

Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层制备及高温摩擦学行为研究

尚伦霖^{1,2}, 张广安², 何东青¹, 李文生¹

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: **目的** 基于表面耐高温薄膜和高承载金属陶瓷涂层性能优势协同的设计思想, 制备 Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层, 提高硬质薄膜机械性能和不同温度下的摩擦学性能。**方法** 采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 和电弧离子镀 (AIP) 技术制备 Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层, 通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、纳米压入仪、划痕仪和高温摩擦磨损试验机等对复合涂层的微观结构、机械性能和不同温度下的摩擦磨损行为进行系统研究。**结果** Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层微观结构致密, 界面结合良好, 其顶层耐高温薄膜由 CrAlN 结合层和 TiSiN-CrAlN 交替多层构成, 总厚度约 6.7 μm, 低于不锈钢表面直接沉积 TiSiN-CrAlN 薄膜的厚度 (约 9.6 μm)。Cr₃C₂-NiCr 支撑层微观结构和形貌影响其表面沉积 TiSiN-CrAlN 薄膜的结晶性。Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层具有优异的机械性能, 其纳米硬度和弹性模量分别高达 (37.3±2.6) GPa 和 (506.1±10.6) GPa, 结合力相比不锈钢表面 TiSiN-CrAlN 多层膜显著提高。得益于 Cr₃C₂-NiCr 支撑层的引入, 复合涂层在不同温度下的摩擦因数和磨损率均比单一薄膜的低, 其摩擦因数在 900 °C 下可稳定保持在 0.44 左右, 磨损率约为 3.13×10⁻⁵ mm³/(N·m), 表现出良好的高温摩擦学性能。此外, 磨损机制分析表明, 500 °C 以下主要为磨粒磨损和黏着磨损, 摩擦因数较大、不稳定, 但磨损率基本不变; 700 °C 时由于 Cr₃C₂-NiCr 层的支撑作用而无明显的疲劳磨损, 氧化磨损发生; 900 °C 时氧化磨损主导, 摩擦界面生成主要成分为 TiO₂、Cr₂O₃ 的摩擦反应膜。**结论** 采用 HVOF 和 PVD 相结合的方法在不锈钢表面制备的 Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层具有良好的机械性能和优异的高温摩擦学性能, 可进一步改善耐高温薄膜的综合性能, 具有良好的应用前景。

关键词: Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层; 机械性能; 高温摩擦; 磨损机制; 协同效应

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)11-0070-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.007

收稿日期: 2022-07-23; 修订日期: 2022-10-17

Received: 2022-07-23; Revised: 2022-10-17

基金项目: 中国科学院兰州化学物理研究所“一三五”重大突破项目 (KJZLZD-3); 国家自然科学基金 (U21A20127、51905244)

Fund: Supported by the Key Program of the Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS (KJZLZD-3); the National Natural Science Foundation of China (U21A20127, 51905244)

作者简介: 尚伦霖 (1990—), 男, 博士生, 助理研究员, 主要研究方向为 PVD/CVD 薄膜技术及应用。

Biography: SHANG Lun-lin (1990-), Male, Doctor student, Research assistant, Research focus: PVD/CVD thin film technology.

通讯作者: 李文生 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: LI Wen-sheng (1973-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

引文格式: 尚伦霖, 张广安, 何东青, 等. Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN 复合涂层制备及高温摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 70-79.

SHANG Lun-lin, ZHANG Guang-an, HE Dong-qing, et al. Preparation and High Temperature Tribological Behavior of Cr₃C₂-NiCr/TiSiN-CrAlN duplex coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 70-79.

Preparation and High Temperature Tribological Behavior of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating

SHANG Lun-lin^{1,2}, ZHANG Guang-an², HE Dong-qing¹, LI Wen-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Metal nitride films with high hardness, high wear resistance and excellent thermal stability provide feasible approach to improve the tribological properties and high temperature anti-oxidation ability of mechanical components. However, when serving in high temperature harsh environment, the physical vapor deposition (PVD) nitride films are usually limited because of the softening and plastic deformation of metal substrates. The duplex coating system consisting of oxidation-resistant PVD nitride films and hard cermet coating open opportunities for solving this limitation. In the present work, the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating consisting of a thick $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ support layer and a thin TiSiN-CrAlN alternating multilayer film were prepared on stainless steel substrates by combining high velocity oxy-fuel (HVOF) and multi-arc ion plating technologies. The microstructure, surface morphology and mechanical properties of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating were in detail characterized and analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffraction, scratch instrument and nano-indentation tester. Meanwhile, the tribological properties of single TiSiN-CrAlN film and duplex coating were evaluated using a reciprocating ball-on-disk tribometer at different temperatures. Results showed that the TiSiN-CrAlN film deposited on stainless steel and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating has clear multilayer structure, including a CrAlN adhesion layer and a TiSiN-CrAlN alternating multilayer film. The duplex coating displayed dense and uniform microstructure and a well-bonded interface was observed between $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating and PVD film. The total thickness of the TiSiN-CrAlN film deposited on the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating surface was about 6.7 μm , which was significantly lower than its thickness deposited on stainless steel surface. The crystallinity of the top TiSiN-CrAlN film was affected by the special surface microstructure and morphology of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ support layer. Introduction of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ support layer significantly improved the mechanical properties of the duplex coating. Its nanohardness and elastic modulus were (37.3 ± 2.6) GPa and (506.1 ± 10.6) GPa, respectively. The adhesion strength of duplex coating is significantly improved compared to the TiSiN-CrAlN multilayer film on the stainless steel surface. Compared with single TiSiN-CrAlN film, the duplex coating exhibited superior tribological properties at different temperatures, which was mainly due to the high load-bearing capacity of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ support layer. When the temperature raised to 900 $^{\circ}\text{C}$, the friction coefficient and wear rate of the duplex coating were 0.44 and $3.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. Furthermore, the analysis of the friction and wear mechanism indicated that there were two different tribological behaviors depending on the temperature. Below 500 $^{\circ}\text{C}$, the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating showed a high and fluctuant friction coefficient but a mild wear rate because the sliding process was governed by abrasive wear and a slight oxidation took place. At 700 $^{\circ}\text{C}$, there was no obvious fatigue wear due to the support of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ support layer, and oxidation wear occurred. At 900 $^{\circ}\text{C}$, the oxidation wear dominated the wear process due to the strong oxidation of sliding surface. A large amount of tribo-films mainly composed of TiO_2 and Cr_2O_3 were produced, which led to the low and stable friction coefficient but high wear rate.

