

# 电弧离子镀偏压对 TiAlSiN 涂层结构及性能的影响

宋智辉<sup>1,2</sup>, 代明江<sup>1,2</sup>, 李洪<sup>2</sup>, 洪悦<sup>2</sup>, 林松盛<sup>1,2</sup>, 石倩<sup>2</sup>, 苏一凡<sup>2</sup>

(1.广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2.广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

**摘要:** **目的** 探究脉冲偏压对 TiAlSiN 涂层结构及力学性能、耐磨性能、抗氧化性能的影响规律及机制。**方法** 采用阴极电弧离子镀膜技术, 调控偏压参数并在 M2 高速钢上沉积 TiAlSiN 涂层, 利用 SEM、XRD、3D 轮廓仪、金相显微镜、划痕仪、摩擦磨损试验仪等仪器及高温氧化试验, 对涂层结构及性能进行分析表征。**结果** 偏压为 50 V 时, 涂层主要为 AlN 相; 偏压高于 75 V 时, 涂层以固溶的(Ti,Al)N 相为主, TiAlSiN 涂层存在较强的(200)面择优取向。偏压由 50 V 增大至 150 V 时, 涂层的致密性增加, 表面粗糙度先降低后上升, 涂层结合力先增大后降低。TiAlSiN 涂层的磨损方式主要是磨粒磨损, 受物相结构、涂层致密性的影响, 偏压为 100~150 V 时, 涂层的耐磨性能优异。涂层 1000 °C 氧化 4 h 后, 表面氧化程度不同, 主要受物相结构、致密性、表面孔隙的多重影响, hcp-AlN 相比(Ti,Al)N 相更易氧化; 偏压增大使得涂层沉积更为致密, 氧化层深度变浅; 涂层孔隙增加, 表面形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇增多。**结论** 偏压 100 V 下 TiAlSiN 涂层的综合性能最优, 涂层结合力为 46.7 V, 硬度为 3276HV<sub>0.025</sub>, 表面粗糙度最低, 耐磨性能较好且高温下抗氧化性能最强。**关键词:** TiAlSiN; 离子镀; 偏压; 结合力; 耐磨性; 高温氧化

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)09-0306-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.035

## Effect of Arc Ion Plating Bias on Structure and Properties of TiAlSiN Films

SONG Zhi-hui<sup>1,2</sup>, DAI Ming-jiang<sup>1,2</sup>, LI Hong<sup>2</sup>, HONG Yue<sup>2</sup>, LIN Song-sheng<sup>1,2</sup>, SHI Qian<sup>2</sup>, SU Yi-fan<sup>2</sup>

(1.School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, China)

**ABSTRACT:** The work aims to reveal the influence laws and mechanism of pulsed bias on structure, wear resistance and oxidation resistance of TiAlSiN films. TiAlSiN films were deposited on the surface of M2 high speed steel by cathodic arc ion plating technology with different pulsed bias parameters. Microstructures and properties of the films were characterized by

收稿日期: 2019-12-27; 修订日期: 2020-02-29

Received: 2019-12-27; Revised: 2020-02-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0300400); 广东省科技计划项目(2020B010184001, 2019BT02C629); 广东省科学院科技计划项目(2018GDASCX-0402)

Fund: National Key Project of Research and Development Plan (2016YFB0300400), Guangdong Province Science and Technology Project (2020B010184001, 2019BT02C629), GDAS' Project of Science Technology Development (2018GDASCX-0402)

作者简介: 宋智辉(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: SONG Zhi-hui (1994—), Male, Master, Research focus: material surface engineering.

通讯作者: 代明江(1964—), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向为表面工程。邮箱: daimingjiang@tsinghua.org.cn

Corresponding author: DAI Ming-jiang (1964—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: surface engineer. E-mail: daimingjiang@tsinghua.org.cn

引文格式: 宋智辉, 代明江, 李洪, 等. 电弧离子镀偏压对 TiAlSiN 涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 306-314.

SONG Zhi-hui, DAI Ming-jiang, LI Hong, et al. Effect of arc ion plating bias on structure and properties of TiAlSiN films[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 306-314.

SEM, XRD, 3D profilometer, metallographic microscope, scratch tester, friction and wear tester and high temperature oxidation test. The main phase structure of TiAlSiN films was AlN when pulsed bias was 50 V. When pulsed bias exceeded 75 V, the films were mainly composed of (Ti,Al)N phase and the preferred orientation of films on (200) was obvious. With the pulsed bias increasing to 150 V from 50 V, the films became more compact, surface roughness firstly decreased and then increased, but the adhesion of films firstly increased and then decreased. The main wear mode of TiAlSiN films was abrasive wear and the wear resistance was mainly affected by phase structure and film compactness. When pulsed bias was 100~150 V, the wear resistance was excellent. After oxidation for 4 h at 1000 °C, the surface was oxidized to different extent, which was mainly affected by phase structure, compactness and surface porosity. Compared with (Ti,Al)N phase, the films with hcp-AlN phase was easier to be oxidized. The films were more compact and depth of the oxidized layer became shallower with the increase of bias. At the same time, as the number of pores increased, more  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clusters were formed on the surface. Under the pulsed bias of 100 V, TiAlSiN films have the most comprehensive properties, the adhesion is 46.7 V, the hardness is 3276HV<sub>0.025</sub>, the surface roughness is the lowest, the wear resistance is better and the oxidation resistance is the strongest at high temperature.

**KEY WORDS:** TiAlSiN; ion plating; bias; adhesion; wear resistance; high temperature oxidation

随着传统切削技术对环境污染加重及维护成本的增加,成本更低、效率更高的干式切削技术受到人们的重视,干式切削加工缺少切削液的润滑、冷却、排屑等作用,对刀具的硬度、耐磨性、热稳定性、抗氧化性等要求更为严苛<sup>[1-2]</sup>。表面沉积硬质涂层可提高刀具的综合性能,目前市面上广泛应用的刀具涂层以 TiAlN 涂层为主,但 800 °C 以上时,在硬质合金的切削过程中, TiAlN 涂层易转变为力学性能较差的 hcp-AlN 结构,切削效率差。TiAlN 中加入 Si 可细化涂层晶粒,提高涂层的抗氧化性。高温磨损服役环境下, Si 促进 Al 在涂层内部扩散, Al、Si 形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  的联合氧化层并阻止 O 向涂层内部渗入, TiAlSiN 涂层在高温环境下仍能保持较高的力学性能<sup>[3-5]</sup>,但因内部残余内应力与脆性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的存在,导致结合力较差<sup>[6]</sup>。

