

TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 与 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 多层涂层的组织性能比较

沈同威, 朱丽慧

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: **目的** 对比 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 和 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 两种多层涂层的组织性能。**方法** 采用化学气相沉积 (CVD) 技术在硬质合金基体上沉积 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 和 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 两种多层涂层。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析涂层的物相和组织形貌, 采用纳米力学测试系统测试涂层顶层的硬度和弹性模量, 利用显微维氏硬度计和划痕仪分别测量涂层的显微硬度和结合强度, 利用往复多功能摩擦磨损试验机研究涂层的摩擦磨损性能。**结果** 顶层 TiN 晶粒为柱状晶, 顶层 TiCNO 晶粒呈细针状。与顶层 TiN 相比, 顶层 TiCNO 硬度更大, 抗塑性变形能力更强。与以 TiN 为顶层的多层涂层相比, 以 TiCNO 为顶层的多层涂层表面粗糙度、摩擦系数较大, 结合强度较低。当磨损只发生在顶层时, 耐磨性取决于顶层涂层的性能, TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 的磨损体积和磨损率为 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 的 1.2 倍。当磨损进行到顶层与 Al₂O₃ 层界面时, 结合强度对耐磨性也有重要影响, TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 的磨损体积和磨损率是 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 的 82%。**结论** 与 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 相比, TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 的顶层 TiCNO 硬度较大, 抗塑性变形能力强, 其顶层耐磨性较好。改善 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 多层涂层表面粗糙度和结合强度将进一步提高该涂层的摩擦磨损性能。

关键词: TiCNO; 多层涂层; CVD; 微观组织; 力学性能; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0141-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.018

Comparison of Microstructure and Properties between TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN and TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO Multilayer Coatings

SHEN Tong-wei, ZHU Li-hui

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT: The work aims to compare the microstructure and properties of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN and TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO multilayer coatings. The two kinds of multilayer coatings were deposited on cemented carbides by chemical vapor

收稿日期: 2019-12-07; 修订日期: 2020-02-08

Received: 2019-12-07; Revised: 2020-02-08

基金项目: 国家重点研发资助项目 (2016YFB0300403); 美国 Kennametal 公司资助项目

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2016YFB0300403), Kennametal Corporation Funded Projects in the United States

作者简介: 沈同威 (1994—), 男, 研究生, 从事硬质合金刀具涂层研究。

Biography: SHEN Tong-wei (1994—), Male, Master, Research focus: coatings for carbide tools.

通讯作者: 朱丽慧 (1971—), 女, 博士, 教授, 从事硬质合金刀具涂层研究。邮箱: lhzhzhu@i.shu.edu.cn

Corresponding author: ZHU Li-hui (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: coatings for carbide tools. E-mail: lhzhzhu@i.shu.edu.cn

引文格式: 沈同威, 朱丽慧. TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 与 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 多层涂层的组织性能比较[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 141-148.
SHEN Tong-wei, ZHU Li-hui. Comparison of microstructure and properties between TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN and TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO multilayer coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 141-148.

deposition. The microstructure of coatings was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The nano-hardness and elasticity modulus of top-layer were measured by nano-mechanical testing system. The micro-hardness and adhesion strength coatings were tested by micro-hardness tester and scratch tester, respectively. The friction and wear properties of coatings were investigated by reciprocating tribometer. The grains of TiN and TiCNO top-layer displayed columnar and needle-like morphology, respectively. Compared with TiN top-layer, TiCNO top-layer had higher hardness and resistance to plastic deformation. However, the surface roughness and friction coefficient of the multilayer coating with TiCNO top-layer were higher, and its adhesion strength was lower than the multilayer coating with TiN top-layer. When the wear took place in the top-layer, the wear resistance of multilayer coating was determined by the performance of top-layer. The wear volume and wear rate of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN coating were 1.2 times of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO coating. When the wear occurred at the interface between top-layer and Al₂O₃ layer, the wear resistance was also affected by the adhesion strength. The wear volume and wear rate of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN coating were 82% of those of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO coating. Compared with TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN coating, TiCNO top-layer of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO coating has higher nano-hardness, stronger resistance to plastic deformation and better wear resistance. The friction and wear properties of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO coating are expected to be enhanced by improving the surface roughness and adhesion strength.

KEY WORDS: TiCNO; multilayer coating; CVD; microstructure; mechanical properties; friction and wear properties

涂层刀具硬度高、韧性、耐热性和耐磨性好,有效地提高了刀具的使用寿命。干式切削和高速切削的发展对涂层材料提出了更高的要求。多层涂层集合了各子涂层的优点,与单层涂层相比具有明显优势。其中,TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN多层涂层因其良好的综合性能而受到广泛的关注^[1-7]。通常底部涂层需要与基体具有高的结合强度。以TiN涂层为底层,它与硬质合金基体的匹配性较好,并且不易产生脆性相,可以有效提高多层涂层与基体的结合强度。第二层TiCN层是多层涂层的主体部分,担负着提高刀片切削性能的主要作用。TiCN层兼备TiC的高硬度和TiN的高韧性,具有较好的耐磨性,可以有效延长刀具寿命^[1,8]。在TiCN层上涂覆Al₂O₃作为第三层,主要考虑的是涂层材料与工件及环境之间的交互作用。Al₂O₃高温化学稳定性好,且能很好地隔热和阻碍氧气向内层扩散,可以保护底层TiN和主涂层TiCN层。TiN用作顶层时,与铁基材料的摩擦系数小,不易与被加工材料产生粘结现象,而且由于TiN涂层特殊的金黄色,易于判断刀具的使用状况。但是TiN涂层硬度低,在高温下还容易被氧化生成TiO₂而失效。近年来开发的TiCNO涂层具有更高的硬度^[9-13]和热稳定性^[14-15],与TiN、TiCN和TiAlN涂层相比,TiCNO涂层的耐磨性更好,TiCNO涂层刀具的使用寿命可达TiCN涂层刀具的两倍^[12]。TiCNO涂层特殊的颜色(古铜色)也可以用于判断刀具的使用情况。近年来,美国肯纳(Kennametal)公司已成功开发出以TiCNO为顶层的多层涂层刀具产品(Beyond Drive)^[16-18]。目前,还未见TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN与TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO多层涂层性能对比的报道,特别是有关摩擦磨损性能的对比较研究还是空白。

