

# Mo 含量对 AlCrMoSiN 涂层微观 结构和性能的影响

张冬青<sup>1</sup>, 刘艳梅<sup>1</sup>, 王子铭<sup>2</sup>, 张晓松<sup>1</sup>, 李壮<sup>1</sup>,  
曹凤婷<sup>1</sup>, 范其香<sup>1</sup>, 王铁钢<sup>1\*</sup>

(1.天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222;  
2.常州光洋轴承股份有限公司, 江苏 常州 213022)

**摘要:** **目的** 解决 AlCrSiN 涂层在高速干切削工况下耐磨性不足, 其服役寿命大幅降低的难题。**方法** 采用高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合技术, 对 AlCrMoSiN 涂层中的 Mo 含量进行优化, 研制一系列具有不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 涂层, 通过调节 CrMo 靶溅射功率, 改变涂层中的 Mo 含量。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、纳米压痕仪、纳米划痕仪、高温摩擦磨损试验机等检测设备对涂层微观形貌、物相组成、力学性能、摩擦学行为进行表征。**结果** 随 Mo 含量的增加, AlCrMoSiN 涂层的晶粒尺寸增大, 涂层厚度增加; XRD 衍射峰向大角度偏移, 并在(111)和(200)晶面上择优取向明显, 涂层中逐渐形成以 fcc-(Al,Cr,Mo)N 固溶相为主的结构。Mo 元素的掺杂使涂层内部出现晶格畸变现象, 在一定程度上增强了涂层的韧性。当涂层中 Mo 的原子数分数达到 21.3%时, 涂层的特征值  $H/E$  和临界载荷达到最高, 分别为 0.059 和 67.62 N, 涂层的摩擦因数为 0.54, 磨损率最低为  $7.97 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ 。**结论** Mo 元素的掺杂提高了 AlCrMoSiN 涂层的结晶度, 当 Mo 的原子数分数为 21.3%时, 涂层的耐磨损性能最佳。

**关键词:** AlCrMoSiN 涂层; 高功率脉冲磁控溅射; 脉冲直流磁控溅射; Mo 含量; 力学性能; 摩擦学行为  
**中图分类号:** TG156.88; TB114.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)01-0032-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.01.003

## Effects of Mo Content on Microstructure and Properties of AlCrMoSiN Coatings

ZHANG Dongqing<sup>1</sup>, LIU Yanmei<sup>1</sup>, WANG Ziming<sup>2</sup>, ZHANG Xiaosong<sup>1</sup>,  
LI Zhuang<sup>1</sup>, CAO Fengting<sup>1</sup>, FAN Qixiang<sup>1</sup>, WANG Tiegang<sup>1\*</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Changzhou NRB Corporation, Jiangsu Changzhou 213022, China)

**ABSTRACT:** AlCrSiN coating has broad application prospects in the field of cutting because of its high hardness and stable

收稿日期: 2024-09-25; 修订日期: 2024-11-08

**Received:** 2024-09-25; **Revised:** 2024-11-08

**基金项目:** 中央引导地方科技发展资金 (24ZYCGCG00520); 天津市自然科学基金项目 (22JCZDJC00670, 22JCYBJC01600)

**Fund:** Central Guidance of Local Science and Technology Development (24ZYCGCG00520); Natural Science Foundation of Tianjin (22JCZDJC00670, 22JCYBJC01600)

**引文格式:** 张冬青, 刘艳梅, 王子铭, 等. Mo 含量对 AlCrMoSiN 涂层微观结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(1): 32-41.

ZHANG Dongqing, LIU Yanmei, WANG Ziming, et al. Effects of Mo Content on Microstructure and Properties of AlCrMoSiN Coatings[J]. Surface Technology, 2025, 54(1): 32-41.

\*通信作者 (Corresponding author)

chemical properties. However, in the processing environment of high speed, high temperature and dry cutting, the wear resistance of the AlCrSiN coating is poor, resulting in cracks or even spalling of the coating, which seriously limits its superior performance. Therefore, it is urgent to develop a new tool coating with self-lubricating properties suitable for high temperature working environments. If a certain appropriate amount of Mo element is introduced into the AlCrSiN coating, it is expected to produce lattice distortion and strengthen the grain boundary through the replacement of Mo atoms with metal atoms in the nitride lattice, thereby improving the performance of the coating. At the same time, Mo element has the characteristic of easy oxidation at high temperature, and  $\text{MoO}_3$  lubricating films with low shear modulus can be formed during the friction process, which will effectively improve the wear resistance of the coating. However, when the content of Mo element is too high, the mechanical properties of the coating will be seriously reduced, and the coating is prone to cracking or spalling. On the contrary, when the Mo content is too low, the anti-friction effect is not obvious.

In this study, the Mo content in the AlCrMoSiN coating was optimized by high power pulsed magnetron sputtering and pulsed DC magnetron sputtering composite technology. AlCrSi alloy (atomic ratio 6 : 3 : 1), CrMo alloy (atomic ratio 1 : 4) and Cr element were used as targets. The Cr target was mainly used for bombardment cleaning and deposition of a CrN transition layer. Cemented carbide (25 mm×25 mm×3 mm), superalloy (25 mm×25 mm×2 mm) and single crystal silicon wafer (30 mm×10 mm×0.67 mm) were used as experimental substrates. A series of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents were developed by adjusting the sputtering power of the CrMo target (0-0.8 kW) at the deposition temperature of 400 °C and the deposition pressure of 1.6 Pa. The microstructure, phase composition, mechanical properties and tribological behavior of the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), nanoindentation, nanoscratch tester and high temperature friction and wear tester.

The results showed that with the increase of Mo content, the crystallinity of the AlCrMoSiN coatings increased, the grain size increased, and the coating thickness increased. The XRD diffraction peak shifted to a large angle, and the preferred orientation was obvious on the (111) and (200) crystal planes, and the structure dominated by fcc-(Al, Cr, Mo)N solid solution phases was gradually formed in the coatings. The hardness, elastic modulus and friction coefficient of the coatings decreased. The eigenvalues  $H/E$  and  $H^3/E^2$  increased first and then decreased. The wear rate decreased first and then increased. When the Mo content in the coatings reached 21.3at.%, the characteristic value  $H/E$  and critical load of the coatings reached the highest, which were 0.059 and 67.62 N, respectively. The friction coefficient of the coatings under room temperature friction was 0.54, and the lowest wear rate was  $7.97 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ , which was one order of magnitude better than that of the AlCrSiN coatings.

**KEY WORDS:** AlCrMoSiN coating; HiPIMS; pulsed DC; Mo content; mechanical property; tribological behavior

高速切削和干切削工艺凭借其高效节能的优势,成为了行业内的关注热点。然而,这些先进工艺对切削刀具的性能提出了更为苛刻的要求,特别是在耐磨性能与耐热性能方面面临着前所未有的挑战<sup>[1-2]</sup>。为了应对这些挑战,在刀具表面涂覆一层高性能的防护涂层是一种极为经济有效的措施。刀具涂层不仅能够抵抗高温和磨损,还可以降低刀具与工件之间的摩擦,增加刀具的使用寿命,从而提高切削效率与加工质量。

AlCrSiN 涂层因其具有硬度高、化学性能稳定等优点,在切削加工领域具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。该涂层以 AlCrN 涂层为基础,将 Si 元素掺杂其中,形成了  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  包裹 nc-(Al,Cr)N 的纳米复合结构。这种结构在细化晶粒的同时,还对 fcc-AlCrN 相的热分解起到了延缓作用,从而提高了涂层的力学性能与热稳定性。然而,在高速、高温以及干切削的加工环境中,AlCrSiN 涂层的耐磨性能较差,导致涂层出现裂纹,甚至剥落,严重限制了其优越性能的发挥,因此亟需

