

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171127001

多层梯度结构对 TiAlSiN 涂层摩擦磨损性能的影响

谭超¹, 何卫锋¹, 曹鑫¹, 廖斌², 何光宇¹, 杨竹芳¹

(1. 空军工程大学 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038; 2. 北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875)

摘要: 为提高 304 不锈钢耐磨损性能, 采用磁过滤阴极弧等离子体沉积的方法制备 TiAlSiN 多层梯度涂层, 研究多层梯度结构对涂层摩擦磨损性能的影响。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、纳米压痕仪和划痕仪等方法对涂层的表面形貌、物相结构以及力学性能进行表征, 并通过 MST-3001 摩擦磨损试验机测试不同结构涂层的摩擦磨损性能。结果表明: 与 TiAlSiN 单层涂层相比, TiAlSiN 多层梯度涂层具有更高的结合力和韧性; 两种涂层的摩擦因数和磨损率都远小于 304 不锈钢, 其中 TiAlSiN 多层梯度涂层具有比单层涂层更低的磨损率, 磨损率由 $2.6 \times 10^4 \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至 $8.5 \times 10^3 \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 降低了 67.8%, TiAlSiN 多层梯度涂层磨痕表面光滑致密, 主要磨损机制为轻微粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损的协同作用。

关键词: TiAlSiN 涂层; 多层梯度涂层; 摩擦因数; 磨损率; 磨损机制

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0068-09

Effects of Gradient Multilayer Structure on Tribological Property of TiAlSiN Coating

TAN Chao¹, HE Wei-feng¹, CAO Xin¹, LIAO Bin², HE Guang-yu¹, YANG Zhu-fang¹

(1. Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038; 2. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: TiAlSiN gradient multilayer coating was deposited on 304 stainless steel by magnetic filtered arc ion plating to improve the wear resistance. The effect of the gradient multilayer structure on tribology properties of the TiAlSiN coating was studied. The surface morphology, phase composition, mechanical properties and tribology performance were investigated by SEM, XRD, XPS, nanoindentation/scratching method, and ball-on-disk test, respectively. The results show that the adhesion strength of TiAlSiN gradient the multilayer coating is higher than that of the monolayer coating, and the gradient multilayer structure can improve the toughness of the TiAlSiN coating. The friction coefficient and wear rate of TiAlSiN coating are much lower than that of the 304 stainless steel substrate. Additionally, the wear rate of the TiAlSiN gradient multilayer coating exhibits a lower wear rate of $8.5 \times 10^3 \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ than that of TiAlSiN monolayer, $2.6 \times 10^4 \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, decreasing by 67.8%. The main wear mechanisms of TiAlSiN gradient multilayer coating are slight adhesion wear, abrasive wear and oxidative wear.

Keywords: TiAlSiN coating; gradient multilayer coating; friction coefficient; wear rate; wear mechanism

收稿日期: 2017-11-27; 修回日期: 2018-01-16

网络出版日期: 2018-05-09 09:11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0910.026.html>

通讯作者: 何卫锋 (1977—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 等离子体表面技术及应用; **E-mail:** hehe_coco@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51405506); 陕西省重点研发计划 (2017ZDXM-GY-048)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51405506) and Key Research and Development Program of Shaanxi (2017ZDXM-GY-048)

引文格式: 谭超, 何卫锋, 曹鑫, 等. 多层梯度结构对 TiAlSiN 涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 68-76.

TAN C, HE W F, CAO X, et al. Effects of gradient multilayer structure on tribological property of TiAlSiN coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 68-76.

0 引言

TiN 涂层由于具有硬度高、耐磨损、热稳定性较好等特点广泛用于提高刀具、钻头等工具的使用寿命,在过去 30 年成为应用最广泛的涂层之一^[1-2]。随着人们对加工环境和加工精度的要求越来越高,逐渐发展了综合性能更为优异的 TiAlN 和 TiAlSiN 涂层^[3-5]。TiAlSiN 涂层具有纳米复合结构, Si 元素在沉积的过程中形成了非晶的 Si₃N₄ 相,阻碍了 TiAlN 相晶粒生长,可有效打断柱状晶结构,细化晶粒,涂层硬度可达 50 GPa 以上,同时热稳定性和抗氧化性能也有很大的提升^[6-8]。

但 TiAlSiN 这类超硬涂层韧性较差,在外加冲击载荷下容易突然失效,耐磨损性能显著降低^[1]。多层膜结构是提升涂层耐磨性的有效途径之一,主要是通过层间界面处的裂纹偏转,延展层韧带桥接和中间层塑性变形造成的裂纹尖端钝化提高涂层耐磨性能^[9],此外,多层结构还可以通过层间不同晶体结构和弹性模量差异导致位错在界面处受阻实现涂层的强化^[10]。李戈扬^[11]采用反应磁控溅射制备了 TaN/TiN 涂层, Azadie^[12]采用 PACVD 技术制备了 TiN/TiC 涂层, Arise^[13]制备了 Cr/CrN 多层涂层,发现多层涂层的韧性和耐磨损性能都有显著提升。梯度结构提高涂层耐磨性能多采用梯度中间层结构,相比于均质单一涂层,可有效抑制裂纹形成和扩展^[14], Dobrzański^[15]制备了 TiAlN 和 Ti(C, N) 梯度涂层,涂层的硬度和耐磨损性能显著提升, Cui^[16]在 Ti 基体上采用磁控溅射制备了 TiN 梯度涂层,涂层的结合力,硬度和耐磨损性能都有大幅度提高。但是单一结构提高涂层耐磨损性能的方法应用越来越受到局限, Ali^[17]和龚海飞^[18]等人研究了 Ti/TiN 多层涂层,虽然多层结构使膜基结合力增大,但涂层硬度降低,在磨损过程中磨粒对金属层的犁削,导致 Ti/TiN 多层涂层很快发生剥离失效,磨损率反而高于单层涂层。安键^[19]研究了 TiN/TaN 多层涂层的摩擦磨损性能,多层涂层硬度高于单层涂层,和单层涂层相比,总体耐磨性有所改善,但是多层涂层与 GCr15 钢的摩擦因数较高,在磨损过程中涂层出现大量层间剥落现象。

