

# TiSi(CN)系列涂层的结构和性能研究进展

谢新明<sup>1,2</sup>, 李金龙<sup>1</sup>, 王永欣<sup>1</sup>, 张恒华<sup>2</sup>, 王立平<sup>1</sup>

(1.上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘 要:**近年来,随着工业的发展,机器零部件的应用面临了新的挑战,关键零部件的磨损腐蚀导致的涂层失效变得尤为显著。Ti 基涂层因其低摩擦系数、硬度高、耐磨性好且具有优异的耐蚀性,逐渐受到了业界的关注。综述了物理气相沉积 TiSiC、TiCN、TiSiN 和 TiSiCN 硬质涂层结构和性能的研究现状。简要总结了 Ti 基涂层发展的历程,重点分析和对比了四种硬质涂层的成分、结构特点、硬度、结合强度、耐磨减摩性能和耐腐蚀性能,对于不同方法制备的涂层的影响因素分别做了分析,并对涂层的不同失效方式做了解释。从微观结构和性能两方面对涂层进行描述,阐明了硬质涂层中碳的键结构和相结构变化与涂层减摩自润滑性能之间的本构关系,指出了碳元素的石墨化转变在涂层减摩方面的重要作用。论述了钛基硬质涂层结构诱导超硬现象的机制,归纳和评估了超硬耐磨减摩涂层的特点。最后,对目前国内外 Ti 基涂层研究所存在的问题进行了总结,展望了物理气相沉积钛基多元多界面硬质涂层的发展方向 and 前景。

**关键词:**物理气相沉积;硬质涂层;结构;硬度;摩擦学行为

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0055-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.008

## Research Progress of Structure and Property of TiSi(CN) Coatings

XIE Xin-ming<sup>1,2</sup>, LI Jin-long<sup>1</sup>, WANG Yong-xin<sup>1</sup>, ZHANG Heng-hua<sup>2</sup>, WANG Li-ping<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2.Key Laboratory of New Marine Materials and Applied Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;)

**ABSTRACT:** In recent years, with the development of industries, the application of machine parts is faced with new challenges. The coating failure of the key parts resulting from the abrasion and corrosion is particularly significant. Titanium-based coatings are getting more attention because of its low friction coefficient, high hardness, good wear resistance and excellent corrosion resistance. The research status of structure and property of the TiSiC, TiCN, TiSiN and TiSiCN hard coatings prepared by physical vapor deposition are summarized. The development of Ti-based coating is briefly summarized, and the structural characteristics, hardness, adhesive strength, anti-friction performance, wear resistance and corrosion resistance of the four kinds of hard coatings are emphatically analyzed and compared. The influence factors of coatings produced by different methods are analyzed and

收稿日期: 2017-06-08; 修订日期: 2017-07-04

Received: 2017-06-08; Revised: 2017-07-04

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY14E010005); 质监总局公益项目 (2011IB81001)

Fund: Supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY14E010005) and the Public Welfare Project of the State Administration of Quality Supervision (2011IB81001)

作者简介: 谢新明 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: XIE Xin-ming (1992—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 李金龙 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: LI Jin-long (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

the different failure modes of the coating are explained. The coating is described from the perspective of microstructure and performance. The constitutive relationship between the change in the bond structure and phase structure of the carbon in the hard coating and the anti-friction, self-lubricating performance of the hard coating is illustrated. Based on that, the important role of carbon graphitization plays in the anti-friction performance of the coating is pointed out. The mechanism of structure-induced super hard phenomenon of titanium-based hard coatings is discussed. The characteristics of the super-hard wear-resistant and anti-friction coatings are concluded and evaluated. Finally, the problems currently existing in Ti-based coating research at home and abroad are summarized and the development direction and prospects of the titanium-based multi-element and multi-interface hard coatings by physical vapor deposition are envisaged.