研发适应于高温工作环境且具有自润滑性能的新型刀具涂层。

近年来,研究者们对硬质涂层的摩擦学性能的优化展开了系列研究。特别是利用 W<sup>[4]</sup>、Mo<sup>[5]</sup>、V<sup>[6]</sup>等过渡金属元素在高温环境中易氧化形成 Magnéli 相的优异特性,来提升涂层的耐磨性能。这些元素在摩擦界面能够形成一层润滑膜,可显著降低涂层的摩擦因数和磨损率。Moussaoui 等<sup>[7]</sup>利用射频磁控溅射技术将 Mo 掺杂到 TiN 涂层中,研究发现,Mo 元素的引入使涂层从单一 TiN 相向 TiN、MoN 和  $\text{Mo}_2\text{N}$  的多相结构转变,显著细化了晶粒,并提高了涂层的耐磨性。类似地, Gao 等<sup>[8]</sup>的研究也表明,当 Mo 的原子数分数由 27.7%增至 49.4%时, Ti-Al-Mo-N 复合涂层的硬度和摩擦学性能均得到大幅提升。此外, Fu 等<sup>[9]</sup>对不同 Mo 含量的 CrMoSiCN 薄膜的微观结构和性能进行了深入研究,结果表明,  $\text{MoO}_x$  具有良好的润滑作用,当 Mo 的原子数分数达到 16.3%时,摩擦因数最低为 0.37,但氧化相的增多会降低涂层的致密性,导致涂

层的硬度也相应降低。

基于上述研究成果，将适量的 Mo 元素引入 AlCrSiN 涂层中，有望通过 Mo 原子与氮化物晶格中金属原子的置换作用，产生晶格畸变并强化晶界，进而提升涂层的性能<sup>[10]</sup>。同时，Mo 元素在高温下具有易氧化的特性，在摩擦过程中能形成低剪切模量的 MoO<sub>3</sub> 润滑膜，将有效提升涂层的耐磨损性能<sup>[11-12]</sup>。然而，当 Mo 元素的含量过高时，会严重降低涂层的力学性能，涂层在使用过程中易发生破裂或剥落现象。相反，Mo 含量过低时，则减摩效果不明显。因此，关于 Mo 含量对 AlCrSiN 涂层性能的具体影响机制还有待进一步研究。本文采用高功率脉冲磁控溅射与脉冲直流磁控溅射复合技术，通过精确调控 CrMo 靶的功率，制备了一系列不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 涂层。探究了 Mo 含量对涂层微观结构、力学性能及摩擦学行为的影响，深入分析了涂层的强化机理和摩擦磨损失效形式，旨在为难加工材料的高速干切削提供有力的技术支持和理论依据。

1 试验

1.1 涂层制备

采用 V-TECH-HIPIMS 610/610 型新型复合脉冲磁控溅射系统，HIPIMS 电源连接 AlCrSi（原子比为 6：3：1）合金靶，Pulse DC 电源连接 CrMo（原子比为 1：4）合金靶，电弧电源连接 Cr 单质靶，Cr 靶主要用于轰击清洗与沉积过渡层，靶位分布如图 1 所示。试验选取 YG8 硬质合金（25 mm×25 mm×3 mm）、DSM11 镍基高温合金（25 mm×25 mm×2 mm）、100 晶面的单晶硅片（30 mm×10 mm×0.67 mm），在 3 种

基体表面沉积 AlCrMoSiN 涂层。其中，硬质合金与高温合金需进行倒角处理，以消除应力，然后在 MP-2 双盘无级变速金相磨抛机上进行镜面抛光处理。将试验所需的基体依次在含脱脂剂的超纯水、丙酮、去离子水、无水乙醇中分别超声清洗 15~20 min，并在高纯度氮气下烘干，将吹干后的基片固定于夹具上，整体悬挂于沉积腔室内。本底真空预抽至  $3.0\times10^{-3}$  Pa，加热至 400 ℃，通入 200 mL/min 氩气，并维持工作压强为 1.5 Pa，在-800 V 的脉冲偏压下进行 15 min 辉光清洗。然后开启 Cr 靶进行 8 min 轰击清洗，通入氮气，并将脉冲偏压降至-150 V，沉积 CrN 过渡层，以提高膜/基结合强度。维持 1.6 Pa 的沉积压强，通入 200 mL/min 氩气，开启 AlCrSi 高功率靶，功率设定为 1.2~1.5 kW，CrMo 直流靶功率为 0~0.8 kW，通过调控靶功率制备 Mo 含量变化的 AlCrMoSiN 涂层，沉积时间为 360 min。

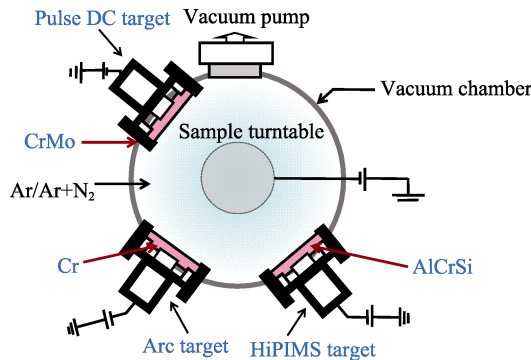


图 1 AlCrMoSiN 涂层制备平面靶材的分布  
Fig.1 Distribution of AlCrMoSiN coating preparation plane target

表 1 AlCrMoSiN 涂层制备沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of AlCrMoSiN coating preparation

Number of samples	Gas flow/(mL·min <sup>-1</sup> )		AlCrSi target power/kW	CrMo target power/kW	Substrate bias voltage/V	Film thickness/μm	Deposition rate/(nm·min <sup>-1</sup> )
	Ar	N <sub>2</sub>					
Mo-0	200	50	1.2	0	-150	1.49	4.16
Mo-1	200	50	1.5	0.4	-150	2.5	6.94
Mo-2	200	50	1.2	0.4	-150	2.3	6.39
Mo-3	200	50	1.2	0.6	-150	2.99	8.33
Mo-4	200	50	1.2	0.8	-150	3.79	10.55

1.2 微观结构表征

利用冷场扫描电子显微镜（SEM，Hitachi SU8010）观察涂层表面和截面的微观形貌，采用 SEM 配置的能谱仪（EDS）对涂层表面进行成分检测。使用 X 射线衍射仪（XRD，Brucker D8-Discovery）测试涂层的物相组成，检测射线为 Cu 靶单色 Kα 特征谱线，波长为 0.154 1 nm，扫描步长为 0.02°，衍射角范围为 20°~90°，进行连续扫描，每步计时 1 s。结合所选区

域的电子衍射谱（SAED），使用高分辨透射电子显微镜（HRTEM，FEI Tecnai F30）分析涂层的微观结构。

1.3 力学性能与摩擦学性能表征

利用 Anton Paar 生产的 TTX-NHT 3 型纳米压痕仪测试涂层的硬度及弹性模量，采用三棱锥形波克维氏金刚石压头，施加载荷控制为 10 mN，保压时间为 10 s，压入深度不超过膜厚的 1/10，每样品选取 20 个不同点测试后取平均值。利用 Anton Paar 生产的

