

硬质 TiAlCN 多层膜的微观结构设计与 摩擦磨损性能研究

张而耕, 付巧慧, 梁丹丹*, 陈强*, 周琼, 黄彪

(上海应用技术大学 上海物理气相沉积 (PVD) 超硬涂层及装备工程技术研究中心, 上海 201418)

摘要: **目的** 利用阴极电弧离子镀技术在不锈钢基体上分别制备了以 TiN 为打底层的 TiAlCN 单层涂层、TiAlN-TiAlCN 双层涂层及 TiAlN-TiAlCN 多层涂层, 研究并得出多层结构能提高 TiAlCN 涂层力学性能和耐磨性能。**方法** 采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪表征 TiAlCN 涂层的微观形貌和物相组成; 进一步, 通过纳米压痕仪、维氏硬度计评估 TiAlCN 涂层的力学性能; 最后, 通过摩擦磨损试验机、拉曼光谱仪和能谱仪 (EDS) 等分析了 TiAlCN 涂层的摩擦磨损性能。**结果** 所制备的 TiAlCN 单层涂层、TiAlN-TiAlCN 双层涂层及 TiAlN-TiAlCN 多层涂层均存在液滴, 且多层结构能够显著提高 TiAlCN 涂层的表面质量。3 种涂层的主要组成相均为 (Ti,Al)(C,N), 且沿着 (111)、(200)、(220) 的晶面择优生长。相较于 TiAlCN 单层和 TiAlN-TiAlCN 双层涂层, TiAlN-TiAlCN 多层涂层表现出较高的硬度和较好的韧性。摩擦磨损后, 3 种涂层的 I_D/I_G 值均提高, 表明涂层的石墨化程度均增加。另外, TiAlCN 涂层的磨损机理均为磨粒磨损和氧化磨损, 其中 TiAlN-TiAlCN 多层涂层的摩擦因数最高 (0.26)、磨损率最低 ($9.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。**结论** 结构对于 TiAlCN 涂层的力学性能及摩擦学性能有显著的影响, 相较于单层及双层涂层, 多层结构的引入有效提高了 TiAlCN 涂层的力学性能及耐磨性。

关键词: TiAlCN; 多层涂层; 结构设计; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)23-0143-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.23.012

Microstructural Design and Tribological Properties of TiAlCN Multilayer Films

ZHANG Ergeng, FU Qiaohui, LIANG Dandan*, CHEN Qiang*, ZHOU Qiong, HUANG Biao

(Shanghai Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and Equipment Engineering Technology
Research Center, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: Although TiAlCN coating exhibits high hardness and good self-lubricity in high-speed cutting and non-lubricated

收稿日期: 2023-12-20; 修订日期: 2024-05-23

Received: 2023-12-20; Revised: 2024-05-23

基金项目: 上海市优秀技术带头人计划资助 (22XD1434500); 校协同创新项目 (XTCX2022-24); 引进人才科研经费 (YJ2022-31); 国家自然科学基金 (51901138); 上海市自然科学基金 (20ZR1455700); 浙江省水利水电装备表面工程技术研究重点实验室开放基金资助 (20240307)

Fund: Program of Shanghai Technology Research Leader (22XD1434500); Collaborative Innovation Foundation (XTCX2022-24); Initial Funding of Scientific Research for the Introduction of Talents (YJ2022-31); National Natural Science Foundation of China (51901138); Shanghai Natural Science Foundation (20ZR1455700); Open Fund of Key Laboratory of Research on Hydraulic and Hydro-Power Equipment Surface Engineering Technology of Zhejiang Province (20240307)

引文格式: 张而耕, 付巧慧, 梁丹丹, 等. 硬质 TiAlCN 多层膜的微观结构设计与摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(23): 143-152.
ZHANG Ergeng, FU Qiaohui, LIANG Dandan, et al. Microstructural Design and Tribological Properties of TiAlCN Multilayer Films[J]. Surface Technology, 2024, 53(23): 143-152.

*通信作者 (Corresponding author)

working environments, the microcracks and spalling generated during the practical applications greatly limit its wide application. Therefore, how to improve the toughness of the TiAlCN coating and enhance the binding force between the coating and the substrate has become a hot spot in the research. Previous studies have shown that the mechanical properties of coatings can be further improved by adjusting or designing the microstructure of the coatings. However, there are fewer studies on the structural changes of TiAlCN coatings and their effects on mechanical and tribological properties. Therefore, the effect of the multilayer structure on the mechanical and tribological properties of TiAlCN coatings was investigated, and the underlying mechanism was also discussed.

Based on the cathode arc technique, a TiAlCN monolayer coating, a TiAlN-TiAlCN bilayer coating, and a TiAlN-TiAlCN multilayer coating were deposited on 316 stainless steel substrates with a dimension 20 mm×20 mm×2 mm. In order to improve the binding force between the coating and the substrate, the bottom layer TiN was successfully deposited on the substrate. The micromorphology and phase composition of the TiAlCN coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Raman spectrometer, respectively. Furthermore, the mechanical properties of the TiAlCN coating were evaluated by nanoindentation instrument and Vickers hardness tester. Finally, the tribological properties of the TiAlCN coating were analyzed by friction wear testing machine, Raman spectrometer, and energy dispersive spectrometer (EDS).

The experimental results and analysis showed that the introduction of multilayer structure could improve the mechanical properties and wear resistance of the TiAlCN coating. The results showed that there are large droplets in all TiAlCN coatings. In addition, the introduction of multilayer interfaces could effectively inhibit the growth of columnar crystals and refine the grain size, thus significantly improving the surface quality of the TiAlCN multilayer coatings. The main compositional phases of all TiAlCN coatings were (Ti, Al)(C, N), which grew along the (111), (200) and (220) crystal planes. However, compared with the monolayer coating, the diffraction peak of the bilayer and multilayer coatings were shifted due to the change of lattice constant. Among these three coatings, the TiAlCN multilayer coating showed the highest hardness and the best toughness benefiting from the coherent strengthening effect and modulus difference theory. Moreover, the multilayer coating could produce more elastic deformation to disperse and absorb stress under load. The I_D/I_G values of the worn TiAlCN coatings were increased, indicating the enhanced degree of graphitization of TiAlCN coatings. The wear mechanisms of all TiAlCN coatings were abrasive wear and oxidation wear. In addition, the TiAlCN multilayer coating presented the highest friction coefficient (0.26) and the lowest wear rate ($9.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$), which was ascribed to the increased contact area between the TiAlN sublayer and the friction pair, the larger I_D/I_G ratio, and the higher oxidation degree.

Consequently, compared with monolayer and bilayer TiAlCN coatings, the mechanical properties and wear resistance of TiAlCN multilayer coatings could be significantly improved by the introduction of multilayer structure.