**KEY WORDS:** PVD; hard coatings; structure; hardness; tribological behavior

随着先进制造业的快速发展,对关键零部件的使用性能和使用寿命的要求越来越高。表面沉积耐磨减摩功能防护涂层作为提高装备关键部件和工模具性能,及延长其服役寿命的有效手段,满足了这一迫切需求<sup>[1-3]</sup>。钛基涂层因具有高硬度、高结合强度和普适性等优点而得到广泛应用。前期钛基涂层的开发主要集中在 TiN 和 TiC 等二元涂层,二元涂层的共价键结合很强,抗热冲击性好,熔点较高,具有类似金属的特点。TiN 可以看作由 N 原子取代 TiC 的 C 原子而形成的晶体结构,但其晶体结构未发生改变,仍具有 FCC 结构。由于其元素组成相对单一,二元涂层还具有较好的耐腐蚀性能。但其本身也具有其局限性,高温下二元涂层会氧化生成 TiO<sub>2</sub>,而且氧原子会在高温下向外扩散,在氧化层中形成空洞,造成涂层的剥落,降低涂层的使用寿命<sup>[4-5]</sup>。为了克服二元涂层的不足,研究人员开发了多元涂层,目前钛基多元涂层主要有 TiSiC、TiCN、TiSiN 和 TiSiCN。TiSiC 涂层结构上属于六方晶系,它具有层内结合较强而层间结合较弱的类石墨层结构,在磨损时起到了较好的固体润滑作用。TiCN 结构与 NaCl 相同,为面心立方晶体,可看作 TiC 和 TiN 无限互溶形成的固溶体。涂层中的 C 含量增加时,原子之间也会发生键合形成无定形结构的 C 原子簇,在摩擦过程中,原子簇积累会形成 C 膜,降低了涂层的摩擦系数。TiSiN 由非晶的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相包裹着晶态纳米 TiN 相组成,它具有典型的纳米复合结构,涂层硬度较高,一般大于 35 GPa,磨损率为 10<sup>-7</sup> 数量级。TiSiCN 兼具了 TiCN 的低摩擦系数和 TiSiN 的高硬度和抗氧化性能。纳米晶 TiCN 相镶嵌于非晶相 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中,提高了涂层的硬度,涂层中 C 原子的存在起到了润滑作用,因此涂层具备了超高硬度耐摩擦的性能。本文主要综述了目前钛系合金涂层的分类,并就其各自的制备方法、耐磨性、耐腐蚀性等各项性能做了描述,最后展望了国内外钛系涂层的发展方向<sup>[6-8]</sup>。

## 1 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 类石墨层状结构涂层

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 三元化合物是一种兼具金属强度、韧性、

机械加工性和陶瓷的高熔点、耐蚀、高热稳定性和耐高温氧化等性能的新型陶瓷材料,其结构如图 1 所示。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 属六方晶系,晶体内部形成 Ti<sub>6</sub>C 和单质 Si 交替排列的层状结构,当涂层受力摩擦时,层间会发生相对滑移,起到了减摩效果,同时,这种结构也使得涂层的性能发生了改变,决定了其性能介于金属和陶瓷之间。KiSi 等研究表明:Ti 原子与 C 原子之间为典型或氢气中不分解的优点,尤其适于高温等极端环境下的耐磨减摩应用,受到了材料科学工作者的广泛关注<sup>[9]</sup>。

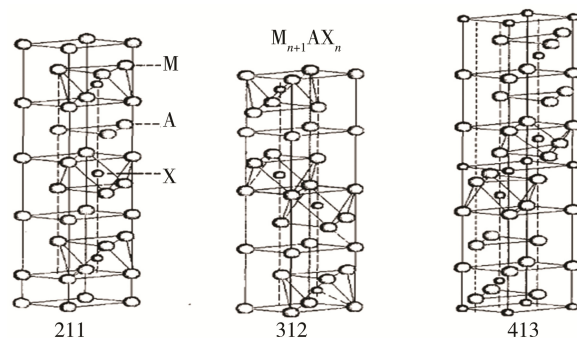


图 1 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 结构<sup>[9]</sup>  
Fig.1 Sturcture of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Tsutomu Sonoda 等通过直流磁控溅射纯 Ti 靶、纯 Si 靶和纯 C 靶制备了 TiSiC 涂层,研究了 C 含量对涂层结构和性能的影响。研究发现 C 含量较低时存在 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 和 TiC<sub>x</sub> 相;增大 C 含量,发生 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 向 TiC<sub>x</sub> 转变,最终主要以 TiC<sub>x</sub> 相的形式存在,多余的 C 形成石墨沉积在涂层中,且石墨含量随 C 含量的增加而增加<sup>[10]</sup>。Chi-Lung Chang 等通过阴极电弧,以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 为源,制备了 TiSiC 涂层,研究了 C 含量的影响,发现涂层结构与性能强烈依赖 C 含量,其组成为 FCC 结构 TiC、少量 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 相和非晶 SiC。随着 C 含量的增加, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 相减少,并逐渐形成纳米晶 TiC 镶嵌在非晶 SiC 中的结构,硬度逐渐达到峰值 40 GPa。继续增大 C 含量,非晶相明显增加,硬度开始下降,多余的 C 形成了非晶 C 相。涂层的摩擦系数开始降低,这与摩擦升温导致碳的石墨化转变有关<sup>[11]</sup>。

Dae-Suk Han 等人运用等离子体化学气相沉积技术研究了 Si 含量对 TiSiC 涂层的影响, 结果表明, TiSiC 涂层的性能与 Si 含量密切相关, Si 的加入生成 SiC 使得 TiC 细化, 硬度升高。Si 含量 (原子数分数) 为 5.2% 时, 硬度为 33 GPa, 摩擦系数为 0.28, 并且涂层的硬度依赖于沉积温度: 当温度达到 600 °C 以上时, 涂层晶化程度增加, 硬度上升; 700 °C 时, TiC 晶粒长大, 硬度下降<sup>[12]</sup>。Hamze Foratirad 在真空条件下 1500 °C 保温 90 min, 使 Si 元素向 TiC 渗透合成了 TiSiC 涂层, 研究了 Si 含量超过  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  化学计量比时涂层结构和性能的变化。研究表明: 随着 Si 含量的不断增加, 涂层的弯曲强度先下降后上升, 由于生成的杂质 TiC 的韧性较低, 材料的断裂韧性明显下降, 呈现穿晶断裂。内部结构逐渐由大晶粒向晶须结构转变, 涂层的维氏硬度增加到 7 GPa<sup>[13]</sup>。