本文采用CVD技术在WC-Co硬质合金表面沉积TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN与TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO两种多层涂层,在对涂层物相、形貌分析的基础上,对

比研究这两种多层涂层的硬度、结合强度和摩擦磨损性能,为进一步改善刀具多层涂层的性能提供指导。

1 试验

1.1 涂层的制备

试验所用样品TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO(编号为KCK20B)和TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN(编号为KCK20)由美国肯纳公司提供。首先采用CVD技术在WC-Co硬质合金基体上沉积一层TiN过渡层,反应气体为H₂、N₂和TiCl₄,沉积温度为920℃;然后使用H₂、N₂、TiCl₄和CH₃CN沉积TiCN涂层,沉积温度为850℃,沉积时间为240 min;Al₂O₃层使用H₂、AlCl₃、CO₂和H₂S气体,沉积温度为970℃,沉积时间为450 min。两种样品的主要区别在于顶层涂层不同,沉积KCK20顶层TiN的反应气体为H₂、N₂和TiCl₄,沉积温度为920℃,而沉积KCK20B顶层TiCNO时采用TiCl₄、N₂、CH₄、CO和H₂,沉积温度为1000℃,沉积时间都为90 min。

1.2 涂层的表征

使用RIGAKUD/MAX2550X射线多晶衍射仪进行物相分析,采用CuKα射线(0.154 06 nm),电压为40 kV,电流为40 mA,扫描步长为0.2°,扫描速度为5(°)/min,范围为20°~100°。另外,采用1(°)/min的扫描速度对76.4°~77.8°的衍射峰进行慢扫。使用配备能谱仪(EDS)的HITACHI SU1510扫描电镜观察涂层表面和截面断口形貌。采用Alpha-Step IQ台阶仪测量涂层表面粗糙度。利用MH-3型显微维氏硬度计测量涂层的显微硬度,载荷为0.98 N。利用Zwick/RoellZHN纳米力学测试系统测试顶层涂层的硬度和弹性模量,采用的最大载荷为20 mN,以保证

压头压入深度小于顶层涂层厚度的十分之一。结合强度的测量采用 CSM Revetest 划痕仪, 压头划动速度为 2 mm/min, 划痕长度为 5 mm, 加载速率为 59.6 N/min, 载荷范围为 0~150 N。采用 XL-640 型 X 射线应力仪测量涂层的残余应力, 靶材选用 Cr 靶, 电压为 26 kV, 电流为 9 mA, ψ 取 0°~45° 中的 8 个角度 (0.0°、15.5°、22.2°、27.6°、32.3°、36.7°、40.9°、45.0°), 衍射峰为 TiN(222) 和 Ti(C,N,O)(222)。

利用往复摩擦磨损试验机研究室温下涂层的摩擦磨损性能。摩擦副为直径 6 mm 的 SiC 球, 加载载荷为 10 N, 对磨球滑动频率为 3 Hz, 测试时间为 1 h 和 2 h。记录摩擦磨损试验过程中摩擦系数随时间的变化曲线。试验后, 使用台阶仪测量磨痕截面轮廓, 每条磨痕测量 6 次。使用 origin 软件计算平均磨痕截面面积 A ($\times 10^{-3} \text{ mm}^2$), 利用公式(1)计算磨损体积 V ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3$), 利用公式(2)计算磨损率 W ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。

$$V = A \times S \quad (1)$$

$$W = \frac{V}{(S \times L)} \quad (2)$$

式中: S 为磨痕长度 (mm), L 为加载载荷 (N)。

2 结果与分析

2.1 物相和组织形貌

图 1 为 KCK20 和 KCK20B 的 X 射线衍射图谱。KCK20 涂层主要包括三种物相: 来自于顶层的 c-TiN (对应 JCPDF 卡片号#65-4085)、来自于 Al₂O₃ 层的 α -Al₂O₃ (对应 JCPDF 卡片号#46-1212) 和来自于 TiCN 层的 c-Ti(C,N) (对应 JCPDF 卡片号#42-1489)。

KCK20B 涂层也含有三种物相: 来自顶层 TiCNO 层的 c-Ti(C,N,O) (对应 JCPDF 卡片号#50-0681)、来自 Al₂O₃ 层的 α -Al₂O₃ (对应 JCPDF 卡片号#46-1212) 和来自于 TiCN 层的 c-Ti(C,N) (对应 JCPDF 卡片号#42-1488)。c-TiN、c-Ti(C,N) 和 c-Ti(C,N,O) 都为 NaCl 型晶体结构, 并且它们的晶格常数比较接近, 在低角度较难区分。在高角区, 由于分辨率的提高, c-TiN 和 c-Ti(C,N) 的衍射峰区别明显。而 c-Ti(C,N,O) 和 c-Ti(C,N) 两相在 77° 左右的 (222) 峰才可以分辨开, 图 1 插图在 1 (°)/min 扫描条件下两相的 (222) 峰放大图。