KEY WORDS: TiAlCN; multi-layer coating; structure design; mechanical property; tribological properties

TiAlCN 涂层因具备较高的硬度及良好的自润滑性而能够运用于高速切削和无润滑的工作环境^[1-4], 但单层 TiAlCN 涂层在实际应用中因韧性差、与基体结合力弱而导致 TiAlCN 涂层在受到冲击及交替载荷作用的情况下易产生疲劳裂纹扩展及剥落, 限制了 TiAlCN 涂层的广泛应用。因此, 如何提高 TiAlCN 涂层的韧性、增强涂层与基体的结合力已成为目前研究的热点之一。以往的研究表明, 通过调节涂层的微观组织结构或对涂层进行梯度化^[5-6]、多层化结构设计^[7-8], 能够在涂层原有性能的基础上, 进一步提高涂层的韧性及结合力。如 Li 等^[9]研究发现当 C 含量为 42% (原子数分数) 时, TiAlCN 梯度涂层的韧性最佳, 这主要归因于高的 C 含量导致 C 在 TiAlCN 涂层中能够以非晶态的形式存在, 在抑制涂层柱状晶生长的同时, 阻碍了裂纹沿晶界扩展, 提高了涂层的韧性^[10]。Lei 等^[11]研究了调制周期对 TiAlN/TiAlCN 多

层涂层力学性能的影响, 发现调制周期为 68 nm 的 TiAlN/TiAlCN 多层涂层因 TiAlN 和 TiAlCN 层调制比为 1:1, 且具有对称结构, 可以有效中和界面中的应力而表现出较好的结合力和较高的硬度。Zhou 等^[12]研究调制比对 TiAlN/TiAlCN 涂层力学性能的影响, 发现调制比为 1.0 的 TiAlN/TiAlCN 多层涂层由于在界面处的位错迁移率较低、 $\text{sp}^3\text{-C}$ 键含量较多而使得涂层的硬度和压缩弹性模量最高。也有学者研究单层与梯度涂层^[13-14]、单层与多层涂层对 TiAlSiN 力学性能的影响^[15], 发现 TiAlSiN 多层结构涂层的韧性、硬度及结合力优于梯度涂层, 单层涂层的性能最差。这是由于梯度涂层和多层涂层的结构减轻了层与层之间的应力, 同时一定程度上抑制了柱状晶的生长。而且多层结构的交替结构能够抑制位错在界面移动, 释放层间应力, 并可以阻碍裂纹向下延伸发生偏转, 从而在使得该涂层具有更高的韧性和结合力的同时具

备高的硬度^[11,14,16]。然而总结以往的研究发现, 关于结构对于 TiAlCN 涂层性能影响的研究较少。

涂层往往应用于工件表面起到耐磨防护的作用, 其耐磨性对于工件性能的提升具有重要影响。研究表明, 多层化结构设计不仅能够提高硬度、韧性, 还能够提高涂层的耐磨性。Li 等^[17]研究了 TiSiN 单层、CrAlN/TiSiN 双层膜和 CrAlN/TiSiN 交替多层膜的摩擦性能, 结果表明 TiSiN 交替多层膜相较于单层和双层膜表现出较低的摩擦因数和磨损率。这归因于多层涂层不仅可以增加韧性、抑制裂纹扩展, 而且还能有效地减小涂层与基体界面处的剪切应力以及提高涂层的结合强度, 从而起到强化涂层摩擦磨损性能的效果。Tillmann 等^[18]研究直流磁控溅射 (DCMS) 和高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 对 TiAlCN 单层、梯度及多层涂层摩擦性能的影响, 发现与 DCMS 制备的多层涂层相比, HiPIMS 制备的多层涂层表现出更高的抗磨损性能。

本文采用阴极电弧离子镀技术分别制备了 TiAlCN 单层涂层、TiAlN-TiAlCN 梯度涂层及 TiAlCN 多层涂层, 对比研究了结构变化对 TiAlCN 涂层微观结构、力学及摩擦磨损性能的影响, 为制备高性能 TiAlCN 涂层提供理论支撑和实验参考。

1 实验

1.1 涂层制备

采用阴极电弧离子镀技术在 316L 不锈钢 (20 mm×20 mm×2 mm) 基体上分别制备 TiAlCN 单层涂层 (S1)、TiAlN-TiAlCN 双层涂层 (S2) 和 TiAlN-TiAlCN 多层纳米复合涂层 (S3), 具体涂层结构如图 1 所示。采用的靶材均为 574 mm×174 mm×20 mm、纯度为

99.9% 的 Ti 单质靶和 AlTi (Al:Ti=67:33) 合金靶。在涂层制备前, 首先在丙酮中对基材进行 15 min 超声波清洗后烘干; 后将不锈钢基片装夹至真空炉腔, 并将炉腔真空度抽至 1×10^{-3} Pa、基材加热至 400 °C; 随后, 在氩气 (Ar) 环境中, 设置基体偏压 -700 V, 对基体进行 10 min 的 Ar 离子刻蚀清洗, 以去除基体表面的污染物与氧化层, 同时活化基体表面, 从而提高了涂层与基材间的结合力。最后, 所有涂层的制备均在 N₂ 环境中进行, 且所有涂层均采用相同的 TiN 打底层。TiN 打底层的制备参数为: 基体偏压 -200 V, Ti 靶电流 130 A, N₂ 流量 120 mL/min, 沉积时间 15 min。除沉积时间以外, 所有涂层中 TiAlN 层和 TiAlCN 层的沉积参数保持不变。TiAlN 的制备参数为: 偏压 -60 V, AlTi 靶电流 130 A, N₂ 流量 150 mL/min。TiAlCN 层的制备参数为: 偏压 -60 V, AlTi 靶电流 130 A, N₂ 流量 150 mL/min, C₂H₂ 流量 30 mL/min。以上涂层中, S1 中 TiAlCN 层的沉积时间为 110 min; S2 中 TiAlN、TiAlCN 层的沉积时间分别为 20 min 和 90 min; S3 中 TiAlN、TiAlCN 的沉积时间分别为 2 min 和 9 min, 并交替沉积 10 次。

1.2 涂层表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI inspect f50, USA) 观察涂层的表、截面形貌, 并利用能谱仪 (EDS) 分析涂层的元素组成。使用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, Japan) 分析涂层的物相结构, 入射检测射线为 Cu K_α 射线 ($\lambda=0.15418$ nm), 衍射角 2θ 为 30°~65°, 扫描速率为 4 (°)/min。利用拉曼光谱仪 (DXR, America) 检测涂层中的碳元素团簇及杂化信息, 波长为 532 nm, 拉曼漂移为 800~2 000 cm⁻¹。通过纳米压痕仪 (UltraMicro Indentation