RST-3 型划痕仪表征涂层的临界载荷, 载荷设定范围为 1 N 逐渐加载至 100 N, 加载时间为 30 s, 划痕位移为 3 mm, 每样品测试 5 次取平均值。采用 Anton Paar 生产的 THT 型高温摩擦磨损试验机检测涂层的摩擦磨损性能, 环境温度与湿度分别为  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 $(25 \pm 5)\%$ , 对摩擦副选取  $\phi=6.00$  mm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球, 设定法相载荷为 5 N, 磨痕半径为 6 mm, 线速度为 10 mm/s, 摩擦圈数为 5 000 圈, 每组测试 3 次。采用 KEYENCE 生产的 VHX-1000C 型超景深显微镜观察涂层的磨痕形貌。采用美国生产的 Alpha Step D 表面轮廓仪测试涂层磨痕面积, 并利用式 (1) 计算涂层的磨损率。

$$W=V/(S \times L) \quad (1)$$

式中:  $V$  为磨损体积,  $\text{mm}^3$ ;  $S$  为磨痕距离, mm;  $L$  为施加的法向载荷, N。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层的化学成分与物相组成

不同靶溅射功率下 AlCrMoSiN 涂层的化学成分如图 2 所示。随 CrMo 靶功率的增加, AlCrMoSiN 涂层中 Mo 含量呈上升趋势, 而 Al、Cr、Si 含量则逐渐降低。其中, Al 元素含量的变化最为显著, 当 Mo 的原子数分数由 21.3% 增至 31.1% 时, Al 的原子数分数由 24.5% 降至 18.2%。靶功率增加, 靶材表面的原子被激发出的数量也随之增多, 导致真空室内粒子数目增加。由于 Al 的原子质量相对较小, 在沉积过程中易受到高能粒子的轰击, 使其在基体上被重新溅射出来<sup>[13]</sup>, 从而导致涂层中 Al 含量呈下降趋势。

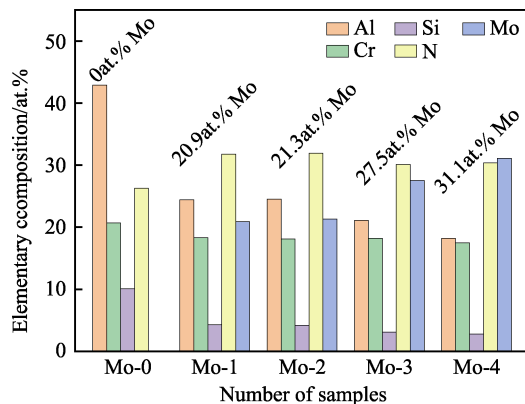


图 2 不同靶溅射功率下 AlCrMoSiN 涂层的化学成分  
Fig.2 Composition of AlCrMoSiN coating at different target sputtering powers

AlCrSiN 涂层和不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的 XRD 图谱分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知, AlCrSiN 涂层的 (200) 晶面衍射峰介于 CrN 与 AlN 标准峰之间, 表明涂层主要由 fcc-(Al,Cr)N 固溶相构成, 与 Polcar 等<sup>[14]</sup>的研究相吻合。2 种涂层均具有典型的 fcc-NaCl 结构, 在图谱中并未检测到含 Si 元素的衍

射峰, 这是由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  结晶温度高, 低于  $1\,350^\circ\text{C}$  时, 以  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的非晶状态存在<sup>[15]</sup>。与 AlCrSiN 涂层相比, Mo 元素的掺杂显著增强了涂层各晶面的衍射峰强度, 尤其在 (111) 和 (200) 晶面表现出明显的择优取向。随 Mo 含量的增加, 衍射峰的半高宽 (FWHM) 逐渐减小, 根据谢乐公式的定性判断<sup>[16]</sup>, 涂层中的平均晶粒尺寸逐渐变大, 同时伴随着  $\text{Mo}_2\text{N}$  相析出。当 Mo 的原子数分数为 31.1% 时, (200) 晶面衍射峰增强, 并向高角度偏移。这可能由 2 个方面的因素导致: 一方面, 宏观残余应力会引起晶格的各向异性收缩, 当为压应力时, 晶格参数减小, 其晶面间距也会随之减小, 根据布拉格方程<sup>[17]</sup>, 衍射峰向高角度进行偏移; 另一方面, Mo 原子半径大于 Al 原子和 Cr 原子,  $\text{Mo}_2\text{N}$  晶格中部分 Mo 位置被 Al、Cr 离子代替, 形成 (Al,Cr,Mo)N 置换固溶体, 引发晶格畸变, 从而导致衍射峰向高角度偏移<sup>[18]</sup>。此外, 在 (211) 晶面处出现的微弱  $\text{CrO}_2$  相衍射峰, 可能是由于真空室或反应气体中的微量氧杂质, 对涂层结构产生了一定影响。

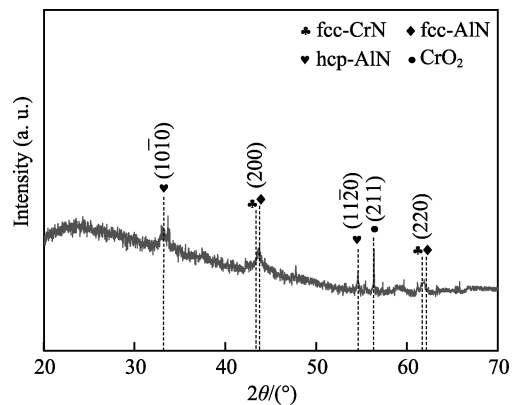


图 3 AlCrSiN 涂层的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of AlCrSiN coatings

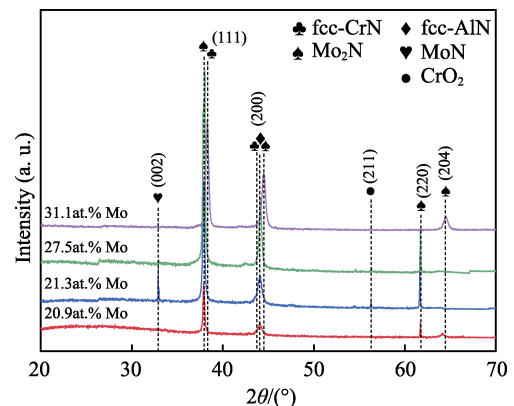


图 4 不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 涂层的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

### 2.2 涂层的微观结构

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的表面形貌如图 5 所示。AlCrSiN 涂层表面呈紧凑的岛状结构, 界面清



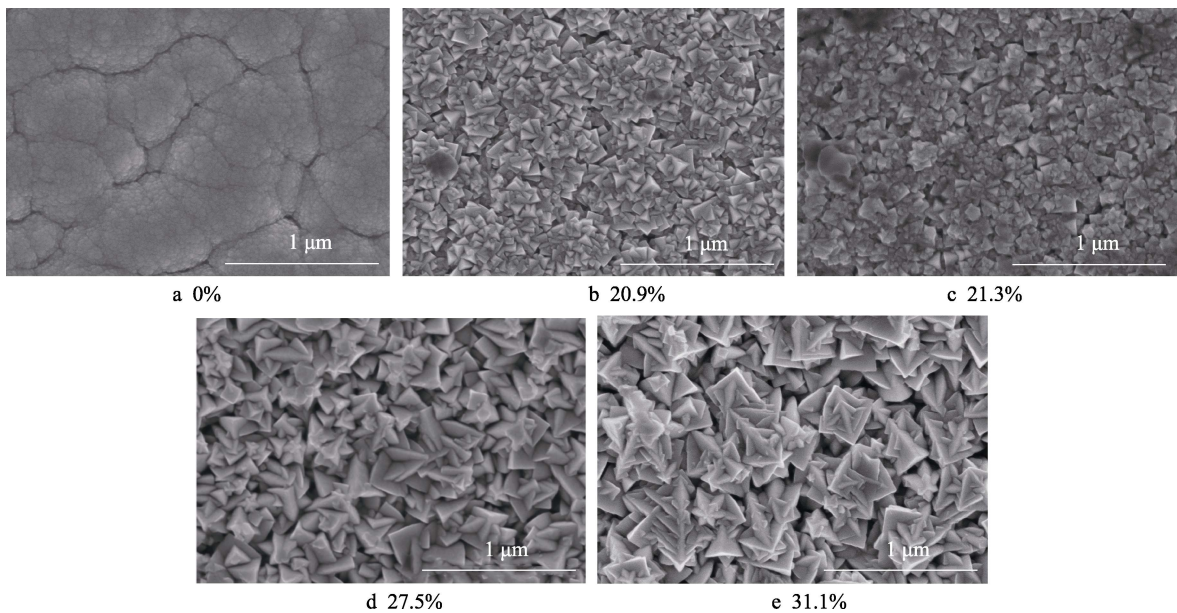


图 5 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层表面形貌  
Fig.5 Surface topography of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

