

# TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层高温 抗氧化性能的研究

边媛媛, 朱丽慧, 司婷婷

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘要:** **目的** 研究 2 种不同碳含量的 TiCN 涂层的抗氧化性能, 为改善 TiCN 涂层抗氧化性能提供理论依据。**方法** 在 WC-Co 硬质合金上化学气相沉积 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层, 采用热重法和静态氧化在 900 °C 进行氧化试验。采用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和场发射扫描电镜分析氧化前后涂层的物相组成和微观形貌。比较 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层的抗氧化性能, 分析涂层氧化动力学和氧化机理。**结果** TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层的氧化质量增量和氧化膜厚度都大于 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层。TiCN 涂层 900 °C 下的热重曲线分线性、抛物线 2 个阶段。TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层分别于 0.225、0.81 h 进入抛物线阶段, 拟合方程分别为  $\Delta M_2 = 37.23 - 137.84 t + 131.20 t^2$  和  $\Delta M_2 = 93.89 - 199.74 t + 112.60 t^2$ 。相比于 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层, TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层进入扩散控制的抛物线阶段更早, 抛物线阶段的氧化速率更快, 氧化质量增量更大。TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层在氧化反应过程中的产气量更大, 形成的金红石型 TiO<sub>2</sub> 氧化膜更疏松, 孔隙、发状裂隙、裂纹等缺陷更多, 更易形成连续的扩散通道, O、Ti、W、Co 等元素在 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层氧化膜内的扩散更快, 生成更多的基体氧化产物 WO<sub>3</sub> 和 CoWO<sub>4</sub>, 基体氧化物 WO<sub>x</sub> 的挥发又会导致涂层氧化更严重。**结论** TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层的抗氧化性能优于 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层。抑制元素在氧化膜中的扩散可有效提高 TiCN 涂层的抗氧化性能。热重法能获得更丰富的氧化动力学信息, 是涂层抗氧化性能和机理研究有效的试验方法。

**关键词:** TiCN 涂层; C/N 比; 热重; 氧化动力学; 高温氧化

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0197-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.019

## High-temperature Oxidation Resistance Behavior of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> Coating

BIAN Yuan-yuan, ZHU Li-hui, SI Ting-ting

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**ABSTRACT:** TiCN is widely used as coating of cutting tools since it combines the advantages of TiN and TiC. Carbon content has an important effect on the properties of TiCN coatings in terms of hardness, toughness, wear resistance and oxidation resistance, etc. The work aims to investigate the oxidation resistance behavior of TiCN coatings with different

收稿日期: 2022-03-29; 修订日期: 2022-08-26

Received: 2022-03-29; Revised: 2022-08-26

作者简介: 边媛媛 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为硬质合金刀具涂层。

**Biography:** BIAN Yuan-yuan (1995-), Female, Postgraduate, Research focus: coatings for carbide tools.

通讯作者: 朱丽慧 (1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为硬质合金刀具涂层。

**Corresponding author:** ZHU Li-hui (1971-), Female, Doctor, Professor, Research focus: coatings for carbide tools.

引文格式: 边媛媛, 朱丽慧, 司婷婷. TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层高温抗氧化性能的研究[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 197-207.

BIAN Yuan-yuan, ZHU Li-hui, SI Ting-ting. High-temperature Oxidation Resistance Behavior of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 197-207.

carbon content, and provide a theoretical support for improving the oxidation resistance of TiCN coatings.

In this work,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings were chosen to investigate the oxidation resistance behavior of TiCN coatings. In addition to static oxidation, thermogravimetry was adopted since it can provide a complete and continuous weight gain curve through real-time measurement, and obtain more information to analyze the whole oxidation process comprehensively.  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings were deposited by chemical vapor deposition on cemented carbide substrate (WC-Co). Thermogravimetry and static oxidation experiments were carried out at 900 °C. The phases and morphologies of unoxidized and oxidized  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), Raman spectrometer and field emission scanning electron microscopy (FSEM). The oxidation resistance of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings was compared. In order to better analyze the oxidation kinetics and oxidation mechanism, a thermogravimetric analyzer (THEMYS, Setaram Inc., France) was used, which was equipped with a real-time microbalance with an accuracy of 0.002 μg.

After static oxidation at 900 °C for 2 h, the oxidation weight gain and the oxidation layer thickness of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings were 2.66 and 1.39 times of  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings, respectively. The porosity of the oxidation layer of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings was 14.9% and 6.1%, respectively. After thermogravimetric oxidation at 900 °C for 2 h, the weight gain of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings was 10.45 times of  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings. According to the above results, compared with  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings, the  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings gained more oxidation weight, and the oxidation layer of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings was thicker and looser. The thermogravimetric oxidation results further showed that the weight gain curve of TiCN coatings at 900 °C was divided into reaction-controlled linear stage and diffusion-controlled parabolic stage. It took  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings 0.225 h and 0.81 h to enter the parabolic stage respectively. The fitting oxidation kinetic equations of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings in the parabolic stage were  $\Delta M_2 = 37.23 - 137.84 t + 131.20 t^2$  and  $\Delta M_2 = 93.89 - 199.74 t + 112.60 t^2$ , respectively.  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings entered the diffusion-controlled parabolic stage earlier, were oxidized more quickly in the parabolic stage and gained more oxidation weight. More gas were generated during the oxidation reaction of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings with more carbon content, the formed rutile  $\text{TiO}_2$  oxide layer was looser, there were more defects such as pores, fissures and cracks. Therefore, it was easier to provide continuous diffusion channels for  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings than  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings. The diffusion of O, Ti, W and Co in the oxidized  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings was faster, and more oxidation products of substrate such as  $\text{WO}_3$  and  $\text{CoWO}_4$  were generated. The volatilization of  $\text{WO}_x$  also resulted in more pores and cracks in the oxidation layer, leading to more serious oxidation. In conclusion,  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings have better oxidation resistance than  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coatings. The oxidation resistance of TiCN coatings can be improved effectively by inhibiting the diffusion of elements in the oxidation layer. In addition, thermogravimetry is a good method to investigate the oxidation resistance behavior and mechanism of coatings because it can provide more informations about oxidation kinetics.

**KEY WORDS:** TiCN coating; C/N ratio; thermogravimetric; oxidation kinetics; high-temperature oxidation

TiCN 涂层具有 TiN 和 TiC 涂层的综合优点, 因其优异的性能成为硬质合金刀具广泛应用的涂层体系<sup>[1-6]</sup>。切削刀具的涂层要具备良好的硬度、韧性、耐磨性和抗氧化性能。TiCN 是 TiC 和 TiN 两者以适当的比例组合形成的连续固溶体, 碳含量对  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 涂层的性能有着重要影响。一般认为, 随着碳含量的增加, 涂层硬度、耐磨性增高<sup>[7-8]</sup>。为追求高的硬度和耐磨性, 早期的 TiCN 涂层多选用尽可能高的碳含量。刀具在高速切削时, 产生的摩擦热可使刀尖的温度达 900 °C<sup>[9]</sup>, 而 TiCN 涂层在 500 °C 会发生氧化, 生成疏松的  $\text{TiO}_2$ <sup>[10-11]</sup>, 导致性能恶化, 刀具寿命降低。因此, 除硬度、耐磨性外, 对 TiCN 涂层来说, 抗氧化性能也是非常重要的, 是影响刀具性能和寿命的一个关键性因素。碳含量高的 TiCN 涂层更容易发生氧化, 高温抗氧化性能较差<sup>[12-15]</sup>。因此,