TiAlSiN 涂层的主要制备方法有多弧离子镀<sup>[7]</sup>、空心阴极离子镀<sup>[8]</sup>、磁控溅射镀<sup>[9]</sup>、离子束辅助沉积技术<sup>[10]</sup>等,其中阴极电弧离子镀膜技术因离子化率高、沉积速率高、膜基结合效果好而用于 TiAlSiN 涂层制备。偏压是离子镀膜沉积技术中的重要参数,偏压参数控制离子冲向基底的能量,影响涂层的晶粒尺寸、致密程度、内部应力分布,进而影响涂层的结构与性能<sup>[11]</sup>。目前研究人员对 TiAlSiN 涂层的研究主要集中在不同沉积技术优化<sup>[12-13]</sup>、元素比例优化等<sup>[14-15]</sup>,缺乏阴极电弧离子镀针对偏压 TiAlSiN 涂层的系统化研究,且性能考察中仅对涂层常温力学性能进行比较,这与 TiAlSiN 涂层的实验检测与服役环境不符, TiAlSiN 涂层主要应用于刀具,既要保持较高的力学性能,又要具备优异的耐磨损性能、抗氧化性能、抗热胀性能。

本研究采用电弧离子镀膜技术,在其他工艺参数已优化的基础上沉积不同偏压参数的 TiAlSiN 涂层。探究偏压 (50~150 V) 下涂层结构、力学性能、耐磨性能的变化规律,研究 TiAlSiN 涂层在 1000 °C 氧化 4 h 后的结构变化和氧化机理,对照不同偏压下 TiAlSiN

涂层高温氧化抗基底热胀能力、氧化层分布、元素扩散等情况。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

采用国产 AS700DTXB 型真空阴极电弧离子镀膜机 (见图 1) 沉积涂层,圆形 M2 高速钢 (W6Mo5Cr4V2,  $\phi 28 \times 5$  mm) 为基底。99.99% 氩气作为保护气体, 99.99%  $\text{N}_2$  为工作气体。镀膜腔内装置 2 列平行竖直靶,分别装置 Cr 靶与 TiAlSi 合金靶。试验靶材: 99.99% 纯金属 Cr 靶, TiAlSi 合金靶 (Ti : Al : Si 质量分数比 50 : 40 : 10)。

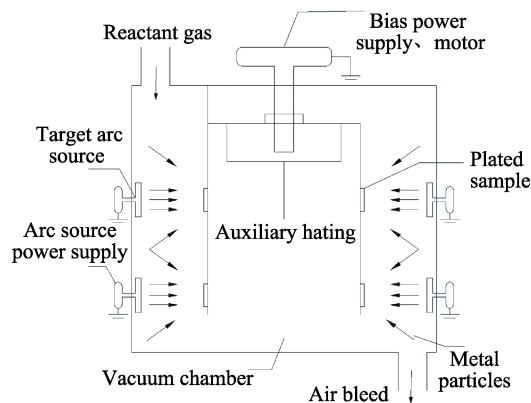


图 1 镀膜机结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the coating machine

将基底磨样、抛光至光滑镜面,置于酒精中超声波清洗后,取出并放入烘箱中干燥,而后取出置于镀膜室工件架,镀膜面与靶材面平行,关闭腔门。镀膜腔抽真空至  $5 \times 10^{-3}$  Pa,温度升温至 400 °C,工件架设置转速为 3 r/min。为提高涂层结合力,基底离子轰击后先沉积 Cr/CrN 作为过渡层。由于前期试验已总结相关最优参数,因此对其他工艺参数不进行探究。具体沉积工艺参数见表 1。

表 1 TiAlSiN 涂层沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of the TiAlSiN films

Bias duty cycle	Bias voltage/V	transition layer Cr/CrN			TiAlSiN		
		Current/A	Pressure/Pa	Time/min	Current/A	Pressure/Pa	Time/min
70%	50, 75, 100, 125, 150	70	1.4	30	100	4.0	195

## 1.2 表征方法

Smartlab 9 kW 型 X 射线衍射仪表征涂层物相, Cu 靶 K $\alpha$  线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 步长为 0.01°, 每步 0.06 s。采用 Nova NanoSEM430 扫描电子显微镜表征不同偏压下 TiAlSiN 沉积氧化前后的形貌与成分分析。采用 DEKTAT XT 三维表面轮廓仪测量粗糙度  $R_a$  与涂层厚度。采用 MF-4000 型表面性能试验机测量膜/基结合力 (3 次取平均值), 实验结束后使用 Leica DMI5000M 光学显微镜观测, 以美国 ASTM C1624 标准对膜/基结合力进行判定。采用 MS-T3001 摩擦磨损试验机进行摩擦磨损测试, 载荷为 200 g, 摩擦时间为 30 min, 旋转速度为 382 r/min, 旋转半径为 5 mm, 对磨材料为  $\phi 4$  mm 的 Si $_3$ N $_4$  球。使用 Leica DMI5000M 光学显微镜观察磨损形貌, 使用 3D 表面轮廓仪测量磨痕深度、磨痕宽度、磨损截面积, 并利用磨损率公式计算磨损率 (6 次平均值),  $W_{\text{磨损率}} = V/(PL)$ , 其中,  $V$  为磨损体积,  $P$  为施加载荷,  $L$  为总距离。氧化实验使用 SX-G133 型电炉箱, 电炉箱升温至 1000 °C 后放入试样并保持 4 h, 后取出空冷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图 2 为不同偏压表面形貌, 可看出偏压为 50 V

时, 涂层表面颗粒最多, 随着偏压的增大, 涂层表面颗粒减少。电弧偏压增加, 炉腔内靶材至工件架电场作用增强, 离子冲向基底的能量增大, 对基底的轰击作用增强, 结合性能较差的大液滴与松散颗粒在涂层表面被溅射, 此外液滴向外飞溅的过程中吸附电子从而带有负电荷, 这与工件架所带的偏压排斥作用增强, 从而显著减少了到达基底的液滴数量<sup>[16-17]</sup>。表面孔隙数目随基底偏压数值的增大而增多, 主要是增大偏压导致与涂层结合不紧密的颗粒被高能粒子轰击, 被轰击的颗粒留下的孔隙数目增多。由图 3 可知, 涂层的粗糙度随偏压的增大先减小后增大, 原因在于偏压增大导致颗粒数减少, 孔隙数目增多, 两者综合影响下, 偏压为 50 V 时, 涂层粗糙度最大; 偏压为 75 V 时, 粗糙度最优。图 3 中, 涂层沉积厚度先增大后减小, 原因可能是低偏压轰击后基底的清洁度比高偏压条件下差, 涂层与基底更难附着, 从而影响沉积速率<sup>[18-19]</sup>, 增大偏压, 腔内电场增大, 更多离子冲向涂层表面沉积, 使得沉积速率变大<sup>[20]</sup>。同时, 涂层沉积过程中受高能粒子轰击引起溅射会降低沉积速率, 偏压 100 V 后继续增大, 离子溅射占主导, 涂层整体沉积厚度变小。

