

表面强化及功能化

切削刀具表面 TiCN 涂层的研究现状与发展

覃正海¹, 鲜广², 赵海波³, 郑永强¹, 范洪远², 王均²

(1.上汽通用五菱汽车股份有限公司, 广西 柳州 545007; 2.四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065; 3. 四川大学 分析测试中心, 成都 610065)

摘要:近年来,我国汽车产业迅猛发展,汽车机械零部件的需求给我国切削加工业带来了发展机遇和挑战。汽车安全性和舒适性的要求,国家节能减排、绿色制造的发展战略,指引切削技术向高速、高效、高精、绿色、智能方向发展,对刀具材料的使用性能也提出了更高要求。TiCN 涂层刀具因具有高硬度和高耐磨性被大量应用,尤其是在有色金属及合金的切削加工上具有明显优势。综述了 TiCN 涂层的微观结构,指出 C 原子具有细化晶粒和抑制柱状晶形成的作用,涂层的结晶度和择优取向随 C 含量的改变而变化。总结了 TiCN 涂层的主要性能特点,包括硬度和致硬机理、耐磨性和减摩机理、热稳定性和热失效机制。介绍了 TiCN 涂层的沉积原理,指出各种制备方法的优缺点和关键工艺参数。分析了以 TiCN 为基进行改性获得的涂层的国内外最新研究现状,提出对 TiCN 涂层进行多层化、多元化以及纳米多层化,是进一步提高该涂层在高温条件下综合性能的方法,也是该涂层为适应高速切削、干式切削等新切削技术要求的发展方向。

关键词: TiCN 涂层; 切削刀具; 高温性能

中图分类号: TG174.44; TG136 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0125-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.019

Research Status and Future Development of TiCN Coatings Deposited on Cutting Tools

QIN Zheng-hai¹, XIAN Guang², ZHAO Hai-bo³, ZHENG Yong-qiang¹, FAN Hong-yuan², WANG Jun²

(1. Vendor Quality Action Center, SAIC-GM-Wuling Automobile Co., Ltd, Liuzhou 545007, China;

2. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. The Analysis and Testing Centre, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: In the last few years, the automobiles industry has grown by leaps and bounds. The requirements of automobiles machine parts provide cutting industry with more chances and challenges. The demands of safety and comfort of automobiles as well as the development strategies of reduction of pollutant emission and green technologies, guide cutting technology

收稿日期: 2016-01-04; 修订日期: 2016-05-25

Received: 2016-01-04; Revised: 2016-05-25

基金项目: 国家科技重大专项 (2012ZX04003011); 国家自然科学基金 (51275323)

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project (2012ZX04003011) and the National Natural Science Foundation of China (51275323)

作者简介: 覃正海 (1987—), 男, 助理工程师, 主要从事汽车机械零件的表面处理。

Biography: QIN Zheng-hai (1987—), Male, Assistant engineer, Research focus: surface treatment on automotive mechanical parts.

通讯作者: 鲜广 (1989—), 男, 助理工程师, 主要从事刀具表面涂层技术的研究。

Corresponding author: XIAN Guang (1989—), Male, Assistant engineer, Research focus: surface coating technology of tool materials.

development towards high speed, high efficiency, high accuracy, green and intelligent. It also has more requirements on the performance of tool materials. TiCN coatings are widely used, especially in cutting non-ferrous metals and alloys, for its high hardness and high wear resistance. This article summarized the micro structure of TiCN coatings, and pointed out that carbons had an effect of refining grains and restraining the formation of columnar structure. Crystallization and preferred orientation of TiCN coatings were changed with the variation of carbon content. The main performance features of TiCN coatings were summarized in details, including hardness and hardening mechanism, wear resistance and antifriction mechanism, thermal stability and thermal failure. This review also introduced the deposition principle of TiCN coatings and pointed out the merit and demerit of the various manufacturing methods and the key process parameters. The latest researches on the improvement of TiCN coatings at home and abroad were analyzed. It concluded that multiple stratification, multi-alloying and nano-crystallization tendency of TiCN coatings were the ways to improve the overall performance at elevated temperatures, and they were also development directions of coatings to meet the demands of new cutting techniques such as high speed cutting and dry cutting techniques.

KEY WORDS: TiCN coatings; cutting tools; elevated temperature property

随着切削技术向高速、高效、高精、绿色、智能方向发展,切削加工对刀具的性能提出了更高的要求,无涂层刀具由于表面硬度低、耐磨性差等缺陷,已经难以满足干式、高速条件下以及对钛合金等难加工材料的切削加工要求^[1]。涂层刀具因具有高的表面硬度、良好的耐磨性和高温稳定性等,已成为现代切削加工的主要选择。TiC 和 TiN 涂层是最早应用在刀具表面上的硬质防护涂层。TiN 涂层的硬度约为 2200HV,与钢的摩擦系数为 0.55,耐磨性较好,最高使用温度为 550 ℃左右,是理想的低速切削刀具涂层材料,目前已被大量应用^[2-4]。TiC 涂层的硬度比 TiN 涂层高,为 3300HV 左右,在摩擦过程中由于 C 元素具有润滑作用,与钢的摩擦系数低至 0.15,但 TiC 涂层脆性大、韧性低,在使用过程中极易崩落,应用较少^[5]。TiC 和 TiN 涂层均属于立方晶系, TiC 为体心立方结构, TiN 为面心立方结构, TiC 和 TiN 可以互溶,形成 TiCN 固溶体^[6-7]。