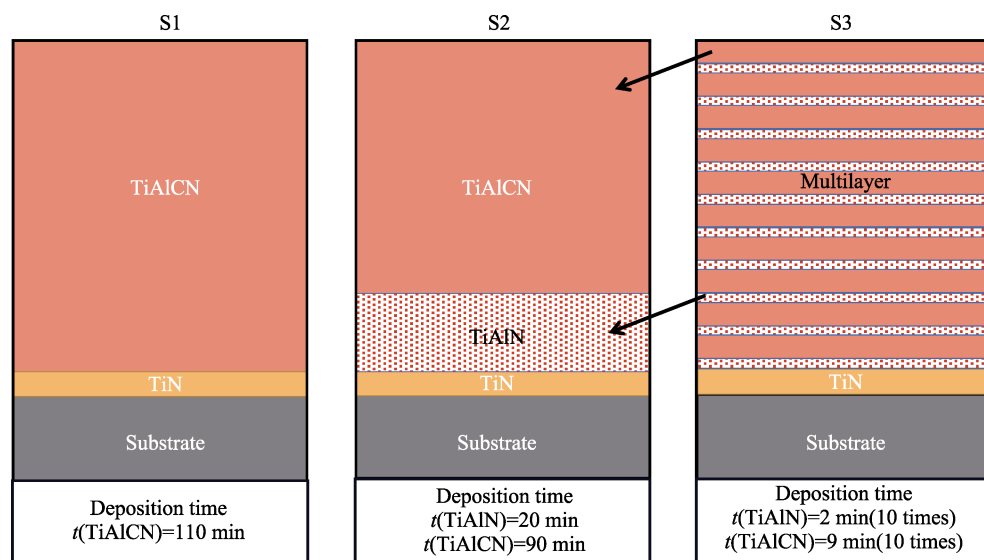


图 1 S1、S2 和 S3 涂层的结构示意图

Fig.1 Structural schematic diagrams of S1, S2 and S3 coatings

System 2000, CSIRO, Australia) 连续刚度的方法表征涂层的硬度及弹性模量, 峰值载荷为 10 mN, 保载时间为 5 s, 取 5 个点硬度的平均值作为涂层硬度。基于压痕法, 采用维氏硬度计测试 3 种不同结构 TiAlCN 涂层在 500 mN 峰值载荷下的断裂韧性。

1.3 摩擦磨损实验

在室温下, 采用球盘式摩擦磨损试验机 (UMT TriboLab, USA) 评判不同结构下 TiAlCN 涂层的摩擦性能, 对磨副为直径 6 mm 的 ZrO₂ 陶瓷球, 摩擦磨损实验装置如图 2 所示。具体测试参数如下: 法向载荷 3 N, 频率 3 Hz, 轨迹半径 4 mm, 摩擦时间 15 min。在摩擦过程中记录滑动过程中摩擦因数的变化。采用白光干涉仪 (Bruker ContourGT-X 3D) 并结合 Origin 软件计算涂层的磨损体积。通过 SEM 观察涂层的磨损形貌, 通过 EDS 分析磨损区域的元素分布, 并分析涂层的磨损机理。磨损率 ω 由公式 (1) [19-20] 得出。

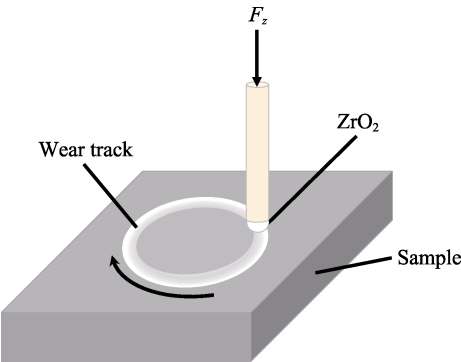


图 2 磨损实验示意图
Fig.2 Schematic diagram of wear experiment

$$\omega=\frac{V_{\text{loss}}}{2\pi r f t\times F_z}\tag{1}$$

式中: V_{loss} 为磨痕磨损体积 (mm³); t 为磨损时间 (min); f 为频率 (Hz); r 为磨损半径 (mm); F_z 为摩擦副对样片所施加的法向载荷 (N)。

2 结果与分析

2.1 微观结构和力学性能

图 3 为 S1、S2、S3 涂层的表面和截面形貌。3 种涂层的表面均分布有液滴。研究表明, 通过改变工艺参数能够减少阴极电弧离子镀膜表面的液滴, 但无法完全去除。这是由于阴极电弧离子镀技术在电弧蒸发时, 容易产生未熔融的金属颗粒 [21-23]。对比 3 种涂层的表面形貌 (图 3a、b 和 c), 能清晰地看出多层结构涂层的表面质量得到提升。这是由于 Ti 靶和 AlTi 靶交替使用, 减少了靶表面温度的积累 [24]。涂层的截面形貌如图 3d、e 和 f 所示, S1、S2 和 S3 涂层的厚度分别为 1.9、2.0、2.0 μm , 其中 S3 涂层中 TiAlCN 和 TiAlN 亚层的厚度分别为 147 nm 和 23 nm。

图 4 为 S1、S2 和 S3 涂层的 XRD 衍射图谱。由图 4 可知, 3 种涂层的择优生长取向基本一致, 都表现为面心立方结构, 并沿多个晶面指数生长。在 36.3°、43.8°和 61.1°附近的衍射峰分别对应 (Ti,Al) (C,N) 的 (111)、(200) 和 (220) [25]。S2 的 (Ti,Al) (C,N) (111) 衍射峰强度明显小于 S1 和 S3。这是由于 S2 中 C 浓度过高而导致 TiN (111) 衍射峰减弱 [26]。与 S1 相比, S2 和 S3 的 (Ti,Al) (C,N) 的 (200) 和 (220) 衍射峰有所偏移, 这是由于结构变化使得 Al 原子替换 TiN 晶格中的 Ti 原子、C 原子替换 TiN 晶格中的 N 原子的程度

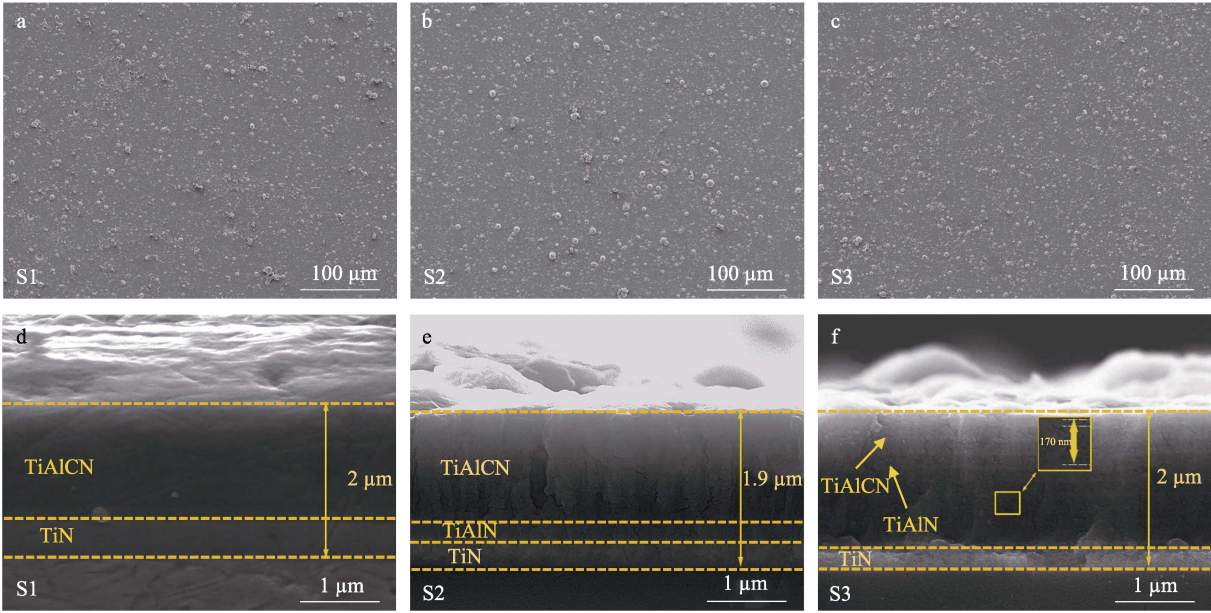


图 3 表面和截面 SEM 形貌
Fig.3 Surface and cross-sectional SEM images

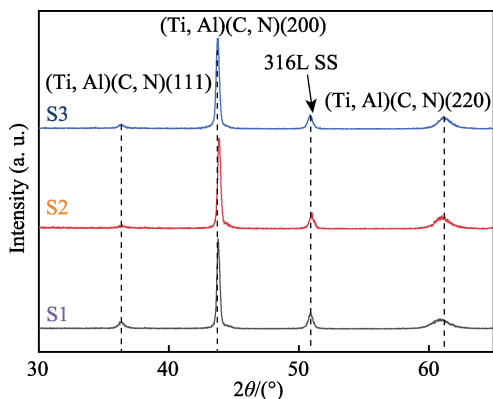


图 4 S1、S2 和 S3 涂层的 XRD 衍射图谱
Fig.4 XRD diffraction patterns of S1, S2 and S3 coatings