适当降低 TiCN 涂层的碳含量, 有利于提高涂层的抗氧化性能。此外, 近年来的研究发现, 随着碳含量的增加, TiCN 涂层硬度、韧性和耐磨性表现出先增后减的趋势, 存在一个峰值。不同的研究中,  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  涂层硬度、韧性和耐磨性峰值对应的碳含量最佳值存在着差异,  $x$  在 0.47~0.8<sup>[12,16-17]</sup>。P. Anongsack 发现, 当  $x=0.69$  时,  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  涂层刀具的磨损量最低<sup>[10]</sup>。可见, 碳含量选取合适时, 可以得到具有良好综合性能的 TiCN 涂层。

目前, 对 TiCN 涂层抗氧化性能和机理的研究多采用静态氧化法, 测量不同温度和时间下的质量增量<sup>[18-20]</sup>。这种方法获得的动力学曲线不连续, 难以全面地分析整个氧化过程。热重法通过实时测量质量增量可以得到完整连续的质量增量曲线<sup>[12,21-22]</sup>。为研究 CVD 沉积的 TiN、TiC 和  $\text{TiC}_{0.62}\text{N}_{0.38}$  涂层的氧化机理,

Christina 等<sup>[21]</sup>采用原位 XRD, 并借助 TG 和 DSC 等热重方法进行了研究, 发现 TiC 涂层的氧化开始温度和终止温度最低, 抗氧化性能最差, TiN 涂层的氧化开始温度最高,  $\text{TiC}_{0.62}\text{N}_{0.38}$  涂层的氧化终止温度最高。TiCN 涂层的热重曲线反应速率最大位置对应金红石型  $\text{TiO}_2$  相的生成反应, 并且碳含量越高, 越容易生成该相。由此可见, 热重法可以获得更多的氧化动力学信息。目前, 采用热重法研究 TiCN 涂层的氧化性能及机理仍较少。

本文采用传统静态氧化和热重法 2 种方法研究 2 种碳含量不同的 TiCN 涂层的氧化行为。研究所用的样品  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层由某公司提供, 均具有较好的综合性能。其中  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的碳含量很高, 能保证涂层具有高的硬度和耐磨性, 但也可能会因高的碳含量导致其高温抗氧化性能下降。考虑到碳含量降低有利于改善 TiCN 涂层的高温抗氧化性能, 故本文又选择了碳含量稍低而具有优异综合性能的  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层进行研究。特别借助热重法分析碳含量不同的 TiCN 涂层的氧化性能及氧化机理, 为改善 TiCN 涂层的抗氧化性能提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

在尺寸为  $12.7\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 4.8\text{ mm}$  的 WC-Co 硬质合金基体上, 采用化学气相沉积 (CVD) 技术沉积 TiN/MT-TiCN 涂层。在沉积 MT-TiCN 层前, 先沉积一层很薄的 TiN 打底层, 来提高涂层与基体的结合强度。TiN 层的沉积温度为  $920\text{ }^\circ\text{C}$ , 沉积反应气体为

$\text{TiCl}_4$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ 。然后通入  $\text{CH}_3\text{CN}$  气体沉积 MT-TiCN 层, 沉积温度为  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过调整碳源  $\text{CH}_3\text{CN}$  和氮源  $\text{N}_2$  的气体流量比, 制备 2 种具有不同碳含量的 MT-TiCN 涂层。按照文献[23]中的方法, 采用公式(1)确定涂层的碳含量。

$$X = (a_{\text{Ti(C,N)}} - a_{\text{TiN}}) / (a_{\text{TiC}} - a_{\text{TiN}}) \quad (1)$$

式中:  $a_{\text{TiN}} = 0.424\text{ nm}$ ;  $a_{\text{TiC}} = 0.430\text{ nm}$ ;  $a_{\text{Ti(C,N)}}$  分别为 2 沉积态涂层中 TiCN 物相的晶格常数。通过图 1 的 XRD 图谱, 利用 Jade 软件计算得 2 种涂层中 TiCN 物相的晶格常数分别为  $0.430\text{ nm}$ 、 $0.429\text{ nm}$ 。根据式(1)计算得到 2 种  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 涂层的  $x$  分别为  $0.91$ 、 $0.77$ 。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的截面形貌如图 2 所, 涂层各子层厚度通过 EDS 线扫描测定。其中,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的 TiN 层和 MT-TiCN 层的厚度分别为  $0.9$ 、 $9.7\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的 TiN 层和 MT-TiCN 层的厚度分别为  $1.0$ 、 $10.7\text{ }\mu\text{m}$ 。

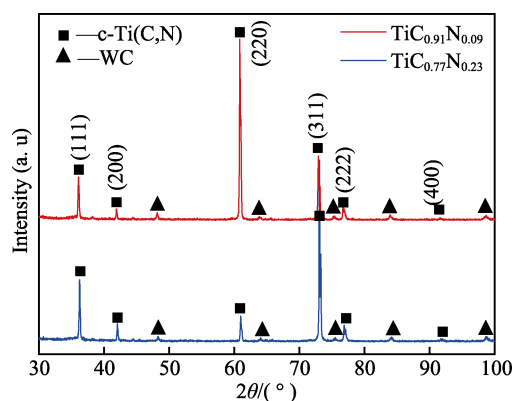


图 1  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层沉积态 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of as-deposited  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings

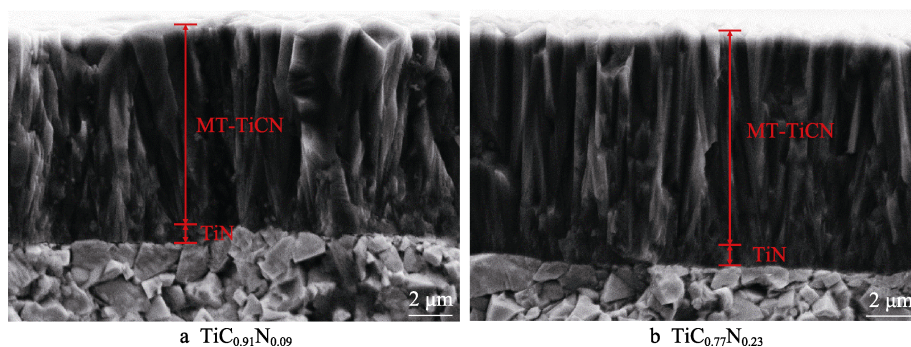


图 2  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的截面形貌  
Fig.2 Cross-sectional morphologies of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings

### 1.2 氧化试验

静态氧化试验在 YFX12-13Q-Y 型箱式电阻炉中进行。结合 TiCN 涂层刀具实际使用时的的工作温度 (可高达  $900\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>), 本文对  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层进行氧化试验时氧化温度选取  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。按照 ISO 8688-2:1989<sup>[24]</sup>, 正常切削条件下, 刀具涂层在不同

切削速度和加工条件下的使用寿命存在差异, 但一般不超过  $1\text{ h}$ <sup>[25-27]</sup>。因此, 本文氧化时间设置为  $1$ 、 $2\text{ h}$ 。采用 JJ124BC 型电子天平 (精度为  $0.1\text{ mg}$ ) 对氧化前后的样品进行称量。

采用 THEMYS 热重分析仪 (Setaram Inc., France)<sup>[28]</sup> 对  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层样品进行动态热重试验。 $900\text{ }^\circ\text{C}$  氧化  $2\text{ h}$ , 氧气流量为  $50\text{ mL/min}$ 。仪器

内置天平,实时测量样品质量增量,精度为  $0.002\ \mu\text{g}$ 。用 OriginPro2021 软件绘制 2 种涂层的氧化动力学曲线,并对氧化动力学进行函数拟合。