TiCN 涂层综合了 TiN 和 TiC 涂层的优点,与 TiN 涂层相比,显微硬度明显提高,同时其韧性比 TiC 涂层好, TiCN 涂层的摩擦系数为 0.2 左右,具有良好的减摩性能,大量应用在丝锥、钻头和铣刀上,特别适合铝合金等有色金属及合金的加工^[8-11]。TiCN 涂层的制备方法主要有化学气相沉积技术、物理气相沉积技术、等离子体辅助化学气相沉积技术、等离子喷涂技术等表面涂层技术。TiCN 涂层存在的不足是热稳定性差,在 300 ℃左右开始发生氧化,在高于 400 ℃的情况下会严重氧化而剥落失效^[12]。因此,关于 TiCN 涂层的改性问题备受

关注,是近年来刀具表面涂层材料的研究热点之一。

文中总结了 TiCN 涂层的结构、性能、制备方法与工艺,以及近年来国内外 TiCN 涂层的发展方向。

1 TiCN 涂层的微观结构

TiCN 涂层是在 TiN 二元涂层基础上进行合金化形成的三元硬质涂层, C 元素是植入的合金化元素。TiN 涂层的晶体结构为 NaCl 型面心立方结构,添加 C 元素后, TiN 晶格中的 N 原子部分被 C 原子替代,形成 Ti(C, N)固溶体, TiCN 涂层的晶体结构仍是 NaCl 型面心立方结构。C 的原子半径为 0.091 nm, N 的原子半径为 0.075 nm,由于 C 原子半径大于 N 原子半径,当 C 原子置换 N 原子时,晶格发生膨胀,晶格常数变大,在 XRD 衍射图谱中表现为 TiCN 衍射峰峰位向低角度偏移。TiCN 涂层的微观结构与涂层中 C 含量相关,在 C 含量较低时, TiCN 涂层仍保持 TiN 涂层的结构取向,以 (111) 晶面为主。随着涂层中 N 含量的增高, (111) 晶面的峰强逐渐降低且峰形出现宽化,最终 TiCN 涂层形成非晶态^[9,13]。也可认为, TiCN 涂层是在 TiC 涂层中引入 N 元素而形成, N 元素被视作合金化元素,这时 TiCN 涂层的衍射峰较 TiC 涂层向高角度偏移^[14-15]。对于 N 含量很低的 TiCN 涂层,涂层结晶度很低,以非晶为主。随着涂层中 N 含量的增多, TiCN 涂层物相的衍射峰强度增大且峰形尖锐化,结晶度增大,同时涂层的衍射峰取向由 (200) 逐渐转变为 (111) 晶面^[6]。

TiN 二元涂层在沉积生长过程中形成典型的

柱状结构, 且柱状粗大, 涂层中添加 C 元素有利于抑制柱状晶粒的形成^[3]。随着 C 元素的添加, TiCN 涂层的柱状结构明显弱化。研究指出, TiN 涂层的柱状宽度约为 30 nm, 加入 C 元素后形成的 TiCN 涂层的柱状宽度减小到 5 nm, 组织明显发生细化^[5]。随着涂层中 C 含量的增多, C 原子除了固溶在 TiN 晶格中之外, C 原子之间也会发生键合, 形成包含类石墨 (sp^2) 和类金刚石 (sp^3) 结构的无定形相, TiCN 晶粒镶嵌在无定形碳结构的骨架中, 使得 TiCN 晶粒的生长受到抑制, 从而达到细化晶粒的作用^[13]。原本以堆垛式生长形成的柱状或岛状结构也得到消除, 涂层形成无方向性的致密结构^[9]。这种纳米晶/非晶复合结构具有更好的热稳定性, C 元素在涂层中不仅是细化晶粒, 而且在高温下能抑制晶粒长大, 具有稳定涂层组织的作用^[16]。

2 TiCN 涂层的性能

2.1 硬度

硬度是刀具表面涂层非常重要的性能指标, 决定了涂层的耐磨性。TiCN 涂层的硬度较高, 通常为 2300~3800HV, 具体与涂层中的 C 含量密切相关^[17-18]。当涂层中碳含量较低时, C 原子以固溶的形式存在, 随着 C 含量的增加, 涂层的硬度呈线性或近似线性增加的趋势。当涂层中的 C 原子达到饱和或接近饱和时, C 原子开始形成 C—C 或 CN_x 无定形相, 这时涂层的硬度达到最大值, 继续增大涂层中的 C 含量, 涂层的硬度逐渐降低。C 原子的致硬作用主要有 C—Ti 键强化、固溶强化和细晶强化。Ti—C 键能较 Ti—N 键高, 结合更牢固, 当涂层中形成少量的 Ti—C 键可增加涂层的硬度, TiC 涂层的硬度也高于 TiN 涂层。然而, TiC 涂层的硬度仍低于 TiCN 涂层, 这是因为涂层中除了 Ti—C 键的作用之外, C 原子固溶于 TiN 晶格中, 由于 C、N 原子半径不同, 致使 TiN 晶格发生畸变, 使涂层硬度升高。如前所述, C 原子可以细化晶粒, 根据 Hall-Petch 效应可知, TiCN 涂层的硬度随 C 原子的添加而提高。

TiCN 涂层的硬度除了与 C 原子含量有关外, 还与涂层晶体结构的取向、组织应力、涂层厚度、制备方法等因素有关。面心立方晶体中 (111) 晶面为原子密排面, 具有 (111) 择优取向的 TiCN