不同,使得晶格常数发生变化,进而导致衍射峰有所偏移^[27]。根据 Scherrer 公式^[28]得出 S1、S2 和 S3 的晶粒尺寸依次为 20.14、20.18、18.71 nm,与单层和双层涂层相比,制备的多层涂层的晶粒尺寸被削弱。这是因为多层界面的引入,有效抑制了柱状晶的生长,晶粒尺寸得到细化^[29]。

图 5 为 S1、S2 和 S3 涂层的纳米硬度 (H) 和弹性模量 (E)。S1、S2 和 S3 涂层的硬度值分别为 7.2、9.7、10.8 GPa。对比于 S1 和 S2,多层化的结构设计使得 S3 多层涂层的 H 及 E 均得到了显著提升。在类似的研究中, Sun 等^[30]发现 TiAlBN/TiAlN 多层涂层的硬度 (36.2 GPa) 高于单层 TiAlBN (28.6 GPa),这归因于多层涂层界面处存在大量共格结构,出现共格强化效应,而且涂层在生长方向上形成交变应力场,阻碍涂层内部的位错运动。Yang 等^[31]发现多层结构存在共格应变和固溶强化效应,使得 TiAlTaN/TiAlN 多层涂层的硬度 (34.3 GPa) 及弹性模量 (461.9 GPa) 高于 TiAlTaN 单层涂层的硬度 (24.9 GPa) 及弹性模量 (301.6 GPa)。此外, TiAlCN、TiAlN 层的剪切模量差导致多层结构涂层在界面处产生位错能差^[32-34],即当位错由低剪切模量层向高剪

切模量层运动时会产生阻碍位错运动的应力,从而提升 TiAlN-TiAlCN 多层涂层的硬度^[35]。因此, S3 涂层硬度及弹性模量的提升可能归因于多层结构内部产生的共格应变及多层结构的位错运动阻碍。

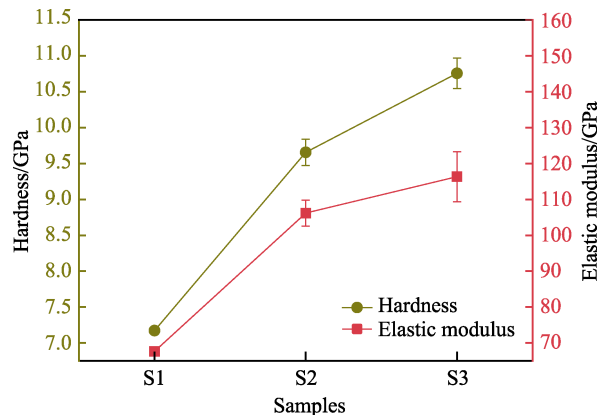


图 5 S1、S2 和 S3 涂层的硬度和压缩弹性模量
Fig.5 Hardness and compress elastic modulus of S1, S2, and S3 coatings

韧性是涂层重要的力学性能之一。压痕法是根据裂纹扩展来评价涂层韧性的一种方法。在本研究中,涂层的压痕 SEM 形貌如图 6 所示。对比 3 种涂层的压痕形貌,能清晰地看到图 6 中涂层压痕 1、2、3 处周围均未出现裂纹,这表明涂层均具有优越的断裂韧性^[36]。这是由于 3 种不同结构的涂层中都存在较多的非晶 C 相,有利于降低涂层的脆性,提高涂层的塑性变形能力。此外,在压痕周围没有出现涂层剥离,说明在外界作用下涂层具有良好的黏附强度^[37]。图 6 表明,涂层压痕区域的四边处均出现裂缝,其中 S3 的裂纹长度最短。这意味着 S3 具备较好的抗裂纹扩展能力。导致上述现象的主要原因是多层结构可以产生更多的弹性变形来分散和吸收应力,使其在发生塑性变形之前能够承受更多的载荷^[15],从而减轻单层涂因应力集中,进而导致裂纹扩展和剥落现象^[38-39]。涂

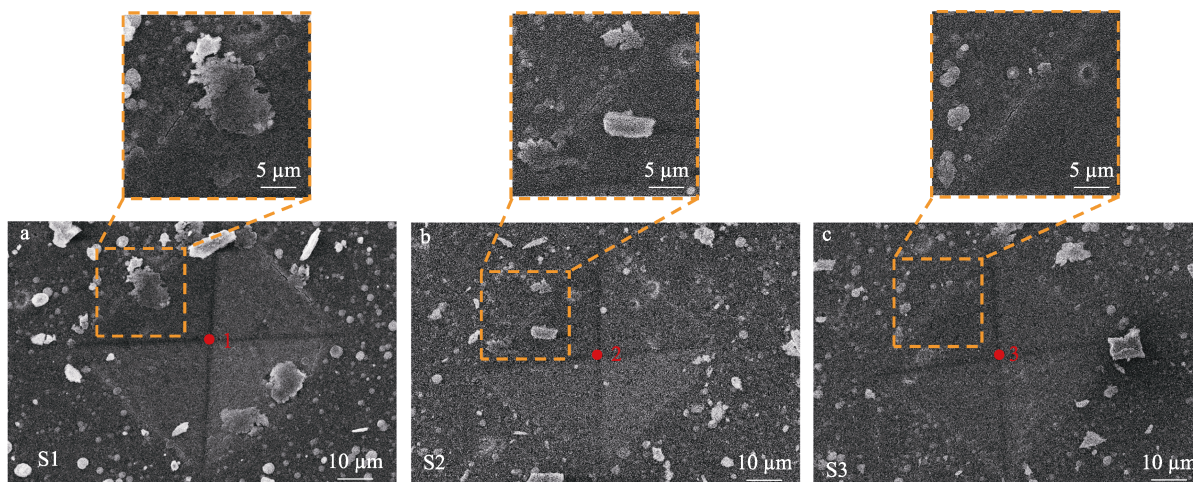


图 6 S1 (a)、S2 (b) 和 S3 (c) 涂层的压痕形貌
Fig.6 Indentation morphologies of S1 (a), S2 (b), and S3 (c) coatings

层的层与层之间交错,界限不清晰,则表明涂层的结合力好。图 3f 表明涂层的层与层之间界面模糊,元素发生了相互扩散,从而能够进一步提升涂层的结合力,减低涂层剥离和开裂的趋势。因此,多层结构不仅有助于阻碍晶界滑动和位错运动,还能够细化晶粒和阻碍裂纹的萌生及扩展,提高涂层的硬度及韧性。