### 1.3 涂层的表征

涂层氧化前后的物相分析采用 RIGAKU's D/MAX 2550 型 X 射线衍射仪。试验参数: Cu 靶(波长为  $0.154\ 184\ \text{nm}$ ),电压和电流分别为  $40\ \text{kV}$  和  $40\ \text{mA}$ 。利用 LabRAM HR Evolution 型激光共聚焦拉曼光谱仪进一步分析涂层氧化后的物相。激发波长为  $532\ \text{nm}$ ,激光输出功率为  $0.75\ \text{W}$ ,光斑尺寸为  $1\ \mu\text{m}$ ,以  $1\ \text{cm}^{-1}$  的分辨率在  $200\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  内获得光谱。涂层氧化前后的微观形貌采用配备能谱分析仪(EDS)的 HITACHI 钨灯丝扫描电镜(SEM)和 Carl Zeiss Supra40 场发射扫描电镜(FSEM)观察。

## 2 结果及分析

### 2.1 静态氧化试验

#### 2.1.1 静态氧化质量增量

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层  $900\ ^\circ\text{C}$  静态氧化 1、2 h 的质量增量如图 3 所示。由图 3 可知, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的质量增量均大于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层。氧化 1 h, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化质量增量是  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的 1.25 倍。氧化时间增加到 2 h,两涂层的质量增量变大。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层由于沿样品中心圆孔边缘处的基体也发生氧化,质量增量显著增加,远大于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层。以上结果表明,碳含量更高的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的抗氧化性能较差。

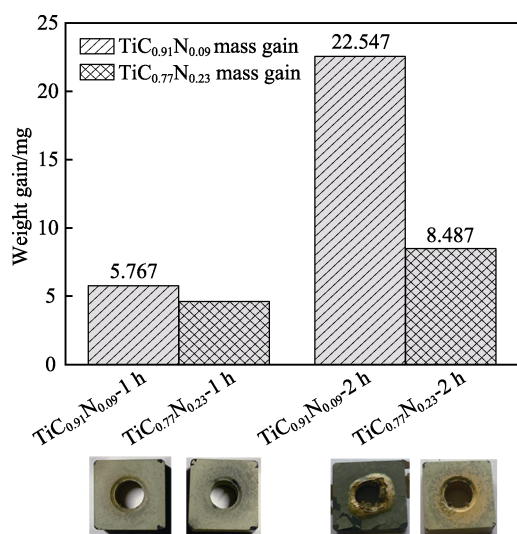


图 3  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层  $900\ ^\circ\text{C}$  氧化 1、2 h 的氧化质量增量及宏观形貌  
Fig.3 Mass gain plots and macroscopic morphologies of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized at  $900\ ^\circ\text{C}$  for 1 h and 2 h

#### 2.1.2 涂层氧化产物的 XRD 分析

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\ ^\circ\text{C}$  静态氧化 2 h 的 XRD 图谱如图 4 所示。两涂层氧化 2 h 后的主要产物均为金红石型  $\text{TiO}_2$ 。另外也观察到  $\text{WO}_3$ 、 $\text{CoWO}_4$  和基体相 WC 的衍射峰,其中  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的  $\text{WO}_3$  和  $\text{CoWO}_4$  峰更强。文献[29]认为,WC-Co 氧化后会生成  $\text{WO}_3$  和  $\text{CoWO}_4$ 。XRD 结果进一步表明, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化更严重,这与图 3 显示的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化 2 h 后基体局部被严重氧化的宏观形貌一致。 $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层比  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层具有更优的抗氧化性能。

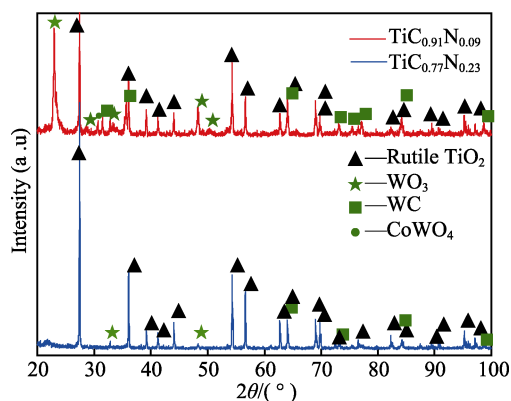


图 4  $900\ ^\circ\text{C}$  氧化 2 h 后  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized at  $900\ ^\circ\text{C}$  for 2 h

#### 2.1.3 涂层氧化产物的拉曼光谱分析

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层  $900\ ^\circ\text{C}$  静态氧化 1、2 h 的拉曼光谱如图 5 所示,两涂层均在  $240$ 、 $449$ 、 $613$ 、 $835\ \text{cm}^{-1}$  处存在 4 个峰,对应金红石型  $\text{TiO}_2$ [14]。进一步放大发现,氧化时间延长到 2 h, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $698\ \text{cm}^{-1}$  位置出现一个新的拉曼峰,这对应  $\text{W}_2\text{O}_4$  和  $\text{CoWO}_4$  中的  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$  键[30]。相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化 2 h 的  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$  峰的强度较强,表明  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层生成了更多的基体氧化物,氧化更严重。这与图 4 的 XRD 结果一致。

#### 2.1.4 氧化后涂层形貌分析

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\ ^\circ\text{C}$  氧化 1、2 h 后的截面形貌及能谱如图 6 所示。 $\text{TiCN}$  涂层氧化层呈多层结构,由外到内依次为氧化膜、过渡层和未氧化的  $\text{TiCN}$  涂层(分别对应图 6 中的 Oxidized film, Transition layer 和 Unoxidized layer)。在氧化膜与未氧化的  $\text{TiCN}$  涂层中间存在过渡层。图 6a、b 中 O 元素的线扫描表明,过渡层氧含量介于氧化膜和未氧化涂层之间。相比于  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层, $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的过渡层更厚。氧化 1 h, $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$