KEY WORDS: $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating; mechanical properties; high temperature tribological properties; wear mechanisms; synergistic effect

随着现代工业技术的不断发展, 航空、航天等高端装备制造和尖端工业领域中的机械运动、动力传输部件对高温润滑耐磨材料和技术提出了迫切需求。物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 法制备的金属氮化物薄膜因具有高硬度、高耐磨性和优良的热稳定性而成为有效改善零部件表面摩擦学性能及抗高温氧化行为的表面防护材料之一^[1]。传统的单层结构二元薄膜 (如 TiN、CrN 等) 已经难以满足高

温、高速、高载等苛刻复杂的服役工况需求, 金属氮化物薄膜在逐步向多元化、多层化以及纳米化的方向发展。近些年, TiSiN ^[2]、 TiAlSiN ^[3]、 TiAlSiCN ^[4]、 TiAlSiN/CrAlN ^[5]、 AlTiN/AlCrSiN ^[6]、 CrAlN/TiSiN ^[7-8]等多元、纳米多层薄膜得到极大关注, 并对其微观结构、力学性能、抗氧化性、热稳定性和高温摩擦学性能以及相关摩擦磨损机制进行了系统研究。研究表明, TiSiN 薄膜在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下结构几乎不改变, 并保持

优异的力学性能,具有出色的高温热稳定性和高温摩擦学性能;CrAlN 薄膜具有抗高温氧化的特点,Al 元素可在高温条件形成致密的 Al_2O_3 隔热防护层,防止高温氧化进一步发生,Cr 元素在高温下形成的 Cr_2O_3 层具有一定的减摩耐磨作用;纳米多层结构可通过异质界面的形成有效阻碍微裂纹扩展,从而提高薄膜的强度和韧性。因此,TiSiN/CrAlN 多层复合薄膜可有效结合 2 种材料优异的力学和摩擦学性能,协同多层结构的强韧化机制,为构筑具有更加优异高温摩擦学性能的防护材料提供了可行性途径。然而,对于常见的金属基材,其在高温条件下容易发生软化和塑性变形,进而降低对薄膜的支撑作用,影响膜-基结合强度,导致硬质薄膜在摩擦过程中出现裂纹和剥落现象。

采用超音速火焰喷涂(High Velocity Oxygen Fuel, HVOF)技术在金属基底表面制备耐高温、高硬度的金属陶瓷涂层作为 PVD 薄膜的支撑层,能够有效防止金属基底在重载条件下发生塑性变形,提高表面硬质薄膜的承载能力,避免其在应力作用下发生开裂和剥落^[9-11]。而 PVD 功能薄膜一方面能够优化金属陶瓷涂层的表面力学性能和摩擦学性能^[10,12],另一方面会起到表面封孔、提升涂层耐高温氧化和耐热腐蚀的作用^[13-14]。根据前期对 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiN}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/CrN}$ 复合涂层的研究,以 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 金属陶瓷涂层和 PVD 薄膜分别作为中间承载层和表面功能层,可充分体现复合结构设计产生的性能优势协同效应,显著改善涂层的机械性能和中温段($\leq 550\text{ }^\circ\text{C}$)的摩擦学性能^[15-16]。然而,目前航空发动机、航天大推力运载火箭、航天飞机中许多关键机械运动部件在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内服役的摩擦磨损问题迫切需要解决^[17]。因此,为了满足更高温度下的服役要求,进一步探索、制备新型结构与成分的高性能复合防护涂层具有重要意义。

本研究采用 HVOF 和 PVD 技术相结合在不锈钢表面制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层,并将其与单一 TiSiN-CrAlN 薄膜进行对比研究,考察其微观结构、机械性能和不同温度(室温~ $900\text{ }^\circ\text{C}$)下的摩擦学性能,并对相关摩擦磨损机制进行分析,为 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在高温工况中的应用奠定理论基础。

1 试验

1.1 涂层制备

本研究以 AISI 310S 不锈钢作为基底,对其表面进行喷砂处理后,采用 HVOF 方法制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层,具体工艺过程见前期工作报告^[15-16];再将涂层样品和不锈钢基底切成 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 后进行表面打磨、抛光、清洗和干燥处理,随后置于 Hauzer 850 型多弧离子镀设备中抽真空,开启加热装置。待温度达到 $450\text{ }^\circ\text{C}$,真空度达到 $1\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 以下,开启程

序制备 TiSiN-CrAlN 薄膜,具体工艺步骤如下:(1)通入高纯 H_2 和 Ar,在 -200 V 偏压下进行等离子体刻蚀清洗以去除污染物,活化基材表面;(2)通入高纯 N_2 至气压稳定在 4.0 Pa 左右,开启 CrAl 靶($36\%\text{Cr}+64\%\text{Al}$,质量分数)制备 CrAlN 中间层,其中偏压为 -100 V ,靶电流为 150 A ,沉积时间为 30 min ;(3)保持气压不变,交替开启 CrAl 靶和 TiSi 靶($85\%\text{Ti}+15\%\text{Si}$,质量分数)制备 CrAlN-TiSiN 交替多层薄膜,沉积时间为 72 min ,其中沉积 CrAlN 层时偏压为 -100 V 、靶电流为 150 A 、沉积时间为 5 min ,沉积 TiSiN 层时偏压为 -40 V 、靶电流为 120 A 、沉积时间为 4 min ;(4)随炉冷却至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下泄真空、取样品,得到 CrAlN-TiSiN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/CrAlN-TiSiN}$ 复合涂层样品。

1.2 性能测试及表征

利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV)观察单一薄膜和复合涂层的截面、表面以及摩擦测试后的磨痕、磨斑形貌,并采用其配置的能谱仪(EDS, QUANTAX, Bruker)分析元素相对含量。利用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical B.V.)分析膜层的相结构,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源(40 mA , 45 kV)作为 X 射线发射源,扫描速度为 $5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。利用配置 Berkovich 金刚石压头($\alpha=65.3^\circ\pm 0.3^\circ$)的纳米压痕仪(TTX-NHT2, Anton Paar)测试纳米硬度和弹性模量,测试中最大加载至 10 mN 并保载 10 s 后卸载,在平整的微区测试 9 个点,去除偏差较大的数值后计算平均数,并通过公式 $R=(d_{\text{max}}-d_{\text{res}})/d_{\text{max}}\times 100\%$ 计算弹性回复率,其中 d_{max} 和 d_{res} 分别是加载时的最大压入深度和卸载后的残余压入深度。采用划痕仪评价涂层与基体之间的结合力,最大加载力为 50 N ,划痕长度为 5 mm 。

