

环境温度对磁控溅射 Ti-Al-Si-N 涂层摩擦学性能的影响

陈恩, 冯长杰

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 目的 探索磁控溅射制备的 Ti-Al-Si-N 涂层在不同环境温度下的摩擦学性能。方法 利用磁控溅射技术, 在 AISI304 不锈钢表面制备了 Ti-Al-Si-N 涂层, 采用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪研究了涂层的成分与微观结构, 利用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机, 以直径为 5 mm 的 Al_2O_3 球作为摩擦副, 研究了 Ti-Al-Si-N 涂层在室温、200、400、600 °C 时的摩擦学性能。结果 磁控溅射制得的 Ti-Al-Si-N 涂层表面平整、致密, 具有典型的柱状晶结构; 在室温、200、400、600 °C 的环境温度下, 涂层的摩擦系数分别为 0.6、0.35、0.25 和 0.2, 磨损体积分别为 0.319、0.232、0.0149 和 0.0136 mm^3 。涂层的摩擦系数和磨损体积均随温度的升高而降低。结论 随着测试温度的升高, 磨痕区域生成越多的以氧化钛和氧化铝为主的氧化物, 其具有一定的减摩作用。在室温下, 涂层的磨损机理主要为疲劳剥落, 200 °C 时为磨粒磨损, 400 °C 时为磨粒磨损和氧化磨损, 600 °C 时主要为氧化磨损。

关键词: Ti-Al-Si-N 涂层; 磁控溅射; 耐磨性; 高温; 磨损机理

中图分类号: TG117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)01-0106-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.018

Influence of Ambient Temperature on Tribological Property of Ti-Al-Si-N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering

CHEN En, FENG Chang-jie

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: The work aims to study tribological properties of magnetron sputtering-deposited Ti-Al-Si-N coatings at different ambient temperatures. Ti-Al-Si-N coatings were deposited on the surface of AISI304 stainless steel by magnetron sputtering. Composition and microstructure of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). Dry sliding friction experiments were carried out at room temperature, 200 °C, 400 °C and 600 °C respectively with Al_2O_3 balls as friction pairs by using HT-1000 tribometer, so as to study tribological properties of Ti-Al-Si-N coatings. The prepared Ti-Al-Si-N coatings had uniform and compact columnar crystals. At RT, 200 °C, 400 °C and 600 °C, the friction coefficient was 0.6, 0.35, 0.25 and 0.2 respectively while wear volume was 0.319, 0.232, 0.0149 and 0.0136 mm^3 respectively. The friction coefficient and wear volume of

收稿日期: 2016-09-12; 修订日期: 2016-10-31

Received: 2016-09-12; Revised: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51365041)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51365041)

作者简介: 陈恩 (1988—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面工程。

Biography: CHEN En (1988—), Male, Master, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 冯长杰 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属自然环境腐蚀与防护。

Corresponding author: FENG Chang-jie (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of metal at natural environment.

the coatings decreased as test temperature increased from room temperature to 600 °C. With the increase of temperature, more oxides, mainly consisting of TiO_2 and Al_2O_3 , were produced on the wear cracks. The oxides had certain antifriction effect. Wear mechanism was mainly spalling fatigue at RT, abrasive wear at 200 °C, oxidation wear and abrasive wear at 400 °C, and oxidation wear at 600 °C.

KEY WORDS: Ti-Al-Si-N coatings; magnetron sputtering; wear resistance; high temperature; wear mechanism

在 TiN 涂层的基础上发展起来的 Ti-Al-N 涂层, 因为其较高的硬度、高温抗氧化性和较好的耐磨性, 被广泛应用在高速切削、干切削刀具以及其他高温工作零部件防护涂层方面。但是, 具有较高铝含量的 Ti-Al-N 涂层也有很多缺点, 如存在较大的内应力, 与钢材对摩时的摩擦系数较高等^[1-2]。为了进一步提高 Ti-Al-N 涂层的高温抗氧化性及摩擦学性能, 研究者们^[3-4]发现通过向 Ti-Al-N 涂层中引入少量的 Si, 可以生成 Si_3N_4 非晶相; 同时 Si 的添加促进了晶粒形核, 并且会抑制 Ti-Al-N 晶粒的生长, 随着 Si 含量的增加, 涂层的晶粒尺寸变小^[5]。与 Ti-Al-N 涂层相比, Ti-Al-Si-N 涂层的力学性能和高温抗氧化性得到了明显的提高。