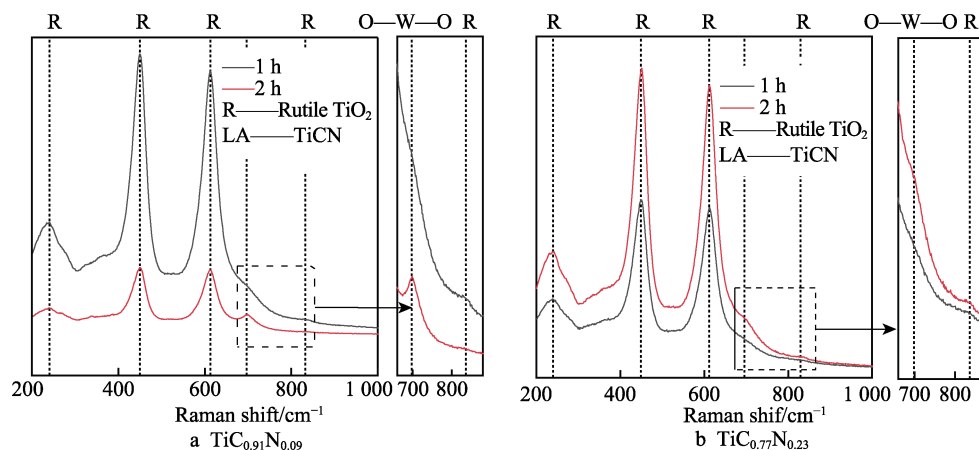
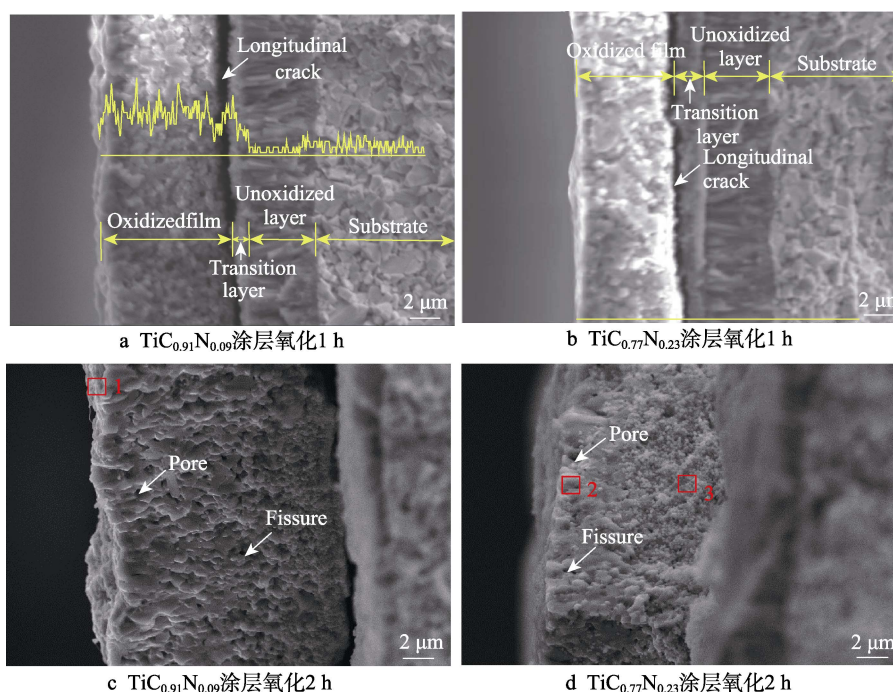
图 5  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层 900 °C 静态氧化 1 h 和 2 h 拉曼光谱Fig.5 Raman spectrum of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized statically at 900 °C for 1 h and 2 h图 6  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层 900 °C 氧化 1 h 和 2 h 截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized at 900 °C for 1 h and 2 h: a)  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coating oxidized for 1 h; b)  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coating oxidized for 1 h; c)  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coating oxidized for 2 h; d)  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coating oxidized for 2 h

涂层的氧化膜厚度分别为 11.2、9.2  $\mu\text{m}$ 。氧化 2 h,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的氧化膜厚度分别增至 20.5、14.7  $\mu\text{m}$ 。由此可见,随着氧化时间的增加,两涂层氧化膜的厚度增大。与  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层相比,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化膜更厚,这进一步表明  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化更严重。

由图 6 还可以看出,过渡层与未氧化涂层之间界面结合紧密,而涂层中的氧化膜与过渡层之间存在纵向裂纹。这是由于氧化产物  $\text{TiO}_2$  的密度小于  $\text{TiCN}$  涂层 ( $\rho_{\text{TiO}_2}=3.84\sim4.26\text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{TiCN}}=5.18\text{ g/cm}^3$ ),且二者的热膨胀系数不同,氧化过程中由于体积膨胀,导致涂层开裂,产生纵向裂纹。另外,氧化过程中的体

积膨胀使形成的  $\text{TiO}_2$  膜更疏松,从而造成氧化后涂层中的氧化膜厚度相比氧化前对应区域的原始厚度增大。此外,在氧化 1、2 h 的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的氧化膜中,还发现一些孔隙、发状裂隙及横向裂纹,这可能与  $\text{TiCN}$  涂层氧化反应过程中气体溢出有关<sup>[10,31]</sup>。对比图 6c、d 可见,相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$ ,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜中的孔隙及发状裂隙尺寸大、数量多。用 ImagePro 软件对  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的氧化膜中的孔隙进行统计,计算孔隙率(孔隙面积/涂层面积)。  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层氧化膜的孔隙率分别为 14.9%、6.1%,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化膜具有更多的孔隙。

对  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化 2 h 氧化膜截面不同位置处进行点扫描能谱分析, 结果见表 1。在靠近  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜表面的点 1 处, 检测到基体元素 W 和 Co; 在靠近  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层氧化膜表面的点 2 处, 未检测到 W、Co; 在点 3 处的氧化膜中发现了少量 W 元素。图 4 的 XRD 结果已证实  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜中生成了  $\text{WO}_3$  和  $\text{CoWO}_4$ 。相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜中的孔隙更多, 基体元素扩散更快, 氧化膜中生成的基体氧化物更多。

表 1  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化 2 h 截面能谱分析

Tab.1 EDS analysis results on cross-section of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized at  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h

Point	wt. %				
	Ti	O	W	C	Co
1	43.8	31.7	2.5	5.9	16.0
2	41.6	54.2	—	4.2	—
3	36.8	52.5	0.2	10.6	—

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化 1、2 h 后的表面形貌如图 7 所示, 表面能谱分析结果见图 1。氧化 1 h, 在  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层表面生成了大量细小的氧化物颗粒,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜表面出现少量鼓起, 氧化物颗粒呈现多面体形貌, 这与氧化物颗粒的长大有关<sup>[32]</sup>。整体来说, 氧化 1 h, 两涂层表面氧化膜较致密 (见图 7a、b)。点 1 和点 2 处的 EDS

能谱分析结果表明, 此时生成的氧化膜主要为 Ti 的氧化物。此外,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层表面还检测到少量 Co 元素。氧化时间延长到 2 h, 两涂层氧化膜表面均出现明显鼓起 (见图 7c、d)。 $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层隆起鼓胀处形成的多面体晶粒更多, 如图 7d 所示。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层鼓起位置氧化膜疏松多孔, 如图 7c 所示。点 3 处的 EDS 扫描结果表明, 氧化膜仍主要为 Ti 的氧化物。相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层 (见图 7d),  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层表面鼓起更严重, 氧化膜更疏松 (见图 7c)。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化膜表面还存在一些白色氧化颗粒, 图 7c 中点 4 处的 EDS 能谱分析表明, 除了 Ti、O 外, 还含有较多 W、Co 元素。如上所述, 氧化 2 h, 由于基体元素向外扩散加剧, 致使涂层氧化膜表面除生成  $\text{TiO}_2$  外, 还可能形成了  $\text{WO}_3$  和  $\text{CoWO}_4$ 。

## 2.2 热重氧化试验

### 2.2.1 热重曲线

$\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化的热重动态曲线如图 8a 所示。两涂层随着氧化时间的延长, 质量增量逐渐变大。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  热重氧化 2 h 后, 其质量增量分别为 1 932.608、184.996 mg。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的质量增量及氧化速率均大于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层, 且在氧化后期,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层质量增量迅速增加。由表 3 热重氧化样品的宏观形貌可见,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化更严重, 沿样品棱边的开裂程度更大。与静态氧化 2 h 相比, 热重氧化 2 h 后, 两涂层样品的宏观形貌的开裂更严重, 氧化质量增量也更大。这是由于静态氧化的箱式