利用高温摩擦试验机(UMT-Tribolab, Bruker)测试不同温度下的摩擦因数,对磨副为直径 6 mm 的 Al_2O_3 球,频率为 2 Hz ,载荷为 2 N ,时间为 30 min 。摩擦测试结束后使用二维轮廓仪(D-100 Stylus Profilometer, KLA-Tencor)测试磨痕横截面积,通过公式 $K=V/(F\cdot S)$ 计算磨损率,其中 V 为磨损体积(mm^3), F 为载荷(N), S 为总滑动距离(m),并采用高分辨 X 射线衍射仪(D8Discover25)和 Raman 光谱仪(LabRam HR800)对摩擦产物进行分析。

2 结果及分析

2.1 微观结构

图 1 为不锈钢基底上 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的表面和截面形貌。可以看出,单一薄膜和复合涂层表面均分布着不同尺寸的微观颗粒和微孔洞,呈现电弧离子镀制备金属氮化物

薄膜的典型形貌特征, 其中复合涂层表面粗糙度较大, 平整度差, 存在微米级的微坑, 这主要归因于 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层抛光后表面存在凹坑、划痕、气孔等微观缺陷, 以及薄膜沉积在涂层中的硬质陶瓷相和金属黏结相上形核与生长方式不同。通过对 2 种样品的截面打磨、抛光后观察发现, 钢基底和涂层表面的 TiSiN-CrAlN 薄膜微观结构致密, 界面结合良好, 无分层和剥落现象, 并且多层结构清晰可见, 其中不锈钢基底上沉积的 TiSiN-CrAlN 薄膜厚度 (约 $9.6\ \mu\text{m}$) 明显大于复合涂层中的 (约 $6.7\ \mu\text{m}$), 其原因可能与

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 金属陶瓷涂层相对较差的导电性和陶瓷相与金属相交相混杂的特殊表面状态有关。此外, 复合涂层中的顶层 TiSiN-CrAlN 薄膜有效覆盖了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层表面存在的凹坑、孔隙等缺陷, 起到“封孔、阻隔”作用, 有助于提高涂层的耐腐蚀性和抗氧化性。进一步对 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的截面进行能谱分析, 结果如图 2 所示, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层由尺寸、形状不同的 Cr_3C_2 硬质颗粒和 NiCr 金属黏结相构成, 其表面依次为 CrAlN 结合层和 TiSiN-CrAlN 交替多层膜。

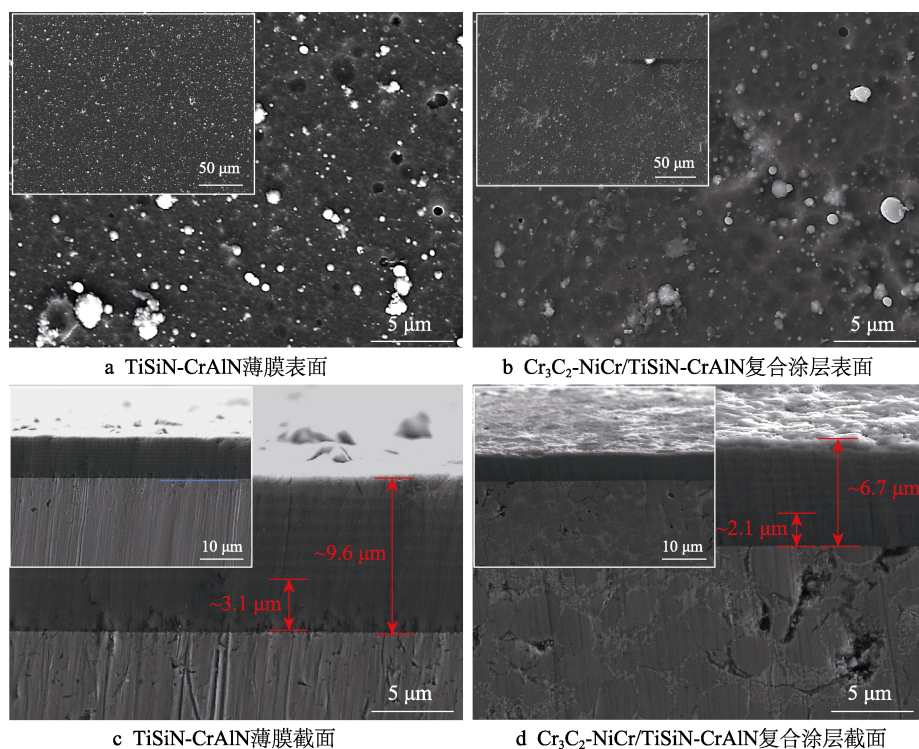


图 1 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的表面和截面形貌
Fig.1 Surface and cross section morphology of TiSiN-CrAlN film (a, c) and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating (b, d)

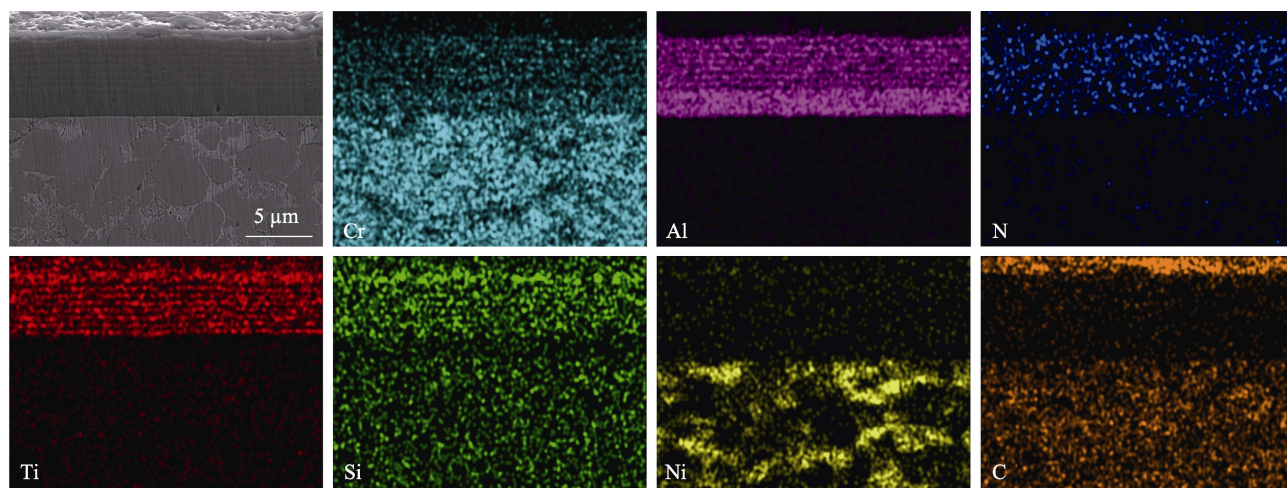


图 2 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的截面能谱分析结果
Fig.2 EDS elemental mapping analysis images of the cross section for $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating

TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的 XRD 衍射图谱如图 3 所示, 分析可知, 其主要相结构均为面心立方的 TiN、CrN 和 AlN 相, 其中 TiN 相存在 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射峰, CrN 和 AlN 相存在 (111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射峰, 并且均呈 (200) 晶面择优生长, TiSiN-CrAlN 薄膜择优取向更明显。研究表明, 薄膜的择优生长取向通常与表面能和应变能有关, 由应变能和表面能之间竞争所导致的最低总能量条件决定^[18], 在 NaCl-型晶体结构的面心立方点阵中 (200) 晶面具有最低的表面能^[19]。 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层晶面衍射峰较弱的原因可能是 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层的微观形貌和结构影响了顶层 TiSiN-CrAlN 薄膜沉积过程中的结晶性。此外, 在 XRD 衍射图谱中均未发现与 Si 元素相关的晶体相, 表明 Si 可能以非晶态 Si_3N_4 相的形式存在^[20]。

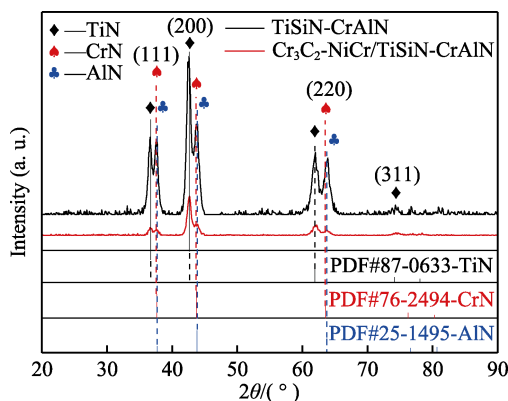


图3 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的 XRD 图谱

Fig.3 The X-ray diffractometry patterns of TiSiN-CrAlN film and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating

2.2 机械性能

对 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$

复合涂层进行纳米压痕分析, 载荷-位移曲线如图 4 所示, 可以看出曲线的稳定性和重复性较好, 其最大压入深度小于薄膜厚度的 1/10, 可避免测试过程中基底和金属陶瓷涂层对表层薄膜力学性能的影响。由表 1 可知, 单一薄膜和复合涂层的纳米硬度差别较小, 但 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的弹性模量和弹性回复率略大。通常, 材料的弹性模量越大, 使之发生弹性变形的应力也越大, 即刚度越大。此外, 弹性回复率在在一定程度上可反映涂层的抗裂纹能力^[21-22]。结合 XRD 分析结果, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层对顶层 TiSiN-CrAlN 薄膜的生长取向和微观结构有一定影响。因此, 通过引入金属陶瓷层作为中间承载层设计复合涂层会对其表面 PVD 薄膜的力学性能有所改善。

通过划痕定量测试 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的结合力, 结果如图 5 所示。其中, L_{C1} 为划痕过程中首次出现裂纹或者剥落所对应的临界载荷; L_{C2} 为连续开裂或者剥落所对应的临界载荷, 并以此作为结合力。分析可知, TiSiN-CrAlN 薄膜的 L_{C1} 和 L_{C2} 分别约为 9.5 N 和 13.4 N, 而 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的 L_{C1} 和 L_{C2} 分别约为 23.4 N 和 27.8 N, 这表明复合涂层设计能够显著提高 TiSiN-CrAlN 薄膜的结合力。其原因一方面是 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 金属陶瓷涂层作为 TiSiN-CrAlN 薄膜和钢基底的中间层具有突出的抵抗塑性变形能力, 能够大幅提升对顶层薄膜的承载能力, 有效避免钢基底发生塑性变形, 抑制早期的裂纹产生和剥落, 同时涂层表面存在的凹坑、微凸体所起到的机械抛锚效应有利于提高结合强度; 另一方面兼具金属韧性和陶瓷强度的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层可实现材料属性从软质钢基底到硬质金属氮化物薄膜的平缓过渡, 从而降低加载过程中的界面应力集中而提高结合力^[23]。一般来说, 良好的结合强度对降低磨损有益。

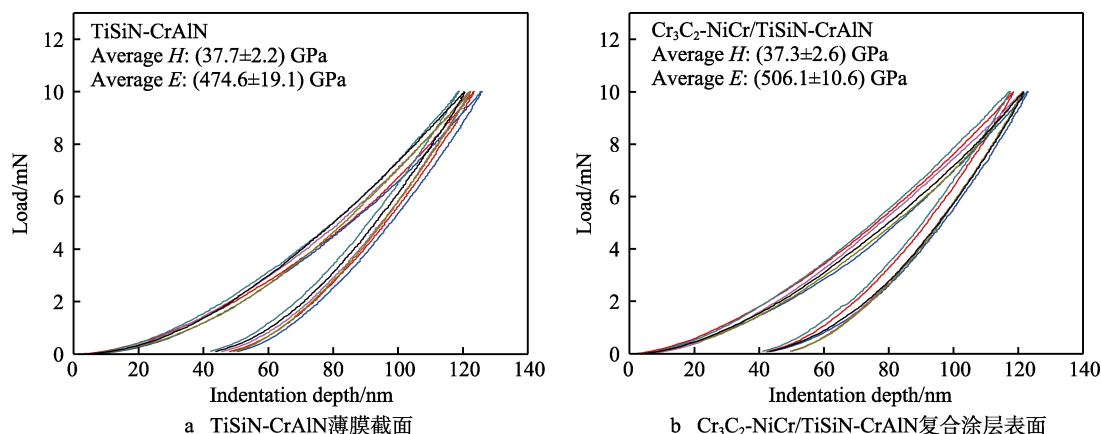


图4 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的载荷-位移曲线

Fig.4 The load-displacement curves of TiSiN-CrAlN film (a) and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating (b) obtained in the nanoindentation

表 1 纳米压痕分析结果
Tab.1 The result of nanoindentation analysis

Layer	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa	d_{\max}/nm	d_{res}/nm	Elasticity recovery/%
TiSiN-CrAlN	37.7 ± 2.2	474.6 ± 19.1	122.19	46.66	61.81
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$	37.3 ± 2.6	506.1 ± 10.6	120.65	45.13	62.59