涂层的硬度往往比 (200) 择优取向的硬度高^[9]。涂层中的拉应力对硬度不利, 一定的残余压应力有利于提高涂层的硬度, 但应力过大, 涂层与基体结合不好, 涂层容易发生剥落^[19]。通常情况下, 涂层厚度越大, 涂层的硬度越高, 这是因为涂层硬度的测量会受到基体的影响, 使测量硬度值偏低。为减小基体对涂层硬度测量的干扰, 往往将压痕深度控制在涂层厚度的十分之一以内。另外, 涂层厚度越厚, 涂层表层与深层的组织存在的差异越大, 组织的不均匀性也将影响涂层的硬度^[20]。不同制备方法和工艺制备的 TiCN 涂层的硬度存在差异, PVD 法制备的 TiCN 涂层的硬度明显大于 CVD 法制备的涂层的硬度, 同种方法内通过调整涂层沉积工艺, 硬度也随之发生改变^[21-22]。

2.2 耐磨性

涂层耐磨与否, 直接关乎涂层刀具的使用寿命。通常涂层硬度越高, 涂层耐磨性越好。TiCN 涂层由于多种强化作用, 硬度较高, 因此具有较好的耐磨性能。研究表明, 在高速铣削条件下, TiCN 涂层铣刀的后刀面磨损速率仅为 TiN 涂层铣刀的三分之一左右。在钻孔时, TiCN 涂层钻头在钻孔数为 TiN 涂层钻头两倍时的磨损量仍低于 TiN 涂层钻头^[2]。TiCN 涂层的硬度越高, 与基体材料的硬度差越大, 涂层/基体之间界面的结合强度越低, C 原子的添加使 TiN 晶格畸变, 在涂层/基体的界面形成应力, 使结合强度降低。划痕实验表明, TiCN 涂层与钢质基体的结合力为 42 N, 较 TiN 涂层与基体的结合力低^[9,11]。

TiCN 涂层的耐磨性除了与硬度有关外, 另一个重要原因是涂层中的 C 原子发挥了关键作用。涂层中无定形结构的 C 原子簇相当于固体润滑剂, 在摩擦时起到固体润滑的作用。在摩擦过程中, C 原子发生扩散和聚集, 形成碳转移膜, 可减小接触面间的剪切力, 使涂层的摩擦系数大幅降低。涂层中的 C 原子含量越高, 摩擦时在涂层表面形成的转移膜数量越多, TiCN 涂层的减摩性能越好^[7,13,17]。在水溶液中或润滑条件下, TiCN 涂层还能与水分子反应形成 TiO_2 润滑膜, 可进一步降低涂层的摩擦系数^[9-10]。

2.3 热稳定性

在高速切削和干式切削时, 刀具表面温度可达

900~1000 °C, 在这样苛刻的加工环境下, 涂层的高温稳定性和红硬性至关重要, 将直接影响涂层的耐磨性和寿命。研究表明, TiCN 涂层的耐磨性能随温度的上升而急剧降低, 当温度高于 400 °C 时涂层便失效^[5]。TiCN 涂层耐磨性能的降低, 主要归因于涂层在高温时硬度下降太快(红硬性较差)和摩擦系数的增大。

TiCN 涂层的硬度随温度的上升而显著降低, 涂层中植入 C 原子未能对涂层的红硬性有明显改善。TiCN 涂层在 600 °C 真空条件下保温 1 h 后, 其硬度视 C 含量的不同有不同程度的下降, 随着保温温度的上升, 涂层硬度下降的幅度增大, 在 1000 °C 下保温 1 h 后, 涂层的硬度几乎只有初始硬度的 50%^[16]。

在高温条件下, C 原子从 TiCN 晶格中析出, 首先形成 sp^3 C, 随着保温时间的延长, 涂层中 sp^3 C 数量不断增多, 并逐渐转变成 sp^2 C; 随保温过程继续进行, 涂层中的缺陷减少, sp^2 C 团簇增加, 无序度降低。伴随 C 原子的不断析出, TiCN 逐渐分解为 TiN 和 TiC^[23]。另一方面, TiCN 纳米晶体在 400~500 °C 时开始氧化生成 TiO_2 , 使 sp^2 C 结构遭到破坏, 不能再起到固体润滑的作用, 从而导致摩擦因数升高^[12]。此外, 在高温环境中的水蒸气极少, 摩擦过程为高温干摩擦, 也导致摩擦因数上升。

3 TiCN 涂层的制备技术与工艺

TiCN 涂层诞生于 20 世纪 70 年代, 经过几十年的发展, 目前的制备技术主要有化学气相沉积技术(CVD)、物理气相沉积技术(PVD)、等离子体辅助化学气相沉积技术(PCVD)、反应等离子喷涂技术以及反应电弧熔覆技术等, 其中, CVD 和 PVD 技术是刀具表面涂层制备最主要的方法, 根据沉积条件或沉积原理的不同, 又具有不同的制备工艺。不同方法和工艺制备的 TiCN 涂层的性能和结构存在差异, 制备涂层时需根据涂层的应用条件和基体材料来选择适宜的制备工艺方法。

3.1 CVD

CVD 是最早出现和使用最广泛的 TiCN 涂层制备方法。CVD 法是在真空容器内通入各种反应气体和保护气体, 并加热基体试样或工件。基体暴

露于气流之中, 气流之间发生化学反应, 反应产物沉积在基体上形成涂层。制备 TiCN 涂层时通入的反应气体为 $TiCl_4$ 、 CH_4 和 N_2 , 作为 C 来源的 CH_4 有时也可采用 C_2H_2 等其他有机气体替代。保护气体通常为 H_2 , 有时还同时通入 Ar^[24]。CVD 法具有良好的绕镀性, 沉积的 TiCN 涂层组织均匀, 与基体材料的结合强度高, TiCN 涂层的厚度可达 10 μm , 甚至更厚。CVD 法的沉积温度通常较高, 约 1000 °C, 远超过钢质刀具的回火温度, 易使基体发生软化。因此, CVD 技术适宜于硬质合金基体表面沉积 TiCN 涂层。