## 2 TiCN 硬质耐磨减摩涂层

TiCN 可看作是由 TiC 和 TiN 无限互溶形成的固溶体, 由于 TiN 的晶格参数较小, Ti 晶格中的 N 原子可以被 C 原子无限取代, 属于 Fm-3m 空间群, TiN 和 TiC 都具有 NaCl 型晶体结构, 这是形成 TiCN 的基础<sup>[14]</sup>。TiCN 具有如图 2 所示的几种结构, Model I 几乎不可能出现在 TiCN 的陶瓷相中, Model II 和 Model III 是 TiCN 结构的两种不同形式, 而且当晶格中存在 C 或 N 原子的空位时, 晶体结构为 FCC 结构, 当空位不存在时, 晶体为六方结构<sup>[15-16]</sup>。

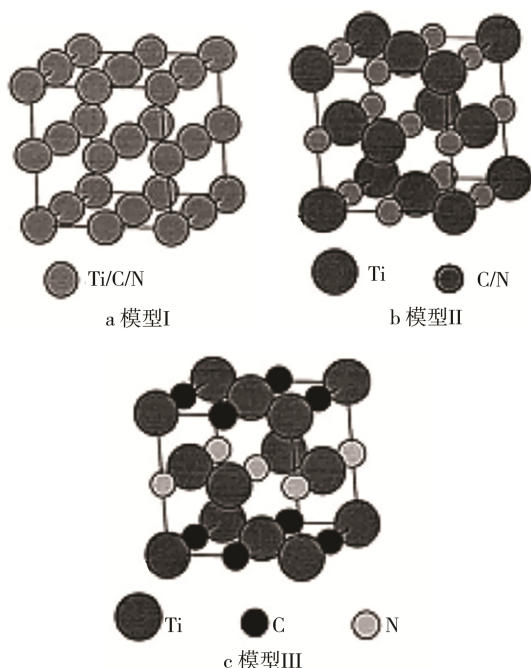


图 2 TiCN 的三种结构<sup>[15]</sup>

Fig.2 Three structures of TiCN: (a) Model I, (b) Model II and (c) Model III<sup>[15]</sup>

如上所述, TiCN 是 TiC 和 TiN 互溶形成的连续固溶体, C 元素是影响 TiCN 涂层结构和性能的重要元素。通常情况下, 当涂层中的 C 含量较低时, C 原子以固溶的形式存在, 由于 C 原子半径大于 N 原子半径, 随着 C 含量的增加, TiCN 的晶格参数线性增加, 晶格发生畸变产生了内应力, 微硬度下降, 而韧性则会增加。另一方面由于 C 的电负性比较大, C 原子取代 N 原子形成 Ti—C 键, Ti—C 键能较 Ti—N 键高, 结合更牢固。当涂层中 C 原子含量过多时, C 原子之间也会互相结合, 形成类石墨结构 ( $\text{sp}^2$ ), 随着这种结构的大量产生, 涂层硬度降低。C 原子的添加对相结构产生影响的同时, 对晶体结构也产生了重要影响。TiN 涂层呈柱状晶结构, 晶粒粗大, 而 TiCN 涂层组织比较均匀, 说明加入的 C 原子起到了晶粒细化的作用<sup>[17]</sup>, 细化的晶粒镶嵌在非晶相中, 形成了非晶纳米晶的镶嵌结构, 进一步抑制了晶粒长大, 细晶强化和镶嵌结构共同作用大大提高了涂层的硬度, 因此涂层具有较好的耐磨性能。高速切削实验表明, 当切削长度为 200 m 时, TiCN 涂层的磨损量为 TiN 的 1/4<sup>[18-19]</sup>, 当 C 含量过多时, 由于镶嵌结构的含量减少, 非晶相逐渐占据主要地位, 涂层的硬度下降<sup>[18]</sup>。不过耐磨性能并不会出现明显下降, 这是因为 TiCN 涂层的耐磨性除了与硬度有关外, 涂层中的 C 原子也起到了非常关键的作用, 随着 C 含量的不断增加, C 原子聚集形成 C 原子簇, 它起到了固体润滑剂的作用, 一定程度上抵消了硬度降低带来的耐磨性的下降<sup>[20-22]</sup>。当 TiCN 在海水环境下与 WC 钢球摩擦时, 涂层会与海水发生氧化还原作用, 生成  $\text{TiO}_2$ , 并且由于其具有致密结构, 不会由于摩擦出现不光滑界面, 摩擦系数小于 0.2<sup>[23-24]</sup>。