为得到性能更为优异的涂层,采用多种结构的协同效应提高涂层韧性和耐磨损性能越来越受

到关注^[14], Wo^[20]等人研究了含有 TiSiN 梯度层的 TiN/TiSiN 多层涂层,因为多层和梯度结构的协同作用,涂层的韧性高于单一的 TiN 和 TiSiN 涂层,相应的涂层的耐磨性能也有所提升。赵升升^[21]等人采用变循环控制氮气制备了大厚度的 TiAlN 多层梯度涂层,和梯度以及单层涂层相比,内应力大幅度降低,涂层厚度可达 68.79 μm。为优化 TiAlSiN 涂层的耐磨损性能,文中结合多层结构与梯度结构各自的优点,采用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备多层梯度结构的 TiAlSiN 涂层,重点研究了多层梯度结构对 TiAlSiN 涂层摩擦磨损性能的影响。

1 试验过程

1.1 涂层结构设计制备

通过氮气流量循环控制制备 TiAlSiN 单层涂层和多层梯度涂层。氮气流量控制方案 f_1 、 f_2 如图 1 所示。其中, f_1 对应的氮气流量不变始终保持在 120 mL/min, f_2 对应每一循环周期内氮气流量 0~120 mL/min 呈线性变化,时间为 5 min,共 10 个周期。根据两种氮气流量控制方案可得到 TiAlSiN 单层涂层和多层梯度涂层。图 2 为多层梯度涂层的结构示意图,由于氮气流量是线性变化的,形成的涂层每一层含氮量梯度变化,即梯度层中由 TiAlSi 金属相到 TiAlSiN 陶瓷相连续过渡,梯度层之间采用不连续过渡的结合方式即 TiAlSiN(陶瓷)/TiAlSi(金属) 结合界面。

采用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备 TiAlSiN 涂层。溅射靶材为 TiAlSi 靶(原子比为

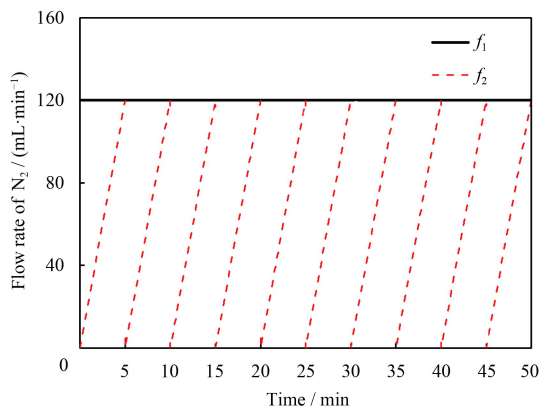


图1 氮气流量随沉积时间变化

Fig.1 Flow rate of N₂ as a function of deposition time

Ti : Al : Si=3 : 6 : 1, 纯度 99.99%), 反应气体为纯度 99.99% 的氮气, 基体材料为 304 不锈钢片, 表面粗糙度 $Ra<0.02\text{ }\mu\text{m}$ 。先将不锈钢试件置于丙酮和乙醇中超声波清洗 15 min, 烘干后放入真空室内, 背底真空度小于 $2\times10^{-3}\text{ Pa}$ 。沉积前, 先通入一定量 N_2 , 加偏压至 $-1\text{ }000\text{ V}$ 对试样表面进行离子束清洗 10 min, 然后在表面沉积 10 min TiAlSi 合金金属层, 以提高涂层与基体之间的结合力; 通过可编译流量控制计, 分别写入不同的流量控制方程 f_1 和 f_2 , 实现涂层结构的控制, 依次制备单层涂层 S1, 多层梯度涂层 S2; 整个沉积过程中, 保持真空室温度在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 单层涂层沉积气压为 $8.9\times10^{-2}\text{ Pa}$, 多层梯度涂层沉积气压随氮气通量变化, 变化范围为 $1\times10^{-3}\sim8.9\times10^{-2}\text{ Pa}$ 。涂层的具体沉积工艺参数见表 1, 涂层总厚度控制在 $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 。

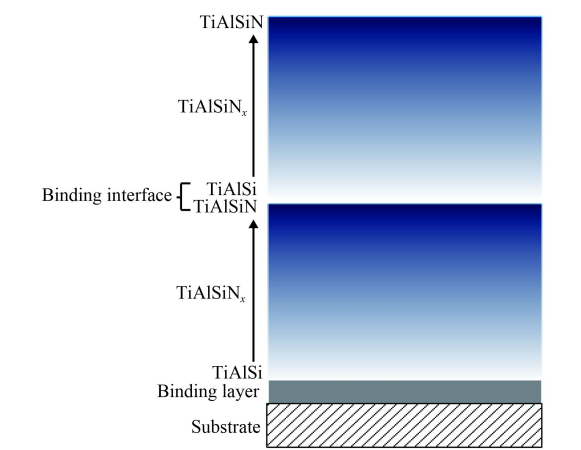


图 2 多层梯度结构模型示意图

Fig.2 Schematic diagrams of gradient multilayer structure

表 1 不同结构 TiAlSiN 涂层的制备工艺参数
Table 1 Deposition parameters of the TiAlSiN coatings with different structures

