, Liu J L, et al. Technology development of TiAlN nano-composite coatings [J]. Tool Engineering, 2006, 40(4): 20-24 (in Chinese).
- [3] 牛宝林,陈汪林,刘书媛,等. 氮气分压对 AlCrTiSiN 超 晶格涂层微观结构及力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015,28(2):45-52.

Niu B L, Chen W L, Liu S Y, et al. Effects of partial pressure of N_2 on microstructure and mechanical properties of AlCrTiSiN superlattice coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 45-52 (in Chinese).

- [4] Veprek S, Zhang R F, Veprek-Heijman M G J, et al. Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(12/13): 1898-1906.
- [5] Narita T. Diffusion barrier coating system concept for high temperature applications [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2011, 205(3): 278-290.
- [6] 张士军,刘战强,刘继刚. 涂层刀具切削温度研究现状
 [J]. 工具技术, 2009, 43(1): 3-8.
 Zhang S J, Liu Z Q, Liu J G. Sate of the art for cutting temperatures of coated tools [J]. Tool Engineering, 2009, 43(1): 3-8 (in Chinese).
- [7] 刘爱华. PVD 氮化物涂层的高温摩擦磨损特性及机理研究[D]. 济南:山东大学,2012.
 Liu A H. Friction and wear behaviors of PVD nitride coat-

ings at elevated temperatures [D]. Jinan: Shangdong University, 2012 (in Chinese).

Polcar T, Kubart T, Novak R, et al. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193 (1): 192-199.

- [9] Polcar T, Cavaleiro A. High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings [J]. Surface &-Coatings Technology, 2011, 206(6): 1244-1251.
- [10] Liu H, Deng J X, Cui H B, et al. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2012, 31: 82-88.
- [11] Qi Z B, Sun P, Zhu F P, et al. Relationship between tribological properties and oxidation behavior of Ti_{0.34} Al_{0.66} N coatings at elevated temperature up to 900°C [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 231; 267-272.
- [12] Oliver W C, Pharr G M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1580.
- [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] Cullity B D, Stock S R. Element of X-ray diffraction [M]. New Jersey: Prentice Hall, 2011, 170.
- [15] Ohnuma H, Nihira N, Mitsuo A, et al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 117-178: 623-626.
- [16] Kong D J, Gun H Y. Friction-wear behaviors of cathodic arc ion plating AlTiN coatings at high temperatures [J]. Tribology International, 2015, 88: 31-39.
- [17] Polcar T, Cavaleiro A. High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings [J]. Surface
 & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1244-1251.
- [18] Fernandes F, Polcar T, Cavaleiro A. Tribological properties of self-lubricating TiSiVN coatings at room temperature [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 267: 8-14.
- [19] Mo J L, Zhu M H. Sliding tribological behavior of AlCrN coating [J]. Tribology International, 2008, 41(12): 1161– 1168.
- [20] Polcar T, Cavaleiro A. High temperature behavior of nanolayered CrAlTiN coating: thermal stability, oxidation, and tribological properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 257: 70-77.

(责任编辑:常青)