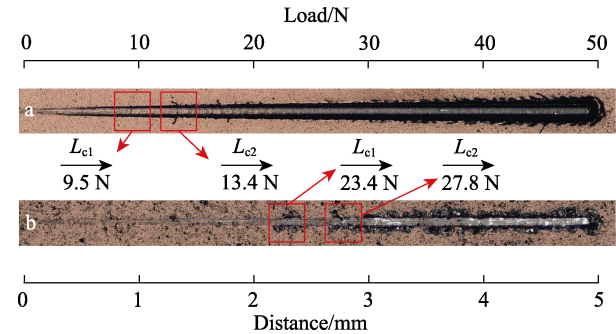


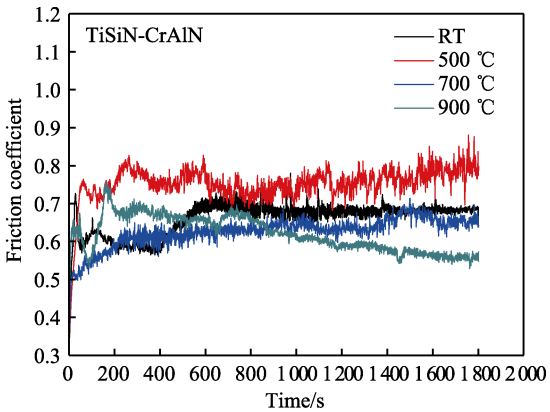
图 5 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的划痕形貌

Fig.5 The scratch morphology of TiSiN-CrAlN film and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating

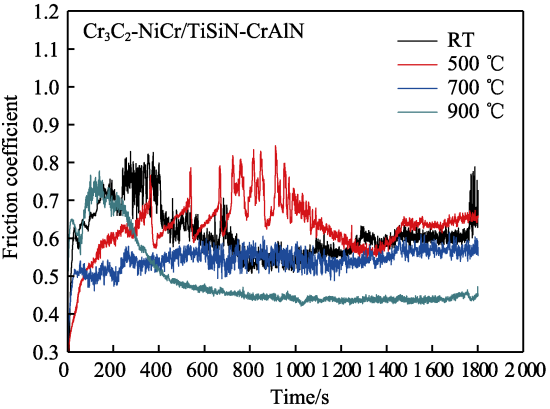
2.3 高温摩擦学性能

图 6 为不同温度下 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的摩擦因数曲线。可见, 随着温度的升高, 其摩擦因数均呈先增大后降低的趋势, 并且 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在不同温度下均具有较低的摩擦因数。室温下, TiSiN-CrAlN 薄膜在跑合期后的摩擦因数稳定在 0.68 左右, 而表面粗糙度较大的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层经过较大的波动后稳定在 0.61 左右; 500 °C 时, 2 种样品的摩擦因数均有所升高, 且摩擦曲线不稳定; 700 °C 时, 摩擦因数降低并趋于稳定, 归因于摩擦界面发生高温摩擦化学反应, 生成“釉质”氧化层^[24]; 900 °C 时, TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层稳定阶段的摩擦因数分别低至 0.55 和 0.44 左右, 这可能与高温摩擦过程中磨痕发生摩擦化学反应形成易剪切摩擦膜的润滑和分隔作用有关^[25]。

TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在不同温度下的磨损率如图 7 所示。可以看出, 2 种样品的磨损率均随着温度的升高而增大, 其中 TiSiN-CrAlN 薄膜在 500 °C 时便出现明显增大, 而复合涂层几乎和室温下的无差别, 约为 $4.6\times10^{-6}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 并且在不同温度下均具有低的磨损率, 表现出优异的高温耐磨性。究其原因, 一方面是复合涂层具有良好的机械性能, 中间金属陶瓷涂层显著提高表层 TiSiN-CrAlN 薄膜的承载能力, 防止高温摩擦条件下钢基底发生软化和塑性变形, 避免薄膜在高温应力应变下的开裂、剥落和失效; 另一方面是复合涂层结构设计能够有效减少表层薄膜的应力集中区域, 并使最大接触应力远离薄膜的结合界面并限制在金属陶瓷涂层中, 降低摩擦过程中剪切应力产生的损伤。同时,



a TiSiN-CrAlN 薄膜



b $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层

图 6 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在不同温度下的摩擦因数曲线

Fig.6 Friction curves of the TiSiN-CrAlN film (a) and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating (b) at different temperatures

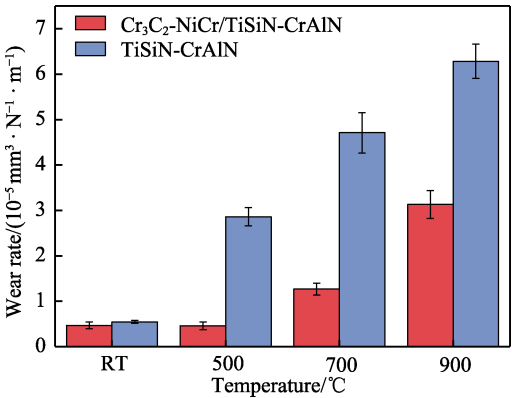


图 7 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在不同温度下的磨损率

Fig.7 Wear rate of the TiSiN-CrAlN film and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating at different temperatures

金属陶瓷支撑层和表面金属氮化物薄膜之间的热膨胀系数差异较小,有利于降低摩擦过程中的热应力集中,从而显著改善高温耐磨性^[15,26]。

2.4 摩擦磨损机制

图 8 为 TiSiN-CrAlN 薄膜在不同温度下摩擦测试后的磨痕形貌 SEM 照片。可以看出,随着温度的升高,磨痕呈现不同的磨损特征,意味着发生不同的磨损机制。室温时,磨痕中分布着许多犁沟、凹坑以及磨粒,其中凹坑是薄膜表面大液滴脱落所致,犁沟是由磨粒划擦造成。因此,室温下的主要磨损机制为磨粒磨损。500 °C 时,磨痕中观察到许多微裂纹、层状剥落和黏附层,磨痕表面变得凹凸不平,这是摩擦因数较大并不稳定的主要原因。磨痕中的裂纹是由于高