Parameter	1		2
Flow rate of $\text{N}_2 / (\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	f_1 (S1)	f_2 (S2)	120 (S1/S2)
Bias / V	-50	-50	-50
TiAlSi current / A	100	100	100
Time / min	50	50	10

1.2 涂层表征与摩擦学性能试验方法

采用 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪对不同结构 TiAlSiN 涂层进行物相分析。X 射线衍射仪采用 Cu 靶材, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 衍射角范围为 $25^\circ\sim70^\circ$, 扫描速度 $0.8^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。采

用 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析涂层的化学态, X 射线激发源单色 $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu=1\text{ }486.6\text{ eV}$), 功率 150 W。采用 TESCAN VEGA3 XMU 型扫描电镜表征涂层表面和磨痕形貌, 并通过 EDS 测定涂层元素组成及含量。

硬度测试在 NANO INDENTER G200 型纳米压痕仪 (Agilent 公司) 上完成, Berkovich 型金刚石压头, 压入深度分别取 100 nm 和 300 nm, 随机选取 10 个测量点, 取平均值。涂层与基体的结合力由 WS-2005 自动划痕仪测试得到, 加载速率 80 N/min , 载荷 80 N, 划痕长度 5 mm。

在 MST-3001 球-盘摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验, 对磨球为 $\Phi\text{ }3\text{ mm}$ 的 GCr15 钢球, 测试时间为 600 s, 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 转速 350 r/min, 载荷 1 N, 磨痕直径为 $\Phi\text{ }4\text{ mm}$ 。用轮廓仪计算磨损体积 W_v , 利用公式 (1) 计算磨损率 W_r 。

$$W_r = W_v / (L \cdot S)$$

(1)

其中 L 为磨损试验机加载载荷, N; S 表示磨球与试样相对滑移距离, m。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物相结构与表面形貌

图 3 为 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层 XRD 图谱。在 TiAlSiN 涂层中, Al 原子取代 TiN 面心立方体中的部分 Ti 原子, 主要以面心立方结构的 (Ti, Al)N 相为主, 呈 (200) 择优取向, 也有结晶的纤锌矿六方结构的 AlN 相存在, 未见 Si_3N_4 衍射峰。和 TiAlN 涂层相比, TiAlSiN 涂层的 XRD 衍射峰出现了峰强度降低、峰宽化的现象, 这是

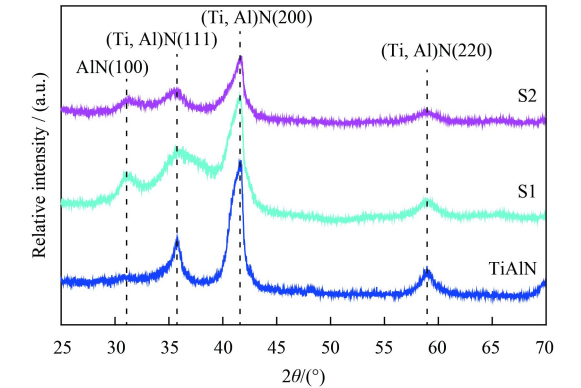


图 3 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

因为加入 Si 元素以后生成的 Si_3N_4 阻碍了 (Ti, Al)N 相的生长, 导致晶粒细化, 衍射峰强度降低, 发生宽化^[22-23]。而多层梯度涂层的衍射峰比单层涂层的峰强度更低, 宽化现象更加明显, 说明采用多层梯度结构也能够起到细化晶粒的作用。

进一步分析多层梯度涂层的 N 元素的 XPS 能谱峰 (如图 4(a)), N 元素有两个结合能峰值分别为 396.6 eV 和 397.7 eV。由于 Ti-N 结合键和 Al-N 结合键 (分别为 396.7 eV 和 396.8 eV^[24]) 相近, 396.6 eV 说明涂层中形成了 Ti-N 和 Al-N 结合

键, 而 397.7 eV 对应为 Si-N 结合键。多层梯度涂层中 Si 元素的 XPS 能谱峰 (如图 4(b)) 则表明存在结合能分别为 97.7 eV 和 100.9 eV, 分别对应为 Ti-Si 结合键和 Si-N 结合键。但是, 根据前面的 XRD 分析, 并未发现有 Si_3N_4 衍射峰, 说明 Si 元素在涂层中主要是以非晶态 Si_3N_4 相形式存在。

不同结构 TiAlSiN 涂层 SEM 表面形貌如图 5 所示, 采用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备 TiAlSiN 涂层结构致密, 表面只存在少量细小的球状颗粒, 以及离子镀膜时离子轰击产生的凹坑。表 2