Ti-Al-Si-N 涂层在室温下的摩擦学性能得到了广泛的研究^[5-7]。但是, 涂层刀具在实际使用过程中, 涂层磨损界面的温度会高达数百摄氏度^[8], 刀具的磨损情况对产品的加工质量和加工效率至关重要; 同时, 如航空发动机零部件等高温工作零部件的表面质量对设备的运行也非常关键。目前, 有关 Ti-Al-Si-N 涂层在高温条件下的摩擦学性能的研究较少。本文利用磁控溅射技术, 在 AISI304 不锈钢表面制备了 Ti-Al-Si-N 涂层, 采用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪研究了涂层的微观结构, 利用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机研究了 Ti-Al-Si-N 涂层在室温、200、400、600 °C 时的摩擦学性能及其磨损机理。

1 试验

1.1 涂层制备

利用沈阳北宇真空设备厂生产的 MS-3 型磁控溅射设备, 在尺寸为 20 mm × 30 mm × 2 mm 的 AISI304 不锈钢基片上沉积 Ti-Al-Si-N 涂层。在沉积前, 用砂纸对基材打磨、抛光, 然后放在乙醇中超声清洗 5 min。选用纯度为 99.99% 的 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{40}\text{Si}_{10}$ 合金为靶材, 真空室本底真空度为 5×10^{-3} Pa, 沉积 Ti-Al-Si-N 涂层的主要工艺参数为: 溅射功率 392 W, 温度 280 °C, 气压 0.8 Pa ($p(\text{Ar}):p(\text{N}_2)=1:1$), 沉积时间 240 min。

1.2 涂层表征

使用 quanta 200 型扫描电镜观察 Ti-Al-Si-N 涂层

的表面形貌, 使用 Nova Nano SEM 450 型场发射扫描显微镜观察涂层的截面形貌, 使用 INCA 250 X-Max 50 型能谱仪测定涂层的元素成分。使用 XPERT-PRO-MRD-A25 型 X 射线衍射仪(XRD)进行涂层的物相分析, 射线源为 Cu-K α ($\lambda = 0.154$ nm)。

1.3 摩擦磨损试验

使用兰州中科凯华生产的 HT-1000 型球盘式高温摩擦磨损试验机, 研究 Ti-Al-Si-N 涂层分别在室温、200、400、600 °C 时的摩擦学性能。摩擦副选用直径为 5 mm 的氧化铝球。试验时, 空气相对湿度为 50%~60%, 载荷为 2.62 N, 转速为 280 r/min, 旋转半径为 3 mm, 摩擦时间为 5 min。使用 KH-7700 型 3D 光学显微镜测量磨痕截面积 S , 旋转周长 L 为 18.84 mm, 通过 S 和 L 值计算涂层的磨痕体积。磨痕区域的形貌与成分通过 SEM 和 EDS 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微观结构与成分

图 1 为 Ti-Al-Si-N 涂层的表面和截面形貌。在图 1a 中, 可见涂层表面比较光滑、致密, 但局部有少量的溅射颗粒存在。在图 1b 中可以看出, Ti-Al-Si-N 涂层截面呈典型的柱状晶结构, 柱状晶宽度约为 350 nm。能谱分析表明, 涂层中 Ti、Al、Si 和 N 的原子数分数分别为 25.2%、18.5%、2.3% 和 54%。涂层中 Ti、Al 和 Si 的含量与靶材的不同, 主要是因为不同元素在溅射过程中的溅射效率不同^[9]。

图 2 为 Ti-Al-Si-N 涂层的 XRD 衍射图谱, 分析表明 Ti-Al-Si-N 呈现 B1NaCl 面心立方结构。与 TiN 标准图谱对比显示, Ti-Al-Si-N 的晶面衍射峰位均向高角度偏移, 这主要是因为尺寸较小的 Al 原子或 Si 原子代替了 Ti 原子, 引起晶格常数变小所致。衍射图谱中没有发现 Si_3N_4 衍射峰, 这主要是因为涂层中 Si_3N_4 以非晶形式存在^[10]。同时发现(111)、(200)和(220)面的衍射峰均较强, 没有明显的择优取向, 原因可能是在 TiN 晶格中, Al 原子或 Si 原子取代了部分 Ti 原子的位置, 形成了亚稳相^[10]。另外, (111)、(200)和(220)面的衍射峰具有明显的宽化特征, 这可能与涂层中的内应力比较大有关。