### 2.2 微观结构变化

不同偏压下制备 TiAlSiN 涂层 XRD 衍射图谱的变化如图 4 所示, 试验未检测到 Si 的相关相, 结合 TiAlSiN 的存在形式, 推断 Si 以非晶的形式存在于涂

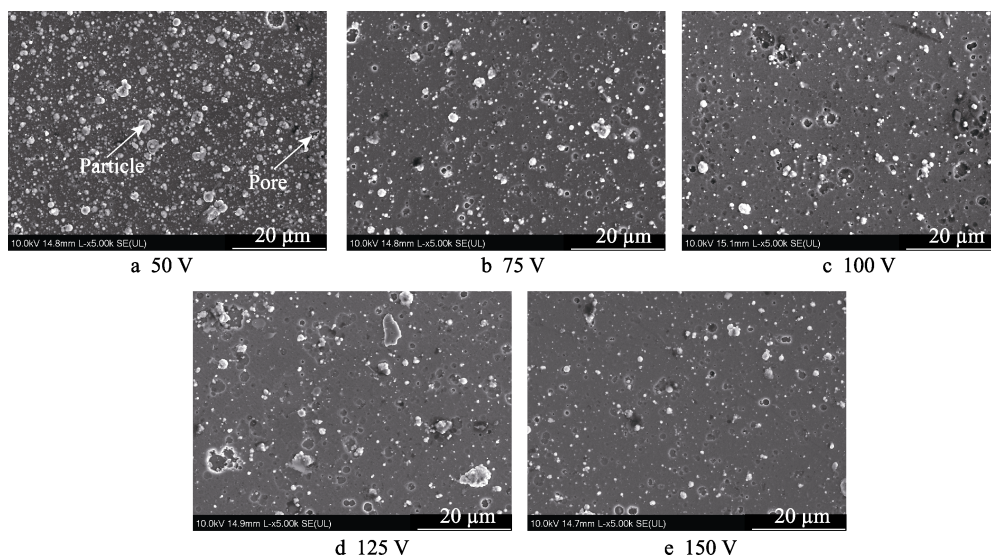


图 2 不同偏压下 TiAlSiN 涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of TiAlSiN films deposited at different bias

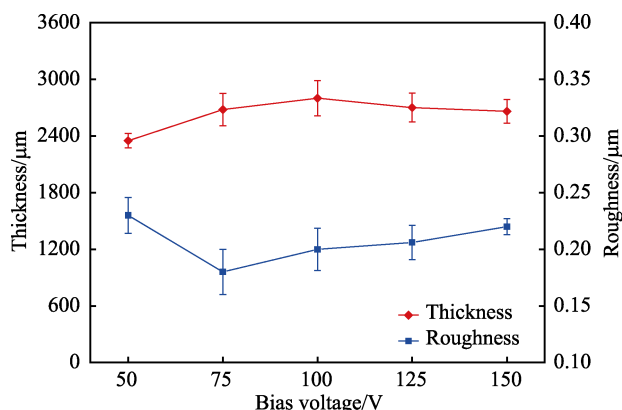


图 3 不同偏压下 TiAlSiN 涂层粗糙度与厚度的变化关系  
Fig.3 Roughness and thickness variation of TiAlSiN films deposited at different bias

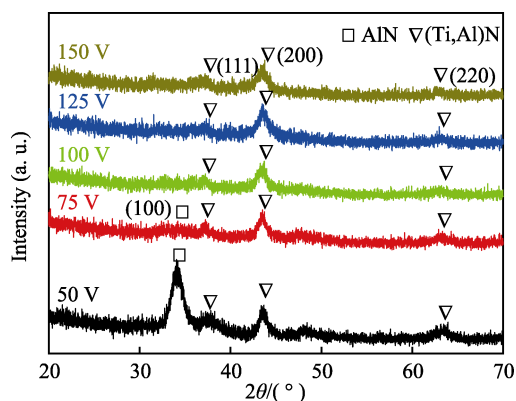


图 4 不同偏压下 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD spectra of TiAlSiN films deposited at different bias

层中。本文制备的 TiAlSiN 涂层主要由 hcp-AlN 相和固溶(Ti,Al)N 相组成,符合 TiAlSiN 主要相结构<sup>[3-5,13]</sup>。偏压为 50 V 时,AlN 相沿(100)面上的晶粒生长明显。偏压增加,涂层出现(200)方向择优生长,AlN 相在(100)面的强度逐渐降低,大于 75 V 后,AlN 相的衍射峰基本消失,随着偏压的增大,(Ti,Al)N 相在(111)、(220)面上的衍射峰强度减小。AlN 相(100)面上的衍射峰在偏压大于 100 V 时消失。这与 Olbrich W 研究基底偏压对 TiN 涂层的影响类似<sup>[21]</sup>,偏压的增大使得涂层沉积过程中的轰击作用增强,涂层沉积过程中产生了错配、空位、位错等晶体缺陷,涂层本征应力改变导致涂层衍射峰取向、峰值位置产生变化<sup>[22]</sup>。

### 2.3 力学性能变化

图 5 为不同偏压下涂层硬度与结合力的变化,偏压为 50 V 时,高能离子轰击能量较小,离子与基底形成的机械结合强度弱,涂层内部晶粒的不均匀性较大,颗粒数量多,导致内部存在大量残余应力,所以涂层的结合力(15.4 N)较差。偏压增大,离子轰击能量增大,涂层与基底的机械结合强度增加,基底沉积温度上升,温度增加一定程度上缓解了涂层内应力,涂层结合力提高;偏压值继续增大,基底与涂层受高能粒子的轰击增强,涂层内部晶格缺陷增多,残余应力增大<sup>[23-24]</sup>,结合力降低。综合作用下,偏压为

100 V 时,涂层的结合力(46.7 N)最优;偏压为 150 V 时,涂层结合力(6.5 N)最低。由图 5 可知,硬度值随偏压的变化不大,一方面偏压增大使涂层沉积更为致密,硬度更高;另一方面涂层厚度越大,硬度越大。结合图 3 可得:偏压为 100 V 时,涂层的结合致密性较好,涂层厚度最大,硬度最高,为 3276 HV<sub>0.025</sub>。