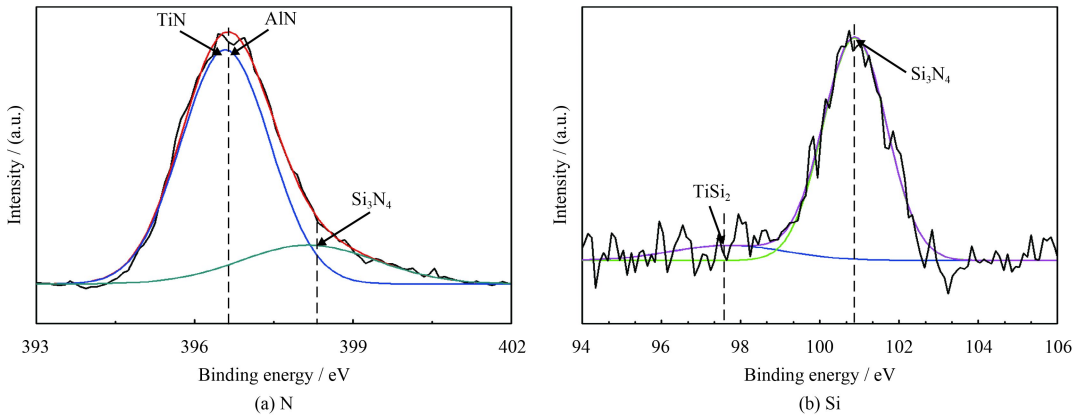


图 4 TiAlSiN 多层梯度涂层中 N 元素和 Si 元素的 XPS 图谱
Fig.4 XPS spectra of N and Si element in TiAlSiN gradient multilayer coating

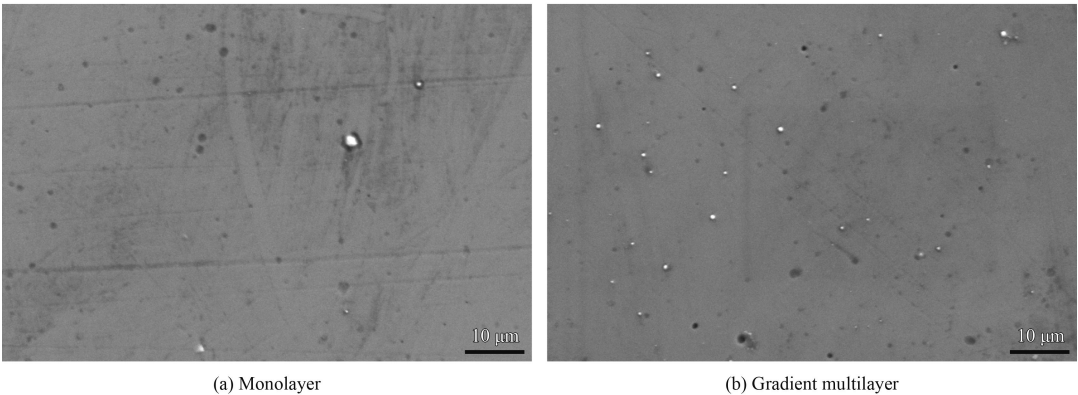


图 5 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的表面形貌
Fig.5 Surface morphologies of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

表 2 单层和多层梯度涂层表面 EDS 分析及厚度
Table 2 EDS analysis and thickness of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

Coatings	a/%				Thickness / μm
	Ti	Al	Si	N	
S1	25.50	28.29	5.42	40.79	2.52
S2	22.84	28.62	4.96	43.61	3.06

为 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层表面元素分析及厚度, 涂层主要由 Ti、Al、Si、N 4 种元素组成, 单层涂层厚度为 2.52 μm, 多层梯度涂层厚度为 3.06 μm。多层梯度涂层截面形貌如图 6 所示, 结合层与基体结合紧密, 涂层截面中层间界面清晰可见, 层与层之间无空隙, 这与设计的多层结构相吻合。

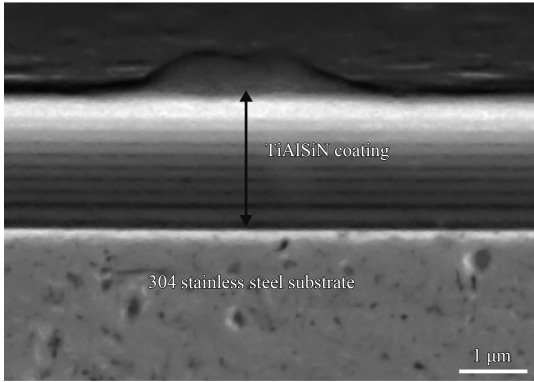


图 6 TiAlSiN 多层梯度涂层的截面形貌

Fig.6 Cross section morphology of TiAlSiN gradient multilayer coating

2.2 硬度和结合力测试

图 7 为不同压入深度下 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的硬度和弹性模量。压入深度为 100 nm 时，单层和多层梯度涂层的硬度分别为 40 GPa 和 42 GPa，弹性模量分别为 353 GPa 和 379 GPa，表 3 为不同压入深度 TiAlSiN 单层和多层涂层的 H/E 值和 H^3/E^2 值，在压入深度为 100 nm 时，单层涂层与多层涂层的 H/E 值和 H^3/E^2 值基本接

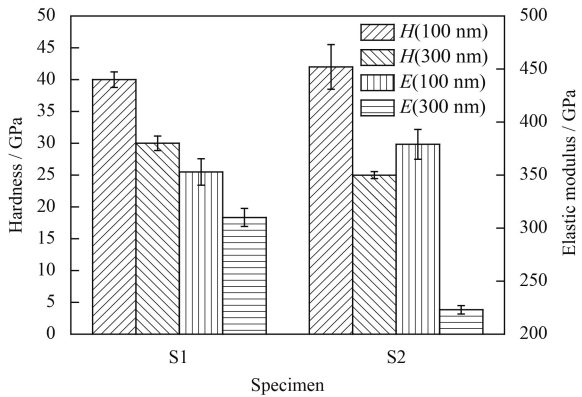


图 7 不同压入深度下 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的硬度和弹性模量

Fig.7 Hardness and elastic modulus of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings with different displacements into surface