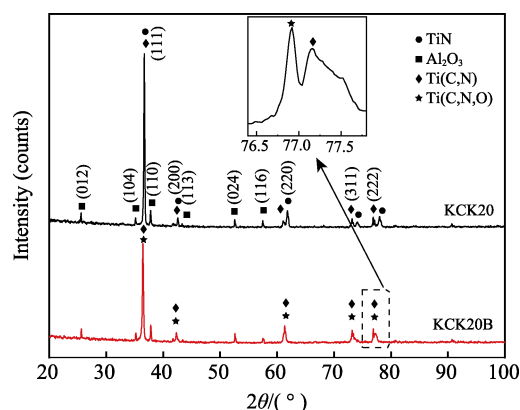


图 1 KCK20 和 KCK20B 涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of KCK20 and KCK20B coatings

根据 XRD 能谱计算得出 c-TiN 和 c-Ti(C,N,O) 的晶格常数分别为 0.424 19 nm 和 0.428 70 nm, 两者晶格常数的差异暗示了 Ti(C,N,O) 中部分 N 原子被 C、O 原子置换, 导致了晶格畸变。

图 2 为 KCK20 和 KCK20B 涂层的表面和截面形貌

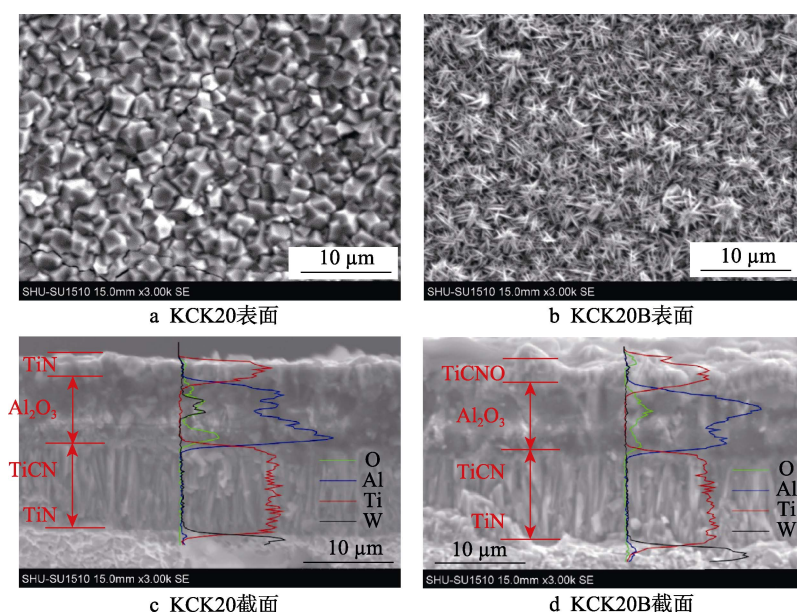


图 2 KCK20 和 KCK20B 涂层的表面和截面形貌

Fig.2 Surface and fractured cross-sectional morphology of KCK20 and KCK20B coatings:
a) KCK20 surface; b) KCK20B surface; c) KCK20 cross-section; d) KCK20B cross-section

貌。KCK20 的顶层 TiN 晶粒为柱状晶 (图 2c), 而 KCK20B 的顶层 TiCN 晶粒细小, 呈细针状, 局部晶粒堆垛成簇状结构 (图 2b)。综合 XRD 和 SEM 分析, 可以证实 KCK20 和 KCK20B 都包含四层, KCK20 从底层到顶层分别为 TiN、TiCN、 Al_2O_3 和 TiN, KCK20B 有类似的涂层结构, 不过其顶层为 TiCN 层。根据元素分布曲线和截面形貌, 测量了各子层的平均厚度, 如表 1 所示。KCK20 和 KCK20B 各子层的厚度相差不多, 顶层厚度分别为 2.12 μm 和 2.42 μm 。

表 1 KCK20 和 KCK20B 各子层的
平均厚度及涂层总厚度

Tab.1 Average thickness of each layer and total
thickness in KCK20 and KCK20B

Coating	Top-layer	Al_2O_3 layer	MT-TiCN+ TiN layer	Total
KCK20	2.12 (TiN)	6.94	10.09	19.15
KCK20B	2.42 (TiCN)	7.49	10.07	19.98

图 3 为 KCK20 和 KCK20B 涂层的表面轮廓曲线。可以看出, KCK20 和 KCK20B 表面粗糙度分别为 66.9、112.5 nm, KCK20B 表面轮廓起伏更大、更粗糙。