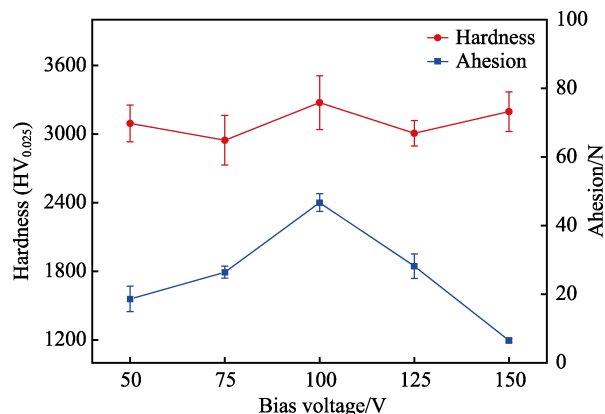


图 5 不同偏压下 TiAlSiN 涂层硬度与结合力的关系  
Fig.5 Hardness and adhesion variation of TiAlSiN films deposited at different bias

### 2.4 摩擦磨损性能

图 6 为不同偏压下 TiAlSiN 涂层的摩擦系数曲线。0~2 min 为磨合阶段,涂层表面凸起物与摩擦副直接接触,表面颗粒较多、涂层质量较差的 50、75 V 试样表面,因摩擦阻力大导致磨合阶段较短。2 min 后转为稳定磨损阶段,磨损方式较为稳定,摩擦系数相差不大。

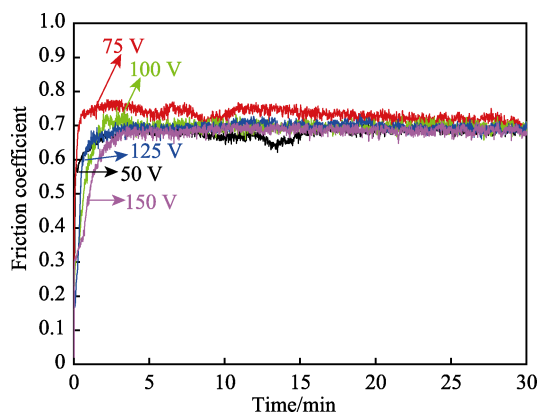


图 6 不同偏压下 TiAlSiN 涂层的摩擦系数  
Fig.6 Friction coefficient of TiAlSiN films deposited at different bias

表 2 为摩擦磨损试验详细数据,图 7 为 5 次平均数据磨痕截面,可知 50 V 偏压时制备的 TiAlSiN 涂层的耐磨能力最差,磨损试验后涂层已划破,磨损率为  $1.76 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。图 8 为不同偏压下涂层的磨损形貌,涂层的磨损方式主要为磨粒磨损。结合图 2、图 7 和图 8 可知,偏压为 50 V 时,由于基底与涂层之间的结合能力差,且内部疏松多孔,磨损过程中纵向涂层成块掉落。75、100、125、150 V 偏压下制备

表 2 不同偏压 TiAlSiN 涂层的磨损试验数据

Tab.2 Wear test data of TiAlSiN films deposited at different bias

Bias voltage/V	50	75	100	125	150
Coefficient of friction	0.6758	0.7302	0.6884	0.6876	0.6707
Wear depth/nm	2834	1663.5	1574	1438.7	1349
Wear width/ $\mu\text{m}$	359.3	511.3	497.7	510	534.5
Grinding cross-sectional area/ $\mu\text{m}^2$	396	353.5	288.67	261.71	282.67
Wear rate/ ( $\times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	1.76	1.57	1.28	1.16	1.26

的涂层磨痕深度随偏压的增大而变小,且没有出现明显的剥落现象,原因是高偏压条件下的涂层沉积致密,磨损过程中不会造成大块脱落现象,因此高偏压条件下耐磨效果更好。75、100、125、150 V 偏压下 TiAlSiN 涂层的磨损率见表 2,综合磨痕深度与磨损

率,偏压为 125 V 时,涂层的耐磨性能最好。

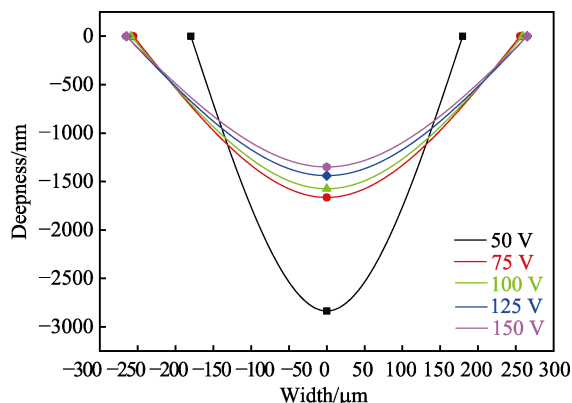


图 7 不同偏压 TiAlSiN 涂层的平均磨损截面  
Fig.7 Average wear cross section of TiAlSiN films deposited at different bias