表 3 不同压入深度 TiAlSiN 单层和多层涂层的 H/E 值和 H^3/E^2 值

Table 3 H/E and H^3/E^2 values of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings with different displacements into surface

Coating	100 nm		300 nm	
	H/E	$(H^3/E^2) / \text{GPa}$	H/E	$(H^3/E^2) / \text{GPa}$
S1	0.113	0.513	0.097	0.281
S2	0.111	0.515	0.112	0.314

近，这是因为多层梯度涂层表层的均质 TiAlSiN 与单层涂层的沉积参数基本一致，导致压入深度 100 nm 时，单层与多层梯度涂层之间的力学性能比较接近。当压入深度加深为 300 nm 时，单层和多层梯度涂层的硬度均有所下降，和单层涂层硬度 30 GPa 相比，多层梯度涂层的硬度有所降低，但仍能达到 25 GPa，单层和多层梯度涂层弹性模量分别为 310 GPa 和 223 GPa，TiAlSiN 多层梯度涂层硬度和弹性模量低于单层涂层，这是因为梯度层中有硬度较低的部分，由表 3 可知，在压入深度 300 nm 时，多层梯度涂层的 H/E 和 H^3/E^2 值大于单层涂层， H/E 反映了失效时的弹性应变， H^3/E^2 代表抗塑性变形能力，说明采用多层梯度结构能够提高 TiAlSiN 涂层的韧性^[25-26]。

图 8 为 TiAlSiN 单层涂层与多层梯度涂层划痕形貌，在划痕开始时，载荷较低划痕内部较为光滑，主要因为涂层表面的液滴和凹坑等缺陷使涂层发生破坏，随着载荷进一步加大，涂层边缘开始产生横向裂纹，随着载荷继续增加，当涂层边缘出现大片剥落时确定为涂层与基体附着力失效的临界载荷 L_c ^[27]。单层涂层在 20 N 时划痕边缘出现大片剥落，结合力为 20 N，多层梯度涂层当载荷为 30 N 时划痕边缘出现剥落，结合力为 30 N，比单层涂层结合力提高了 50%。陶瓷涂层相对于金属基体的弹性模量更大，在压头的法向载荷作用下基体与涂层需要满足变形协调条件，使得基体与涂层结合界面处的应力梯度很大，从而导致在涂层与基体界面处剥离。而多层梯度涂层具有更好的韧性，梯度层能够吸收一部分塑性变形，延缓涂层与基体由于力学性能不匹配导致的剥离，从而显著提升基体与涂层之间的结合力，另

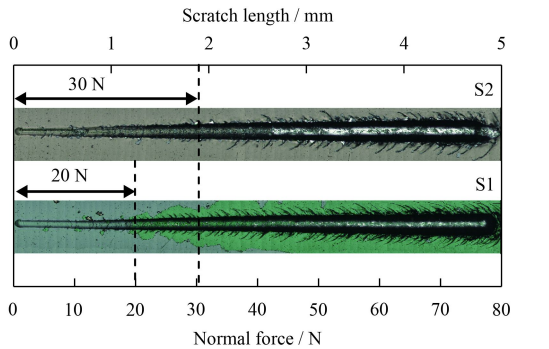


图 8 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的划痕形貌

Fig.8 Scratch morphologies of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

一方面,单层涂层韧性较差,涂层内部具有较大的内应力^[17],与外部施加的载荷叠加,加速涂层剥离,降低涂层与基体结合力。当载荷仅为 20 N 时,划痕内部及边缘涂层出现大片崩落。

2.3 TiAlSiN 涂层摩擦学性能

试验测试得到基体和不同结构 TiAlSiN 涂层与 GCr15 钢对磨副的摩擦因数变化如图 9 所示。304 不锈钢与 GCr15 钢在磨合阶段摩擦因数波动剧烈,平均摩擦因数为 0.75,进入稳定阶段后摩擦因数在 0.56 左右, TiAlSiN 涂层在稳定阶段摩擦因数相对于 304 不锈钢降低了 30% 以上,说明涂层起到了降低磨损保护基体的作用。涂层在经历磨合期以后迅速进入稳定期,单层涂层稳定阶段摩擦因数在 0.40 左右;因为多层梯度涂层表面存在较多球形液滴和凹坑,所以在开始 50~300 s 阶段摩擦因数较高,约为 0.42,但随着磨损的进一步进行,梯度层中软质区域产生硬度较低的磨屑被压实填充表面的凹坑,约 300 s 后摩擦因数降低,最后稳定在 0.34 左右。

表 4 为 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的磨痕宽度、深度以及磨损率。TiAlSiN 单层涂层和多层

梯度涂层的的磨损率分别为 $2.6\times10^4\text{ }\mu\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 和 $8.5\times10^3\text{ }\mu\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,远低于 304 不锈钢的磨损率 $3.8\times10^5\text{ }\mu\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, TiAlSiN 多层梯度涂层的磨损率较单层涂层降低了 67.8%。单层和多层梯度涂层的磨痕宽度相近分别为 0.24 μm 和 0.23 μm ,最大磨痕深度分别为 0.85 μm 和 0.35 μm 。对比涂层总厚度与磨痕深度可知, TiAlSiN 单层涂层和多层梯度涂层均未被磨穿至基体。通过分析不同结构涂层的摩擦因数和磨损率可知:相比于单层涂层,采用多层梯度结构显著降低了 TiAlSiN 涂层的磨损率,提高了 TiAlSiN 涂层耐磨损性能。