硬质合金作为基体材料时, 由于沉积温度高, 涂层和基体材料各元素之间发生互扩散, 在基体侧形成脱碳层(η 相层), 一方面使涂层与基体之间的结合更加牢固, 另一方面, 由于脱碳层硬度高、脆性大, 基体/涂层体系的抗弯强度和韧性大幅降低, 从而影响其使用性能^[25]。近年来, CVD 技术经过不断改进和发展, 形成了沉积温度更低的中温化学气相沉积技术(MT-CVD)和低温化学气相沉积技术(LT-CVD), 由于温度降低, 气体之间的反应活性下降, 沉积效率随之降低, 甚至一些反应和相变不能进行, 因而 MT-CVD 和 LT-CVD 尚未大面积应用, 目前仅用在某些特殊要求的场合。

3.2 PVD

PVD 技术是在真空条件下, 利用物理方法将源材料气化成气态原子、分子或部分电离成离子, 并通过低压气体放电或等离子体过程在基体表面进行沉积的涂层技术。根据物理原理的不同, PVD 法沉积 TiCN 涂层的技术又分为真空蒸发镀膜技术、多弧离子镀膜技术和磁控溅射技术。

3.2.1 真空蒸发镀膜技术

真空蒸发镀膜是将待镀基体置入真空室内, 利用一定方法制造热量加热坩埚内放入的 Ti 块, 使之蒸发或升华, 并与真空室内的 N_2 和 CH_4 气体发生反应, 反应产物不断在基体上凝聚和生长, 最终形成完整的 TiCN 涂层。根据热源产生方式的不同, 真空蒸发镀膜可分为电子束加热蒸发镀膜^[26—27]、电弧加热蒸发镀膜^[28]、电阻加热蒸发镀膜以及激光加热蒸发镀膜等。蒸发镀膜制备 TiCN 涂层的特点是, 沉积效率高, 涂层按柱状方式生长, 由于离化率极低或无离化作用, 涂层沉积过程中几乎不存在高能带电粒子对已

沉积层的轰击作用, 因而 TiCN 涂层的组织致密性和表面质量不高。

3.2.2 多弧离子镀技术

多弧离子镀沉积 TiCN 涂层是以 Ti 靶作为阴极蒸发源, Ar 为工作气体, N_2 和 C_2H_2 (或 CH_4) 为反应气体, 通过靶与阳极壳体之间的弧光放电, 使靶材蒸发并离化, 在空间中形成等离子体, 在基体表面进行沉积^[9,17]。多弧离子镀技术的离化率较高, 在偏压下离子可获得高能量, 涂层沉积速度快、组织致密性较好。但由于电弧的能量过大, 在涂层中易形成微米级的液滴, 使涂层表面光洁度降低。磁过滤装置可以将大颗粒与离子分离, 有效减少液滴。气体分压 (或流量比) 是多弧离子镀的重要工艺参数, 随着 $C_2H_2/(C_2H_2+N_2)$ 流量比的增加, TiCN 涂层中 C 含量增多, 硬度增加, 临界载荷和摩擦系数下降, 耐磨性先增加后减小^[29]。当 CH_4 作为碳源时, 通过调节 CH_4 分压, 同样可获得不同含碳量的 TiCN 涂层^[30]。

3.2.3 磁控溅射技术

磁控溅射技术是在真空条件下利用氩气辉光放电电离出的 Ar^+ 在电场作用下加速撞击阴极靶材, 使靶材原子从靶表面逸出, 并直接沉积在基体上成膜, 或先与等离子体中其他粒子发生碰撞再沉积于基体上。磁控溅射使电子的运动路径为螺旋线, 增加电子与气体原子、分子的碰撞几率, 在相同的气压和电压条件下可提高气体的离化率。磁控溅射制备 TiCN 涂层时, 传统的工艺是以 Ti 靶作为溅射靶, N_2 为反应气体, 碳通过 CH_4 (或 C_2H_2 等) 反应气体引入, 该工艺易获得高 C 含量的 TiCN 涂层^[10,31]。气体碳源容易对炉膛造成污染, 采用石墨靶作碳源, 通过共溅射钛靶和石墨靶制备 TiCN 涂层的新工艺, 可以避免含碳气氛对真空室内壁的污染, 并且通过调节溅射靶的功率或电流大小, 可控制 TiCN 涂层的元素含量比例^[7,13]。也可采用在一块靶平面上同时镶嵌石墨块和钛块的镶嵌靶作为溅射靶材来制备 TiCN 涂层, 涂层中碳含量可由镶嵌的石墨块的面积或数量决定^[6]。

3.3 PCVD

PCVD 是将低压气体放电等离子体技术应用于化学气相沉积技术中的一项新涂层技术, 它采用 CVD 所用的源物质, 利用等离子体中电子的动能去

激发气相化学反应, 使反应所需温度降低至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更低, 适用的基体材料范围更广, 可在不耐高温的材料上沉积涂层^[3]。根据提供激励气体放电装置的特点, PCVD 分为直流等离子体辅助化学气相沉积技术、射频等离子体辅助化学气相沉积技术和微波等离子体辅助化学气相沉积技术。由于等离子体的激发作用, 使得难以成膜的材料发生反应而成膜。在其他条件相同时, PCVD 的沉积速度比普通 CVD 的沉积速度更快。