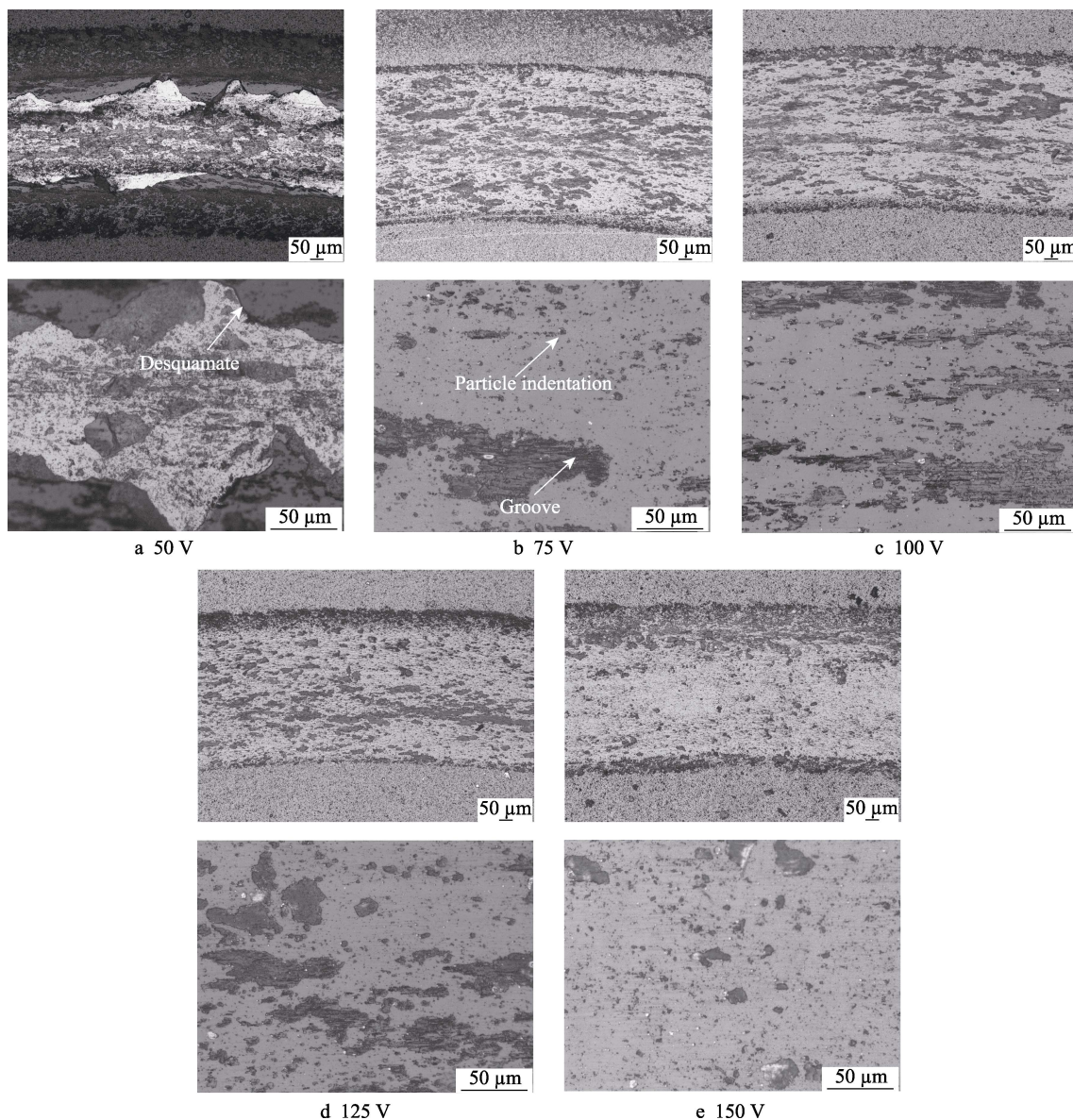


图 8 不同偏压 TiAlSiN 涂层的磨损形貌

Fig.8 Wear morphologies of TiAlSiN films deposited at different bias

偏压为 50 V 时, 如图 8a 所示, 磨损过程中涂层脱落的颗粒在磨损轨迹中被压碎, 小颗粒在涂层摩擦副之间持续滑动形成犁沟, 当较硬磨粒压入致密性较差的涂层时, 在压应力作用下甚至会产生裂纹, 从而导致涂层成块脱落。偏压为 75~150 V 时, 涂层的内部致密度较好, 磨损过程中没有成块脱落迹象, 磨损形貌中主要存在颗粒在表面压入与粘着的痕迹<sup>[25]</sup>。

## 2.5 氧化后微观结构变化

图 9 为不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后的 XRD 衍射图, 对照偏压 50 V、常温 TiAlSiN 衍射图谱可知, 高温氧化后, 涂层的 AlN、(Ti,Al)N 结构被显著破坏, AlN、(Ti,Al)N 衍射峰变弱甚至消失,

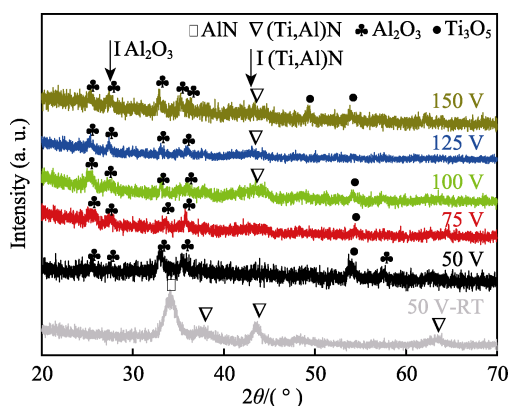


图 9 不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD spectra of TiAlSiN films deposited at different bias after oxidized at 1000 °C for 4 h

涂层表面形成大量 Al、Ti 的氧化物。通过比较  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $2\theta=27.5^\circ$  (211) 面、(Ti,Al)N 在  $2\theta=43.5^\circ$  (200) 面的衍射峰强度, 发现偏压 50 V 下, 涂层氧化后, AlN、(Ti,Al)N 衍射峰基本消失, 涂层的抗氧化性很差; 100 V 下, 涂层氧化后,  $I_{(\text{Ti,Al})\text{N}} / I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  峰强比最大, (Ti,Al)N 相的相对含量最高, 具有最好的抗氧化性。50 V 偏压下制备的 TiAlSiN 涂层内部致密性较差, O 原子容易进入涂层内部, 且 hcp-AlN 相的热稳定性较差, 更容易转化成氧化物。偏压大于 100 V 时, 涂层的致密性更好, 这在一定程度上阻止了 O 向内层渗入。但高能粒子轰击留下的孔隙数目增多, 导致涂层氧化物的形核质点增加<sup>[26-27]</sup>, 更易形成氧化物, 故偏压 125、150 V 下 (Ti,Al)N 衍射峰强度较弱。

## 2.6 氧化后涂层微观形貌

图 10 为涂层在 1000 °C 氧化 4 h 后的表面形貌, 涂层未发现明显裂纹, 展现出优异的抗热胀性。涂层氧化后形成团簇区域 A、平整区域 B。涂层表面的氧化团簇覆盖率与涂层常温下粗糙度的变化趋势类似。偏压 50 V 下涂层表面氧化团簇最多, 抗氧化性最差, 该结论与 XRD 测试结果一致。SEM 表面形貌表明, 偏压高于 75 V 时, 涂层表面氧化团簇较少, 但随着偏压增强, 涂层表面孔隙增加, 表面团簇数量又重新升高。表 3 中 B 系列团簇点与 A 系列平整点相比, O 元素含量无明显变化, Al 向外扩散形成氧化层, 导致 Si、Ti 比例进一步减少, 结合扫描电镜形貌、EDS 能谱、Al 的氧化物形态推测<sup>[26]</sup>, 团簇氧化物主要为 Al 向外大量扩散形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