2.2 摩擦磨损性能

图 7 为 S1、S2 和 S3 涂层在室温下的摩擦因数-时间曲线。在初始阶段摩擦曲线波动较大,这是由于涂层表面缺陷导致摩擦滑动过程中试样与摩擦副不完全接触、接触应力变化大^[12]。该阶段被称之为磨合阶段。随着滑动时间的增加,涂层表面与摩擦副接触逐渐平稳,接触应力变化减小,摩擦因数趋于平稳。S1、S2 和 S3 涂层的摩擦因数分别为 0.15、0.12 和 0.26。相较于 S1 和 S2 涂层, S3 涂层的摩擦因数最高。以往的研究表明, C 元素掺杂能够有效降低 TiAlN 涂层的摩擦因数,提高涂层的耐磨性能。段佳妮等^[36]研究了 TiAlN 与 TiAlCN 涂层的摩擦性能,发现 TiAlCN 涂层的摩擦因数因涂层中的碳润滑相与摩擦副之间形成润滑层而明显低于 TiAlN 涂层。且随着碳含量的增加, TiAlCN 涂层中的非晶碳 sp^2 -C 含量增加,使得 TiAlCN 涂层的摩擦因数进一步降低^[40]。在摩擦磨损试验中,随着摩擦时间的增加,摩擦副与 S3 中的

TiAlN 亚层先接触,且 TiAlN 涂层的摩擦因数高于 TiAlCN 涂层,使得 S3 表现出较高的摩擦因数及较大幅度的摩擦曲线波动。

Raman 光谱是一种相对简单的无损分析技术,广泛应用于非晶碳膜的微观结构信息分析。为了分析涂层结构对其摩擦性能的影响,对摩擦实验前后的涂层进行拉曼光谱测试。图 8a 为 3 种涂层摩擦前 (S)、后 (S') 的拉曼光谱,均在 $1\ 200\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现宽峰。对拉曼光谱进行高斯峰拟合,位于 $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 530\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应着 D 峰和 G 峰, G 峰是由于

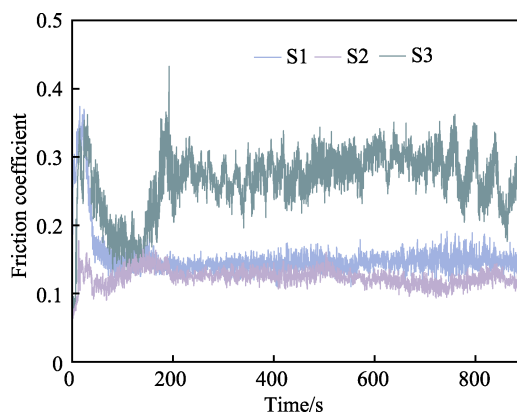


图 7 S1、S2 和 S3 涂层的摩擦因数-时间曲线
Fig.7 Friction coefficient-time curves of S1, S2, and S3 coatings

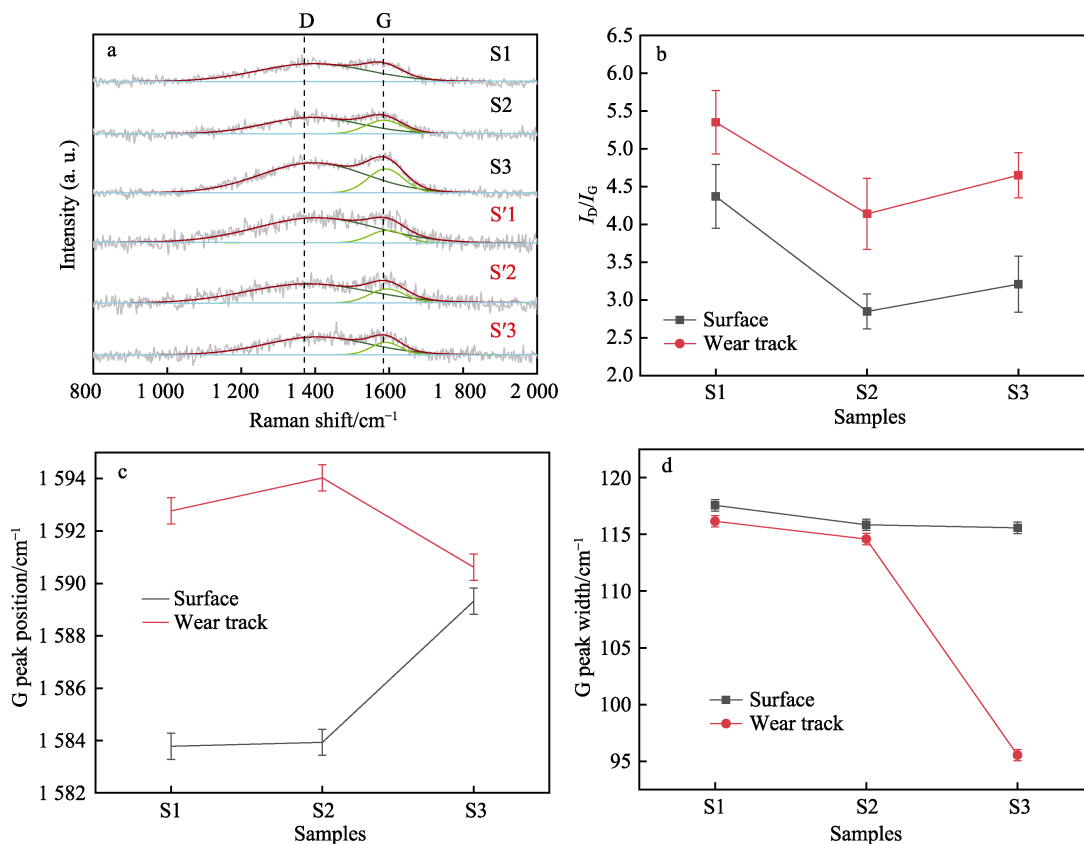


图 8 S1、S2 和 S3 涂层摩擦前后拉曼光谱 (a)、 I_D/I_G 比 (b)、G 峰宽 (c) 和 G 峰位置 (d)
Fig.8 Raman spectra (a), I_D/I_G ratio (b), G peak width (c) and G peak position (d) of S1, S2 and S3 coatings before and after friction

石墨晶粒中 sp^2 对激光的 Raman 散射引起的, D 峰是由于晶粒边界的无序碳键 Raman 散射产生引起的^[41-42]。这表明所有涂层在摩擦前后均存在非晶碳, 这也是 3 种涂层较 TiAlN 涂层表现出较低摩擦因数的原因^[43]。为了更直观地比较不同 TiAlCN 涂层在磨损前后的变化, 图 8b、c 和 d 列出了 3 种涂层摩擦前后 I_D/I_G 、G 峰位置和 G 峰半高宽。与摩擦前相比, 磨损后涂层的 I_D/I_G 均增加、G 峰宽化程度也减小且均向高波数移动, 表明摩擦能够减小 sp^2 -C 的紊乱程度, 增加涂层的石墨化程度。这与摩擦过程中啮合处局部温度升高、涂层界面剪切应力降低有关^[44-46]。此外, 摩擦前 S1、S2 和 S3 的 I_D/I_G 分别为 4.37、2.85 和 3.21。摩擦后 S1、S2 和 S3 的 I_D/I_G 分别为 5.35、4.14 和 4.65。摩擦前后 S1、S2 和 S3 的 I_D/I_G 变化值分别为 0.98、1.29 和 1.44, 其中 S3 的 I_D/I_G 变化值最大。这是由于多层结构的引入, S3 涂层在摩擦过程中表现增多的石墨相含量和降低的无序度多于 S1 及 S2