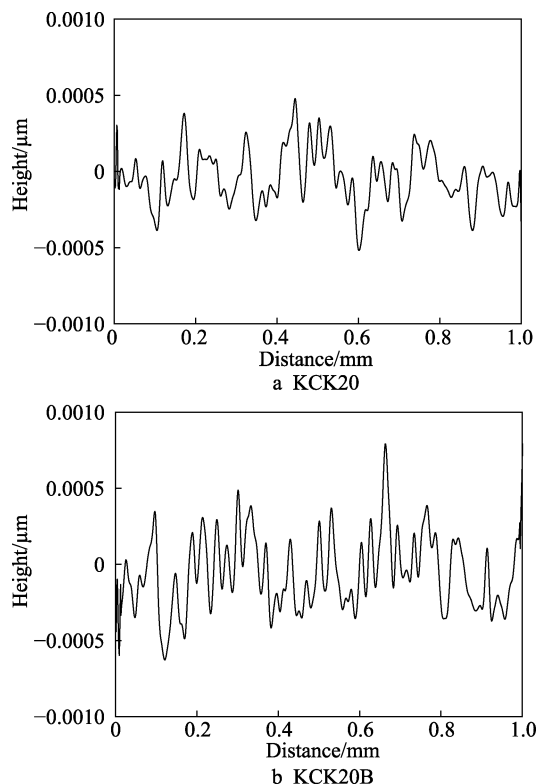


图 3 KCK20 和 KCK20B 涂层的表面轮廓曲线
Fig.3 Surface profile curves of KCK20 and KCK20B
coatings: a) KCK20; b) KCK20B

2.2 力学性能

由显微硬度测量结果可知, KCK20 涂层的硬度

(2173.8HV) 大于 KCK20B (2058.2HV)。表 2 对比了 KCK20 和 KCK20B 顶层涂层的纳米压痕硬度、弹性模量和 H^3/E^2 。可以看出, KCK20B 顶层 TiCN 层的硬度略大于 KCK20 顶层 TiN 层, 这是因为 TiCN 中 C、O 原子置换 N 原子产生的固溶强化作用, 而且 TiCN 的晶粒尺寸较小也有利于硬度的提高。 H^3/E^2 可以用来衡量涂层的抗塑性变形能力, 通常 H^3/E^2 值越大, 则材料的抗塑性变形能力越强^[19]。KCK20B 顶层 TiCN 的 H^3/E^2 值相对于 KCK20 顶层 TiN 增加了 46%, 表明 TiCN 涂层的抗塑性变形能力优于 TiN 涂层。

表 2 KCK20 和 KCK20B 顶层涂层的纳米
压痕硬度 (H)、弹性模量 (E) 和 H^3/E^2

Tab.2 Nano-hardness (H), elastic modulus (E) and H^3/E^2
of top-layer in KCK20 and KCK20B coatings

Coating	Top-layer	H/GPa	E/GPa	$(H^3/E^2)/\text{GPa}$
KCK20	TiN	24.3	415.8	0.083
KCK20B	TiCN	24.8	355.6	0.121

常用涂层破坏时对应的加载载荷 (L_c) 来表示结合强度。图 4 为 KCK20 和 KCK20B 的划痕形貌和声信号曲线。表 3 对比了 KCK20 和 KCK20B 的结合强

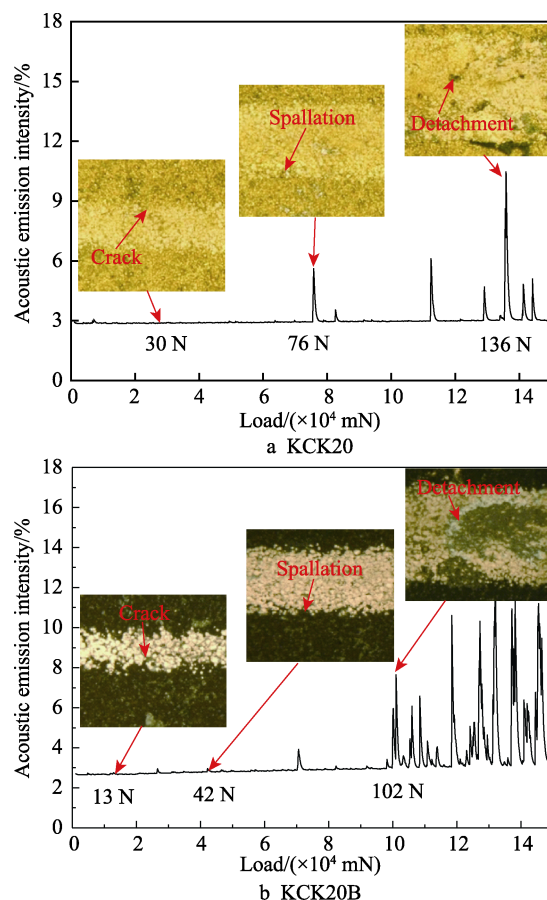


图 4 KCK20 和 KCK20B 的典型声信号曲线和划痕形貌
Fig.4 Typical acoustic emission curves and scratch macro-graphs of KCK20 and KCK20B: a) KCK20; b) KCK20B

表 3 KCK20 和 KCK20B 的结合强度
Tab.3 Adhesion strength of KCK20 and KCK20B

Coating	L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}
KCK20	30	76	136
KCK20B	13	42	102

度。 L_{C1} 、 L_{C2} 、 L_{C3} 分别对应裂纹萌生、涂层发生剥落、涂层与基体分层时的载荷。可以看出, KCK20 的 L_{C1} 、 L_{C2} 和 L_{C3} 都大于 KCK20B, 表明 KCK20 的结合强度更大。采用 CVD 在硬质合金基体上涂覆多层涂层时, 由于沉积温度较高, 基体材料与底层 TiN 层之间会发生元素扩散、产生新相, 基体与 TiN 层之间的结合方式为吸附结合、扩散结合以及化学结合, 结合较强。底层 TiN 层与 TiCN 层之间也存在这三种结合方式, 结合也较好。而 Al₂O₃ 为离子型化合物, TiCN 层与 Al₂O₃ 层、Al₂O₃ 层与顶层 TiN 层(KCK20)、Al₂O₃ 层与顶层 TiCNO