温下钢基底承载能力差,易发生塑性变形,摩擦过程中因机械交变应力引起的疲劳现象所致。当裂纹不断萌生、扩展和汇集,最终造成薄膜的层状剥落。此外,根据磨痕中 EDS 结果(见表 2)可知,磨痕中的氧含量明显增加,表明摩擦氧化的发生^[27]。所以,500 °C 时的主要磨损机制为疲劳和氧化磨损。700 °C 时基底软化变形加剧,导致摩擦过程中薄膜受到机械应力 and 热应力的共同作用而发生脆性断裂和严重剥落,表现出疲劳和氧化为主的磨损机制。900 °C 时,可以观察到磨痕明显变宽,表面微观结构变得疏松,并有摩擦反应膜生成。磨痕中 EDS 分析发现氧原子数分数高达 51.05%,表明氧化加剧,出现严重的氧化磨损现象。此外, TiSiN-CrAlN 薄膜表面氮元素的逸出、流失导致硬度降低,这均为高温下磨损率较大的原因。

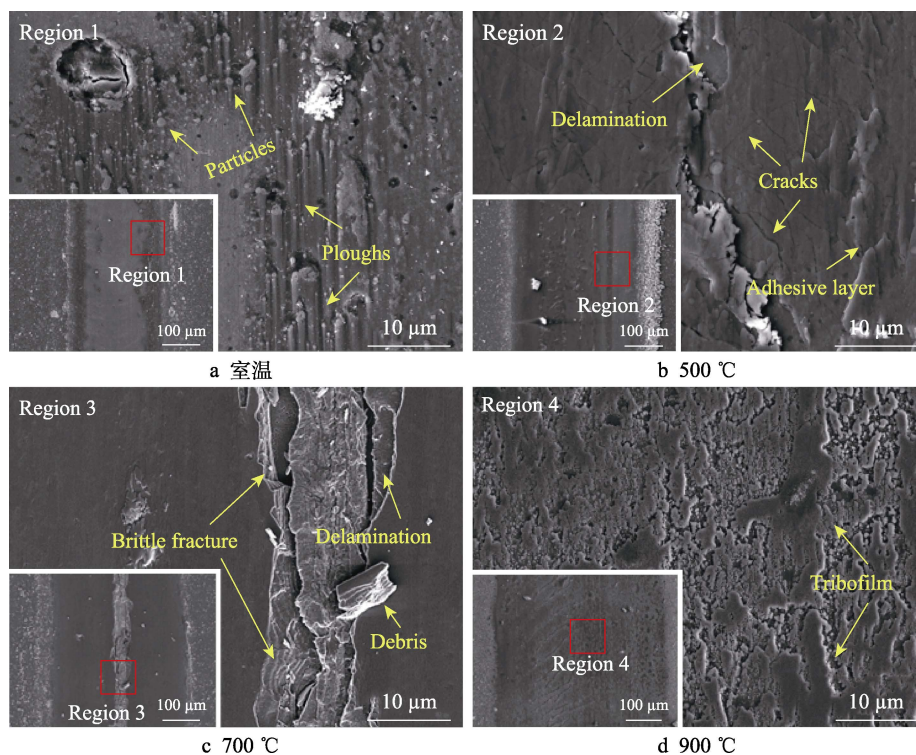


图 8 不同温度下 TiSiN-CrAlN 薄膜的磨痕形貌 SEM 照片

Fig.8 SEM micrographs of the wear tracks of TiSiN-CrAlN film at different temperatures

表 2 不同温度下 TiSiN-CrAlN 薄膜磨痕中的 EDS 分析
Tab.2 EDS analysis of the wear tracks for TiSiN-CrAlN film under different temperatures

Temperature	at. %					
	Ti	Si	Cr	Al	N	O
RT	23.88	3.72	25.45	28.90	17.95	0.18
500 °C	24.79	3.90	19.60	24.48	12.31	14.92
700 °C	21.45	3.36	22.02	24.56	11.16	17.45
900 °C	38.15	2.79	3.33	4.68	0.00	51.05

进一步对 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的磨痕形貌进行分析,如图 9 所示。可以看出,相比单一的 TiSiN-CrAlN 薄膜,复合涂层在不同温度下的磨

痕宽度均较小,并且没有出现裂纹、脆性断裂和剥落的情况,表现出优异的高温耐磨性能。这主要是复合涂层中 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 支撑层具有良好的耐高温性能和承载能力,避免高温摩擦条件下钢基底的软化和塑性变形,显著提高表层 TiSiN-CrAlN 薄膜的高温摩擦学性能。磨痕形貌分析表明,室温下复合涂层高强度使得磨痕表面犁沟较浅、数量少,磨痕相对光滑,表现出轻微的磨粒磨损机制。500 °C 时磨痕表面观察到明显的犁沟和黏着,磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损。700 °C 时,由于 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 层的支撑作用,无明显的疲劳磨损,磨痕中有摩擦反应膜生成,出现氧化磨损。但通过 EDS 分析(见表 3)表明氧含量没有明显增加,

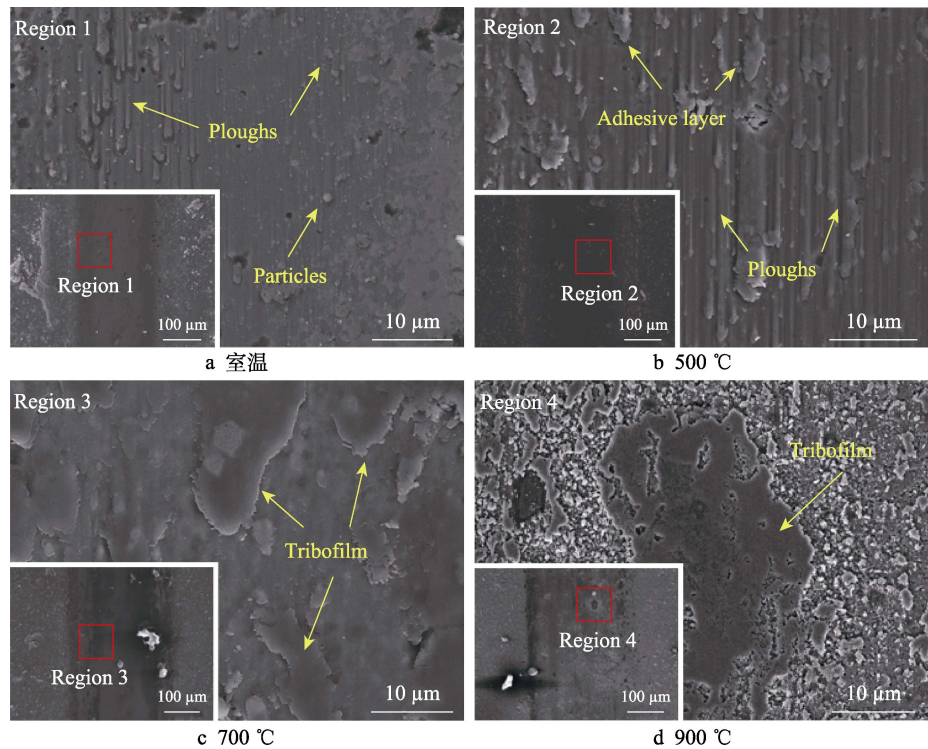


图 9 不同温度下 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的磨损形貌 SEM 照片
Fig.9 SEM micrographs of the wear tracks of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating at different temperatures