涂层^[47]。

S1、S2 和 S3 涂层的磨损痕迹相应的截面形状和三维形态分别如图 9 所示。根据图 9a、c 和 e 所示的横截面轮廓, S1、S2 和 S3 磨损痕迹的最大深度 (d_{max}) 分别为 1.87、1.64、1.04 μm , 横截面积 (S) 分别为 259.56、155.24、75 μm^2 , 平均磨损率 (ω) 分别为 3.2×10^{-5} 、 1.92×10^{-5} 、 $9.3 \times 10^{-6} mm^3/(N \cdot m)$ 。相较于 S1 和 S2 涂层, S3 涂层的磨损率最低。S3 涂层在与摩擦副进行对抗时, 由于多层涂层之间的多界面, 使得涂层表面上产生的裂缝及缺陷难以向下延伸, 从而降低了涂层因外力作用发生大面积剥离的风险。同时, 高的硬度、高的韧性也是提高耐磨性能的重要指标。相较于 S1 和 S2, S3 多层涂层因能有效地阻碍晶界滑动、位错运动而表现出最高的硬度和韧性, 使得 S3 涂层在摩擦过程中起到了减摩和吸能的作用, 进一步降低了涂层的磨损率, 提高了涂层的耐磨性。

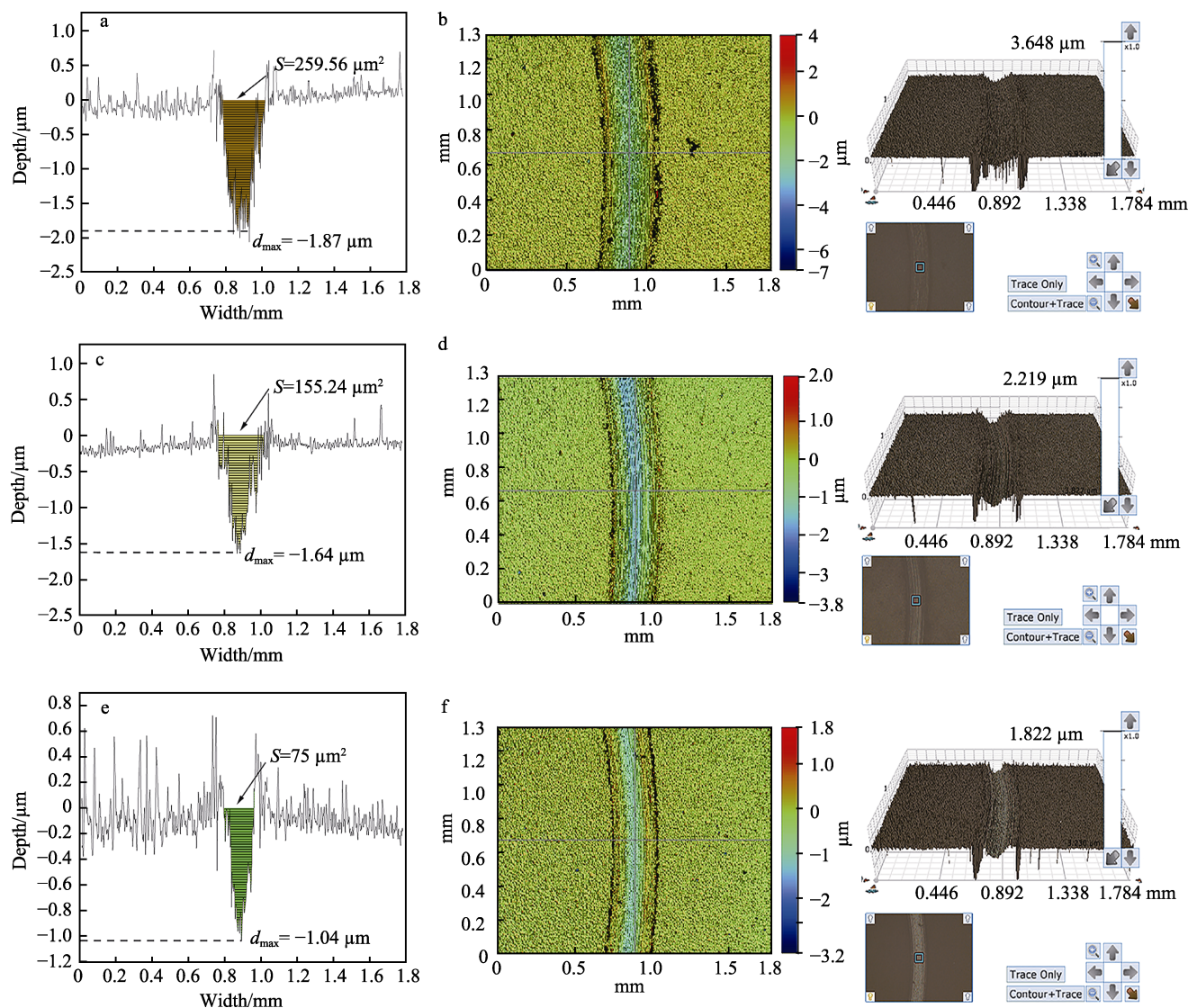


图 9 S1 (a、b)、S2 (c、d) 和 S3 (e、f) 磨损轨道的截面形状和三维形貌
Fig.9 Cross-sectional shape and 3D morphology of wear track with S1(a, b), S2(c,d) and S3 (e,f)

图 10 为不同涂层的 SEM 磨损形貌。如图 10a 所示, S1 在磨损后有剥落现象, 说明 S1 在摩擦期间伴有黏着性剥落, 且磨痕宽度最大。这归因于 S1 涂层无 TiAlN 过渡层而表现出较差的结合力和韧性。在摩擦副的作用下, 涂层容易产生扩展的微裂纹, 导致涂层剥离, 剥离的涂层作为硬质点进一步加剧涂层磨损, 最终表现出较高的磨损率^[48]。图 10b 可以观察到 S2 磨痕上存在犁沟及大量碎屑, 表明磨损机理主要为磨粒磨损。这是因为 S2 产生的磨屑在交变载荷作用下变为块状凸起, 这些凸起增强了摩擦过程中的滑动阻力, 使得在循环载荷加载下断裂形成了坚硬的磨粒, 沿着摩擦副滑动的方向, 这些磨粒与涂层表面接触处的应力较小, 在涂层表面产生擦伤, 形成了犁沟。而图 10c 表面光滑、犁沟较浅。为了进一步分析涂层