层(KCK20B)界面主要是吸附结合, 结合较弱^[2]。由于内层涂层拉应力产生的力叠加在顶层 TiN 层或 TiCNO 层上, 相对内层涂层而言, 顶层涂层更容易剥落^[2]。制备顶层 TiN 时的沉积温度比 TiCNO 的低, 相应地顶层 TiN 中的残余拉应力(184 MPa)小于 TiCNO (249 MPa)。因此, 顶层 TiN 中裂纹扩展相对困难, 这使得涂层不易剥落, 其结合强度更大。

2.3 摩擦磨损性能

图 5 为 KCK20 和 KCK20B 的摩擦系数曲线。在摩擦磨损试验中, 经过磨合阶段后, KCK20 和 KCK20B 的摩擦系数都趋于稳定。当摩擦磨损时间为 1 h 时, KCK20 和 KCK20B 在稳定阶段的平均摩擦系数分别为 0.42 和 0.50; 当摩擦磨损时间为 2 h 时, 摩擦系数分别为 0.46 和 0.55。可见, KCK20B 的摩擦系数大于 KCK20。

图 6 为典型的磨痕截面轮廓曲线及其对应的磨

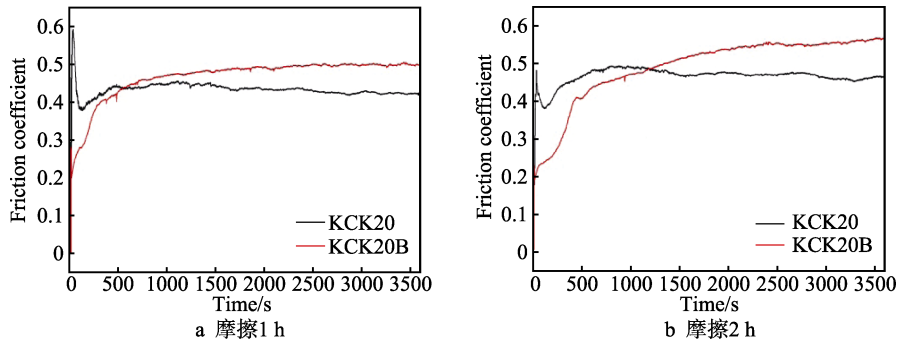


图 5 KCK20 和 KCK20B 的摩擦系数曲线
Fig.5 Friction coefficient curves of KCK20 and KCK20B: a) sliding time of 1 h; b) sliding time of 2 h

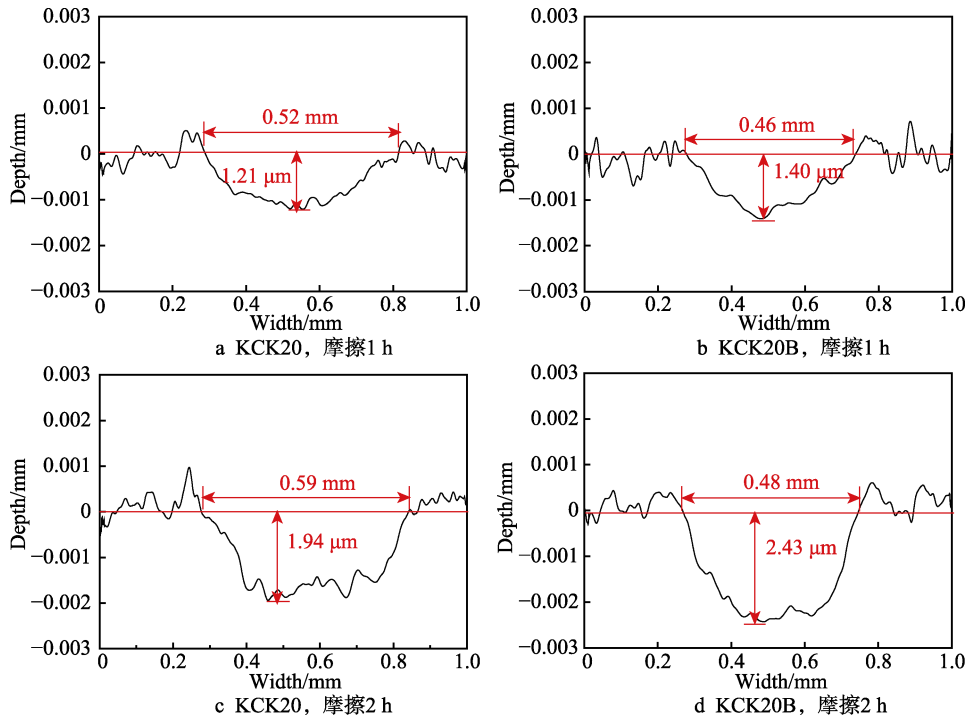


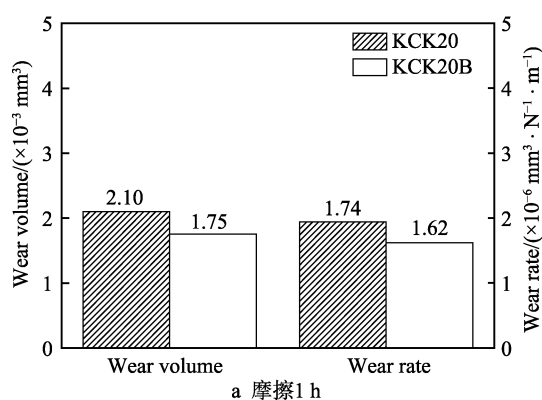
图 6 KCK20 和 KCK20B 的典型的磨痕截面轮廓曲线
Fig.6 Typical cross-sectional profile curves of wear tracks on KCK20 and KCK20B: a) KCK20, sliding time of 1 h; b) KCK20B, sliding time of 1 h; c) KCK20, sliding time of 2 h; d) KCK20B, sliding time of 2 h