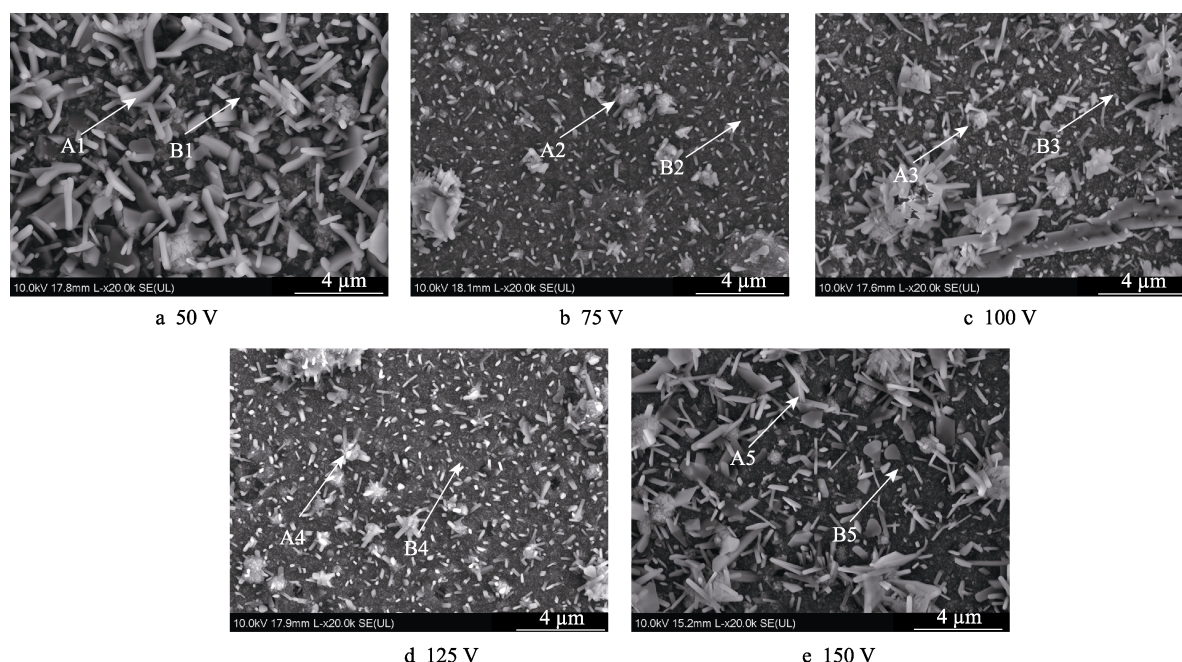


图 10 不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后的表面形貌

Fig.10 Surface morphology of TiAlSiN films deposited at different bias after oxidized at 1000 °C for 4 h

表 3 不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 前后表面能谱

Tab.3 Surface energy spectra of TiAlSiN films deposited at different bias before and after oxidized at 1000 °C for 4 h Wt%

Element		Bias voltage/V				
		50	75	100	125	150
Room temperature	N	32.43	32.55	32.30	31.62	31.48
	Al	31.38	32.58	33.14	33.47	33.44
	Si	4.39	4.54	4.47	4.46	4.64
	Ti	30.29	30.33	30.08	30.45	30.44
	Base elements	0.91	—	—	—	—
Area B-Flattened after oxidation	N	—	1.26	—	0.95	—
	O	44.26	47.05	48.12	46.83	41.88
	Al	34.69	27.82	25.65	26.41	29.31
	Si	2.93	3.35	3.96	3.60	4.00
	Ti	17.20	20.51	22.28	22.21	24.81
Area A-Oxidized cluster	N	—	—	—	—	—
	O	47.42	42.53	49.81	51.22	41.41
	Al	42.55	39.33	32.38	35.81	40.03
	Si	0.25	2.94	1.18	0.65	1.01
	Ti	2.70	15.20	12.30	9.45	13.32
	Base elements	7.09	—	4.33	2.88	4.23

图 11 为不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后 Ti/Al (详细数据见表 3)。数值越小, Al 元素向外扩散的程度越强, 表面 Al 的氧化物越多, 涂层的抗氧化能力差<sup>[4,27-29]</sup>。由图 11 可知, 100、125、150 V 下 TiAlSiN 涂层的 Ti/Al 较为稳定, 证实偏压大于 100 V, TiAlSiN 涂层沉积更为致密, 高温下抵御氧化能力增强。此外, 50、75 V 偏压下 AlN 氧化后的结构变化大。结合 XRD 衍射图谱、表 3 能谱, 基本可证实各偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后, 外层 1 μm 内均为 Ti、Al 的氧化物层, 这与研究人员的结论相符<sup>[4,27-29]</sup>, 氧化温度大于 800 °C, TiAlSiN 涂层中 Al 元素由于扩散速率较高, 高温扩散下穿过氮化物与钛氧化物至外层形成 Al 氧化物, 从而阻止 O 向涂层内部扩散。

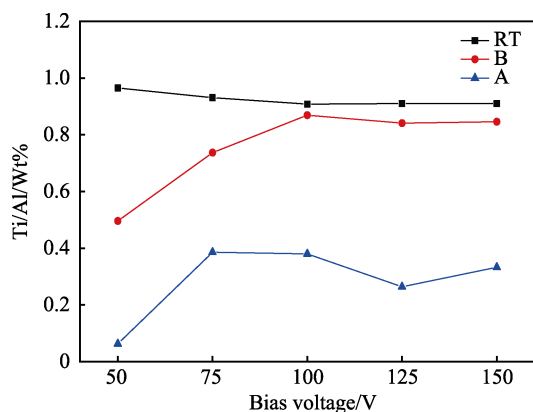


图 11 不同偏压下 TiAlSiN 涂层 1000 °C 氧化 4 h 后的 Ti/Al  
Fig.11 Ti/Al of TiAlSiN films deposited at different bias after oxidized at 1000 °C for 4 h