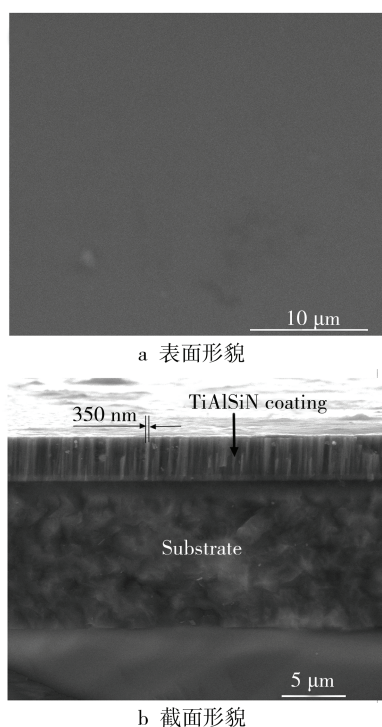


图 1 Ti-Al-Si-N 涂层的微观形貌

Fig.1 SEM of Ti-Al-Si-N coating (a) surface morphology; (b) cross-section morphology

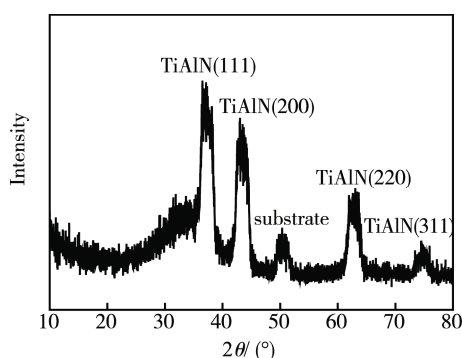


图 2 Ti-Al-Si-N 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 Typical XRD pattern of Ti-Al-Si-N coating

2.2 摩擦学性能

图 3 为不同温度时 Ti-Al-Si-N 涂层的摩擦系数曲线。在开始阶段, 由于接触表面吸附物及涂层表面微凸体的影响, 摩擦系数很快增大^[2,11], 这一过程为磨合阶段。随着摩擦的进行, 摩擦系数逐渐趋于稳定。室温阶段的摩擦系数的波动相对比较大, 随着磨损温度的升高, 摩擦系数的波动范围相对变窄, 这可能与不同温度时, 摩擦磨损界面产生的磨损产物有关。在室温、200、400、600 °C 的条件下, Ti-Al-Si-N 涂层的平均摩擦系数分别为 0.6、0.35、0.25、0.2。很明显, 摩擦系数随环境温度的升高而降低, 400 °C 和 600 °C 时的摩擦系数值比较接近。实验结果和 A. H. Liu 等人^[12]研究的 AlTiN 涂层在室温至 600 °C 时的摩

擦系数的变化一致。

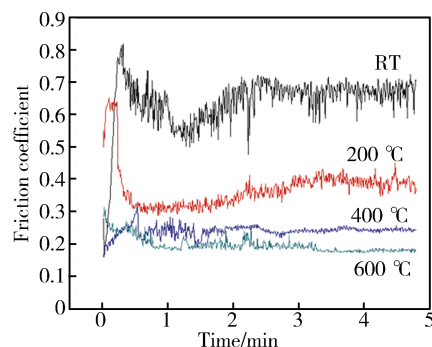
图 3 Ti-Al-Si-N 涂层在不同温度下的摩擦系数曲线
Fig.3 Function curves of friction coefficient of Ti-Al-Si-N coatings at different temperatures

图 4 是 Ti-Al-Si-N 涂层在不同温度下的磨损体积, 可以看出, Ti-Al-Si-N 涂层的磨损体积随磨损温度的增加而降低。磨损温度从室温升高到 400 °C 时, 磨损体积下降较明显, 600 °C 时的磨损体积比 400 °C 时的略小。