表 3 不同温度下 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层磨痕中的 EDS 分析

Tab.3 EDS analysis of the wear tracks for $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating under different temperatures

Temperature	at. %					
	Ti	Si	Cr	Al	N	O
RT	23.73	4.05	22.90	29.27	14.17	5.88
500 °C	36.23	5.31	15.79	20.34	12.21	10.14
700 °C	27.32	3.84	20.06	22.51	6.81	19.46
900 °C	38.08	3.21	4.10	3.44	0.00	51.17

未形成连续的氧化膜,使其磨损率远低于该温度下单一的 TiSiN-CrAlN 薄膜,摩擦因数与室温下接近。900 °C 时,磨痕中的摩擦膜变得连续,更加有利于摩擦过程中的剪切和滑动,使摩擦因数显著降低。结合 EDS 分析可知,与单一 TiSiN-CrAlN 薄膜类似,复合涂层在 900 °C 的磨损机制主要为氧化磨损。

为了进一步理解 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层的高温摩擦学行为,采用高分辨 X 射线衍射和 Raman 光谱对不同温度下的磨痕进行分析(如图 10 和图 11 所示)。结果表明,900 °C 高温条件下摩擦时,2 种样品的磨痕表面生成

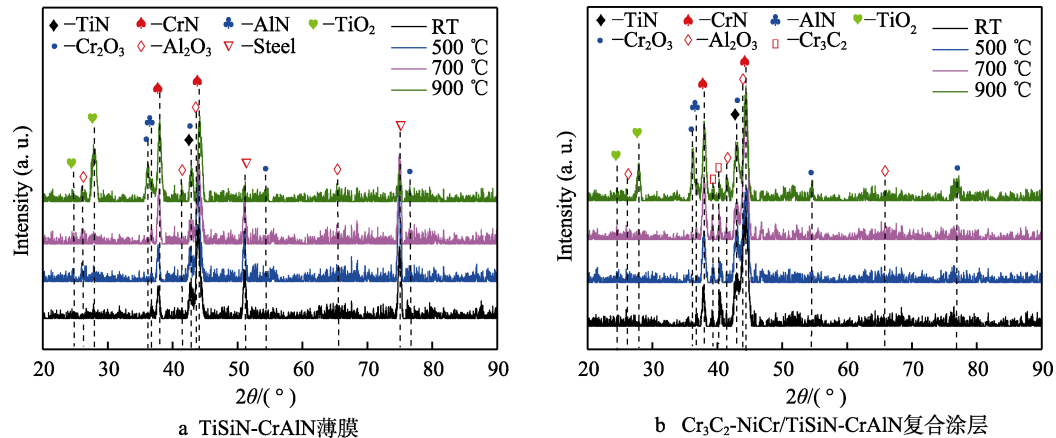


图 10 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层不同温度下磨痕中的 XRD 谱图
Fig.10 The X-ray diffractometry patterns of the wear tracks for TiSiN-CrAlN film (a) and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating (b) at different temperatures

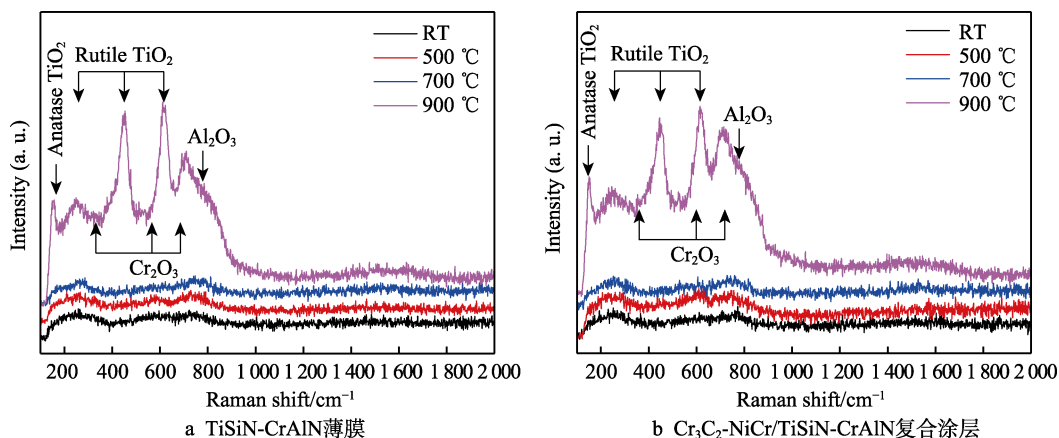


图 11 TiSiN-CrAlN 薄膜和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层不同温度下磨痕中的 Raman 谱图
Fig.11 The Raman spectra of the wear tracks for TiSiN-CrAlN film (a) and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ duplex coating (b) at different temperatures

了 TiO_2 、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 等氧化物, 其中 TiO_2 在高温摩擦中具有一定的润滑性, 可以有效地降低摩擦因数^[28]。同时, Cr_2O_3 也有利于改善高温下的减摩耐磨性能^[7]。在高温条件下, 较低的摩擦因数和良好的耐磨性能能够抑制疲劳裂纹的产生和扩展, 这也是单一 TiSiN-CrAlN 薄膜在 900 °C 没有出现剥落失效的主要原因。综上, 通过结合金属陶瓷支撑层和表面耐高温薄膜而制备的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层具有优异的高温摩擦学性能。

3 结论

1) 采用 HVOF 和 PVD 相结合的方法在不锈钢表面制备了微观结构致密、机械性能好以及高温摩擦学性能优异的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层。

2) 在 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层中, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 支撑层的微观形貌和结构对顶层 TiSiN-CrAlN 薄膜的结晶性和沉积速率具有明显影响, 此外, 引入 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 支撑层能够显著提高薄膜的结合强度和承载能力, 优化薄膜机械性能。

3) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层能够防止高温摩擦条件下钢基底的软化和塑性变形, 减小薄膜结合界面中的应力集中, 有效避免表层功能薄膜在高温应力应变下的脆性断裂和剥落, 具有优异的高温耐磨性。

4) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiSiN-CrAlN}$ 复合涂层在不同温度下的磨损机制不同, 500 °C 以下以磨粒磨损为主, 摩擦因数较大、不稳定, 但磨损率基本不变; 700 °C 时, 由于 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 层的支撑作用而无明显的疲劳磨损, 氧化磨损发生; 900 °C 时, 以氧化磨损为主, 摩擦界面生成主要成分为 TiO_2 、 Cr_2O_3 的摩擦反应膜。

参考文献:

[1] HUANG Kai, CAO Xue-qian, KONG Ling-gang, et al.