痕深度和宽度。表 4 列出了 KCK20 和 KCK20B 的平均磨痕深度、宽度和截面面积。测量结果表明, 经过 1 h 的摩擦磨损实验, KCK20 和 KCK20B 的平均磨痕深度分别为 $1.18\ \mu\text{m}$ 和 $1.38\ \mu\text{m}$, 都小于相应的顶层涂层厚度, 说明此时摩擦磨损过程只在顶层涂层中进行。经过 2 h 的摩擦磨损实验, KCK20 和 KCK20B 的平均磨痕深度分别为 $1.90\ \mu\text{m}$ 和 $2.41\ \mu\text{m}$, 都接近各自顶层涂层的厚度, 说明此时摩擦磨损进行到顶层和 Al_2O_3 的交界处。还可以看出摩擦 1 h 和 2 h 后, KCK20 的平均磨痕宽度都大于 KCK20B。摩擦 1 h 后, KCK20 的平均磨痕截面面积大于 KCK20B, 而摩擦 2 h 后, KCK20 的平均磨痕截面面积小于

表 4 KCK20 和 KCK20B 的平均磨痕深度、宽度及截面面积

Tab.4 Average depth, width and cross-sectional area of wear tracks on KCK20 and KCK20B

Parameters	Sliding time of 1 h		Sliding time of 2 h	
	KCK20	KCK20B	KCK20	KCK20B
Depth/ μm	1.18	1.38	1.90	2.41
Width/mm	0.51	0.48	0.55	0.48
Cross-sectional area/ $(\times 10^{-3}\ \text{mm}^2)$	0.41	0.35	0.70	0.85



KCK20B。

图 7 比较了 KCK20 和 KCK20B 的磨损体积和磨损率。经过 1 h 的摩擦试验, KCK20 的磨损体积和磨损率是 KCK20B 的 1.2 倍, 见图 7a。但是经过 2 h 的摩擦试验, KCK20 的磨损体积和磨损率反而小于 KCK20B, 只有 KCK20B 的 82%。

图 8 是经 1 h 摩擦磨损试验后 KCK20 和 KCK20B 的磨痕形貌。由图 8a 可以看出, 在 KCK20 的磨痕表面有少量的犁沟, 同时还有一些粘着区域。EDS 分析发现, 这些粘着区域含 Ti、Si 和 O。Si 的存在是由于 SiC 磨球的磨屑粘着到磨痕表面, O 的存在表明在摩擦过程中产生大量的热量, 导致磨痕表面温度升高并发生氧化。以上结果表明, KCK20 的磨损机制包括磨粒磨损、氧化磨损和粘着磨损。EDS 没有检测到 Al, 说明顶层 TiN 还没有磨穿, 这与磨痕轮廓测量结果一致。

由图 8b 可以看出, KCK20B 的磨痕表面粘着区域大, EDS 能谱结果表明, 粘着区域同样存在 Ti、Si 和 O。与 KCK20 相比, 磨痕表面的犁沟少, 并且主要分布在粘着区域。由以上结果可知, KCK20B 的磨损机制与 KCK20 相同, 不过 KCK20B 的磨粒磨损较轻, 而氧化和粘着磨损较严重。同样地, KCK20B

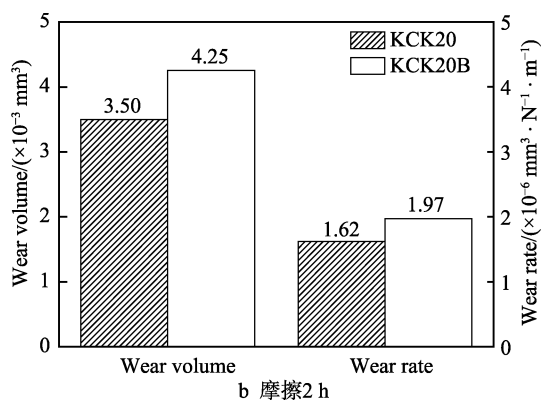
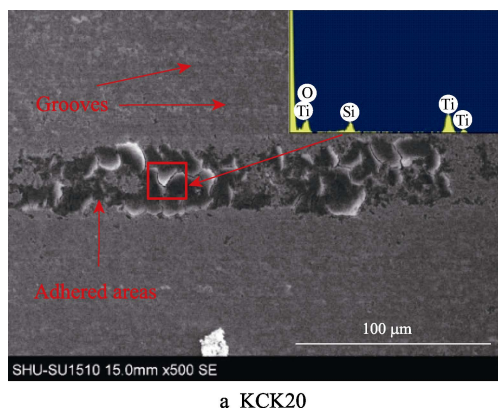
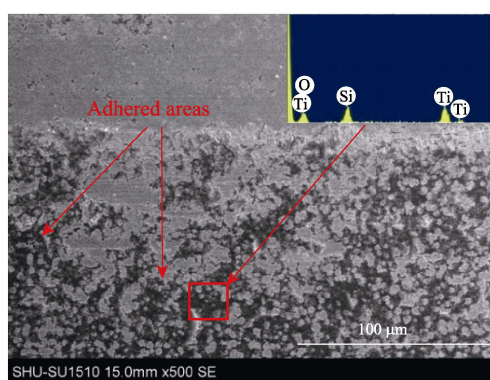