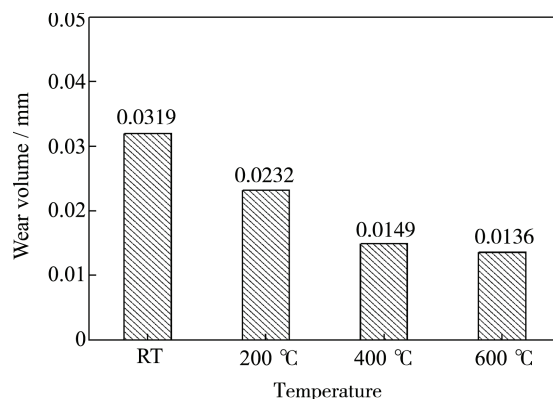
图 4 Ti-Al-Si-N 涂层在不同温度下的磨损体积
Fig.4 Wear volume of Ti-Al-Si-N coatings at different temperatures

图 5 为不同温度下的磨痕形貌及成分分析。室温时, Ti-Al-Si-N 涂层的磨痕区域可见明显的涂层剥落痕迹; 能谱测试发现, 磨痕区域有大量的 Fe 和一定量的 Mn 元素存在, 说明此时涂层已经部分失效。在 200 °C 的环境温度下, Ti-Al-Si-N 涂层的磨痕区域具有典型的犁沟结构特征, 其磨损机理主要为磨粒磨损。400 °C 和 600 °C 时, Ti-Al-Si-N 涂层的磨损表面有较多的磨屑颗粒产生, 能谱分析表明, 其主要成分为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物。从磨痕区域的能谱图可见, 400 °C 和 600 °C 条件下的磨痕区域内的 Al 含量与室温和 200 °C 时相比, 有明显的增加趋势。400 °C 时, 磨痕区域出现轻微的犁沟及白色氧化物颗粒, 说明此时的磨损机理为磨粒磨损与氧化磨损。600 °C 时, 通过观察磨痕区域的放大图, 可以发现磨痕表面处的涂层在切向摩擦力的作用下发生了轻微的位移,