分析 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层磨损机理,采用 SEM 观察磨痕形貌,如图 10。表 5 为 TiAlSiN 单层涂层区域 1 和多层梯度涂层区域 2 磨痕表面 EDS 元素分析。单层涂层磨痕内部可见涂层大片剥落,在剥落边缘处有清晰裂纹和大块层片状磨屑(如图 10(a)),观察磨屑和剥落边缘轮廓,推断磨屑 A 和 B 来分别源于 A'和 B'区域涂层剥落。对磨屑 A 所在区域放大 5000 倍观察,磨屑呈破碎状,通过对区域 1 的 EDS 能谱分析, TiAlSiN 单层涂层磨痕表面除含有 Ti、Al、Fe、Si 等元素外,还有大量 O 元素存在,说明在磨损过程中发生了氧化磨损,生成了 Ti、Al 的氧化物。推断单层涂层主要磨损机制为:在摩擦副球对单层涂层表面反复挤压下,涂层内部产生疲劳裂纹,当裂纹在涂层表面和深度方向扩展,而单层涂层的结合力较低,在粘着磨损的切向力和疲劳破坏的共同作用下,涂层被撕脱产生层片状磨屑,产生的磨屑进一步加剧涂层的粘着磨损。

TiAlSiN 多层梯度涂层磨痕表面被一层深色物质所覆盖(如图 10(c)),通过对磨痕表面 EDS 能谱分析(表 5),区域 2 深色涂覆层含有大量 O 元素,主要由 Ti、Al 的氧化物组成,少量 N 元素说明涂覆层来源于梯度层中含氮量较少的软质区域,涂覆层在磨损过程中发生氧化磨损生成一层金属氧化膜,在涂层和对磨球之间起润滑作用,发生边界摩擦降低涂层磨损剧烈程度。对磨痕区域 C 局部放大 5 000 倍观察,涂覆层表面存在因硬质磨粒压入而产生的压痕,这是磨粒磨损的典型特征。分析多层梯度结构提高 TiAlSiN 涂层耐磨损性能的机制为:①摩擦副反复挤压涂层产生的疲劳裂纹在梯度层中扩展时,梯度层将裂纹尖

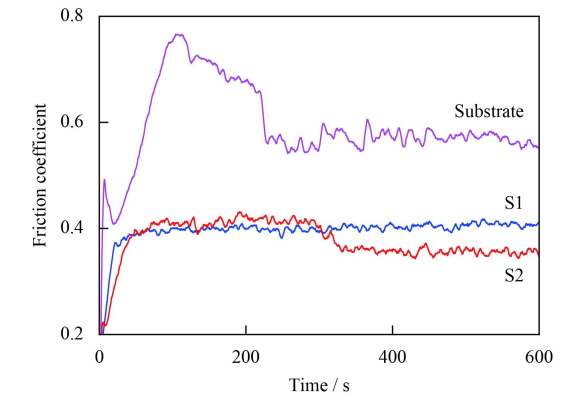


图 9 304 不锈钢基体、TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的摩擦因数
Fig.9 Friction coefficient of 304 stainless steel substrate, TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

表 4 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层的磨痕宽度、深度以及磨损率

Table 4 Wear track width, depth and wear rate of TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

Coating	S1	S2
Wear track depth / μm	0.85	0.35
Wear track width / μm	0.24	0.23
Wear rate / ($10^3\text{ }\mu\text{m}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	26	8.50