目前, 国内外采用 PCVD 或 CVD 技术沉积 TiCN 涂层所用的钛源材料主要为 $TiCl_4$, Cl 元素与 H 元素在反应室中发生反应形成 HCl 气体, 易使反应室内壁发生腐蚀和污染环境, 并且在涂层沉积的过程中, Cl 元素和 HCl 气体会残留在涂层中, 使涂层性能下降。为了解决这些问题, 采用含钛的金属有机物取代 $TiCl_4$ 作为钛源, 称为金属有机化合物等离子体辅助化学气相沉积技术 (MO-PCVD) 或有机化合物化学气相沉积技术 (MO-CVD)。含钛的金属有机物主要有钛酸四甲脂、钛酸四乙脂、四异丙基钛、钛酸四丁脂及氨基钛等^[32]。通过 PCVD 技术, 采用 $(C_3H_7O)_4Ti-H_2-N_2$ 体系替代传统的 $TiCl_4-CH_4-N_2-H_2$ 制备的 TiCN 涂层截面硬度呈梯度分布, 对提高层/基结合强度有较好的作用^[33]。

3.4 反应等离子喷涂技术

反应等离子喷涂是以 Ti 粉为原料, 以 C_2H_2 和 N_2 为反应气体, Ar 为离子气。通过送粉气体 (N_2) 将 Ti 粉送入到等离子焰流中, Ti 在 C_2H_2 和 N_2 的混合气氛反应室中充分反应, 并喷涂在基材表面上, 形成厚度可达几百微米的 TiCN 涂层, 该涂层厚度为普通 CVD 和 PACVD 法制备的 100 倍, 但该工艺不易提高碳氮比^[34-35]。选用石墨粉作为碳源, 与 Ti 粉一起喷入到反应室中, 并与 N_2 反应形成 TiCN, 通过调整石墨粉的粒径大小, 可改变 TiCN 涂层中碳氮比, 并可获得高含碳量的 TiCN 涂层^[36]。在反应等离子喷涂的过程中, 熔融态的液滴在飞行过程中保持高温高速, 在撞击到基体上时保持熔融状态, 并在基体表面发生变形、冷凝和收缩, 使堆垛的每层涂层之间结合紧密。但由于反应温度较高, 反应物在熔融或半熔融态时会卷入部分气体, 当涂层凝固后, 这部分气体逸出, 在涂层中形成裂纹或微孔, 因而反应等离子喷涂技术制备的 TiCN 涂层的孔隙

率远高于 CVD 和 PVD 制备的 TiCN 涂层,而硬度远低于 CVD 和 PVD 制备的 TiCN 涂层^[34]。

3.5 反应氮弧熔覆技术

反应氮弧熔覆技术是采用氩弧焊机作为制备 TiCN 涂层的装置,以氮气作为保护气体和反应气体,在待沉积的试样或工件表面涂覆一层预先按比例混制好的钛粉和石墨粉,试样或工件接弧焊机的阳极,钨极为阴极,利用两极间形成的弧光能量和电流热将钛粉和石墨粉熔化,同时弧光放电使 N_2 电离出 N 离子,并与熔化的粉末发生反应生成 TiN 和 TiC, TiN 和 TiC 互反应形成 TiCN 硬质相。反应氮弧熔覆技术不需要昂贵的设备,且沉积工艺简单,效率高,生产成本低,所制备的 TiCN 涂层厚度可以达到毫米级。熔覆电流是 TiCN 涂层制备过程中的关键工艺参数,在不同熔覆电流下涂层的微观形貌与显微组织存在很大差异。随着熔覆电流的增大, TiCN 硬质相的生成量减少并出现被烧损的现象,熔覆层的显微组织分布趋于离散^[37]。

4 TiCN 涂层的发展趋势

TiCN 涂层虽然具有高硬度、低摩擦系数的优点,但同时因其热稳定性和红硬性较差,仅适合应用于低速切削或具有良好冷却条件的场合。为适应高速切削和绿色干式切削等切削加工技术发展趋势和要求,扩展 TiCN 涂层的应用范围,对 TiCN 涂层结构和制备工艺上的改进成为近年来刀具涂层材料领域内的研究热点。

4.1 多层涂层

多层涂层与单一涂层相比具有更好的力学性能,低的内应力、高的层/基结合力、适当的硬度刚度比、低的摩擦及磨损^[38]。多层涂层已成为 CVD 和 PVD 涂层的主要结构形式。TiN/ Al_2O_3 /TiCN 多层涂层由外向内的单层涂层厚度依次为 1、2、7 μm ,冲击磨损实验表明,该多层涂层体系可以抵抗涂层产生疲劳裂纹,具有优异的耐磨性能,表层 TiN 涂层有利于减轻与钢质对磨材料的亲和性,中间层 Al_2O_3 可以提高涂层的抗氧化性和高温性能,底层 TiCN 具有高的硬度作为外层涂层的支撑^[39]。TiN/TiCN/ Al_2O_3 /TiN 四层涂层具有优异的耐磨损性能,

与基体间的结合强度高,临界载荷高达 $135.2 N^{[40]}$ 。TiN/TiCN/ Al_2O_3 /TiN 四层涂层中的 Al_2O_3 层能有效阻止高温氧化层向内扩散,对内层材料有很好的保护作用,可避免 TiN/TiCN/ Al_2O_3 /TiN 涂层因氧化而发生开裂、破碎和剥落, Al_2O_3 涂层的加入可进一步提高 CVD 涂层的抗氧化性能^[41-42]。