晰，组织结构致密，存在明显的晶体学特征。与 AlCrSiN 涂层相比，AlCrMoSiN 涂层表面呈现三棱锥结构，这表明 Mo 元素的掺杂促进了涂层的结晶，这与 XRD 图谱中衍射峰增强现象相一致。随 Mo 含量的增加，晶粒尺寸逐渐增大，晶粒间存在大量孔隙。这是由于 CrMo 靶功率的增加，使真空室内溅射粒子的密度增大，溅射粒子在涂层表面的自由扩散时间变慢，从而导致晶粒尺寸增大。

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的截面形貌如图 6 所示。Mo 元素的掺杂使涂层从无明显特征的玻璃状结构向柱状晶结构转变。当 Mo 的原子数分数超过 21.3% 时，柱状晶向无序性发展，AlCrMoSiN 涂层整

体厚度增加，且结构松散。Koutná 等<sup>[19]</sup>研究表明，更多 Mo 元素的掺杂会产生大量空位，有利于 Mo<sub>2</sub>N 的形成。但过多的 Mo<sub>2</sub>N 相易导致涂层结构疏松，形成孔隙。此外，随 CrMo 靶功率的增加，高能粒子相互碰撞损失能量，也会降低涂层的致密度。

Mo 原子数分数为 21.3% 的 AlCrMoSiN 涂层截面的微观结构特征如图 7 所示，包括明场像、暗场像、选区电子衍射图 (SAED)、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 像及其逆傅里叶变换 (IFFT) 图像。由图 7a 可知，涂层致密且无明显缺陷。图 7b 为暗场图像，经测量，纳米晶粒尺寸约为 4~13 nm。AlCrMoSiN 涂层中存在明显的无定形结构，且有少量纳米晶存

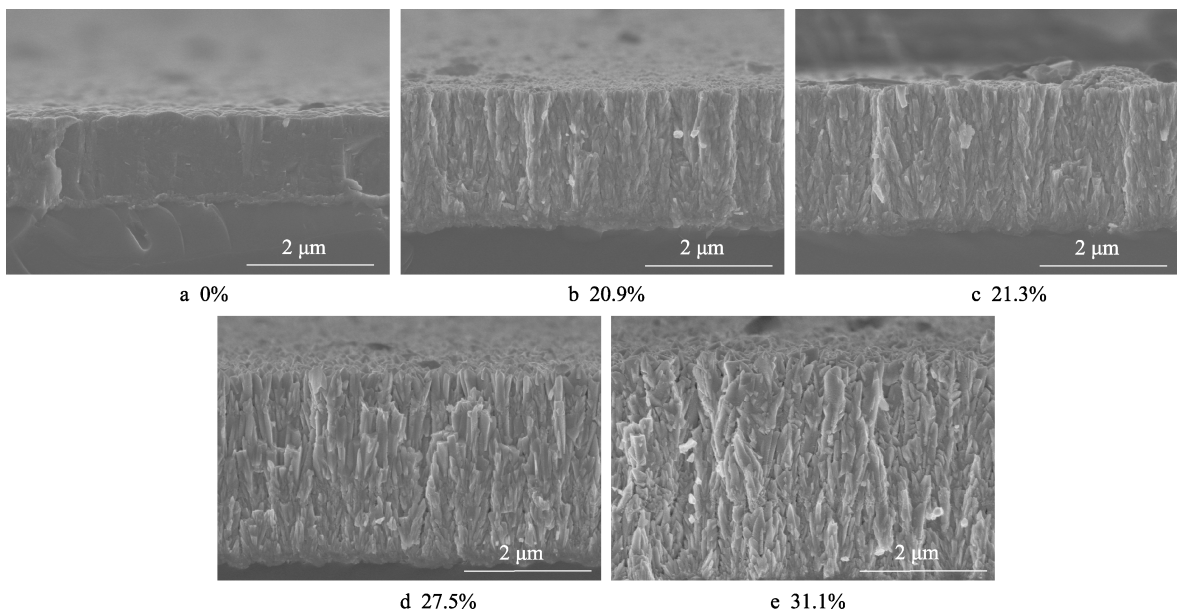


图 6 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层截面形貌  
Fig.6 Cross sectional morphologies of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

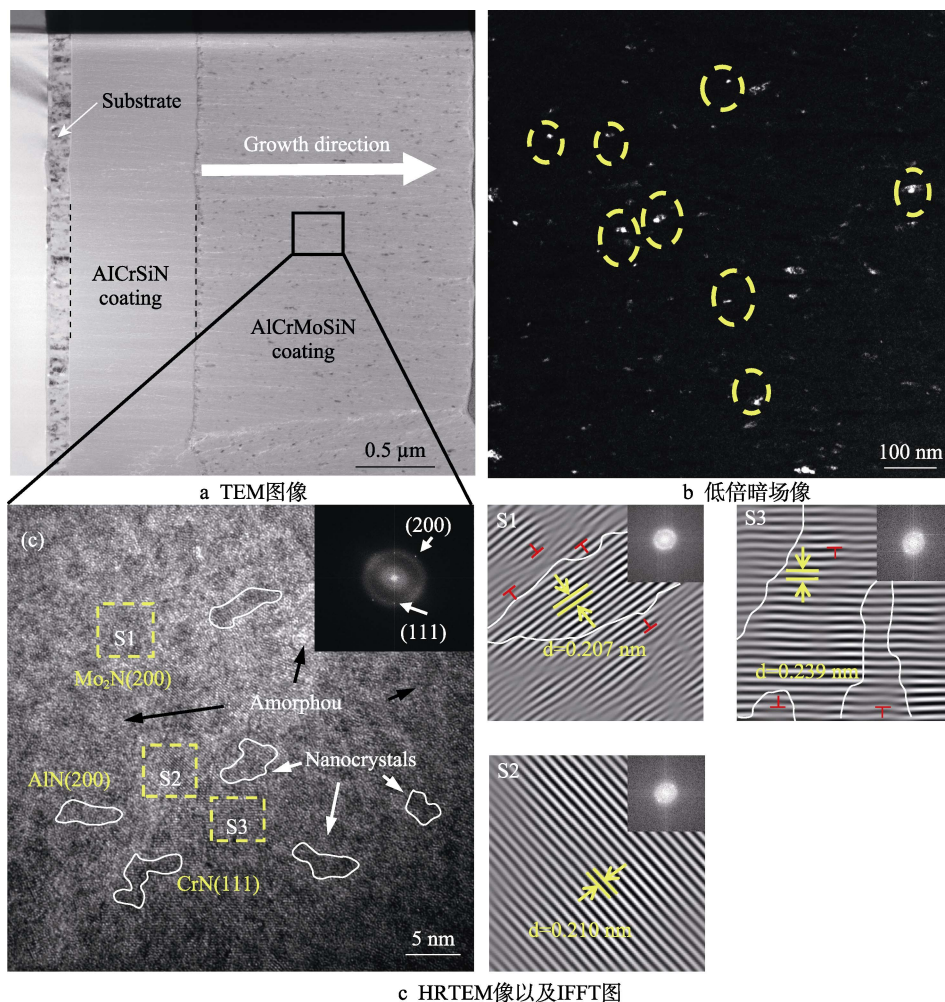


图 7 Mo 原子数分数为 21.3% 的 AlCrMoSiN 涂层截面的微观结构特征  
Fig.7 Cross-sectional microstructure of AlCrMoSiN coating with Mo content of 21.3 at.%; a) TEM image;  
b) low-power dark field image; c) selected region HRTEM image and IFFT image