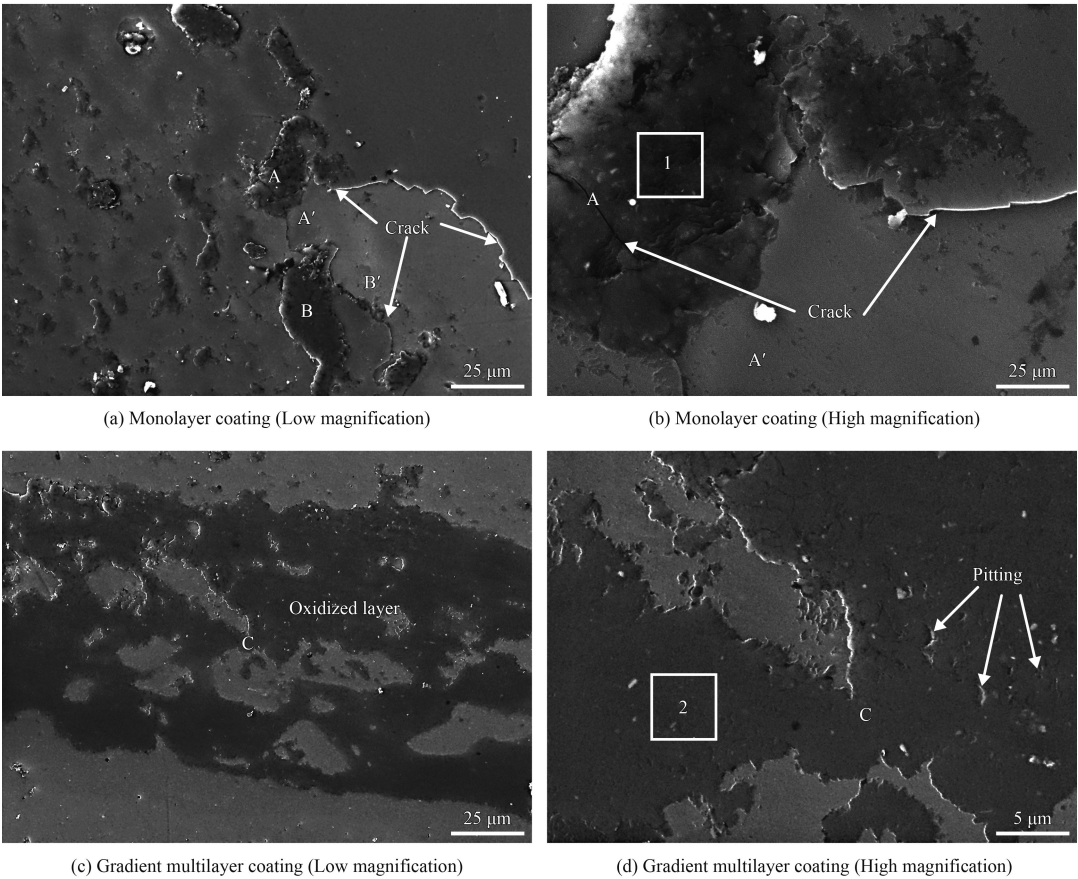


图 10 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层磨痕 SEM 形貌
Fig.10 SEM morphologies of wear tracks on TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings

表 5 图 10 中 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层磨痕 EDS 能谱分析

Table 5 EDS analysis of wear tracks in Fig.10 on the TiAlSiN monolayer and gradient multilayer coatings (a/%)							
Area	Ti	Al	Si	N	O	Fe	Cr
1	13.2	12.0	1.9		63.0	9.1	0.8
2	15.8	20.7	2.5	7.6	50.8	2.6	

端包裹，裂纹扩展速率减缓，同时多层结构中层间界面也会阻断裂纹沿涂层深度方向扩展；②涂层与基体的结合力较高，在发生粘着磨损过程中，涂层不易发生撕脱而造成的涂层大面积失效；③在摩擦副法向载荷下，梯度层中含氮量较高的硬质区域的承载作用和含氮量较低的软质区域的缓冲作用相互协同，涂层具有较好的韧性。另一方面，软质区域还有包容硬质磨粒的能力，使涂层的抗磨损性能提高^[28]；④磨损过程中梯度层含氮量较低的软质相产生的磨屑较软，经对磨球的反复挤压涂覆于下一层梯度层表面，粘着磨损形式为涂抹，同时涂覆层发生氧化磨损生成了

一层 Ti 元素和 Al 元素的氧化膜，发生边界摩擦，使 TiAlSiN 涂层与 GCr15 钢的摩擦变为 Ti 元素和 Al 元素的氧化物与 GCr15 钢的摩擦。通过分析单层和多层梯度 TiAlSiN 涂层的磨损机制，图 9 和表 4 的结果也可得到验证。综上所述，多层梯度涂层耐磨性能优异，磨损机制为轻微粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损的协同作用。

3 结 论

- (1) 采用磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备了 TiAlSiN 单层和多层梯度涂层，通过氮气流量循环控制制备的 TiAlSiN 多层梯度涂层结构致密，层间界面清晰，由主要由面心立方结构的 (Ti, Al)N 相和结晶的纤锌矿六方结构的 AlN 相以及非晶态的 Si₃N₄ 相组成。
- (2) 与 TiAlSiN 单层涂层相比，多层梯度涂层具有更高的结合力、韧性和耐磨损性能，摩擦因数和磨损率显著降低。
- (3) TiAlSiN 多层梯度涂层磨痕表面光滑，磨