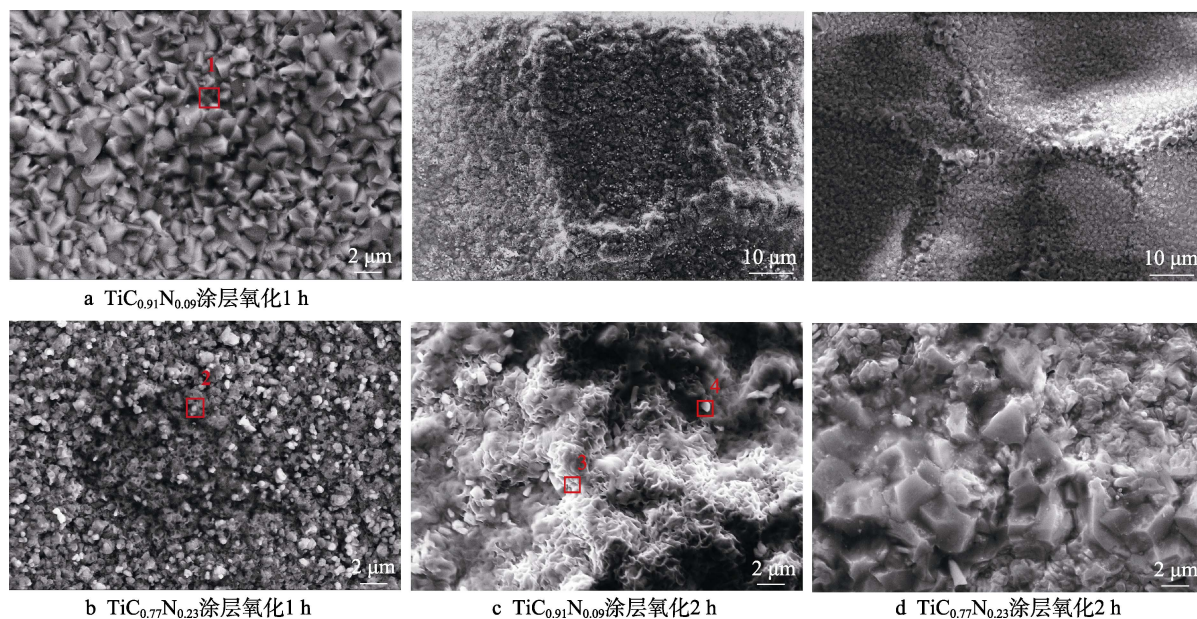


图 7  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化 1、2 h 后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings oxidized at  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 1 h and 2 h:

a)  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coating oxidized for 1 h; b)  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coating oxidized for 1 h; c)  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  coating oxidized for 2 h; d)  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coating oxidized for 2 h

表 2 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层 900 °C 氧化 1 h 和 2 h 表面能谱分析

Tab.2 EDS analysis results on surface of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coatings oxidized at 900 °C for 1 h and 2 h

Point	wt. %				
	Ti	O	W	C	Co
1	48.4	38.1	—	12.6	0.8
2	50.9	40.0	—	9.0	—
3	36.2	43.6	0.6	3.1	16.5
4	7.4	33.2	35.0	7.5	16.8

电阻炉是一个相对密封的环境, O<sub>2</sub> 来源主要为炉内的空气, 而热重氧化试验过程中会持续通入氧气 (O<sub>2</sub>

流量为 50 mL/min), 形成了高纯富氧的状态。热重氧化试验提供了充分的氧气、氧分压更大, 这有助于氧化物的形成<sup>[33]</sup>, 导致氧化反应剧烈、氧化更严重。图 8b—e 为 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层的热重曲线拟合结果。氧化反应初期, 质量增量符合线性关系, 质量增量速率不随时间改变, 属于反应控制氧化<sup>[34]</sup>。随着氧化时间的增加, 质量增量符合抛物线关系。瓦格纳 (Wagner)<sup>[35]</sup> 抛物线速率定理表明, 氧化动力学符合抛物线规律时, 扩散控制氧化<sup>[34]</sup>。两涂层氧化动力学拟合公式见表 3。TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层分别在氧化 0.225、0.81 h 后进入抛物线阶段, TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层用时更长。TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层抛物线阶段的反应速率 k<sub>2</sub> 大于 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层, 氧化质量增量更大。

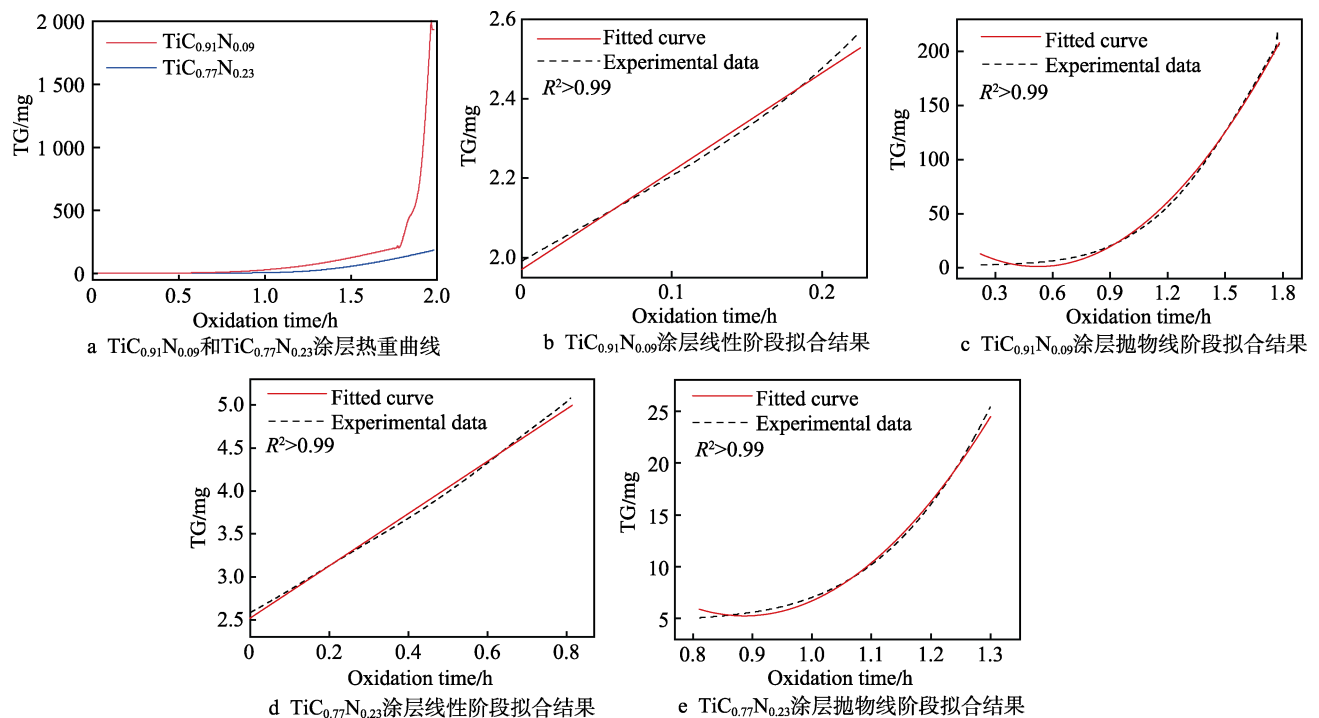
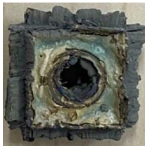



图 8 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层 900 °C 热重曲线及拟合结果

Fig.8 Thermogravimetric curves and fitting results of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coatings at 900 °C : a) thermogravimetric curves of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coatings; b) liner stage fitting result of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> coating; c) parabolic stage fitting result of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> coating; d) liner stage fitting result of TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coating; e) parabolic stage fitting result of TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coating

表 3 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 和 TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> 涂层热重曲线拟合方程

Tab.3 Fitting equations of thermogravimetric curves of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coatings

Coating	Liner stage( $\Delta M_1=c+kt$ )	Parabolic stage( $\Delta M_2=c+k_1t+k_2t^2$ )	Macroscopic morphology
TiC <sub>0.91</sub> N <sub>0.09</sub>	$\Delta M_1=1.97+2.46t$	$\Delta M_2=37.23-137.84t+131.20t^2$	
TiC <sub>0.77</sub> N <sub>0.23</sub>	$\Delta M_1=2.52+3.05t$	$\Delta M_2=93.89-199.74t+112.60t^2$	