在, 具有非晶包裹纳米晶的纳米复合结构。图 7c 为所选区域的 HRTEM 像和 IFFT 图, 结合相应电子衍射花样 (SAED) 图案分析, AlCrMoSiN 涂层具有面心立方(fcc)结构, 其中 IFFT 图分别对应  $\text{Mo}_2\text{N}(200)$ 、 $\text{AlN}(200)$  和  $\text{CrN}(111)$  相, 晶面间距分别为 0.207、0.210、0.239 nm, 与 XRD 分析结果相一致。但在图像中并未发现含 Si 元素的衍射环, 其主要以非晶的形式存在, 非晶相会阻碍 fcc-CrN(111) 和 fcc-AlN(200) 纳米晶粒的生长, 具有细化晶粒尺寸和增加涂层两相界面的作用, 能有效阻碍裂纹的延伸和扩展。此外, 在 S1 与 S3 区域, 在涂层生长过程中, 晶界间相干生长, 出现了明显的晶格畸变现象。这种结构特征不仅能增强涂层对位错与滑移的抵抗能力, 还能提高涂层的韧性<sup>[20-21]</sup>。

### 2.3 涂层的力学性能

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的硬度和弹性模量变化如图 8 所示。由图 8 可见, 随 Mo 元素含量的增加, AlCrMoSiN 涂层的硬度和弹性模量均呈下降趋

势。一方面, Mo 含量增加, 涂层沿(111)和(200)晶面的衍射峰增强, 表明  $\text{Mo}_2\text{N}$  和  $\text{CrN}$  的结晶度提高。相关研究指出<sup>[22]</sup>, 这 2 种氮化物的硬度相对较低, 可能是导致涂层硬度下降的原因之一。另一方面, 根据 Hall-Petch 强化理论<sup>[23]</sup>, 单位面积下晶粒尺寸越小, 对应晶界数量越多, 界面强化效果增加, 涂层的抗变形能力得到提高。反之, 涂层的晶粒尺寸逐渐增大, 则会降低其力学性能。不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的特征值  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  变化曲线如图 9 所示。特征值  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  与涂层的抗弹性变形能力和抗塑性变形能力有关, 涂层特征值越高, 韧性越好<sup>[24]</sup>。随 Mo 含量的增加, 涂层的特征值呈先增加、后降低的变化趋势。当 Mo 元素原子数分数增至 21.3% 时, 特征值  $H/E$  达到最高, 为 0.059。这表明此时 AlCrMoSiN 涂层具有最优的抗弹性变形的能力, 涂层能在更大区域内有效分散并承受法向载荷, 有助于提高涂层的服役性能。结合 XRD 图谱分析, 特征值的小幅升高可能是由于涂层中晶面取向的增强, 晶界的一致性增加, 进而降低了晶界的转动或滑动能力<sup>[25]</sup>。这种晶界结构



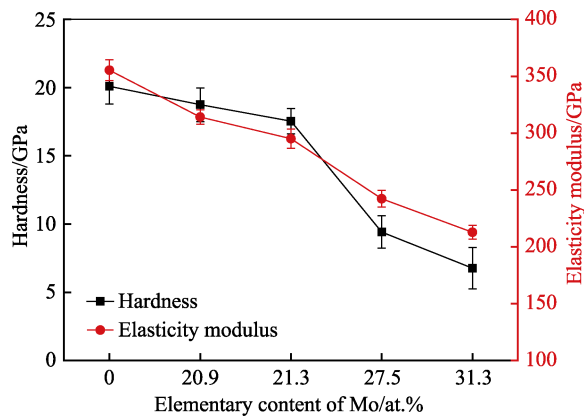


图 8 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的硬度和弹性模量  
Fig.8 Hardness and elastic modulus of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

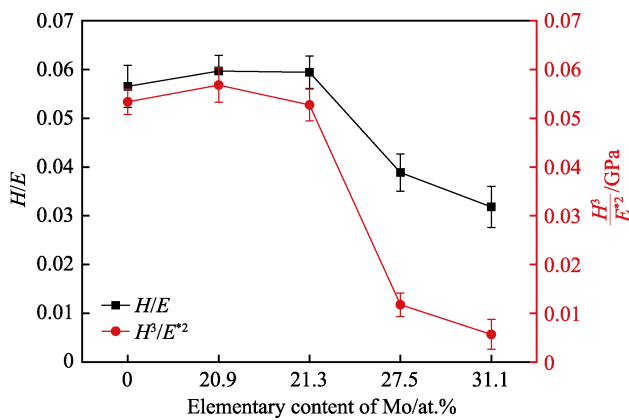


图 9 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的特征值  $H/E$  和  $H^3/E^2$   
Fig.9 Eigenvalues  $H/E$  and  $H^3/E^2$  of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

的变化使涂层受到外力作用时能够更好地抵抗变形，在一定程度上提高了涂层的韧性。然而，当 Mo 元素掺杂过量时，涂层中缺陷增多，致密性降低，导致涂层的性能下降。

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的临界载荷变化和划痕形貌如图 10 和 11 所示。所有涂层临界载荷均超过了 30 N，这得益于电弧离子镀技术使 CrN 过渡层沉积过程中获得大量高能粒子，有效提升了膜/基界面化学键的结合强度<sup>[26]</sup>。当载荷增加到 32.29 N 时，AlCrSiN 涂层划痕两侧出现了大量块状涂层剥落的现象。这是由于涂层硬度较高，在承受较大法向载荷时，难以通过塑性变形分散应力，因此 AlCrSiN 涂层更倾向于以脆性断裂的方式释放应力<sup>[27]</sup>，进而导致涂层大量剥落。AlCrMoSiN 涂层划痕两侧的硬质涂层剥落现象明显改善，涂层的膜/基结合强度提高。当 Mo 的原子数分数增至 21.3% 时，涂层的膜/基结合力达到最高，为 67.62 N。Mo 元素的掺杂虽然降低了涂层的硬度，但其内部存在晶格畸变现象，这种畸变可以以弹性应变能的形式储存在材料中。当受到外力作用时，储存的应变能被释放出来，吸收更多能量，从而增强涂层的韧性<sup>[28]</sup>。然而，随 Mo 含量进一步增加，涂层的膜/基结合力开始下降。结合 XRD 图谱与微观形貌

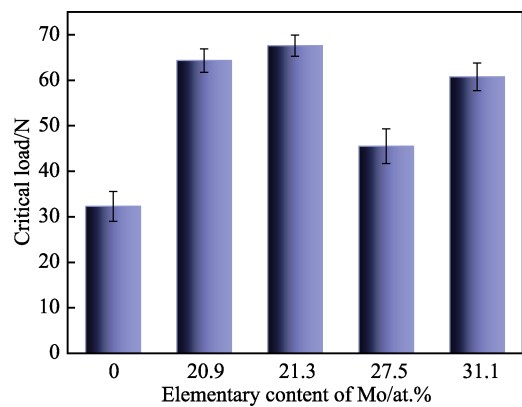


图 10 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的临界载荷  
Fig.10 Critical load of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