4.2 多元合金化涂层

合金化是块体材料改善力学性能、耐腐蚀性和耐磨性的有效途径,合金化同样适用于涂层材料。刀具涂层材料从最初的二元涂层发展到现在的三元、四元涂层,正是涂层合金化发展的结果。目前,根据涂层的服役条件和使用要求,并结合各合金元素的作用,有选择性的 TiCN 基合金化涂层主要有 TiAlCN、TiSiCN、TiCON、TiAlCrCN、TiAlSiCN 和 TiCrSiCN 涂层。TiAlCN 涂层是 TiCN 涂层中添加 Al 元素形成的四元涂层,该涂层常温下的硬度为 32~35 GPa,摩擦系数约为 0.25,经 1200 $^{\circ}C$ 以下温度真空保温 1 h 后,其硬度值下降不大,具有较好的红硬性。但在大气环境下, TiAlCN 涂层在 600 $^{\circ}C$ 左右便发生氧化,对 TiAlCN 涂层进一步添加 Cr 元素形成的 TiAlCrCN 五元涂层的抗氧化性可提高到 1000 $^{\circ}C$ ^[43-45]。Si 在涂层中具有增硬作用, TiSiCN 四元涂层的硬度可达 40 GPa,但同时具有较大的脆性,不耐冲击。在 TiSiCN 涂层中分别添加 Al、Cr 元素形成的 TiAlSiCN 和 TiCrSiCN 五元涂层,硬度值均在 35~40 GPa 之间,且同时具有较好的抗冲击磨损性能和耐腐蚀性能^[46-47]。氧的掺杂使 TiCN 晶格中部分碳或氮原子被氧原子所取代,形成新的固溶体,但仍为面心立方结构,择优取向仍以 (111) 晶面为主,氧的掺入可显著细化晶粒,涂层截面更平整,组织更致密,同时硬度和耐磨性均提高,但结合强度降低^[48-50]。

4.3 纳米多层涂层

纳米多层涂层是指由两种(或两种以上)成分或结构不同的涂层在垂直于涂层方向上交替生长而形成的多层结构,每相邻两层的厚度(调制周期)通常为十几纳米左右。纳米多层涂层不再具有单层涂层的柱状晶结构特征,韧性和硬度均被提高^[51]。以 TiCN 为模板的 TiCN/XN 纳米多层涂层可通过调整单层数量或调制周期大小获得不同的硬度值^[52]。研究

发现, 当 TiN/TiCN 纳米多层涂层的厚度达到 23.5 μm 时其仍具有较高的硬度和结合强度, 且摩擦磨损特性与薄涂层相当, 使用寿命因其大的厚度而被延长^[20]。TiCN/VCN 纳米多层涂层具较好的高温耐磨性, 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下的摩擦系数仍在 0.4 以下, 而 TiCN 单层涂层的摩擦系数上升到 0.6^[12]。

5 结语

“中国制造 2025”明确提出把节能减排、绿色可持续作为制造业的发展方向, 切削加工业作为制造业的基础, 技术进步任务艰巨。高速可提高效率和加工精度, 干式切削可减轻或避免使用冷却液造成的污染, 高速切削和干式切削已经成为切削技术发展的两大重要方向。高速切削和干式切削带来的高温问题是刀具材料面临的难题。尽管涂层刀具的表面涂层可阻止切削热向基体内部扩散, 降低刀具本体的热负荷, 但随温度逐渐升高, 涂层结构发生分解, 组织出现软化, 涂层的保护作用逐渐丧失, 最终造成刀具失效。涂层的高温稳定性和红硬性是新形势下刀具涂层材料非常重要的性能指标。

以往涂层研究中重点在解决增硬与增韧以及增强涂层与基体的结合问题上, 在切削加工技术和刀具制造技术发展新常态下, 提高刀具表面涂层的热稳定性和红硬性成为与增硬、增韧、增强结合同等重要的重要研究课题。多层化、多元合金化以及纳米化可延迟 TiCN 涂层材料热分解的起始温度和提高涂层的高温硬度和高温耐磨性, 是今后刀具表面涂层材料的发展方向。

参考文献

- [1] 陈俊杰, 刘利国. 刀具涂层技术的现状与发展趋势[J]. 无锡职业技术学院学报, 2007, 6(3): 32—34.
CHEN Jun-jie, LIU Li-guo. Current Situations and Development Trends of the Coating Technology of the Cutter[J]. Journal of Wuxi Institute of Technology, 2007, 6(3): 32—34.
- [2] 周颐辛, 祝新发, 张晶晶, 等. 离子镀 TiCN 和 TiN 工具涂层的微结构与切削性能[J]. 工具技术, 2010, 44(11): 18—21.
ZHOU Yi-xin, ZHU Xin-fa, ZHANG Jing-jing, et al. Microstructure and Cutting Performance of TiCN and TiN Tooling Coatings Prepared by Ion Plating[J]. Tool Engineering, 2010, 44(11): 18—21.
- [3] 马胜利, 马大衍, 王昕, 等. 脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积 TiN 和 TiCN 薄膜摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学报, 2003, 23(3): 179—182.
MA Sheng-li, MA Da-yan, WANG Xin, et al. Tribological Characteristics of TiN and TiCN Hard Coatings Prepared by Pulsed D. C. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Tribology, 2003, 23(3): 179—182.
- [4] DENG B, TAO Y, HU Z J. The Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of TiN Coatings after Nb and C Ion Implantation[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 405—411.
- [5] ZHANG G J, LI B, JIANG B L, et al. Microstructure and Tribological Properties of TiN, TiC and Ti(C,N) Thin Films Prepared by Closed-field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(21): 8788—8793.
- [6] CHEN R, TU J P, LIU D G, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of TiCN Nanocomposite Films Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(21/22): 5228—5234.
- [7] 鲜广, 赵海波, 范洪远, 等. 石墨靶和钛靶共溅射制备的 TiCN 薄膜的结构和性能[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(5): 614—619.
XIAN Guang, ZHAO Hai-bo, FAN Hong-yuan, et al. Growth of TiCN Coatings by Co-sputtering of Graphite and Titanium Targets[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(5): 614—619.
- [8] 赵广彬, 亲竹萍, 王世雄. TiCN 涂层及刀具切削性能的研究[J]. 工具技术, 1996, 30(11): 14—15.
ZHAO Guang-bin, QIN Zhu-ping, WANG Shi-xiong. Study on TiCN Coatings and Cutting Performance[J]. Tool Engineering, 1996, 30(11): 14—15.
- [9] SHAN L, WANG Y X, LI J L, et al. Tribological Behaviors of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226(14): 40—50.
- [10] WANG Q Z, ZHOU F, CHEN K M, et al. Friction and Wear Properties of TiCN Coatings Sliding against SiC and Steel Balls in Air and Water[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4830—4841.
- [11] 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN 和 CrN 涂层在海水环境下的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 86—92.
SHAN Lei, WANG Yong-xin, LI Jin-long, et al. Tribological Property of TiN, TiCN and CrN Coatings in Seawater[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 86—92.
- [12] 曹峻, 许俊华, 喻利花. TiCN/VCN 多层膜的力学和摩擦磨损性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(1): 132—138.
CAO Jun, XU Jun-Hua, YU Li-Hua. Mechanical and Tribological Performances of TiCN/VCN Multilayer Films[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(1): 132—138.
- [13] 许俊华, 曹峻, 喻利花. 磁控溅射制备 TiCN 复合膜的微结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3123—3128.
XU Jun-hua, CAO Jun, YU Li-hua. Microstructure and Properties of TiCN Composite Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3123—3128.