### 2.2.2 热重氧化 XRD 分析

TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>和TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层在900℃热重氧化2h后的样品XRD图谱如图9所示。与静态氧化结果类似,两涂层热重在900℃氧化2h后,主要物相为金红石型TiO<sub>2</sub>以及少量基体氧化产物。与TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层相比,碳含量更高的TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层基体的氧化物更多,氧化更严重。

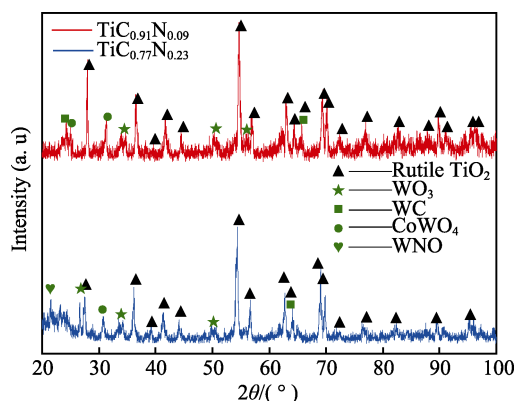


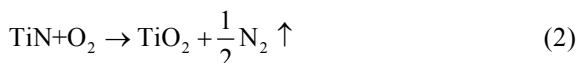
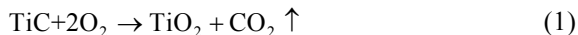
图9 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>和TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层900℃热重氧化2h的XRD图谱

Fig.9 XRD patterns of TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> and TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub> coatings under thermogravimetric oxidation at 900 °C for 2 h

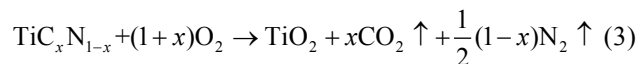
## 2.3 讨论

热重曲线结果表明,TiCN涂层的氧化过程分为线性和抛物线2个阶段。氧化初期为氧化反应控制的线性阶段。

高温下TiC、TiN与氧的反应式为:



由此可以推知TiCN与氧将发生如式(3)的化学反应:



TiCN涂层表面氧化生成大量细小的TiO<sub>2</sub>晶粒(如图7b所示)。随着氧化时间的延长,表面TiO<sub>2</sub>晶粒发生长大,形成如图7a所示的多面体晶粒。由EDS线扫描结果可知,在未氧化涂层和氧化膜之间存在过渡层,这是由于氧化初期形成的TiO<sub>2</sub>数量和体积较小,氧化不完全。过渡层和未氧化涂层两者界面结合紧密,对未氧化涂层有很好的保护作用。随着氧化的继续进行,氧化进入抛物线阶段,转变为扩散控制。一般认为,TiCN涂层氧化生成TiO<sub>2</sub>的反应受氧向内、Ti离子向外的扩散控制<sup>[36]</sup>。随着O、Ti的扩散,过渡层不断被氧化,转变为氧化膜<sup>[37]</sup>。如果TiO<sub>2</sub>数量足够多,所占体积足够大时,形成的TiO<sub>2</sub>氧化膜连续、致密<sup>[38]</sup>,可以减缓氧气和涂层的直接反应。

由反应式(3)可知,TiCN涂层氧化时,会有CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>产生。随着氧化反应生成气体的逐渐溢出,在氧化膜中形成如图6所示的孔隙、发状裂隙及横向裂纹。当氧化膜增厚到一定程度时,某些薄弱处的氧化膜强度低,在应力作用下隆起鼓胀,甚至可能会产生破裂<sup>[32]</sup>。破裂的氧化膜促进了元素的扩散,使得扩散控制的氧化加剧。因此,隆起鼓胀处的氧化更为严重,形成的多面体晶粒更多(如图7d所示)。XRD和拉曼光谱的结果表明,TiCN涂层氧化2h的氧化产物主要为金红石型TiO<sub>2</sub>。结合图7c可知,金红石型TiO<sub>2</sub>是一种疏松的结构。表1和表2的能谱分析表明,除Ti、O外,还存在基体元素W、Co的向外扩散。综合拉曼光谱、XRD和图7c的能谱结果可知,除金红石型TiO<sub>2</sub>外,还生成了含W、Co的氧化物。由于基体氧化物WO<sub>x</sub>具有挥发性,会使TiO<sub>2</sub>氧化膜更加疏松、多孔<sup>[39]</sup>。金红石型TiO<sub>2</sub>的疏松结构为O、Ti、W、Co元素提供了额外的快速扩散通道,又会促进元素的扩散和氧化反应,进一步加速涂层的氧化<sup>[18]</sup>。金红石型TiO<sub>2</sub>的形成还会使涂层体系的变形抗力减小,性能下降<sup>[40]</sup>。此外,在氧化膜和涂层之间产生的纵向裂纹(见图6),还会造成涂层在使用过程中氧化膜的剥落。这些都会引起涂层的开裂、剥落,最终导致涂层的失效。

与TiN相比,TiC与氧反应具有更低的吉布斯自由能(TiN为-582 kJ/mol,TiC为-1122 kJ/mol),更容易发生氧化<sup>[21]</sup>。TiC和TiN的摩尔质量分别为59.89、61.87 g/mol,相比而言,TiC氧化反应生成TiO<sub>2</sub>(79.87 g/mol)的质量增量要大于TiN<sup>[21]</sup>。因此,碳含量越高的TiCN涂层,氧化质量增量也越多。热重氧化结果表明,TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层的氧化质量增量大于TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层。静态氧化试验结果与热重试验一致,静态氧化1、2h的TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层的氧化质量增量和氧化膜厚度均大于TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层。均表明TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层的氧化更严重,抗氧化性能较差。

由热重试验的结果可知,TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>和TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层分别在氧化0.225、0.81h后进入抛物线阶段。由此可推知,静态氧化1h,对于TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层,抛物线阶段在总氧化时间的占比更大,而TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层线性阶段所占比重更大。与TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层相比,尽管TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层线性阶段反应速率 $k$ 小,但由于氧化1h抛物线阶段起主要作用,且抛物线阶段氧化速率快,因此静态氧化1h的TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层的氧化质量增量和氧化膜厚度均大于TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层,氧化更严重。

氧化2h,抛物线阶段的扩散氧化对TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>和TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层起主导作用。从表3中热重曲线拟合结果可以看出,TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层抛物线阶段的氧化速率 $k_2$ 大于TiC<sub>0.77</sub>N<sub>0.23</sub>涂层,静态氧化质量增量和氧化膜厚度结果一致。静态氧化2h,TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub>涂层的氧化质量增量从5.767 mg增加到22.547 mg,



$\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的氧化质量增量从 4.617 mg 增加到 8.487 mg, 碳含量高的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的氧化质量增量更大。氧化 2 h 的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的氧化膜厚度分别是 1 h 的 1.83 和 1.59 倍, 进一步说明随着氧化时间的延长,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化速率更快。以  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层为例, 碳含量对 TiCN 涂层扩散氧化的影响如图 10 所示。一方面, 较高的碳含量导致  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化反应产气量更大。按照反应式 (3), 计算  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的产气量分别为 0.955、0.885 mol, 可见碳含量更高的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层生成的气体更多, 导致氧化膜的孔隙

率更高, 发状裂隙、裂纹等缺陷更多, 提供了更多的内部扩散通道。O、Ti、W、Co 等元素的扩散更快, 表面生成的基体氧化产物  $\text{WO}_x$  和  $\text{CoWO}_4$  更多。基体氧化物  $\text{WO}_x$  的高挥发性又会导致金红石型  $\text{TiO}_2$  氧化膜更加疏松、多孔, 更易形成连续的扩散通道。另一方面, 相比氧化膜, 元素在过渡层中的扩散较慢, 过渡层的存在使氧化前沿推进缓慢<sup>[38]</sup>。 $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层较厚的过渡层能有效地阻碍氧离子向涂层内部扩散和 Ti、W 和 Co 离子向外扩散, 对未氧化涂层有较好的保护作用。因此, 相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层抗氧化性能更差。