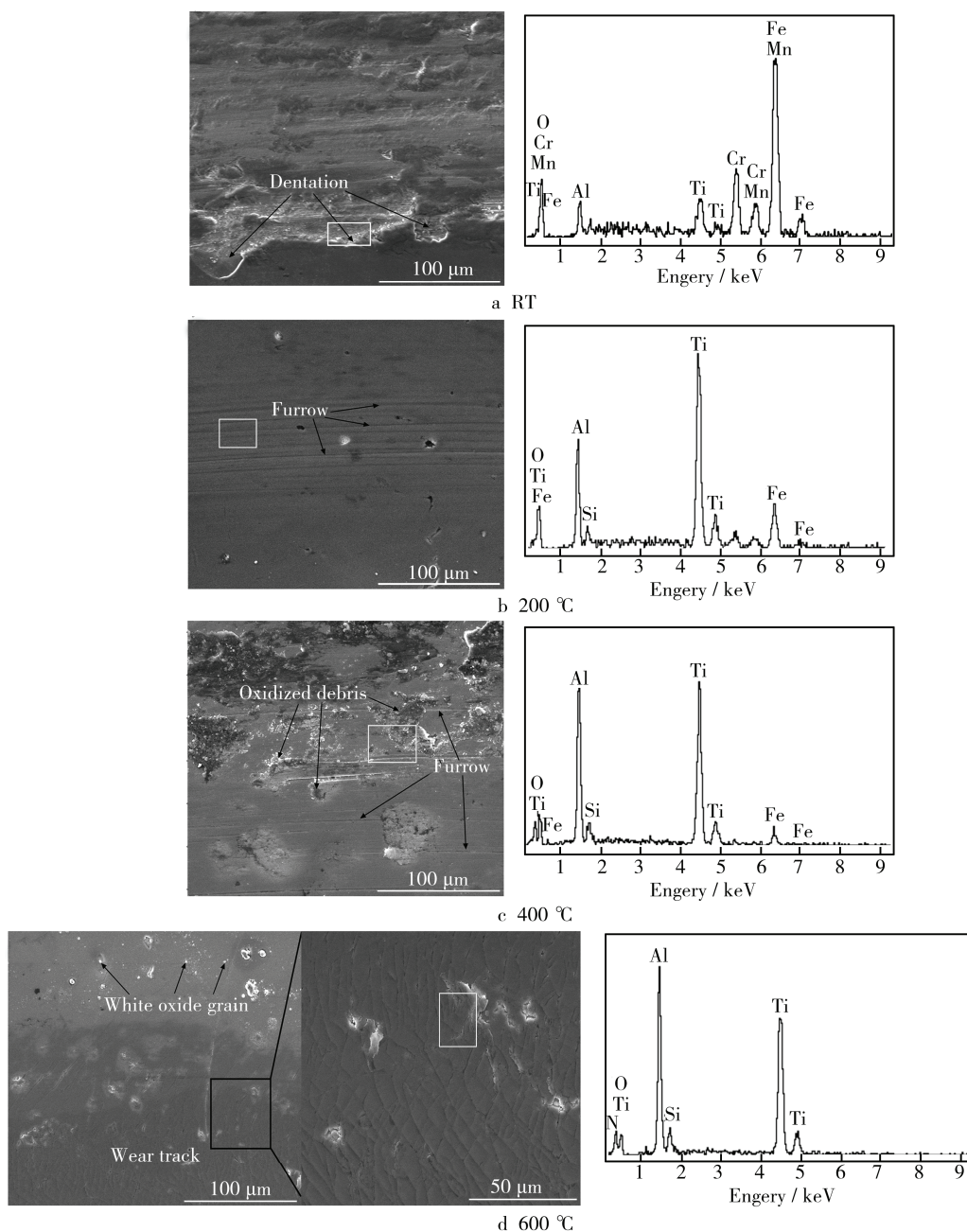


图 5 不同温度下 Ti-Al-Si-N 涂层的磨痕 SEM 形貌与 EDS 分析
Fig.5 SEM images and EDS analysis of wear tracks at different temperatures for the Ti-Al-Si-N coatings

没有发生明显的剥落现象,也没有出现明显的犁沟特征。磨痕周围出现了氧化物磨屑,此时的磨损机理主要为氧化磨损。

在室温阶段, Ti-Al-Si-N 涂层与 Al_2O_3 球对摩的平均摩擦系数值较大,而且摩擦系数波动明显。这主要是因为多晶薄膜内存在较大的残余内应力^[13],随着摩擦的进行,在压力与横向剪切力的作用下,接触区域内的裂纹开始生长^[5-6],然后涂层快速剥落,堆积的磨屑与形成的粗糙表面引起摩擦系数较大的波动。从图 3 和图 4 中可见,随着环境温度的升高,涂层的摩擦系数和磨损率都明显降低。原因主要有以下几点:

1) 研究^[14-15]发现 TiAlN 涂层会因为亚稳相分离形成紧密的晶粒结构,而出现时效硬化现象。通常亚稳相分离也会降低涂层的残余内应力。较高的温度有利于促进多晶材料内部的亚稳相分离,同时降低涂层内的残余内应力,改善涂层的摩擦学性能。

2) 从图 5 的能谱图中可以发现,在 200 °C 到 600 °C 的温度范围内,随着测试环境温度的升高,磨痕区域内的 Ti 含量相对减少,而 Al 含量增加。 TiAlN 和 Ti-Al-Si-N 涂层在 300~750 °C 空气中恒温氧化的初期阶段, Al 原子会发生向外扩散的现象^[16-17]。磨痕区域由于机械能转化为内能导致温度升高,再加上较高的测试环境温度,促使磨痕区域的 Al 原子向外

扩散。与 200 ℃相比, 400 ℃和 600 ℃时的磨痕区域发生了不同程度的 Al 原子向外扩散。这些转移到表面的 Al 原子与摩擦界面上的氧元素结合生成氧化物, 在一定程度上起到减摩的作用。

3) 摩擦学性能受摩擦化学反应的影响。研究^[6,18—19]发现 Ti-Al-Si-N 涂层中的 Si₃N₄ 相在摩擦过程中可以与空气中的 O₂ 和 H₂O 反应生成 SiO₂ 或者 Si(OH)₂, Ti 可以和 O₂ 反应生成 TiO₂。这些反应产物都有很好的润滑效果, 能够改善涂层的摩擦学性能。较高的温度也可以促进摩擦化学反应的进行, 有利于提高 Ti-Al-Si-N 涂层在较高温度下的摩擦学性能。

3 结语

1) 本文采用磁控溅射制备的 Ti-Al-Si-N 涂层, 具有均匀致密的柱状晶结构, 柱状晶宽度约为 350 nm。

2) 在室温条件下, 摩擦系数值较高, 涂层剥落失效。当测试温度升高至 400 ℃以上时, Al 原子出现扩散的现象。200、400、600 ℃条件下的摩擦系数和磨损体积都逐渐减小。