## 2.7 氧化后涂层截面形貌

图 12 为不同偏压下制备 TiAlSiN 涂层的常温截面与 1000 °C 氧化 4 h 后的截面形貌, 整体上氧化前涂层基底、过渡层、工作层分散明显, 而氧化后过渡层与基底交界处产生明显气孔, 发生元素扩散。由 1000 °C 氧化 4 h 截面图可知, 偏压 50、75 V 下, TiAlSiN 涂层氧化后分为三层, 最外层为 Ti、Al 的氧化物层, 中间层为 TiAlSiN 层, 最底层为 CrN/Cr 过渡层。EDS 检测到外层 Al 含量远高于涂层内部, 主要是高温氧化下 Al 向外层扩散所致, 外层形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化物并阻止 O 向内扩散, 一定程度上保护内部涂层不受氧化<sup>[4-5,30]</sup>。此外, 高温氧化后热应力导致 TiAlSiN 涂层最外层出现新的孔隙甚至裂缝。偏压 50 V 下, Al 向外扩散严重, 涂层最外层结构改变较多, 基本为氧化物层, 而涂层中间层仍保存较多的 TiAlN 结构, 外层结构改变太大, 导致与最外层/中间层的应变能增大, 结合力变差, 最外层与中间层分层严重<sup>[25]</sup>。偏压高于 100 V 时, 涂层没有明显的分层现象, 证明偏压高于 100 V 时, 氧元素较难扩散到涂层内部, 再次证实了涂层致密性的增加能增强涂层的抗氧化性。除偏压 100 V 外, 其他偏压下涂层中过渡层与 M2 高速钢基底之间因元素扩散效应、热胀系数相差太大而出现裂缝, 证实 100 V 偏压下所制的 TiAlSiN 涂层在 1000 °C 氧化 4 h 后仍保持较高的结合力。综上, 100 V 偏压下 TiAlSiN 涂层的抗氧化性能最优。

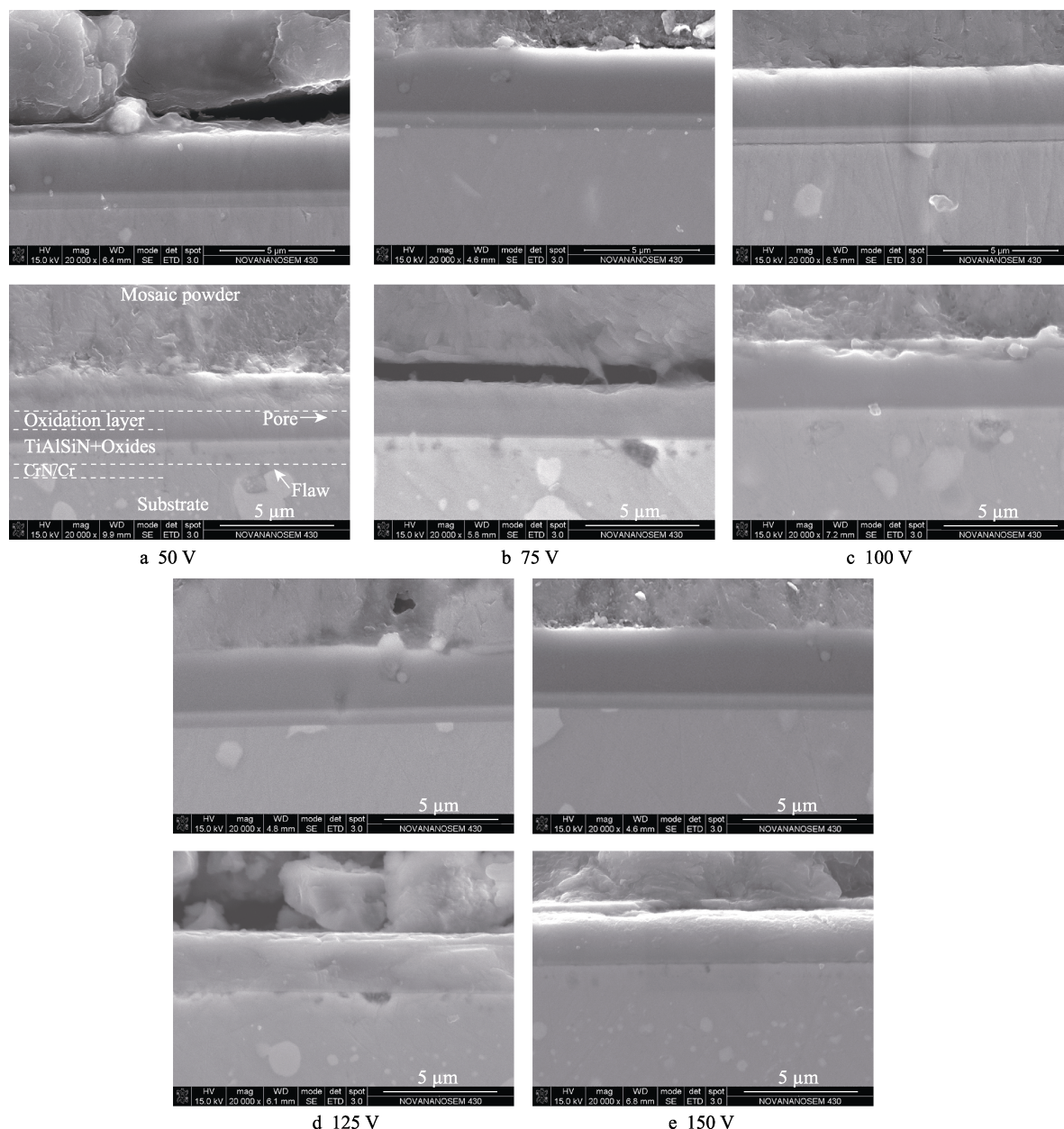


图 12 不同偏压下 TiAlSiN 涂层氧化前后的截面形貌

Fig.12 Cross section morphology of TiAlSiN films deposited at different bias before and after oxidation

### 3 总结

1) 偏压为 50 V 时, 涂层主要为 hcp-AlN 相。偏压大于 75 V 时, 涂层以固溶的(Ti,Al)N 相为主, (Ti,Al)N 相存在较强的(200)面择优取向。偏压增大, 涂层致密性增加, 表面大液滴减少但孔隙数增加, 因此粗糙度先降低后上升。此外, 偏压增大, 涂层硬度变化较小, 涂层结合力先增加后降低。

2) TiAlSiN 涂层以 hcp-AlN 相为主时, 耐磨性较差, 抗氧化性较差。涂层以(Ti,Al)N 相为主时, 偏压大于 100 V, 表面粗糙度增加但大液滴减少, 涂层的耐磨性变好; 偏压增大, 涂层的抗氧化机制主要受两方面的影响, 涂层致密性增加, 氧化层深度变浅, 涂层不容易氧化; 涂层表面孔隙增加, 表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  团簇

增加, 涂层更容易氧化。因此, 偏压为 100 V 时, 涂层的抗氧化性能出现最优值。

3) 总体来看, 偏压 100 V 下 TiAlSiN 涂层的综合性能最优, 涂层的结合力 (46.7 V) 最高, 硬度最大 (3276HV<sub>0.025</sub>)。表面粗糙度最低, 耐磨性能较好且高温下的抗氧化能力最强。