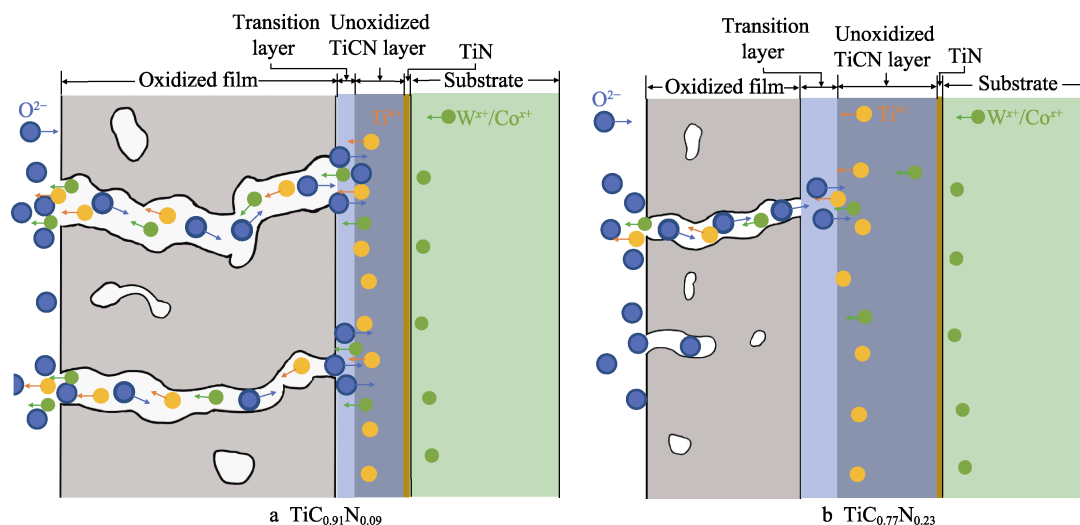


图 10  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层元素扩散氧化

Fig.10 Schematic diagram of element diffusion during the oxidation of  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  and  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  coatings

以上结果表明,  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的抗氧化性能优于  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层。综合比较笔者前期对  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的硬度 ( $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  的硬度分别为 26.75、22.59 GPa) 测试结果和本文的抗氧化性能测试结果可知, 尽管  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的硬度有所降低, 但其具有更优的抗氧化性能。可以根据  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的性能特点, 按照刀具的切削条件选择合适的刀具涂层。对高硬度材料进行中速切削加工时, 建议选取硬度相对较高的  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层; 在对硬度适中材料进行高速切削加工情况下, 推荐  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层。另外, 本文通过对 TiCN 涂层氧化机理的分析发现, 元素扩散对 TiCN 涂层的抗氧化性能有着重要影响, 抑制元素在氧化膜中的扩散可以提高 TiCN 涂层的抗氧化性能。近年来有关 TiAlN 涂层的研究结果发现, TiAlN 涂层中由于加入 Al 元素, 在氧化过程中生成了致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 可以阻碍 O 元素的向内和 Ti、基体元素的向外扩散, 因此 TiAlN 涂层获得了优异的抗氧化性能<sup>[41-42]</sup>。TiAlN 涂层的研究结果间接证实了本文研究结果的正确性。本文的研究结果可为改善 TiCN 涂层的抗氧化性能, 开发抗氧化性能更优的新一代涂层提供理论依据。

### 3 结论

1) 在 900 °C 静态氧化 1、2 h,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层氧化质量增量和氧化膜厚度均大于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层的热重氧化质量增量及氧化速率也大于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层,  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层的抗氧化性能优于  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层。

2) TiCN 涂层在 900 °C 下的热重曲线拟合结果表明, 氧化初期, 其质量增量符合线性关系,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层分别在氧化 0.225、0.81 h 后进入抛物线阶段。 $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  和  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层抛物线阶段的拟合方程分别为  $\Delta M_2 = 37.23 - 137.84t + 131.20t^2$  和  $\Delta M_2 = 93.89 - 199.74t + 112.60t^2$ 。相比于  $\text{TiC}_{0.77}\text{N}_{0.23}$  涂层,  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层抛物线阶段的反应速率  $k_2$  更大, 氧化质量增量更多。

3) TiCN 涂层抛物线阶段的氧化受 O 向内, Ti、W、Co 等元素向外的扩散控制。由于  $\text{TiC}_{0.91}\text{N}_{0.09}$  涂层较高的碳含量, 致使氧化反应的产气量更大, 孔隙、发状裂隙、裂纹等缺陷更多, 为 O、Ti、W、Co 等元素的扩散提供了更多的内部扩散通道, 促使表面生成更多的基体氧化产物  $\text{WO}_3$  和  $\text{CoWO}_4$ 。基体氧化物

WO<sub>x</sub> 的高挥发性又会导致金红石型 TiO<sub>2</sub> 氧化膜更加疏松、多孔,更易形成连续的扩散通道。因此,O、Ti、W、Co 等元素在 TiC<sub>0.91</sub>N<sub>0.09</sub> 涂层氧化膜内的扩散更快,氧化更严重。

4) 热重法能获得更丰富的氧化动力学信息,是涂层抗氧化性能和机理研究有效的试验方法。本文特别借助热重法,通过对 TiCN 涂层氧化机理的分析,发现元素扩散对 TiCN 涂层的抗氧化性能有着重要影响,抑制元素在氧化膜中的扩散可以提高 TiCN 涂层的抗氧化性能。这可为改善 TiCN 涂层的抗氧化性能、开发抗氧化性能更优的新一代涂层提供理论依据。