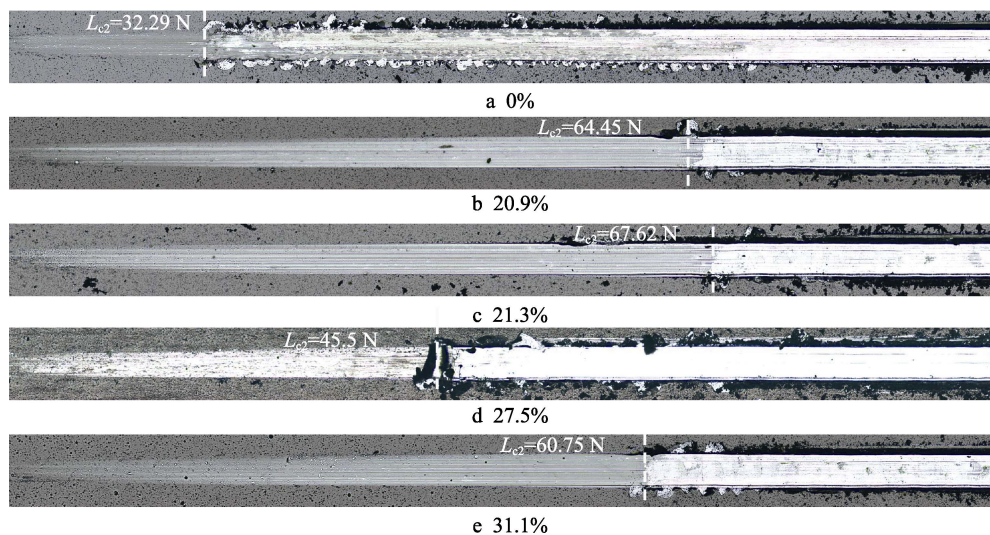


图 11 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层划痕形貌  
Fig.11 Scratch morphology of AlCrSiN / Mo coatings with different Mo contents

分析, 涂层中  $\text{Mo}_2\text{N}$  相增多, 整体结构松散, 易引起应力集中的产生, 从而削弱了涂层与基体之间的结合强度<sup>[29]</sup>。当 Mo 的原子数分数为 27.5% 时, 涂层的结合强度急剧下降, 这可能是由于涂层表面存在微裂纹等缺陷所引起的。

2.4 涂层的摩擦学性能

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的平均摩擦因数变化如图 12 所示。随 Mo 元素含量的增加, AlCrMoSiN 涂层的摩擦因数呈下降趋势。当 Mo 的原子数分数达到 31.1% 时, 涂层的摩擦因数最低, 为 0.53。为了深入研究摩擦过程中元素的存在形式, 对 Mo 原子数分数为 21.3% 的 AlCrMoSiN 涂层磨痕表面进行了 XPS 分析, 结果如图 13 所示。由图 13 可知, Al、Cr、Mo 元素在干摩擦过程中主要以氧化物和氮化物的形式存在。在 Al 2p 图谱中, 2 个主峰分别对应于  $\text{AlN}$  (73.29 eV) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (74.32 eV); 在 Cr 2p 图谱中, 主要为  $\text{Cr 2p}_{3/2}$  和  $\text{Cr 2p}_{1/2}$  这 2 个特征峰, 其中  $\text{Cr 2p}_{3/2}$  峰位对应的化合物为  $\text{CrN}$  (575.32 eV) 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (577.12 eV); 在 Mo 3d 图谱中, 在 Mo  $3d_{3/2}$  和 Mo  $3d_{5/2}$  这 2 个特征峰处分别出现了结合能为 236.12 和 233.11 eV 的  $\text{MoO}_3$  峰。这表明在摩擦过程

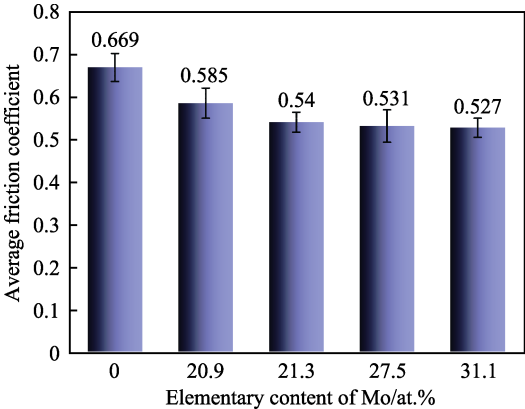


图 12 不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 平均摩擦因数  
Fig.12 Average friction coefficient of AlCrMoSiN with different Mo content

中, Mo 元素被氧化, 在摩擦区域形成了具有低剪切模量的  $\text{MoO}_3$  润滑相, 能降低摩擦界面的阻力, 减小涂层的摩擦因数, 这与 Tang 等<sup>[30]</sup>的研究结果相一致。此外, 在 Si 2p 图谱中, 仅检测到结合能为 101.58 eV 的峰, 经对比确认为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  化合物。结合图 3 分析, 由于 XRD 图谱中并未发现含 Si 元素的衍射峰, 因此可以进一步确定  $\text{Si}_3\text{N}_4$  主要以非晶态的形式存在于涂层中。

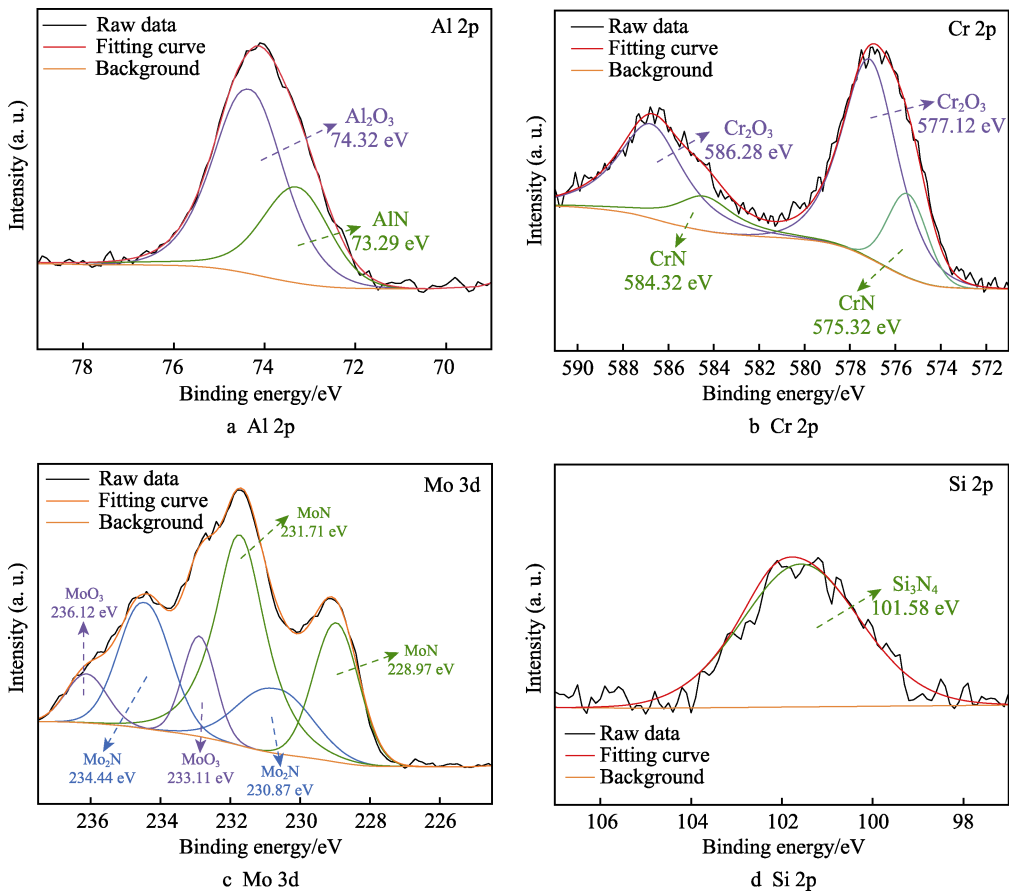


图 13 Mo 原子数分数为 21.3% 的 AlCrMoSiN 涂层磨痕表面 XPS 谱图  
Fig.13 XPS spectra of worn surface of AlCrMoSiN coating with Mo content of 21.3at. %