的磨损行为, 进一步表征了磨痕处的化学成分, 结果如表 1 所示。对比表 1 磨痕处的 EDS 结果, S3 涂层磨痕处的氧含量较高, 表明多层结构涂层在磨损过程中的氧化程度更大, 产生更厚的氧化膜对摩擦副起到了支撑作用, 减小了摩擦副与涂层的有效接触面积^[48-49]。对比 S1、S2 和 S3 涂层的磨损痕迹可知, 随着结构的变化, 涂层磨痕宽度和磨损程度依次减小。这是由于 S3 涂层的柱状生长因多界面的存在而断裂, 导致阻碍位错运动的障碍增多, 使得多层涂层抵抗塑性变形的能力提高, 表现出更高的硬度和承载力, 从而具有较低的磨痕宽度^[50]。此外, 磨痕宽度的减少也与 S3 涂层在摩擦过程中石墨相含量的大涨幅有关。因此, 多层结构的 TiAlCN 涂层具有较好的耐磨性。

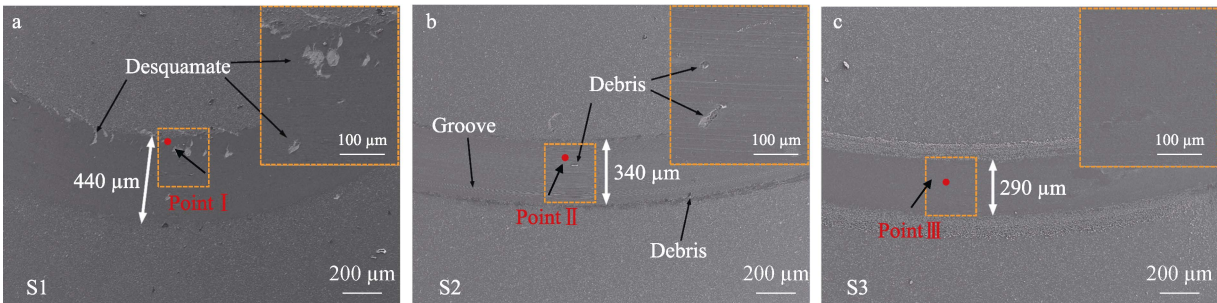


图 10 磨损 SEM 形貌
Fig.10 SEM morphology of wear

表 1 S1、S2 和 S3 涂层磨痕处元素含量分析
Tab.1 Chemical composition of various worn regions of S1, S2 and S3 coatings

Point	Element content/at. %					
	Ti	Al	C	N	Zr	O
I	8.4	16.3	30.3	20.1	0	24.9
II	10.8	19.5	25	21.1	0	23.5
III	9.4	17.5	24.5	18.6	0	30

3 结论

1) 采用阴极电弧离子镀技术分别制备了 TiAlCN 单层涂层、TiAlN-TiAlCN 双层涂层及 TiAlN-TiAlCN 多层涂层, 其中多层结构涂层的表面质量好, 截面厚度约为 2 μm, 且与单层和梯度涂层相比, 多层涂层的柱状晶结构被削弱。

2) 多层涂层的硬度最高, 为 10.78 GPa, 且韧性最好。这归因于多层结构阻碍了涂层的晶界滑动和位错运动, 有效抑制了柱状晶的生长, 使得晶粒细化。此外, 多层涂层的交替结构可以阻碍裂纹的扩展, 从而提高了涂层的硬度和韧性。

3) S1、S2 和 S3 涂层的摩擦因数分别为 0.15、0.12 和 0.26。由于采用交替多层结构, S3 具有较高的硬度和韧性而表现出最低的磨损率 (仅为 $9.6 \times$

$10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。多层涂层具有较好的耐磨性主要归因于晶粒细化导致力学性能的提升及摩擦时润滑相和氧化相含量的增加。

参考文献:

[1] ZHANG X, JIANG J, YUQIAO Z, et al. Effect of Carbon on TiAlCN Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5): 594-597.

[2] SHTANSKY D V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV H V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative Esintigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) Coating Dseposited by Sputtering of MAX-Phase Ti2-Cr AIC targets[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(23): 3595-3609.

[3] 袁嵩, 王帅, 方略, 等. H13 钢表面多弧离子镀 CrAlN 涂层的显微硬度及耐磨性影响[J]. 装备环境工程, 2023, 20(11): 115-120.

[4] YUAN S, WANG S, FANG L, et al. Effect on the Microhardness and Wear Resistance of Multi Arc Ion Plating CrAlN Coating on H13 Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(11): 115-120.

[4] 罗文芝, 赵容兵, 颜茜. 具有纳米调制结构的 AlTiN/AlCrN 复合涂层在干摩擦条件下的摩擦磨损性能研究

- [J]. 精密成形工程, 2023, 15(10): 129-135.
- LUO W Z, ZHAO R B, YAN Q. Friction and Wear Properties of AlTiN/AlCrN Composite Coatings with Nano Modulation Structure under Dry Friction Conditions[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(10): 129-135.
- [5] TONG M D, FU Q G, ZHOU L, et al. Ablation Behavior of a Novel HfC-SiC Gradient Coating Fabricated by a Facile One-Step Chemical Vapor Co-Deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(13): 4346-4355.
- [6] WANG Y C, SU D, JI H M, et al. Gradient Structure High Emissivity MoSi₂-SiO₂-SiOC Coating for Thermal Protective Application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 703: 437-447.
- [7] ZHANG D F, QI Z B, WEI B B, et al. Microstructure and Corrosion Behaviors of Conductive Hf/HfN Multilayer Coatings on Magnesium Alloys[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 9958-9966.
- [8] WANG T, JIN Y L, BAI L J, et al. Structure and Properties of NbN/MoN Nano-Multilayer Coatings Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 942-948.
- [9] LI X L, LI G J, LÜ W Z, et al. Controllable High Adhesion and Low Friction Coefficient in TiAlCN Coatings by Tuning the C/N Ratio[J]. Applied Surface Science, 2022, 597: 153542.
- [10] PEI Y T, GALVAN D, DE HOSSON J T M. Nanostructure and Properties of TiC/a-C: H Composite Coatings[J]. Acta Materialia, 2005, 53(17): 4505-4521.
- [11] LEI Z F, ZHU X D, LI Y H, et al. Characterization and Tribological Behavior of TiAlN/TiAlCN Multilayer Coatings[J]. Journal of Tribology, 2018, 140(5): 051301.
- [12] ZHOU B, WANG Y M, LIU Z B, et al. Effect of Modulation Ratio on Microstructure and Tribological Properties of TiAlN/TiAlCN Multilayer Coatings Prepared by Multi-Excitation Source Plasma[J]. Vacuum, 2023, 211: 111917.
- [13] SUI X D, LI G J, QIN X S, et al. Relationship of Microstructure, Mechanical Properties and Titanium Cutting Performance of TiAlN/TiAlSiN Composite Coated Tool[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 7524-7532.
- [14] XIAO B J, LIU J, LIU F, et al. Effects of Microstructure Evolution on the Oxidation Behavior and High-Temperature Tribological Properties of AlCrN/TiAlSiN Multilayer Coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 23150-23161.
- [15] MA H R, MIAO Q, ZHANG G H, et al. The Influence of Multilayer Structure on Mechanical Behavior of TiN/TiAlSiN Multilayer Coating[J]. Ceramics International, 2021, 47(9): 12583-12591.
- [16] KHLIFI K, DHIFLAOUI H, ZOGHLAMI L, et al. Study of Mechanical Behavior, Deformation, and Fracture of Nano-Multilayer Coatings during Microindentation and Scratch Test[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(3): 513-524.
- [17] LI C L, WANG L G, SHANG L L, et al. Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of CrAlN/TiSiN Multilayer Coating Deposited by PVD[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 29285-29294.
- [18] TILLMANN W, GRISALES D, STANGIER D, et al. Residual Stresses and Tribomechanical Behaviour of TiAlN and TiAlCN Monolayer and Multilayer Coatings by DCMS and HiPIMS[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 406: 126664.
- [19] EYRE T S. Wear Characteristics of Metals[J]. Tribology International, 1976, 9(5): 203-212.
- [20] CARON A, SHARMA P, SHLUGER A, et al. Effect of Surface Oxidation on the Nm-Scale Wear Behavior of a Metallic Glass[J]. 2011, 109(8): 083515.
- [21] WANG H T, XU Y X, CHEN L. Optimization of Cr-Al-N Coating by Multilayer Architecture with TiSiN Insertion Layer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 952-958.
- [22] ZHIRKOV I, PETRUHINS A, ROSEN J. Effect of Cathode Composition and Nitrogen Pressure on Macroparticle Generation and Type of Arc Discharge in a DC Arc Source with Ti-Al Compound Cathodes[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281: 20-26.
- [23] ZHOU Z, RAINFORTH W M, LEWIS D B, et al. Oxidation Behaviour of Nanoscale TiAlN/VN Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177: 198-203.
- [24] WANG D, LIN S S, LU J D, et al. Research on High Temperature Wear Resistance Mechanism of CrN/CrAlN Multilayer Coatings[J]. Tribology International, 2023, 180: 108184.
- [25] CHEN S Y, HAI G T, GAO H Y, et al. Modulation of the Charge Transfer Behavior of Ni(II)-Doped NH₂-MIL-125(Ti): Regulation of Ni Ions Content and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126886.
- [26] CHOE H J, KWON S H, LEE J J. Tribological Properties and Thermal Stability of TiAlCN Coatings Deposited by ICP-Assisted Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 282-285.
- [27] ELMKHAH H, MAHBOUBI F, ABDOLLAH-ZADEH A, et al. A New Approach to Improve the Surface Properties of H13 Steel for Metal Forming Applications by Applying the TiAlN Multi-Layer Coating[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 32: 873-877.
- [28] FATIMAH S, RAGADHITA R, AL HUSAENI D F, et al. How to Calculate Crystallite Size from X-Ray Diffraction (XRD) Using Scherrer Method[J]. ASEAN Journal of Science and Engineering, 2021, 2(1): 65-76.
- [29] 杨芳儿, 鲁叶, 李昂, 等. 调制比对 WS_x/a-C 多层膜微观组织及摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(3): 387-394.
- YANG F E, LU Y, LI A, et al. Effects of Modulation Ratio