- [14] MARTINEZ-MARTINEZ D, SANCHEZ-LOPEZ J C, ROJAS T C, et al. Structural and Microtribological Studies of TiCN-based Nanocomposite Coatings Prepared by Reactive Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1/2): 64—70.
- [15] MARTINEZ-MARTINEZ D, LOPEZ-CARTES C, JUSTO A, et al. Self-lubricating Ti-C-N Nanocomposite Coatings Prepared by Double Magnetron Sputtering[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(3): 660—670.
- [16] LU Y H, SHEN Y G. Effect of Carbon Content on Thermal Stability of TiC_xN_y Thin Films[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(3): 671—678.
- [17] CHENG Y H, BROWNE T, HECKERMAN B, et al. Influence of the C Content on the Mechanical and Tribological Properties of the TiCN Coatings Deposited by LAFAD Technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(16): 4024—4029.
- [18] WANG Q Z, ZHOU F, ZHOU Z F, et al. Influence of Carbon Content on the Microstructure and Tribological Properties of TiN(C) Coatings in Water Lubrication[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(18): 3777—3787.
- [19] SANTHANAM A T, QUINTO D T, GRAB G P. Comparison of the Steel-Milling Performance of Carbide Inserts with MTCVD and PVD TiCN Coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, 14(1): 31—40.
- [20] ZHENG J Y, HAO J Y, LIU X Q, et al. A Thick TiN/TiCN Multilayer Film by DC Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 209(209): 110—116.
- [21] BULL S J, BHAT D G, STAIA M H. Properties and Performance of Commercial TiCN Coatings. Part 1: Coating Architecture and Hardness Modeling[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163/164: 499—506.
- [22] BULL S J, BHAT D G, STAIA M H. Properties and Performance of Commercial TiCN Coatings. Part 2: Tribological Performance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163/164: 507—514.
- [23] 朱丽慧,张雨萌,彭笑,等. $\text{TiC}_{0.81}\text{N}_{0.48}$ 和 $\text{TiC}_{0.61}\text{N}_{0.44}\text{O}_{0.15}$ 涂层的热稳定性[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(3): 312—316.
ZHU Li-hui, ZHANG Yu-meng, PENG Xiao, et al. Thermal Stability of $\text{TiC}_{0.81}\text{N}_{0.48}$ and $\text{TiC}_{0.61}\text{N}_{0.44}\text{O}_{0.15}$ Coatings[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(3): 312—316.
- [24] BAO M D, XU X B, ZHANG H J, et al. Tribological Behavior at Elevated Temperature of Multilayer TiCN/TiC/TiN Hard Coatings Produced by Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(2): 833—836.
- [25] 宋洪刚,曾祥才,高见,等. CVD 涂层技术对硬质合金材料形成脱碳层(η 相层)影响分析[J]. *工具技术*, 2010, 44(5): 21—23.
SONG Hong-gang, ZENG Xiang-cai, GAO Jian, et al. Influence of CVD Method on Decarburized Layer Formed on Cemented Carbide Substrate[J]. *Tool Engineering*, 2010, 44(5): 21—23.
- [26] ZUKERMAN I, RAVEH A, KALMAN H, et al. Thermal Stability and Wear Resistance of Hard TiN/TiCN Coatings on Plasma Nitrided PH15-5 Steel[J]. *Wear*, 2007, 263(7): 1249—1252.
- [27] ZUKERMAN I, RAVEH A, LANDAU Y, et al. Tribological Properties of Duplex Treated TiN/TiCN Coatings on Plasma Nitrided PH15-5 Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(13): 6171—6175.
- [28] KARLSSON S L, HORLING A, JOHANSSON M P, et al. The Influence of Thermal Annealing on Residual Stresses and Mechanical Properties of Arc-evaporated $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (0, 0.15 and 0.45) Thin Films[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(20): 5103—5114.
- [29] 张德元,彭文屹,邓鸣,等. C 对多弧离子镀 TiCN 系超硬薄膜性能的影响[J]. *机械工程材料*, 1997, 21(2): 30—33.
ZHANG De-yuan, PENG Wen-yi, DENG Ming, et al. The Effect of Carbon on TiCN Hard Coatings Deposited by Multi-Arc Techniques[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1997, 21(2): 30—33.
- [30] CHENG Y H, BROWNE T, HECKERMAN B. Influence of CH_4 Fraction on the Composition, Structure, and Internal Stress of the TiCN Coatings Deposited by LAFAD Technique[J]. *Vacuum*, 2010, 85(1): 89—94.
- [31] SENNA L F, ACHETE C A, HIRSCH T, et al. Structural, Chemical, Mechanical and Corrosion Resistance Characterization of TiCN Coatings Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94/95(97): 390—397.
- [32] 石玉龙,彭红瑞,李世直. MOPCVD 制备 Ti(CN)硬膜研究[J]. *真空科学与技术*, 2000, 20(1): 60—62.
SHI Yu-long, PENG Hong-rui, LI Shi-zhi. Growth of Ti(CN) Films with Metal Organic Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2000, 20(1): 60—62.
- [33] 潘应君,陈淑花,吴新杰,等. PCVD 法沉积 Ti(CN)涂层及其抗氧化性研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2004, 26(4): 12—14.
PAN Ying-jun, CHEN Shu-hua, WU Xin-jie, et al. Study of Ti(CN) Layer and Anti-oxidation Property Deposited by PCVD [J]. *Journal of Wuhan University Technology*, 2004, 26(4): 12—14.
- [34] 朱琳,何继宁,阎殿然,等. 利用反应等离子喷涂制备 TiCN 涂层的研究[J]. *材料导报*, 2006, 20(F11): 468—470.
ZHU Lin, HE Ji-ning, YAN Dian-ran, et al. The Study on TiCN Coating Prepared by Reactive Plasma Spraying[J]. *Materials Review*, 2006, 20(F11): 468—470.
- [35] 朱琳,何继宁,阎殿然,等. 等离子喷涂合成 TiCN 厚涂层及其摩擦磨损特性[J]. *科学通报*, 2007, 52(8): 972—977.
ZHU Lin, HE Ji-ning, YAN Dian-ran, et al. TiCN Thick Coating Prepared by Reactive Plasma Spraying and Its Wear and Friction Characteristics[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(8): 972—977.
- [36] 米鹏博,何继宁,阎殿然,等. 石墨粒径对反应等离子喷涂 TiCN 涂层性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(S1): 161—165.
MI Peng-bo, HE Ji-ning, YAN Dian-ran, et al. Effect of Graphite Particle Size on Properties of TiCN Coating Prepared by Reactive Plasma Spraying[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(S1): 161—165.
- [37] 耿振,郝建军,张素,等. 熔覆电流对反应氮弧熔覆 TiCN/Fe 涂层组织和性能的影响[J]. *河北农业大学学报*, 2014, 37(6): 110—113.