偏压是影响 TiCN 涂层结构和性能的一个重要因素。Saoula N 等人研究发现随着偏压的增大, 离子具有的动能增加, 当轰击基底时, 会发生再溅射。同时由于 C 原子为弱键结合, 容易被轰击脱离涂层使得涂层中 C 含量下降。离子能量的增加会提高涂层的致密度, 降低涂层的沉积速率。当偏压从 100 V 增加到 300 V 时, (111) 晶面强度增加, 这是因为在较低偏压下, 粒子能量低, Ti 原子不能与 C 原子结合; 继续增加偏压至 300 V 时, 涂层的硬度达到 32.5 GPa, 弹性模量达到 364.7 GPa<sup>[25-26]</sup>。当 C 含量下降时, 表面颗粒的尺寸和数量均下降, 导致表面氧化物减少, 进而导致摩擦系数下降, 获得较好的摩擦性能<sup>[22]</sup>。随着偏压的增加, 离子能量增加, 涂层基底的结合力增加。另一方面, 富 C 的涂层会形成 TiN 和 TiC 纳米晶/非晶 C 的镶嵌结构, 该结构大大阻碍了元素的扩散, 起到了细化晶粒的作用, 提升了材料的强度, 涂层中富碳石墨相的存在则大大提高了材料的韧性<sup>[27-29]</sup>。



### 3 TiSiN 超硬耐磨涂层

TiSiN 纳米结构涂层是由非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相包裹纳米晶 TiN 相组成,其特有的纳米复合结构使其硬度比其他涂层高,一般大于  $35\text{ GPa}^{[30-31]}$ 。TiSiN 涂层具有超高的硬度,其原因在于涂层具有非晶纳米晶镶嵌的耦合结构。涂层以 TiN 等轴纳米晶为主体,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶包裹在纳米晶的四周形成镶嵌结构,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 TiN 两相强烈分离,即使是在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  条件时也完全不互溶,这一特点保证了镶嵌结构的稳定性。TiN 纳米晶的直径一般都小于  $10\text{ nm}$ ,在如此小的晶粒内,位错行为无法形成,细晶强化作用效果显著。TiSiN 涂层沉积过程中,  $\text{N}_2$  流量是影响涂层性能的主要因素。XRD 分析 TiSiN 涂层的主要衍射峰为 TiN(200)、TiN(220)和 TiN(111)。随着  $\text{N}_2$  流量的增加, TiN(200)峰强减弱, TiN(220)峰增强,半高宽增加,晶粒尺寸增加。在 FCC 结构中, TiN(200)晶面因具有最低的表面能而更稳定的存在。随着  $\text{N}_2$  流量的增加, Si 完全被氮化为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,涂层由晶态 TiN 和非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  组成。过多的 N 含量会使得 Si 氮化,形成稳定的 Si—N 键,涂层致密度降低,晶粒尺寸增加,涂层的硬度和弹性模量直线下降<sup>[32]</sup>。

涂层中的 Si 含量对 TiSiN 涂层的结构和性能也有显著影响。Do-Geun Kim 研究表明,涂层中 Si 含量的增加,涂层的沉积速率增加,晶粒尺寸逐渐细化,涂层的硬度和杨氏模量先增加后降低<sup>[33]</sup>。这是因为 Si 含量的引入,晶粒细化, Si 含量过饱和时,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  成为主相,使得涂层硬度大幅度降低。摩擦实验结果显示,随着 Si 含量的增加,结合力明显增加,最大可达到  $40\text{ N}$ ,摩擦系数逐渐降低。这是因为 Si 的引入导致结构逐渐致密,表面大颗粒逐渐减少,使得表面粗糙度降低<sup>[34-37]</sup>。

偏压是影响 TiSiN 涂层结构与性能的重要因素。随着偏压由  $10\text{ V}$  增加到  $40\text{ V}$ ,涂层的粗糙度先降低后增加,同时摩擦系数也呈现先减小后增加的趋势。由于偏压增大,离子所具有的能量增加,速度加快,对基底的轰击效果增加,吸附原子的扩散加剧,使涂层厚度增加。继续增加偏压,离子的再溅射成为离子与基底的主要接触方式,使得膜厚降低,致密度增加。涂层的硬度上升到  $47\text{ GPa}$ ,磨损机制也由粘着磨损逐渐转化为磨粒磨损<sup>[38-40]</sup>。

### 4 TiSiCN 耐磨减摩涂层

TiSiCN 涂层可看作是在 TiCN 三元涂层中引入 Si 元素形成的固溶体。TiSiCN 涂层是 NaCl 型 FCC 结构<sup>[41]</sup>。TiSiCN 涂层也可以看作是在 TiSiN 涂层中加入 C 元素所形成的固溶体。它兼具了 TiCN 的低