#### 参考文献:

- [1] LIU Jun-bo, JI Xiong, GUO Zhi-xing, et al. Characteristics and Cutting Performance of the CVD Coatings on the TiCN-based Cermets in Turning Hardened AISI H13 Steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 1389-1399.
- [2] YOU Qian-bing, XIONG Ji, GUO Zhi-xing, et al. Microstructure and Properties of CVD Coated Ti(C, N)-Based Cermets with Varying WC Additions[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 81: 299-306.
- [3] HE Q, PAIVA J M, KOHLSCHIEEN J, et al. An Integrative Approach to Coating/Carbide Substrate Design of CVD and PVD Coated Cutting Tools during the Machining of Austenitic Stainless Steel[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 5149-5158.
- [4] ZHOU Li-ming, YOU Qian-bing, XIONG Ji, et al. Dry Wear Behaviors of Graphite/Cermet Self-Lubricating Composite under Different Sliding Conditions and Simulation of Temperature Field[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 73: 85-90.
- [5] XU Qing-zhong, ZHAO Jun, AI Xing. Fabrication and Cutting Performance of Ti(C, N)-Based Cermet Tools Used for Machining of High-Strength Steels[J]. Ceramics International, 2017, 43(8): 6286-6294.
- [6] GRIGORIEV S N, MIGRANOV M S, MELNIK Y A, et al. Application of Adaptive Materials and Coatings to Increase Cutting Tool Performance: Efficiency in the Case of Composite Powder High Speed Steel[J]. Coatings, 2021, 11(7): 855.
- [7] GUU Y Y, LIN J F, AI C F. The Tribological Characteristics of Titanium Nitride, Titanium Carbonitride and Titanium Carbide Coatings[J]. Thin Solid Films, 1997, 302(1/2): 193-200.
- [8] HUANG S W, NG M W, SAMANDI M, et al. Tribological Behaviour and Microstructure of TiC<sub>x</sub>N<sub>(1-x)</sub> Coatings Deposited by Filtered Arc[J]. Wear, 2002, 252(7/8): 566-579.
- [9] 祝昌军, 陈康华, 王社权, 等. 基体梯度结构对 TiN 涂层硬质合金抗氧化性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(10): 2984-2989.
- [10] ZHU Chang-jun, CHEN Kang-hua, WANG She-quan, et al. Effects of Gradient Substrate Structure on Oxidation Resistance of TiN Coated Cemented Carbide[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(10): 2984-2989.
- [11] LEE D B, KIM G Y, LEE J K. Oxidation of TiN and Ti(C, N) Thin Films Deposited on Titanium Substrate[J]. Metals and Materials International, 2003, 9(1): 43-46.
- [12] GARCIA J, PITONAK R, WEISSENBACHER R, et al. Production and Characterization of Wear Resistant Ti(C, N) Coatings Manufactured by Modified Chemical Vapor Deposition Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2322-2327.
- [13] KAINZ C, SCHALK N, TKADLETZ M, et al. Microstructure, Mechanical and Thermo-Physical Properties of CVD TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> Coatings on Cemented Carbide Substrates Grown with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> as C Feeding Precursor[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125868.
- [14] AJIKUMAR P K, KAMRUDDIN M, RAVINDRAN T R, et al. Oxidation Behavior of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> Coatings as a Function of C/N Ratio[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10523-10529.
- [15] DREILING I, HAUG A, HOLZSCHUH H, et al. Raman Spectroscopy as a Tool to Study Cubic Ti-C-N CVD Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 1008-1012.
- [16] QIU Lian-chang, DU Yong, ZHONG Zhi-qiang, et al. Influence of Annealing on the Microstructure and Mechanical Properties of MTCVD TiC<sub>0.79</sub>N<sub>0.21</sub> Coating[J]. Vacuum, 2018, 148: 88-97.
- [17] PASEUTH A, FUKUI H, OKUNO S, et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Cutting Performance of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> Coatings with Various x Values Fabricated by Moderate Temperature Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 260: 139-147.
- [18] SIOW P C, GHANI J A, RIZAL M, et al. The Study on the Properties of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> Coatings Processed by Cathodic Arc Physical Vapour Deposition[J]. Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, 2019, 13(1): 58-66.
- [19] 赵瑞山, 任鑫, 王亮, 等. 多弧离子镀与磁控溅射共沉积 TiN/TiCN 多层膜的高温抗氧化性能[J]. 材料保护, 2017, 50(3): 11-15.
- [20] ZHAO Rui-shan, REN Xin, WANG Liang, et al. Oxidation Resistance at High-Temperature of TiN/TiCN Multilayer Films Prepared by Combining Multi-Arc Ion Plating and Magnetron Sputtering Technique[J]. Materials Protection, 2017, 50(3): 11-15.
- [21] YANG Qing-qing, XIONG Wei-hao, LI Shi-qi, et al. Characterization of Oxide Scales to Evaluate High Temperature Oxidation Behavior of Ti(C, N)-Based Cermets in Static Air[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506(1): 461-467.

- [20] SHIMOJIMA K, HOSOKAWA H, FURUSHIMA R, et al. TiC/TiCN-Based Hard Material with High Oxidation Resistance at High Temperature[J]. Metal Powder Report, 2017, 72(6): 430-433.
- [21] KAINZ C, SCHALK N, SARINGER C, et al. *In-Situ* Investigation of the Oxidation Behavior of Powdered TiN, Ti(C, N) and TiC Coatings Grown by Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 406: 126633.
- [22] YANG Qing-qing, XIONG Wei-hao, LI Shi-qi, et al. Early High Temperature Oxidation Behaviour of Ti(C, N)-Based Cermets in Air[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3205-3211.
- [23] DAHAN I, ADMON U, FRAGE N, et al. The Development of a Functionally Graded TiC-Ti Multilayer Hard Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(2/3): 111-115.
- [24] ISO 8688-2: 1989, Tool Life Testing in Milling-Part 2: End Milling[S].
- [25] 杜丽业, 邱联昌, 杜勇, 等. 不同后处理对 MT-TiCN 涂层刀具组织与切削性能的影响[J]. 精密成形工程, 2017, 9(3): 83-88.  
DU Li-ye, QIU Lian-chang, DU Yong, et al. Influences of Different Post-Treatments on Microstructure and Cutting Performance of MT-TiCN Coated Cutting Tool[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(3): 83-88.
- [26] 周时雨. 硬质合金 CVD 涂层刀具表面结构调控及性能[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.  
ZHOU Shi-yu. Surface Structure Control and Performance of Cemented Carbide CVD Coated Tool[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2021.
- [27] 刘强. 涂层硬质合金刀具切削性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.  
LIU Qiang. Study on Cutting Performance of Coated Cemented Carbide Tools[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [28] NAVROTSKY A. New Developments in the Calorimetry of High-Temperature Materials[J]. Engineering, 2019, 5(3): 366-371.
- [29] BASU S N, SARIN V K. Oxidation Behavior of WC-Co[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 209(1/2): 206-212.
- [30] THONGTEM S, WANNAPOP S, THONGTEM T. Characterization of  $\text{CoWO}_4$  Nano-Particles Produced Using the Spray Pyrolysis[J]. Ceramics International, 2009, 35(5): 2087-2091.
- [31] SARINGER C, KICKINGER C, MUNNIK F, et al. Thermal Expansion of Magnetron Sputtered  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  Coatings Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137307.
- [32] 陈响明, 易丹青, 黄道远, 等. 化学气相沉积硬质合金 TiN/TiCN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN Multilayer Coatings on Cemented Carbide by Chemical Vapor Deposition[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2011, 21(8): 1967-1973.
- [33] MONROE R W, BATES C E, PEARS C D. Metal Combustion in High-Pressure Flowing Oxygen[C]//Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres. West Conshohocken: ASTM International, 2009.
- [34] KOMRATOV G N. The Oxidation Kinetics of Titanium Carbide, Nitride, and Carbonitride Powders in Air[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1997, 36(9): 510-514.
- [35] WAGNER C. On the Theory of Scaling Reactions[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1933: 25-42.
- [36] VOITOVICH V B, LAVRENKO V A. Oxidation of Titanium Carbide of Different Purity[J]. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1991, 30(11): 927-932.
- [37] LEYENS C, PETERS M. 钛与钛合金[M]. 陈振华等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys[M]. CHEN Zhen-hua, et al. Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [38] 白银. 电站锅炉用 G115 钢高温蒸汽氧化行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.  
BAI Yin. Research on the High-temperature Steam Oxidation Behavior of G115 Steel Used for Power Plant Boiler[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [39] ALVAREDO P, ABAJO C, TSIPAS S A, et al. Influence of Heat Treatment on the High Temperature Oxidation Mechanisms of an Fe-TiCN Cermet[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 72-79.
- [40] KUANG Hai, TAN Dun-qiang, HE Wen, et al. Oxidation Behavior of Multilayer Hard Coatings ( $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ ) in Process of Recycling Coated Multicomponent Hard-metal Scrap[J]. Materials, 2018, 11(10): 1796.
- [41] HSIEH J H, TAN A L K, ZENG X T. Oxidation and Wear Behaviors of Ti-Based Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4094-4098.
- [42] 梁启超, 王天国. 多弧离子镀 TiAlN 薄膜的制备及其抗氧化性能[J]. 材料保护, 2017, 50(1): 1-4.  
LIANG Qi-chao, WANG Tian-guo. Preparation of TiAlN Films by Multi-Arc Ion Plating Techniques and Its Oxidation Resistance[J]. Materials Protection, 2017, 50(1): 1-4.

责任编辑: 刘世忠