图 7 KCK20 和 KCK20B 的磨损体积和磨损率对比

Fig.7 Comparison of the wear volume and wear rate of KCK20 and KCK20B: a) sliding time of 1 h; b) sliding time of 2 h



a KCK20



b KCK20B

图 8 KCK20 和 KCK20B 摩擦 1 h 后的磨痕形貌和 EDS 能谱分析

Fig.8 Wear track morphologies and EDS analysis after 1 h of sliding

顶层 TiCNO 层也没有磨穿。在 1 h 内, KCK20 和 KCK20B 的摩擦磨损主要发生在顶层涂层, 此时多层涂层的摩擦磨损性能主要取决于顶层涂层。相较于 KCK20 顶层的 TiN 层, KCK20B 顶层 TiCNO 层的硬度更高, 抗塑性变形能力更强, 所以 KCK20B 的磨粒磨损更轻。而 KCK20B 的表面粗糙度大, 使得摩擦系数高, 在摩擦过程中产生的热量更多, 所以涂层更容易发生氧化磨损和粘着磨损。虽然 KCK20B 较严重的氧化磨损和粘着磨损对耐磨性产生了不利影响, 但是 KCK20B 更轻的磨粒磨损使其磨损体积和磨损率仍小于 KCK20。

经过 2 h 摩擦磨损试验后, 在 KCK20 磨痕表面也存在粘着区域, 如图 9a 所示, 经 EDS 能谱分析发现含 Ti、Al、Si 和 O。Al 的存在暗示摩擦磨损进行

到顶层和 Al₂O₃ 层的交界处, Al₂O₃ 层也参与到了摩擦磨损过程中。顶层 TiN 层在摩擦磨损过程中发生剥落, 导致下一层 Al₂O₃ 层露出, 因此在白色剥落坑处检测到大量的 Al。

从图 9b 可以看出, 在 KCK20B 的粘着区域同样包含 Ti、Al、Si 和 O。从图 9c 可以看出, KCK20B 磨痕表面的白色剥落区域更大、更多。剥落区域的存在会增大磨痕表面的粗糙度, 从而提高摩擦系数, 所以 KCK20 和 KCK20B 在摩擦 2 h 时的摩擦系数大于 1 h。与 KCK20 相比, KCK20B 磨痕表面的涂层剥落更为严重, 因此 KCK20B 在 2 h 时的摩擦系数大于 KCK20。摩擦 2 h 后, KCK20B 的磨损体积和磨损率反而大于 KCK20, 这是由于 KCK20B 的结合强度低, 在涂层磨损到界面处时, 更容易形成大块的涂层剥落。

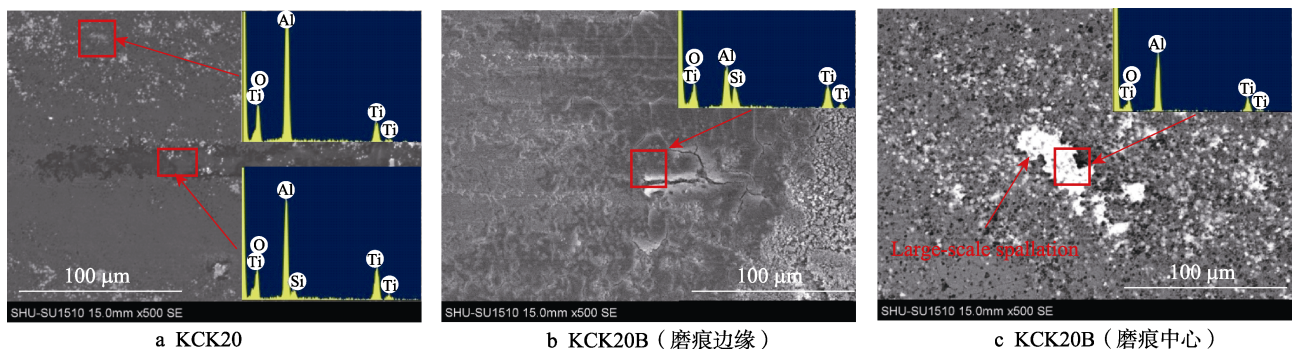


图 9 KCK20 和 KCK20B 摩擦 2 h 后的磨痕形貌和 EDS 能谱分析。

Fig.9 Wear track morphologies and EDS analysis of 9KCK20 and KCK20B after 2 h of sliding

以上分析结果表明, 与顶层 TiN 相比, 顶层 TiCNO 硬度较高、抗塑性变形能力更强。与 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 相比, 以 TiCNO 为顶层的多层涂层表面粗糙度、摩擦系数高, 结合强度低。当磨损只发生在顶层时, 耐磨性取决于顶层涂层的性能, TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 的耐磨性比 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 差。当磨损进行到顶层与 Al₂O₃ 层界面时, 结合强度对耐磨性也有重要影响, TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 的耐磨性反而比 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 好。改善 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiCNO 的表面粗糙度和结合强度, 摩擦系数将降低, 涂层剥落也会减轻, 其摩擦磨损性能将进一步提高。

3 结论

1) KCK20 顶层的 TiN 晶粒为柱状晶, KCK20B 顶层 TiCNO 呈细针状, 晶粒细小。与顶层 TiN 相比, 顶层 TiCNO 硬度更大、抗塑性变形能力更强, 但残余拉应力较大。与 KCK20 相比, 以 TiCNO 为顶层的 KCK20B 多层涂层表面粗糙度较大, 结合强度较低。