摩擦系数(图 3)和 TiSiN 的高硬度和抗氧化性能。目前,国内外制得的 TiSiCN 涂层的最大硬度高达  $55\text{ GPa}$ (图 4)<sup>[42]</sup>,涂层由  $\text{TC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$  相和非晶相  $\text{Si}_3\text{N}_4$  构成,其中 TiCN 相为纳米晶,镶嵌于非晶相  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中。由于这种镶嵌结构的存在,晶界移动受到了阻碍,起到了强化作用,大大增加了涂层的硬度和耐摩擦性能,如图 5。

Elangovan Thangavel 等以 TMS 为原料,运用真空电弧过滤技术研究了 Si 含量对 TiSiCN 涂层结构与性能的影响。结果显示:随着 Si 含量的增加,涂层中  $\text{TiO}_2$  和 TiN 逐渐减少,涂层硬度呈现先增加后降低的趋势, Si 与替代的 N 元素形成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶相,这就形成了纳米晶 TiCN/非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的镶嵌结构,阻碍了晶界移动,起到了强化作用;另一方面,细化晶粒增加了对非晶相的浸入程度,进而增加了元素之间的结合能。涂层内部的抗变形能力迅速增加,此时硬度达到了最大值  $49\text{ GPa}$ ,摩擦系数为  $0.16$ ,弹性模量下降为  $10\text{ GPa}$ 。进一步增加 Si 含量,导致非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在涂层中所占的比例不断增加并逐渐成为主相,硬度迅速下降至  $30\text{ GPa}^{[43]}$ 。

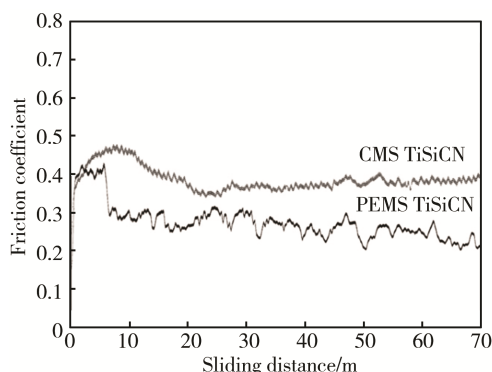


图 3 PEMS 和 CMS 制备的 Ti-Si-C-N 涂层对应的摩擦系数<sup>[41]</sup>

Fig.3 Corresponding friction coefficients of Ti-Si-C-N coatings prepared by PEMS and CMS<sup>[41]</sup>

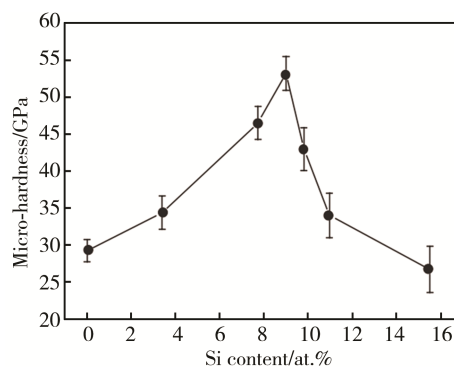


图 4 不同 Si 含量的 Ti-Si-C-N 涂层的微硬度<sup>[42]</sup>

Fig.4 The micro-hardness values of the Ti-Si-C-N coatings with various Si contents<sup>[42]</sup>

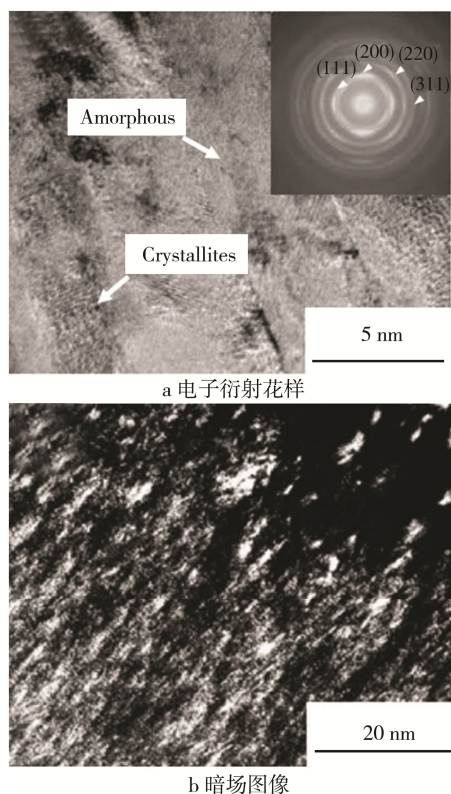


图 5 TiSiCN 涂层截面高倍透射电镜图像<sup>[42]</sup>

Fig.5 Cross-sectional HRTEM image, electron diffraction pattern, and dark-field TEM image for Ti-Si-C-N coating: (a) electron diffraction pattern, (b) dark-field TEM image