不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层的磨损率变化和磨痕形貌如图 14 和图 15 所示。观察发现, AlCrSiN 涂层磨痕最宽, 且摩擦区域涂层已完全剥落。这是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吉布斯自由能较低<sup>[31]</sup>, 在摩擦过程中, 涂层中含量较高的 Al 元素更易与氧发生反应, 形成大量硬质氧化层。在持续法向载荷冲击下, 氧化层易剥落, 导致三体磨损加剧。同时, AlCrSiN 涂层膜/基结合强度较低, 在摩擦过程中, 无法有效抵抗较大的剪切应力, 导致涂层与基体之间的界面发生破坏, 涂层逐渐剥离, 进而暴露出基体材料<sup>[32]</sup>。随着滑行距离的增加, 涂层的剥落区域持续扩大, 基体材料更多地参与到摩擦过程中, 从而增加了涂层的整体磨损率。Mo 元素的掺杂显著改善了这一缺陷, 在摩擦过程中, Mo 元素易与氧反应, 生成具有 Magnéli 相的  $\text{MoO}_3$  润滑膜, 缓解了对摩擦副之间的直接接触。此外, 润滑膜在剪切力作用下产生微量滑移, 可填补磨痕中的犁沟缺陷, 减少微凸体的相对高度与数量, 进一步降低涂层的磨损程度<sup>[33]</sup>。当 Mo 的原子数分数达到 21.3% 时, 涂层磨损率降至最低, 为  $7.97 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ 。

涂层的磨损机制逐渐转变为磨粒磨损和黏着磨损。然而, 当 Mo 含量进一步增加, AlCrMoSiN 涂层的磨损率呈小幅上升趋势。结合微观形貌图 4c、d 分析可知, 涂层内部晶粒尺寸增大, 柱状晶宽化, 这些结构变化使涂层在承受外部载荷时易引发穿晶断裂, 加速裂纹的萌生与扩展, 从而降低了涂层的耐磨损能力<sup>[34]</sup>。

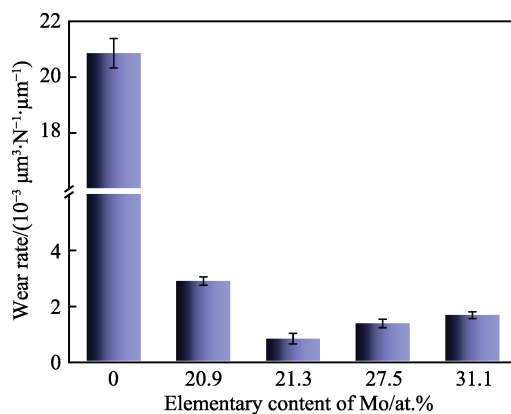


图 14 不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 的磨损率  
Fig.14 Wear rate of AlCrMoSiN with different Mo contents

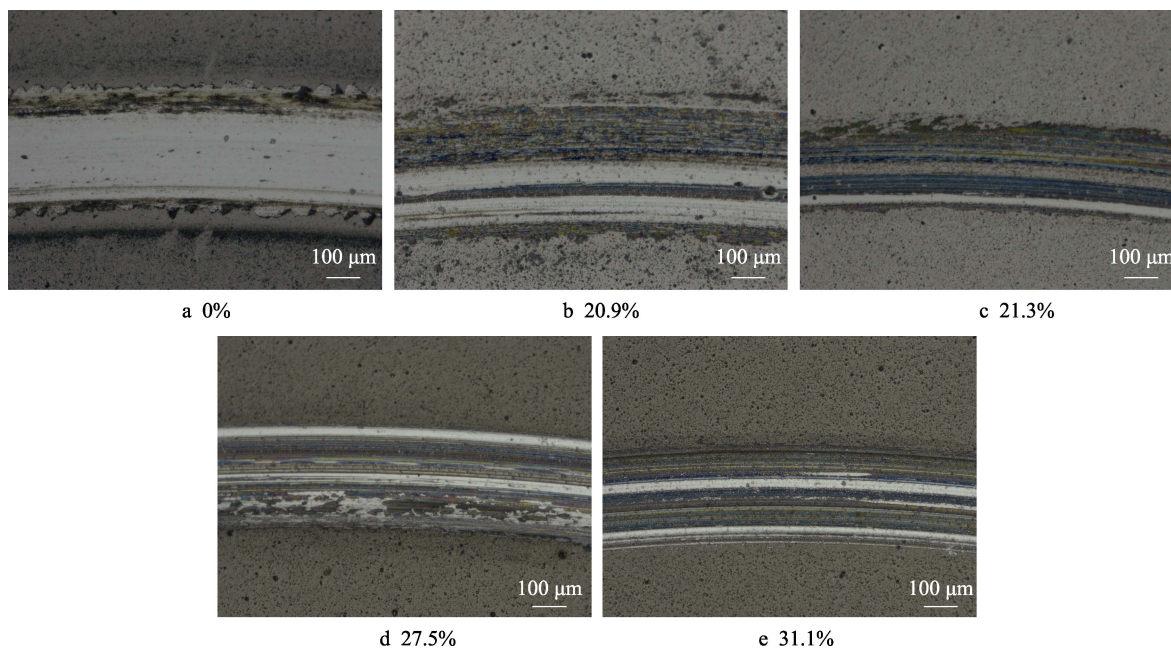


图 15 不同 Mo 含量 AlCrMoSiN 涂层磨痕形貌  
Fig.15 Wear morphology of AlCrMoSiN coatings with different Mo contents

### 3 结论

本研究采用高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合技术, 通过调节 CrMo 靶溅射功率, 研制了一系列具有不同 Mo 含量的 AlCrMoSiN 涂层。经研究发现, Mo 含量对 AlCrMoSiN 涂层的显微结构、力学性能、摩擦学性能均有较大影响。主要研究结果如下:

1) Mo 元素的掺杂提高了涂层的结晶度, 但随

Mo 含量的增加, 涂层表面晶粒尺寸增大, 晶粒间存在大量孔隙, 柱状晶结构出现无序性, 涂层厚度增加。

2) AlCrMoSiN 涂层具有面心立方结构, 主要由 AlN 相、CrN 相和  $\text{Mo}_2\text{N}$  相以及非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相组成。随 Mo 含量的增加, XRD 衍射峰向高角度偏移, 并在 (111) 和 (200) 晶面上择优取向明显, 涂层逐渐形成以 fcc-(Al,Cr,Mo)N 固溶相为主的结构。

3) 当 Mo 的原子数分数为 21.3% 时, 涂层的特征值  $H/E$  达到最高, 为 0.059; 涂层的临界载荷最高, 为 67.62 N; 磨损率最低, 为  $7.97 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ 。