Effect of Ag Content on Friction and Wear Properties of Ag and V Co-Doped CrN Coatings at 25-700 °C[J]. Ceramics International, 2021, 47(24): 35021-35028.

- [2] XU Y X, CHEN Li, LIU Z Q, et al. Improving Thermal Stability of TiSiN Nanocomposite Coatings by Multilayered Epitaxial Growth[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 180-185.
- [3] HE Nai-ru, LI Hong-xuan, JI Li, et al. High Temperature Tribological Properties of TiAlSiN Coatings Produced by Hybrid PVD Technology[J]. Tribology International, 2016, 98: 133-143.
- [4] GUO Feng, LI Kang-sen, HUANG Xin-fang, et al. Understanding the Wear Failure Mechanism of TiAlSiCN Nanocomposite Coating at Evaluated Temperatures[J]. Tribology International, 2021, 154: 106716.
- [5] HU Chun, CHEN Li, LOU Yu-min, et al. Influence of Si Content on the Microstructure, Thermal Stability and Oxidation Resistance of TiAlSiN/CrAlN Multilayers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 855: 157441.
- [6] ZHANG Quan, XU Yu-xiang, ZHANG Teng-fei, et al. Tribological Properties, Oxidation Resistance and Turning Performance of AlTiN/AlCrSiN Multilayer Coatings by Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 356: 1-10.
- [7] MILETIĆ A, PANJAN P, ČEKADA M, et al. Nanolayer CrAlN/TiSiN Coating Designed for Tribological Applications[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2022-2033.
- [8] LI Chun-ling, WANG Li-guo, SHANG Lun-lin, et al. Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of CrAlN/TiSiN Multilayer Coating Deposited by PVD[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 29285-29294.
- [9] PICAS J A, MENARGUES S, MARTIN E, et al. Characterization of Duplex Coating System (HVOF + PVD) on Light Alloy Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 318: 326-331.
- [10] 苏静雨, 蔡洪能, 魏志远, 等. 滑靴耐磨减摩涂层制备[J]. 精密成形工程, 2020, 12(1): 138-142.

- SU Jing-yu, CAI Hong-neng, WEI Zhi-yuan, et al. Preparation of Wear-resistant and Antifriction Coating for Slipper[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(1): 138-142.
- [11] BEMPORAD E, SEBASTIANI M, DE FELICIS D, et al. Production and Characterization of Duplex Coatings (HVOF and PVD) on Ti-6Al-4V Substrate[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(1): 186-194.
- [12] POUGOUM F, QIAN Jin-cheng, LABERGE M, et al. Investigation of Fe_3Al -Based PVD/HVOF Duplex Coatings to Protect Stainless Steel from Sliding Wear Against Alumina[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 350: 699-711.
- [13] TANG Peng-jun, HE Dong-qing, LI Wen-sheng, et al. Achieving Superior Hot Corrosion Resistance by PVD/HVOF Duplex Design[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108845.
- [14] CHEN Wang-lin, FANG Bo, ZHANG Dao-da, et al. Thermal Stability and Mechanical Properties of HVOF/PVD Duplex Ceramic Coatings Produced by HVOF and Cathodic Vacuum Arc[J]. Ceramics International, 2017, 43(10): 7415-7423.
- [15] LI Wen-sheng, TANG Peng-jun, SHANG Lun-ling, et al. Tribological Behaviors of CRN/ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Duplex Coating at Elevated Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 124926.
- [16] SHANG Lun-lin, LI Wen-sheng, HE Dong-qing, et al. Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/TiN}$ Duplex Coating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(11): 7207-7220.
- [17] 杨军, 朱圣宇, 程军. 高温摩擦学[M]. 北京: 科学出版社, 2022: 1-2.
- YANG Jun, ZHU Sheng-yu, CHENG Jun. Tribology at High Temperature[M]. Beijing: Science Press, 2022: 1-2.
- [18] PELLEG J, ZEVIN L Z, LUNGO S, et al. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1-2): 117-128.
- [19] LI Guo-dong, LI Liu-he, HAN Ming-yue, et al. The Performance of TiAlSiN Coated Cemented Carbide Tools Enhanced by Inserting Ti Interlayers[J]. Metals, 2019, 9(9): 918.
- [20] ZHU Ye-biao, DONG Min-peng, LI Jin-long, et al. Wear Failure Mechanism of TiSiN Coating at Elevated Temperatures[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 349-355.
- [21] WANG Qian-zhi, ZHOU Fei, YAN Ji-wang. Evaluating Mechanical Properties and Crack Resistance of CRN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN Coatings by Nanoindentation and Scratch Tests[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 285: 203-213.
- [22] 梁杨梦甜, 范其香, 王欣, 等. CrAlN 纳米梯度涂层的组织结构与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 348-355.
- LIANG Y, FAN Qi-xiang, WANG Xin, et al. Study on Microstructure and Properties of CrAlN Nano-Gradient Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 348-355.
- [23] CHEN Wang-lin, MAO Tao-jie, ZHANG Bai-yong, et al. Designs and Preparation of Advanced HVOF-PVD Duplex Coating by Combination of HVOF and Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 304: 125-133.
- [24] ZHU Sheng-yu, CHENG Jun, QIAO Zhu-hui, et al. High Temperature Solid-Lubricating Materials: A Review[J]. Tribology International, 2019, 133: 206-223.
- [25] VASHISHTHA N, SAPATE S G, GAHLOT J S, et al. Effect of Tribo-Oxidation on Friction and Wear Behaviour of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating[J]. Tribology Letters, 2018, 66(2): 56.
- [26] ZHENG Wen-wen, HE Dong-qing, LI Wen-sheng, et al. AlCrN/ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Duplex Coating towards High Load-Bearing and Dry Sliding Antiwear Applications[J]. Ceramics International, 2022, 48(13): 18933-18943.
- [27] POLCAR T, CAVALEIRO A. High-Temperature Tribological Properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1244-1251.
- [28] KONG De-jun, GUO Hao-yuan. Friction-Wear Behaviors of Cathodic Arc Ion Plating AlTiN Coatings at High Temperatures[J]. Tribology International, 2015, 88: 31-39.

责任编辑: 万长清