损机制主要为轻微粘着磨损,磨粒磨损和氧化磨损的协同作用。

参考文献

- [1] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M J G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(21): 5063-5073.
- [2] 付德君, 杨慧娟, 吴大维, 等. 刀具涂层技术的新进展[J]. *航空制造技术*, 2009, 13: 80-83.
FU D J, YANG H J, WU D W, et al. New development of tool coating technology[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2009, 13: 80-83 (in Chinese).
- [3] RODRÍGUEZ-BARACALDO R, BENITO J A, PUCHI-CABRERA E S, et al. High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments[J]. *Wear*, 2007, 262(3-4): 380-389.
- [4] PANJAN P, NAVINŠEK B, ČEKADA M, et al. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature[J]. *Vacuum*, 1999, 53(1): 127-131.
- [5] RIEDL H, KOLLER C M, MUNNIK F, et al. Influence of oxygen impurities on growth morphology, structure and mechanical properties of Ti-Al-N thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603: 39-49.
- [6] WANG S Q, CHEN L, YANG B, et al. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N coating[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(5): 593-596.
- [7] PHILIPPON D, GODINHO V, NAGY P M, et al. Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion[J]. *Wear*, 2015, 270(7): 541-549.
- [8] XIE Z W, WANG L P, WANG X F, et al. Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(31): S476-S482.
- [9] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD coatings for wear protection[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, S 76-77(95): 328-336.
- [10] 杜军, 朱晓莹, 王红美, 等. 纳米多层结构实现硬质薄膜韧化的方法、机理与应用[J]. *材料工程*, 2017, 45(8): 102-114.
DU J, ZHU X Y, WANG H M. Nano multilayer structure toughening of hard coatings-method, mechanism, application[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(8): 102-114 (in Chinese).
- [11] 李戈扬, 虞晓江. TaN/NbN 纳米多层膜的力学性能与耐磨性[J]. *真空科学与技术学报*, 2002, 22(1): 1-4.
LI G Y, YU X J, WU Z G. Mechanical and antiwear properties of TaN/NbN nano multilayers[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2002, 22(1): 1-4 (in Chinese).
- [12] AZADI M, ROUHAGHDAM A S, AHANGARANI S, et al. Mechanical behavior of TiN/TiC multilayer coatings fabricated by plasma assisted chemical vapor deposition on AISI H13 hot work tool steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 245(5): 156-166.
- [13] ARIAS D F, GÓMEZ A, VÉLEZ J M, et al. A mechanical and tribological study of Cr/CrN multilayer coatings[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 160: 131-140.
- [14] 裴晨蕊, 孙德恩, Sam Zhang, 等. 硬质陶瓷涂层增韧及其评估研究进展[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(2): 1-9.
PEI C R, SUN D E, ZHANG S, et al. Toughening and toughness evaluation of hard ceramic coatings: a critical review[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(2): 1-9 (in Chinese).
- [15] DOBRZAŃSKI L A, ŻUKOWSKA L W, MIKUŁA J, et al. Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 201(1-3): 310-314.
- [16] CUI W, QIN G, DUAN J, et al. A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and biocompatibility[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 71: 520-528.
- [17] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion[J]. *Materials & Design*, 2015, 75: 47-56.
- [18] 龚海飞, 邵天敏. TiN/Ti 多层膜韧性对摩擦学性能的影响[J]. *材料工程*, 2009, 10(10): 26-31.
GONG H F, SHAO T M. Influence of toughness on tribological performance of TiN/Ti multilayer coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 10(10): 26-31 (in Chinese).
- [19] 安健, 张庆瑜. TiN/TaN 多层膜的结构和摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(1): 7-12.
AN J, ZHANG Q Y. Structures and tribological properties of TiN/ TaN multilayer coatings deposited on silicon wafer by magnetron sputtering[J]. *Tribology*, 2005, 25(1): 7-12 (in Chinese).
- [20] WO P C, ZHAO X L, MUNROE P R, et al. Extremely hard, damage-tolerant ceramic coatings with functionally graded, periodically varying architecture[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(1): 193-204.
- [21] 赵升升, 梅海娟, 程律莎, 等. 大厚度 TiAlN 涂层力学性能的研究[J]. *材料研究学报*, 2016, 30(8): 614-620.
ZHAO S S, MEI H J, CHEN L S, et al. Study on mechanical property of TiAlN coatings of large thickness[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(8): 614-620 (in Chinese).
- [22] NIEDERHOFER A, NESLÁDEK P, MÄNNLING H D, et

al. Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x, and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, S120-121(99): 173-178.

[23] KIM S K, VINH P V, KIM J H, et al. Deposition of superhard TiAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1391-1394.

[24] MÄNNLING H D, PATIL D S, MOTO K, et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, S146-147(1): 263-267.

[25] SAKHAROVA N A, FERNANDES J V, OLIVEIRA M C, et al. Influence of ductile interlayers on mechanical behaviour of hard coatings under depth-sensing indentation: a numerical study on TiAlN[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(14): 3812-3823.

[26] 王鑫, 王振玉, 冯再新, 等. N 掺杂对 V-Al-C 涂层微观结构、力学及摩擦性能的影响[J]. 金属学报, 2017(6): 709-718.

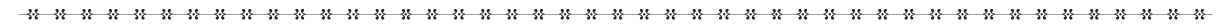
WANG X, WANG Z Y, FENG Z X, et al. Effect of N doping on microstructure, mechanical and tribological properties of V-Al-C coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017(6): 709-718 (in Chinese).

[27] American Society of Testing Materials. C1624-2005(2015). Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing[S].

[28] 党超群, 白雪冰, 李金龙, 等. TiSiN/Ag 纳米多层涂层的抗菌及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(1): 1-10.

DANG C Q, BAI X B, LI J L, et al. Antibacterial and tribological properties of TiSiN/Ag nano-multilayer coating[J]. Tribology, 2017, 37(1): 1-10 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)



• 本刊讯 •

“IFWT2018 焊接国际论坛——创新智造、焊接切割”在东莞成功召开

2018 年 5 月 9 日, 以“创新智造、焊接切割”为主题的“IFWT2018 焊接国际论坛”在东莞市隆重举行。本届论坛是第 23 届北京·埃森焊接与切割展览会的学术盛宴, 也是广东省科学技术协会“岭南科技论坛”系列活动的首场。中国机械工程学会监事长宋天虎教授, 广东省科协党组副书记、副主席唐毅, 中国机械工程学会副秘书长左晓卫, 广东省机械工程学会常务副理事长兼秘书长刘奕华教授, 中国机械工程学会焊接分会主任委员冯吉才教授等领导嘉宾出席论坛。来自国内外焊接界的专家、学者、科研人员、大专院校师生 300 余人参加了本次论坛活动。论坛组委会主任、天津大学罗震教授主持开幕式。

在论坛报告环节, 华中科技大学邵新宇教授、澳门大学发展及质量研究所谭立武教授、美国肯塔基大学张裕明教授、伏能士焊接技术国际有限公司东亚区域销售总监 Michael Eberhard 等世界顶级焊接专家带来了 18 个精彩纷呈的报告。中国机械工程学会监事长、IFWT 国际论坛主席宋天虎研究员作 IFWT2018 论坛总结报告: “智能制造之路该如何走?”。最后, 中国机械工程学会焊接分会新任主任委员冯吉才教授对 IFWT2018 焊接国际论坛的圆满成功表示了深切地祝贺, 并表示焊接分会将一如既往的支持论坛持续举办。

开创于 2002 年的焊接国际论坛 (IFWT) 已举办 18 届, 每年一度的 IFWT 成为推动先进焊接理念、技术及装备与工业应用相融合的国际化交流平台。IFWT2019 焊接国际论坛将于 6 月下旬在上海市举行。

(本刊编辑部 供稿)