2) 与 KCK20 相比, KCK20B 表面粗糙度较高、结合强度较低, 磨痕表面发生更多的大块剥落, 所以

摩擦系数较大。

3) 摩擦 1 h, 磨损只发生在顶层, KCK20 的磨损体积和磨损率为 KCK20B 的 1.2 倍, KCK20B 较优的耐磨性归因于顶层 TiCNO 层较高的硬度和抗塑性变形能力。摩擦 2 h, 磨损进行到顶层与 Al₂O₃ 层的界面, KCK20 的磨损体积和磨损率降低到 KCK20B 的 82%, 这是因为 KCK20B 较低的结合强度使得涂层剥落严重, 耐磨性反而不如 KCK20。

参考文献:

- [1] 谢灿强, 陈康华, 王社权, 等. TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN CVD 多层涂层硬质合金的氧化行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(1): 26-31.
XIE Can-qiang, CHEN Kang-hua, WANG She-quan, et al. Oxidation behavior of TiN/TiCN/(Al₂O₃)/TiN multilayer coated cemented carbide[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2011, 16(1): 26-31.
- [2] 陈响明. 硬质合金刀具 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 多层复合涂层制备与组织性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
CHEN Xiang-ming. Preparation and microstructure pro-

- properties of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN multilayer composite coatings for carbide cutting tools[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [3] SAHOO A K, SAHOO B. Performance studies of multilayer hard surface coatings (TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN) of indexable carbide inserts in hard machining: Part-I (an experimental approach)[J]. Measurement, 2013, 46(8): 2854-2867.
- [4] 戴建伟, 许振华, 王凯, 等. 不同温度下沉积 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 复合涂层的物相结构和性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(7): 84-89.
- DAI Jian-wei, XU Zhen-hua, WANG Kai, et al. Phases and properties of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN multilayer coating deposited at different temperatures[J]. Materials for mechanical engineering, 2014, 38(7): 84-89.
- [5] SHIHAB S K, ZAHID A K, MOHAMMAD A, et al. RSM based study of cutting temperature during hard turning with multilayer coated carbide insert[J]. Procedia materials science, 2014, 6: 1233-1242.
- [6] 宋诚, 朱丽慧, 刘振宇, 等. α -Al₂O₃ 层厚度对 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 涂层抗氧化性能的影响[J]. 硬质合金, 2016, 33(6): 365-372.
- SONG Cheng, ZHU Li-hui, LIU Zhen-yu, et al. Effect of α -Al₂O₃ layer thickness on oxidation resistance of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN coatings[J]. Cemented carbide, 2016, 33(6): 365-372.
- [7] BOING D, DE OLIVEIRA A J, SCHROETER R B. Limiting conditions for application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al₂O₃/TiN) coated cemented carbide grades in the turning of hardened steels[J]. Wear, 2018, 416-417: 54-61.
- [8] RUPPIA S, LARSSON A, FLINK A. Nanoindentation hardness, texture and microstructure of α -Al₂O₃ and κ -Al₂O₃ coatings[J]. Thin solid films, 2008, 516: 5959-5966.
- [9] RUPPIA S, LARSSON A. Deposition, microstructure, and properties of nanocrystalline Ti(C,O,N) coatings[J]. J vac sci technol A: Vac surf films, 2003, 21: 66-75.
- [10] SOBIECKI J R, MAŃKOWSKI P, WIERZCHOŃ T. Increased wear and corrosion resistance of Ti(NCO) layers by annealing in a nitrogen plasma atmosphere[J]. Vacuum, 2003, 68: 105-111.
- [11] HSIEH J H, WU W, LI C, et al. Deposition and characterization of Ti(C,N,O) coatings by unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2003, 163-164: 233-237.
- [12] HSIEH J H, LI C, WU W, et al. Synthesis of Ti(C,N,O) coatings by unbalanced magnetron sputtering[J]. J mater process technol, 2003, 140: 662-667.
- [13] CZETTL C, MITTERER C, MÜHLE U, et al. CO addition in low-pressure chemical vapour deposition of medium-temperature TiC_xN_{1-x} based hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 2011206: 1691-1697.
- [14] MOURA C, LUÍS C, CHAPPÉ J M, et al. Study on the thermal stability of Ti(C,O,N) decorative coatings[J]. Plasma process polym, 2009, 6: s755-s759.
- [15] ZHU Li-hui, ZHANG Yu-meng, HU Tao, et al. Oxidation resistance and thermal stability of Ti(C,N) and Ti(C,N,O) coatings deposited by chemical vapor deposition[J]. Int j refract metals hard mater, 2016, 54: 295-303.
- [16] BAN Z G, ROW M J, LIU Y X, et al. Cutting insert with a wear-resistant coating scheme exhibiting wear indication and method of making the same: America, US8080323 B2[P]. 2012-11-20.
- [17] LEICHT P R, LIU Z Y, LIU Y X, et al. Multilayer structured coatings for cutting tools: America, US9365925 B2[P]. 2016-06-14.
- [18] 刘庆露, 朱丽慧, 刘振宇. 微喷砂处理对 TiN/MT-TiCN/Al₂O₃/TiOCN 多层涂层摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 371-377.
- LIU Qing-lu, ZHU Li-hui, LIU Zhen-yu. Effect of micro-blasting post-treatment on the friction and wear properties of TiN/MT-TiCN/Al₂O₃/TiOCN multilayer coatings[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 371-377.
- [19] SHTANSKY D V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC targets[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(23): 3595-3609.