#### 参考文献:

- [1] DINIZ A E, MICARONI R. Cutting conditions for finish turning process aiming: The use of dry cutting[J]. International journal of machine tools & manufacture, 2002, 42(8): 899-904.
- [2] ZHAO L, GUO P Q, CAO Y K, et al. New technologies

- of green high speed dry cutting[J]. Materials science forum, 2012, 723: 72-76.
- [3] ZHU L, HU M, NI W, et al. High temperature oxidation behavior of  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  films and  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.1}\text{N}$  coating[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 1795-1799.
  - [4] CHANG Y Y, YANG S M. High temperature oxidation behavior of multicomponent TiAlSiN coatings[J]. Thin solid films, 2010, 518(21): S34-S37.
  - [5] XIE Z W, WANG L P, WANG X F, et al. Influence of oxidation on the structural and mechanical properties of TiAlSiN coatings synthesized by multi-plasma immersion ion implantation and deposition[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 2012, 271(1): 1-5.
  - [6] 时婧, 裴志亮, 宫骏, 等. Si 含量对电弧离子镀 Ti-Al-Si-N 薄膜组织结构和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 11: 1349-1356.  
SHI Jing, PEI Zhi-liang, GONG Jun, et al. Effect of Si content on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Si-N films deposited by cathodic vacuum arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 11: 1349-1356.
  - [7] WANG Wenchang, ZHANG Ling, KONG Dejun, et al. AFM analysis of TiN, TiAlN, and TiAlSiN coatings prepared by cathodic arc ion plating[J]. Journal of Wuhan University of Technology(materials science edition), 2016, 31(5): 1093-1098.
  - [8] CHENG C Y, HONG C N. Growth of hydrogen-free diamond-like carbon films by a particle-free hollow-cathode arc ion plating system[J]. Thin solid films, 2006, 498(1): 206-211.
  - [9] 马璇, 李刘合, 刘红涛, 等. 溅射工艺参数对 TiAlSiN 涂层硬度及膜基结合力的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(2): 146-153.  
MA Xuan, LI Liu-he, LIU Hong-tao, et al. Synthesis and mechanical properties of magnetron sputtered TiAlSiN coatings[J]. Chinese journal of vacuum science & technology, 2016, 36(2): 146-153.
  - [10] KANG S U, LIU D M, SHAO T M. Microstructure and mechanical properties of TiAlSiN nano-composite coatings deposited by ion beam assisted deposition[J]. Science China: Technological sciences, 2015, 58(10): 1682-1688.
  - [11] MA Q, LI L, YE X, et al. Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS[J]. Applied surface science, 2016, 392: 826-833.
  - [12] YU D, WANG C, CHENG X, et al. Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4950-4955.
  - [13] TIAN C, XIE Z, FENG G, et al. Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content[J]. Applied surface science, 2014, 314(10): 735-745.
  - [14] FENG C J, JIANG Y F, HU S L, et al. The effects of Ag addition on the microstructure and mechanical properties of TiAlSiN films[J]. Applied mechanics & materials, 2013, 421: 304-307.
  - [15] PHILIPPON D, GODINHO V, NAGY P M, et al. Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion[J]. Wear, 2012, 270(7): 541-549.
  - [16] 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 & engineering A, 2009, 500(1): 104-108.
  - [17] WANG Q, PARK I W, KIM K. Influence of  $\text{N}_2$  gas pressure and negative bias voltage on the microstructure and properties of Cr-Si-N films by a hybrid filmssystem[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2008, 26(5): 1188-1194.
  - [18] 王璐, 金永中, 林修洲, 等. 基片偏压占空比对多弧离子镀 TiAlSiN 涂层形貌及力学性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 249-252.  
WANG Lu, JIN Yong-zhong, LIN Xiu-zhou, et al. Effects of substrate bias duty cycle on morphology and mechanical properties of TiAlSiN films deposited by multi-arc ion plating[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 249-252.
  - [19] 宋沂泽, 高原, 董中新, 等. 多弧离子镀负偏压对氮化钛薄膜的影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 1-6.  
SONG Yi-ze, GAO Yuan, DONG Zhong-xin, et al. Influence of negative bias on TiN film deposited by multi-arc ion plating[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 1-6.
  - [20] LI M, WANG F. Effects of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti,Al)N coatings by arc ion plating [J]. Surface & coatings technology, 2003, 167(2): 197-202.
  - [21] OLBRICH W, KAMPSCHULTE G. Superimposed pulse bias voltage used in arc and sputter technology[J]. Surface & coatings technology, 1993, 59(1): 274-280.
  - [22] 程芳. 脉冲偏压占空比对复合离子镀 TiCN 涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 100-106.  
CHENG Fang. Effects of duty-ratio of pulsed bias on the structure and properties of TiCN coatings by hybrid ion plating[J]. China surface engineering, 2014, 27(4): 100-106.
  - [23] 吴化, 陈涛, 宋力. PVD 法制备(Ti,Al)N 涂层中残余应力对其质量的影响[J]. 材料工程, 2013(2): 60-64.  
WU Hua, CHEN Tao, SONG Li. Effects of residual stress on quality of (Ti,Al)N coatings deposited by PVD method[J]. Journal of materials engineering, 2013(2): 60-64.
  - [24] WEI Y, GONG C. Effects of pulsed bias duty ratio on microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings[J]. Applied surface science, 2011, 257(17): 7881-7886.
  - [25] 刘正林. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 109-130.  
LIU Zheng-lin. Principles of tribology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 109-130.
  - [26] SHENG M Y, YIN Y C, DONG Y L, et al. Thermal stability of TiAlN and nanocomposite TiAlSiN thin films[J]. Journal of nanoscience & nanotechnology, 2009, 9(2): 1108-1112.
  - [27] PARLINSKA-WOJT A N, MAGDALE N A. Oxygen diffusion in columnar TiAlSiN coatings investigated by electron microscopy[J]. Thin solid films, 2016, 616: 437-443.
  - [28] HORLING A, HULTMAN L, ODÉN M, et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films[J]. Journal of vacuum science & technology a vacuum surfaces & films, 2002, 20(5): 1815-1823.
  - [29] KIM J W, ABRAHAM S, KIM K H, et al. Comparative study on the oxidation resistance between Ti-Al-Si-N and Ti-Al-N coatings[J]. Solid state phenomena, 2006, 118: 317-322.
  - [30] YANG S M, CHANG Y Y, LIN D Y, et al. Thermal stability of TiAlN and nanocomposite TiAlSiN thin films[J]. Journal of nanoscience & nanotechnology, 2009, 9(2): 1108-1112.