3) 在室温条件下, 涂层对 Al₂O₃ 球的磨损机理主要为疲劳断裂。在 200 ℃时, 磨损机理主要为磨粒磨损。当测试温度升高至 400 ℃, 磨损机理为磨粒磨损与氧化磨损, 600 ℃时, 磨损机理主要为氧化磨损。

致谢

感谢国家自然科学基金项目对本研究的资助 (No.51365041)。

参考文献

- [1] MARTAN J, BENES P. Thermal Properties of Cutting Tool Coatings at High Temperatures[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 539: 51—55.
- [2] GHANI J A, HARON C H C, HAMDAN S H, et al. Failure Mode Analysis of Carbide Cutting Tools Used for Machining Titanium Alloy[J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 4449—4456.
- [3] CHEN T, XIE Z W, GONG F, et al. Correlation between Microstructure Evolution and High Temperature Properties of Ti-Al-Si-N Hard Coatings with Different Si and Al Content[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 735—745.
- [4] WANG S Q, CHEN L, YANG B, et al. Effect of Si Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-N Coating[J]. *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, 28: 593—596.
- [5] PHILIPPON D, GODINHO V, NAGY P M, et al. Endurance of Ti-Al-Si-N Coatings: Effect of Si and Bias on Wear and Adhesion[J]. *Wear*, 2011, 270: 541—549.
- [6] CHANG C L, LEE J W, TSENG M D. Microstructure, Corrosion and Tribological Behaviors of Ti-Al-Si-N Coatings Deposited by Cathodic arc Plasma Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 5231—5236.
- [7] KIM S K, LE V V. Cathodic Arc Plasma Deposited Ti-Al-Si-N Thin Films Using an Al-15 at.% Si Cathode[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 7483—7486.
- [8] 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 Shi-jun, LIU Zhan-qiang, LIU Ji-gang. State of the Art for Cutting Temperatures of Coated Tools[J]. *Tool Engineering*, 2009, 43(1): 3—8.
- [9] 朱圣龙, 王福会, 吴维 垚. 反应溅射动力学理论及应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1999: 1—155.
ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Dynamics Theory and Application of Reactive Magnetron Sputtering [M]. Beijing: Science and Technology of China press, 1999: 1—155.
- [10] MILETIĆ A, PANJAN P, ŠKORIĆ B, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured Ti-Al-Si-N Coatings Deposited by Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 241: 105—11.
- [11] 张晔, 李长生, 李学超. 磁控溅射 Ti_{1-x}Al_xN 薄膜的结构与摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2009, 29(6): 518—525.
ZHANG Ye, LI Chang-sheng, LI Xue-chao. Microstructure, Tribological Properties of Ti_{1-x}Al_xN Films Fabricated by Double-targeted Co-sputtering[J]. *Tribology*, 2009, 29 (6): 518—525.
- [12] LIU A H, DENG J X. Elevated Temperature Tribological Properties of AlTiN Coating Up to 700 ℃[J]. *Surface Engineering*, 2015, 31: 17—23.
- [13] ZALESK J, BARTOSIK M, DANIEL R, et al. Cross-sectional Structure-property Relationship in a Graded Nanocrystalline Ti_{1-x}Al_xN Thin Film[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 212—219.
- [14] MAYRHOFER P H, HÖRLING A, KARLSSON L, et al. Self-organized Nanostructures in the Ti-Al-N System[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83: 2049—2051.
- [15] CHEN L, DU Y, WANG S Q, et al. Mechanical Properties and Microstructural Evolution of TiN Coatings Alloyed with Al and Si[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 502: 139—143.
- [16] KIM C W, KIM K H. Anti-Oxidation Properties of TiAlN Film Prepared by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition and Roles of Al[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 307: 113—119.
- [17] FENG Chang-jie, LI Min-sheng, XIN Li, et al. Oxidation Behavior of the Compound Ti-Al-Si-N/1Cr11Ni2W2MoV at 800 ℃ for 1000 h in Air[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 88—95.
- [18] TAKADOUM J, BENNAMI H H, MAIREY D. The Wear Characteristics of Silicon Nitride[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 553—556.
- [19] CHANG C L, WU C W. Tribological and Corrosion Behaviors of TiSi(N, O) Coatings Prepared by Cathodic Arc Plasma Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 5219—5223.