- GENG Zhen, HAO Jian-jun, ZHANG Su, et al. Effect of Cladding Current on the Properties of TiCN/Fe Ceramic Coating[J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2014, 37(6): 110—113.
- [38] 韩修训, 阎逢元, 阎鹏勋, 等. 多层涂层的摩擦学研究进展[J]. 机械工程材料, 2002, 26(5): 1—5.
- HAN Xiu-xun, YAN Feng-yuan, YAN Peng-xun, et al. Progress in the Tribology of Multilayer Coatings[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(5): 1—5.
- [39] SU J F, YU D, NIE X, et al. Inclined Impact-sliding Wear Tests of TiN/Al₂O₃/TiCN Coatings on Cemented Carbide Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(7): 1998—2004.
- [40] 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, XUN 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.
- [41] 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.
- [42] 陈响明, 易丹青, 黄道远, 等. 化学气相沉积硬质合金 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 多层涂层的抗氧化性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1967—1973.
- CHEN Xiang-ming, YI Dan-qing, HUANG Dao-yuan, et al. Thermal Oxidation Resistance of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN Multilayer Coatings on Cemented Carbide by Chemical Vapor Deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1967—1973.
- [43] ZHANG X H, QIU Y D, TAN Z, et al. Effect of Al Content on Structure and Properties of TiAlCN Coatings Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 81—85.
- [44] ZENG Y Q, QIU Y D, MAO X Y, et al. Superhard TiAlCN Coatings Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2015, 854: 283—288.
- [45] SHTANSKY D V, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P H V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative Investigation of Ti-Al(CN), TiCrAl(CN), and CrAl(CN) Coatings Deposited by Sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC Targets[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(23): 3595—3609.
- [46] YANG Y L, GUO N, LI J F. Synthesizing, Microstructure and Microhardness Distribution of Ti-Si-C-N/TiCN Composite Coating on Ti-6Al-4V by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 219(12): 1—7.
- [47] KUPTSOV K A, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P H V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative Study of Electrochemical and Impact Wear Behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 216(216): 273—281.
- [48] 张雨萌, 朱丽慧, 班志刚, 等. 氧的掺入对化学气相沉积 TiCN 涂层的影响[J]. 硬质合金, 2014, 29(2): 66—71.
- ZHANG Yu-meng, ZHU Li-hui, BAN Zhi-gang, et al. Effect of Oxygen Addition on Microstructure and Properties of TiCN Coating Deposited by Chemical Vapor Deposition[J]. Cemented Carbide, 2014, 29(2): 66—71.
- [49] HSIEH J H, LI C, WU W, et al. Synthesis of Ti(C,N,O) Coatings by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 140(1—3): 662—667.
- [50] CHAPPE J M, VAZ F, CUNHA L, et al. Development of Dark Ti(C,O,N) Coatings Prepared by Reactive Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5—7): 804—807.
- [51] 杜会静, 田永君. 超硬纳米多层膜致硬机理研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 769—775.
- DU Hui-jing, TIAN Yong-jun. Hardening Mechanism for Nano-multilayer Films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(4): 769—775.
- [52] BEMPORAD E, PECCHIO C, DE ROSSI S, et al. Characterization and Hardness Modelling of Alternate TiN/TiCN Multilayer Cathodic Arc PVD Coating on Tool Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147(1): 363—370.