Hsiu-Min Lin 等人<sup>[44]</sup>研究了等离子体聚合有机硅 (HMDSN) 的气流量对于所制备的 TiSiCN 涂层结构和性能的影响。研究结果显示, HMDSN 的流量增加导致涂层的相结构发生了明显变化。XRD 结果表明, TiCN(220)晶面强度明显增加, 半高宽增大, 晶粒细化, 结晶度增加, 同时涂层的粗糙度增加。进一步增大气流量, 柱状晶结构明显减弱, 形成致密的无定型结构, HRTEM 显示柱状晶内部形成致密的树枝晶结构, 晶界增加, 最终形成纳米尺度的晶粒镶嵌于非晶基底的结构。涂层硬度在 Si 含量为 6%时达最大 (24.4 GPa), 弹性模量为 270 GPa, 此时  $H^3/E^2$  为 0.2。

TiSiCN 涂层中的 C 含量也是影响涂层结构和性能的一个重要因素。Chi-Lung Chang 等人以  $C_2H_2$  为原料, 运用阴极电弧等离子体蒸发技术制备了 TiSiCN 涂层<sup>[45]</sup>, 涂层厚度为 0.95  $\mu\text{m}$ , 结合力高达 55 N, 涂层防脱落性能大幅提升。拉曼光谱显示,  $I_D/I_G$  随着 C 含量的增加而增加, 该强度比值与 C 团簇的边界有关, 该比值的增大意味着  $sp^2$  结构逐渐在 C 团簇中形成, 涂层发生了  $sp^3$  向  $sp^2$  的转变, 形成了含有 TiSi 元素的 DLC 结构, 涂层的摩擦系数由 0.51 下降为 0.16, 耐磨性能提高<sup>[5]</sup>。C 元素的添加起到了细化晶粒的作用。Dayan Ma 等人研究表明: 当涂层中的 C 含量从 10%增加到 38.6%时, 晶粒尺寸由 30 nm 下降到 7 nm, 涂层硬度从 32 GPa 迅速提升到 48 GPa。

Yue Wang 等人用多弧离子镀膜方法制备的 TiSiCN 涂层, 随着  $C_2H_2$  气流量的增加, 涂层中的柱状晶逐渐细化, 硬度最高为 40 GPa, 摩擦系数逐渐下降到 0.2 以下。电化学结果显示, 当 C 含量由 6.9%上升到 22.2%时, 其开路电位由 -230 mV 上升到 -150 mV, 阴极保护电流密度变为  $-25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 涂层具有较好的耐摩擦与腐蚀交互作用性能<sup>[5]</sup>。

基底电流对涂层的织构取向和沉积速率有重要影响。A. M. Abd El-Rahman 等人<sup>[46]</sup>以 TMS 为原料, 研究了基底电流密度对涂层的影响, 所制备的涂层表面具有菜花状形貌, 随着基底电流密度的增加, 涂层的沉积速率由 5.8  $\mu\text{m}/\text{h}$  线性下降到 4.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 粗糙度  $R_a$  由 0.196 下降到 0.078, 柱状晶消失, 无微裂纹出现。腐蚀结果显示, 基底电流密度越大, 腐蚀速率越低, 当电流密度为 0.13  $\text{A}/\text{cm}^2$  时, 腐蚀速率为  $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$ ,  $H/E$  和  $H^3/E^2$  分别由 0.055 和 0.05 上升到 0.09 和 0.095。

通常情况下, 多层结构与单一涂层结构相比, 具有高硬度、优异的摩擦学性能和耐腐蚀性能。M. Braic 等人所制备的 TiSiC/NiC 多层涂层, TiSiC 厚度为 3 nm, NiC 厚度为 5 nm。测试结果显示, 一个调制周期的涂层硬度为 21.3 GPa, 结合力为 36 N; 四个调制周期的涂层硬度可达到 25.6 GPa, 结合力达到了 57 N, 远高于单层 TiSiC 或单层 NiC 的性能。多层结构导致位错结构叠加和重新组合, 减小了层层之间的结构错位, 降低了内应力, 阻碍了界面滑移, 增强了涂层的力学性能, 使其摩擦系数低至 0.08, 展现了优异的摩擦学性能<sup>[47-48]</sup>。C. P. Qin 等成功制备了 Ti/TiSiCN 多层涂层, 厚度为 68  $\mu\text{m}$ , 在蒸馏水中腐蚀仅存在少量块状剥落, 没有形成空洞腐蚀, V 性缺口较少。多层结构阻碍了缺口的扩展和增殖, 起到了抗腐蚀的作用<sup>[48]</sup>。

## 5 展望

超硬涂层的多功能化是物理气相沉积硬质涂层的发展方向 and 趋势。通过多元和多层结构设计、多尺度微结构协同、表面优化, 实现耐磨、减摩和防腐蚀多功能一体化的 TiSi(CN)涂层是该涂层未来的研究热点。如何在 TiSiCN 涂层中设计和构筑具有类石墨层状结构的  $Ti_3SiC_2$  自润滑相, 调控  $Ti_3SiC_2$  相的含量和分布, 平衡和优化涂层的超高硬度、塑韧性和润滑性能是具有挑战性的工作, 有望大幅度提高该涂层的综合性能, 在高温、海水和真空等无油润滑苛刻工况环境中具有很好的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 刘庆辉, 许晓静, 戈晓岚, 等. TC4 钛合金表面激光