## 参考文献:

- [1] DENG Y, CHEN W L, LI B X, et al. Physical Vapor Deposition Technology for Coated Cutting Tools: A Review[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18373-18390.
- [2] 范其香, 林静, 王铁钢. 刀具涂层材料的最新研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(2): 1-19.  
FAN Q X, LIN J, WANG T G. The Latest Research Progress of Tool Coating Materials[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(2): 1-19.
- [3] BOBZIN K, KALSCHUEER C, THIEX M. Understanding the Tribological Behavior of Graded (Cr, Al)N + Mo: S in Fluid-Free Friction Regime[J]. *Tribology Letters*, 2021, 69(4): 162.
- [4] GASSNER G, MAYRHOFFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli Phase Formation of PVD Mo-N and W-N Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3335-3341.
- [5] MANDAL P, EHIASARIAN A P, HOVSEPIAN P E. Tribological Behaviour of Mo-W Doped Carbon-Based Coating at Ambient Condition[J]. *Tribology International*, 2015, 90: 135-147.
- [6] OUYANG G Y, RAY P K, THIMMAIAH S, et al. Oxidation Resistance of a Mo-W-Si-B Alloy at 1 000-1 300 °C: The Effect of a Multicomponent Mo-Si-B Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 289-295.
- [7] MOUSSAOUI A, ABOUDDI A, AISSANI L, et al. Effect of Mo Addition on the Mechanical and Tribological Properties of Magnetron Sputtered TiN Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 470: 129862.
- [8] GAO T, YU L H, LU G Y, et al. Influence of Mo Content on Properties of Ti-Al-Mo-N Films[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(4): 519-526.
- [9] FU Y Q, ZHOU F, WANG Q Z, et al. The Influence of Mo Target Current on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrMoSiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 800-813.
- [10] XU J H, JU H B, YU L H. Effects of Mo Content on the Microstructure and Friction and Wear Properties of TiMoN Films[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(9): 1132.
- [11] SOLAK N, USTEL F, URGEN M, et al. Oxidation Behavior of Molybdenum Nitride Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174: 713-719.
- [12] SUSZKO T, GULBIŃSKI W, JAGIELSKI J. The Role of Surface Oxidation in Friction Processes on Molybdenum Nitride Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(2/3): 319-324.
- [13] WU Z Z, YU K, GUO T, et al. Modulating Electronic Structures of Holey Mo<sub>2</sub>N Nanobelts by Sulfur Decoration for Enhanced Hydrogen Generation[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137219.
- [14] POLCAR T, CAVALEIRO A. High Temperature Properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN Coatings-Structure and Oxidation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(1/2): 195-201.
- [15] DING J, ZHU H X, LI G Q, et al. Catalyst-Assisted Synthesis of A-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Molten Salt[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2892-2898.
- [16] PATTERSON A L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination[J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978-982.
- [17] POPE C G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation[J]. *Journal of Chemical Education*, 1997, 74(1): 129.
- [18] VERMA A, SINGH J B, KAUSHIK S D, et al. Lattice Parameter Variation and Its Effect on Precipitation Behaviour of Ordered Ni<sub>2</sub>(Cr, Mo) Phase in Ni-Cr-Mo Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 813: 152195.
- [19] KOUTNÁ N, HAHN R, ZÁLEŠÁK J, et al. Point-Defect Engineering of MoN/TaN Superlattice Films: A First-Principles and Experimental Study[J]. *Materials & Design*, 2020, 186: 108211.
- [20] CHANG C C, HSIAO Y T, CHEN Y L, et al. Lattice Distortion or Cocktail Effect Dominates the Performance of Tantalum-Based High-Entropy Nitride Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 577: 151894.
- [21] ZHANG X Y, LIU Y, PELENOVICH V, et al. Self-Assembled High-Entropy Nitride Multilayer Coating[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(6): 2876-2883.
- [22] BERESNEV V M, KLIMENKO S A, SOBOLOV O V, et al. Effect of the Deposition Parameters on the Phase-Structure State, Hardness, and Tribological Characteristics of Mo<sub>2</sub>N/CrN Vacuum-Arc Multilayer Coatings[J]. *Journal of Superhard Materials*, 2016, 38(2): 114-122.
- [23] HANSEN N. Hall-Petch Relation and Boundary Strengthening[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(8): 801-806.
- [24] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, et al. Relationships between Hardness, Young's Modulus and Elastic Recovery in Hard Nanocomposite Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 154(2/3): 304-313.
- [25] TUNG H M, HUANG J H, TSAI D G, et al. Hardness and Residual Stress in Nanocrystalline ZrN Films: Effect of Bias Voltage and Heat Treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 500(1/2): 104-108.
- [26] 刘瑞霞, 郭锋, 韩海鹏. 铬过渡层对氮化铬/镁合金膜基界面结合强度的影响[J]. *金属热处理*, 2021, 46(1): 143-148.  
LIU R X, GUO F, HAN H P. Effect of Chromium Transition Layer on Interface Bonding Strength between Chromium Nitride Film and Magnesium Alloy Substrate [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2021, 46(1): 143-148.
- [27] WU W W, CHEN W L, YANG S B, et al. Design of AlCrSiN Multilayers and Nanocomposite Coating for HSS Cutting Tools[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 803-810.

(下转第 52 页)

- [30] HAGIHARA K, OKUBO M, YAMASAKI M, et al. Crystal-Orientation-Dependent Corrosion Behaviour of Single Crystals of a Pure Mg and Mg-Al and Mg-Cu Solid Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2016, 109: 68-85.
- [31] SHANG J, SUN S, LIU S M. Corrosion Resistance and Mechanism of (100), (110) and (111) Preferred Orientation of Single Crystal Copper in NaCl Solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(12): 100378.
- [32] DU X Q, LIU Y W, CHEN D C, et al. Co-Electrodeposition of Silane and Graphene Oxide on Copper to Enhance the Corrosion Protection Performance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 436: 128279.
- [33] CHEN Y, LIU Y W, XIE Y, et al. Preparation of Hydrophobic Silane/Graphene Oxide Composite Coating Implanted with Benzotriazole to Improve the Anti-Corrosion Performance of Copper[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162305.
- [34] CAO C N. On the Impedance Plane Displays for Irreversible Electrode Reactions Based on the Stability Conditions of the Steady-State— I . One State Variable Besides Electrode Potential[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(5): 831-836.
- [35] CAO C N. On the Impedance Plane Displays for Irreversible Electrode Reactions Based on the Stability Conditions of the Steady-State— II . Two State Variables Besides Electrode Potential[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(5): 837-844.
- [36] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO C N, ZHANG J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [37] FUENTES G G, ALMANDOZ E, PIERRUGUES R, et al. High Temperature Tribological Characterisation of TiAlSiN Coatings Produced by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1368-1373.

(上接第 41 页)

- [28] 李源才, 江五贵, 周宇. 纳米孔洞对单晶/多晶 Ni 复合体拉伸性能的影响[J]. *金属学报*, 2020, 56(5): 776-784.
- LI Y C, JIANG W G, ZHOU Y. Effect of Nanopores on Tensile Properties of Single Crystal/Polycrystalline Nickel Composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(5): 776-784.
- [29] JAUBERTEAU I, BESSAUDOU A, MAYET R, et al. Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties[J]. *Coatings*, 2015, 5(4): 656-687.
- [30] TANG W, LIU R, LU X Y, et al. Tribological Behavior of Lamellar Molybdenum Trioxide as a Lubricant Additive [J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2427.
- [31] PAN Y, LU X, HUI T L, et al. High-Temperature Oxidation Behaviour of TiAl Alloys with Co Addition[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 815-827.
- [32] 耿东森, 吴正涛, 聂志伟, 等. 基体偏压对电弧离子镀 AlCrSiON 涂层结构和热稳定性的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(6): 60-66.
- GENG D S, WU Z T, NIE Z W, et al. Influence of Substrate Bias on Microstructure and Thermal Stability of AlCrSiON Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(6): 60-66.
- [33] WANG R, MEI H J, LI R S, et al. Influence of V Addition on the Microstructure, Mechanical, Oxidation and Tribological Properties of AlCrSiN Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 407: 126767.
- [34] MEINDLHUMER M, ZIEGELWANGER T, ZALESK J, et al. Precipitation-Based Grain Boundary Design Alters Inter- to Trans-Granular Fracture in AlCrN Thin Films[J]. *Acta Materialia*, 2022, 237: 118156.