- on Microstructure and Tribological Properties of $WS_x/a-C$ Multilayer Films[J]. Tribology, 2017, 37(3): 387-394.
- [30] ALISIR S H, EVRENSEL D. Investigation into Coating Structure and Wear Environment Effects on Tribological Properties of Piston Ring Coated with Monolayer TiAlN and Multilayer TiN/TiAlN[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 31(2): 1654-1666.
- [31] YANG Y, XU Y X, CHEN L, et al. Improved Ti-Al-N Coatings through Ta Alloying and Multilayer Architecture[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328: 428-435.
- [32] YASHAR P C, SPROUL W D. Nanometer Scale Multilayered Hard Coatings[J]. Vacuum, 1999, 55(3/4): 179-190.
- [33] WEI Y Q, ZONG X Y, JIANG Z Q, et al. Characterization and Mechanical Properties of TiN/TiAlN Multilayer Coatings with Different Modulation Periods[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(5): 1677-1683.
- [34] LI B H, MA X, LI W, et al. Effect of SiC Thickness on Microstructure and Mechanical Properties of (AlCrTiZrV)/SiC Nano-Multilayers Film Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2021, 730: 138724.
- [35] CHEN Z L, LOU M, GENG D S, et al. Effect of the Modulation Geometry on Mechanical and Tribological Properties of TiSiN/TiAlN Nano-Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 423: 127586.
- [36] MIENTUS R, ELLMER K. Reactive DC Magnetron Sputtering of Elemental Targets in Ar/N₂ Mixtures: Relation between the Discharge Characteristics and the Heat of Formation of the Corresponding Nitrides[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116: 1093-1101.
- [37] LIANG C L, CHENG G A, ZHENG R T, et al. Fabrication and Performance of TiN/TiAlN Nanometer Modulated Coatings[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(2): 813-817.
- [38] YUAN Z W, HAN Y T, ZANG S L, et al. Analysis of the Mechanical Properties of TiN/Ti Multilayer Coatings Using Indentation under a Broad Load Range[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 10796-10808.
- [39] 何恒基, 赵莎, 刘春海, 等. 磁控溅射制备 AlTiCrNiTa/(AlTiCrNiTa)N 多层涂层的力学性能及微结构分析[J]. 功能材料, 2023, 54(3): 3231-3236.
- HE H J, ZHAO S, LIU C H, et al. Mechanical Properties and Microstructure Analysis of AlTiCrNiTa/(AlTiCrNiTa)N Multilayer Coatings Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(3): 3231-3236.
- [40] LACKNER J M, WALDHAUSER W, EBNER R, et al. Room Temperature Pulsed Laser Deposited (Ti, Al) C_xN_{1-x} Coatings—Chemical, Structural, Mechanical and Tribological Properties[J]. Thin Solid Films, 2004, 468(1/2): 125-133.
- [41] ROBERTSON J. Diamond-Like Amorphous Carbon[J]. Materials Science & Engineering R, 2002, 37(4): 129-281.
- [42] NEUVILLE S. Quantum Electronic Mechanisms of Atomic Rearrangements during Growth of Hard Carbon Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(4): 703-726.
- [43] 段佳妮, 李文正, 赵春蕾, 等. 多弧离子镀制备 TiAlCN 和 TiAlN 涂层的结构和摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 139-148.
- DUAN J N, LI W Z, ZHAO C L, et al. Structure and Tribological Property of TiAlCN and TiAlN Coatings Prepared by Multi-Arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 139-148.
- [44] LIU Y, ERDEMIR A, MELETIS E I. An Investigation of the Relationship between Graphitization and Frictional Behavior of DLC Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86: 564-568.
- [45] ZHAO F, LI H X, JI L, et al. Ti-DLC Films with Superior Friction Performance[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(4): 342-349.
- [46] LI X W, WANG A Y, LEE K R. Insights on Low-Friction Mechanism of Amorphous Carbon Films from Reactive Molecular Dynamics Study[J]. Tribology International, 2019, 131: 567-578.
- [47] CUI W G, LAI Q B, ZHANG L, et al. Quantitative Measurements of sp³ Content in DLC Films with Raman Spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 1995-1999.
- [48] HUANG B, ZHANG E G, DU H M, et al. Effects of Annealing Temperature on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrAlTiN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 449: 128887.
- [49] WU Z T, YE R L, BAKHIT B, et al. Improving Oxidation and Wear Resistance of TiB₂ Films by Nano-Multilayering with Cr[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 436: 128337.
- [50] ÇOMAKLI O. Improved Structural, Mechanical, Corrosion and Tribocorrosion Properties of Ti₄₅Nb Alloys by TiN, TiAlN Monolayers, and TiAlN/TiN Multilayer Ceramic Films[J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 4149-4156.