- 合金化 Ti-Si-C 涂层的研究[J]. 稀有金属, 2016(6): 546-551.
- LIU Qing-hui, XU Xiao-jing, GE Xiao-lan, et al. Research of Laser Alloying Ti-Si-C Coating on TC4 Titanium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016 (6): 546-551.
- [2] 黄振莺, 翟洪祥, 刘新, 等.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  系材料的载流磨损特性及机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 434-437.
- HUANG Zhen-ying, ZHAI Hong-xiang, LIU Xin, et al. Current Carrying Wear Characteristics and Mechanisms of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Class Materials[J]. Rare Metal Materials Engineering, 2007, 36(2): 434-437.
- [3] DURLU N. Titanium Carbide Based Composites for High Temperature Applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13/14): 2415-2419.
- [4] KUPTSOV K A, KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, SHEVEYKO A N, et al. Comparative Study of Electrochemical and Impact Wear Behavior of  $\text{TiCNTiSiCN}$ ,  $\text{TiCrSiCN}$ , and  $\text{TiAlSiCN}$  Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 216: 273-281.
- [5] WANG Y, LI J, DANG C, et al. Influence of Carbon Contents on the Structure and Tribocorrosion Properties of  $\text{TiSiCN}$  Coatings on  $\text{Ti6Al4V}$ [J]. Tribology International, 2017, 109: 285-296.
- [6] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. ChemInform Abstract: Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ [J]. Cheminform, 1996, 79: 1953-1956.
- [7] RIE K T, GEBAUER A, WÖHLE J. Plasma Assisted CVD for Low Temperature Coatings to Improve the Wear and Corrosion Resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, S86-87(96): 498-506.
- [8] KNOTEK O, LUGSCHEIDER E, BARIMANI C, et al. Simulation of the Deposition Process in PVD Technology[J]. Computational Materials Science, 1996, 7 (1/2): 154-158.
- [9] KISI E H, CROSSLEY J A A, MYHRA S, et al. Structure and Chemistry of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1998, 59(9): 1437-1443.
- [10] SONODA T, NAKAO S, IKEYAMA M. Deposition and Characterization of MAX-phase Containing Ti-Si-C Thin Films by Sputtering Using Elemental Targets[J]. Vacuum, 2013, 92: 95-99.
- [11] CHANG C L, CHEN Y W. Effect of the Carbon Content on the Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-C Coatings by Cathodic Arc Evaporation[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): S1-S4.
- [12] HAN D S, SONG P K, CHO K M, et al. Synthesis and Mechanical Properties of Ti-Si-C Films by a Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188(2): 446-451.
- [13] FORATIRAD H, BAHARVANDI H, MARAGHE M G. Effect of Excess Silicon Content on the Formation of Nano-layered  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , Ceramic Via Infiltration of TiC Preforms[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37(2): 451-457.
- [14] 覃正海, 鲜广, 赵海波, 等. 切削刀具表面 TiCN 涂层的研究现状与发展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 125-133.
- QIN Zheng-hai, XIAN Guang, ZHAO Hai-bo, et al. Research Status and Future Development of TiCN Coatings Deposited on Cutting Tools [J]. Surface Technology, 2016, 45(6): 125-133.
- [15] PENG Y, MIAO N, PENG Z. Development of TiCN-based Cermets: Mechanical Properties and Wear Mechanism[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 78-89.
- [16] SENG Y, MIAO H, BAYÓN R, et al. Development of Ti-C-N Coatings with Improved Tribological Behavior and Antibacterial Properties[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015, 55: 75.
- [17] 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]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 179-182.
- MA Sheng-li, MA Da-yan, WANG Xin. Tribological Characteristics of TiN and TiCN Hard Coatings Prepared by Pulsed DC Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition[J]. Tribology, 2003, 23(3): 179-182.
- [18] 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.
- [19] LIU G, LI R, YUAN T, et al. Spark Plasma Sintering of Pure TiCN: Densification Mechanism, Grain Growth and Mechanical Properties[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2017, 66: 68-75.
- [20] LI J, ZHANG S, LI M. Influence of the  $\text{C}_2\text{H}_2$  Flow Rate on Gradient TiCN Films Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2013, 283 (14): 134-144.
- [21] SUN Y, LU C, YU H, et al. Nanomechanical Properties of TiCN and TiCN/Ti Coatings on Ti Prepared by Filtered Arc Deposition[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 625: 56-64.
- [22] 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.
- [23] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Tribological Behaviours of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 40-50.
- [24] WANG Q, ZHOU F, CHEN K, 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.
- [25] SAOULA N, MADAOU N, TADJINE R, et al. Influence of Substrate Bias on the Structure and Properties of TiCN Films Deposited by Radio-frequency Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 521-529.
- [26] ZHANG L, MA G, MA H, et al. Effect of Pulsed Bias Voltage on the Structure and Mechanical Properties of Ti-C-N Composite Films by Pulsed Bias Arc Ion Plating[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, 333: 1-5.
- [27] LU Y H, WANG J P, SHEN Y G. Effect of N Content on Phase Configuration, Nanostructure and Mechanical Behaviors in Tiosited by Radio-frequency Magnetron sace Science[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 7858-7863.
- [28] HE J, ZHANG F, MI P, et al. Microstructure and Wear Behavior of Nano C-rich TiCN Coatings Fabricated by Reactive Plasma Spraying with Ti-graphite Powders[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 305: 215-222.
- [29] MI P, HE J, QIN Y, et al. Nanostructure Reactive Plasma Sprayed TiCN Coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 309: 33.
- [30] LIU J, MA C, TU G, et al. Cuttting Performance and Wear Mechanism of Sialon Ceramic Cutting Inserts with TiCN Coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 146-150.
- [31] 赵永生, 李伟, 刘平, 等. TiSiN纳米复合结构涂层的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(6): 6-10.  
ZHAO Yong-sheng, LIU Wei, LIU Ping, et al. Research Progress of TiSiN Nanocomposite Coating[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2013, 37: 6-10.
- [32] 王振玉, 徐胜, 张栋, 等. N 流量对 HIPIMS 制备 TiSiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2014, 5(5): 540-546.  
WANG Zhen-yu, XU Sheng, ZHANG Dong, et al. Influence of N<sub>2</sub> Flow Rate on Structures and Mechanical Properties of TiSiN Coatings Prepared by HIPIMS Method[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 5(5): 540-546.
- [33] KIM D G, SVADKOVSKI I, LEE S, et al. Synthesis Ti-Si-N Nanocomposite Coating Pepared by a Hybrid System of Double Bending Filtered Vacuum Arc Source and Magnetron Sputtering[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(3): S179-S181.
- [34] ZHANG M, MA S, XU K, et al. Bio-tribological Properties and Cytocompatibility of Ti-Si-N Coatings[J]. *Vacuum*, 2015, 115: 50-57.
- [35] ZHANG Y, YANG Y, DING H, et al. Combining Magnetic Filtered Cathodic Arc Deposition with Ion Beam Sputtering to Afford Superhard TiSiN Multilayer Composite Films with Tunable Microstructure and Mechanical Properties[J]. *Vacuum*, 2016, 125: 6-12.
- [36] CAMPS I, MUHL S, CAMPS E, et al. Tribological Properties of TiSiN Thin Films Deposited by Laser Ablation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 255: 74-78.
- [37] TIAN C X, YANG B, WAN Q, et al. Effects of SiH<sub>4</sub> Flow Rate on Microstructure and Mechanical Properties of TiSiN Nanocomposite Coatings by Cathodic Arc Ion Plating[J]. *Vacuum*, 2015, 117: 12-16.
- [38] YAO Y, LI J, WANG Y, et al. Influence of the Negative Bias in Ion Plating on the Microstructural and Tribological Performances of Ti-Si-N Coatings in Seawater[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 280: 154-162.
- [39] ZHANG Y, YANG Y, ZHAI Y, et al. Effect of Negative Substrate Bias on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N films Deposited by a Hybrid Filtered Cathodic Arc and Ion Beam Sputtering Technique[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 6897-6901.
- [40] EL-RAHMAN A M A, WEI R. A Comparative Study of Conventional Magnetron Sputter Deposited and Plasma Enhanced Magnetron Sputter Deposited Ti-Si-C-N Nanocomposite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 241(8): 74-79.
- [41] JEON J H, CHOI S R, CHUNG W S, et al. Synthesis and Characterization of Quaternary Ti-Si-C-N Coatings Prepared by a Hybrid Deposition Technique[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, s188-189(1): 415-419.
- [42] THANGAVEL E, LEE S, NAM K S, et al. Synthesis and Characterization of Ti-Si-C-N Nanocomposite Coatings Prepared by a Filtered Vacuum Arc Method [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(1): 60-65.
- [43] LIN H M, DUH J G, WEI R, et al. The Effect of Microstructure and Composition on Mechanical Properties in Thick-layered Nanocomposite Ti-Si-C-N Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1460-1464.
- [44] CHANG C L, HSIEH T J. Effect of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Gas Flow Rate on Synthesis and Characteristics of Ti-Si-C-N Coating by Cathodic Arc Plasma Evaporation[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(15): 5521-5526.
- [45] EL-RAHMAN A M A, WEI R. Effect of Ion Bombardment on Structural, Mechanical, Erosion and corrosion Properties of Ti-Si-C-N Nanocomposite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 320-328.
- [46] BRAIC M, BALACEANU M, PARAU A C, et al. Investigation of Multilayered TiSiC/NiC Protective Coatings[J]. *Vacuum*, 2015, 120: 60-66.
- [47] QIN C P, ZHENG Y G, WEI R. Cavitation Erosion Behavior of Nanocomposite TiC/NiC Protective Coatings[J]. *Vacuum*, 2015, 120: 22-26.