

等离子喷涂合成 TiCN 厚涂层及其摩擦磨损特性

朱琳 何继宁 阎殿然 肖立松 董艳春 薛丁川 孟德亮

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300132. E-mail: zl508@126.com)

摘要 TiCN作为一种先进的耐磨涂层被普遍应用在生产中的诸多领域. 采用反应等离子喷涂方法成功制备出了TiCN厚涂层, 并对涂层的相组成、组织结构及涂层的摩擦磨损性能进行了研究. 结果表明, 涂层致密度高, 氧化物杂质含量低; XPS显示, 涂层中存在Ti与C和N的离子性结合; 并且TiCN涂层具有优良的耐磨性能, 其失效形式主要是由于黏着磨损造成的, 伴随TiCN硬质颗粒的磨削与高温氧化失效, 磨损失效区域中Fe, Cr, O元素含量较高, 由表面逐渐向涂层内部侵蚀.

关键词 TiCN 反应等离子喷涂 磨损

TiC与TiN作为高硬耐磨材料被广泛使用, 但是TiC的脆性大, 在使用中很容易发生脆性断裂; 而TiN虽然韧性较好, 但由于硬度低, 又限制了它的应用范围. TiCN作为TiN与TiC的折中产物, 不仅具有硬质合金的高硬度, 同时还具备了陶瓷材料的高温性能. 与TiC和TiN相比, TiCN韧性更好, 且与钢摩擦时摩擦系数低, 表现出更优秀的综合性能, 因此受到了广泛的重视^[1]. 如今, TiCN已广泛用于切削刀具、钻头、模具等机械、汽车制造和航空航天等领域, 并具有极大的应用前景^[2]. 目前, 制备TiCN普遍采用等离子辅助气相沉积法(PACVD)、化学气相沉积法(CVD)和离子注入等表面处理方法^[3-6], 尽管这些方法在制备TiCN涂层上取得了突出的进展, 但是由于存在沉积效率低(2~10 μm/h), 膜的厚度过薄(10~50 μm)^[7], 涂层与基体的结合较差, 难以制备出复杂的结构件等致命缺点, 不能充分发挥其固有的性能^[8], 从而制约了TiCN的应用.

反应等离子喷涂(reactive plasma spraying), 又称等离子喷涂合成(plasma spray synthesis), 采用常用的气稳等离子设备, 热喷涂过程中同时完成材料的合成和喷涂过程^[9]. 反应等离子喷涂技术可以有效地提高涂层材料的性能, 如涂层的沉积效率、致密度、硬度、结合强度和耐磨性等, 这是传统热喷涂方法和其他表面处理方法所不能达到的. 利用反应等离子喷涂制备TiCN涂层, 具有灵活、方便的特点, 可根据服役条件, 在零件的不同部位制备厚度 300 μm左右的涂层, 零件设计简单, 可大幅降低制备成本, 提高涂层的制备效率, 弥补了薄膜材料的不足. 目前,

有关利用反应等离子喷涂制备TiCN涂层及其磨损特性的研究还未见报道, 主要还集中在反应热喷涂法制备TiN^[10,11]与TiC^[12]的研究上. 本文采用自行设计的气体反应室与普通等离子喷枪相结合, 用反应等离子喷涂技术, 令原始微米级钛粉与C₂H₂和N₂反应气体充分反应, 成功地制备出了厚度约为 300 μm的TiCN涂层, 涂层组织结构致密, 具有较高的硬度, 并对其摩擦磨损特性进行了深入的分析研究.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用原始粉末为北京有色金属研究总院生产的牌号为TiMp-1的钛粉, 粒度为30~40 μm, 成分如表1所示.

表1 实验用Ti粉末成分

成分	Ti	Fe	Si	Cl	C	N	O	H
重量比/%	>99.4	<0.06	<0.02	<0.01	<0.02	<0.04	<0.4	<0.02

1.2 涂层的制备

采用江苏省泰兴市业源喷涂机械厂生产的GP-80型等离子喷涂电源, 喷枪为BT-1型等离子喷枪, 并在喷枪前部安装自行设计的涡流加速反应室装置^[13](图1). 涂层制备工艺参数采用正交实验预先进行优化. 首先, 在45#钢基体上预先喷涂包覆型Al/Ni粉末, 形成厚度为30~50 μm的黏结底层, 其目的是增加反应喷涂TiCN涂层与基材之间的结合强度; 然后将原始Ti粉送入到等离子焰流中, 并在气体流量均为250 L/h的氮气与乙炔混合气氛反应室中充分反

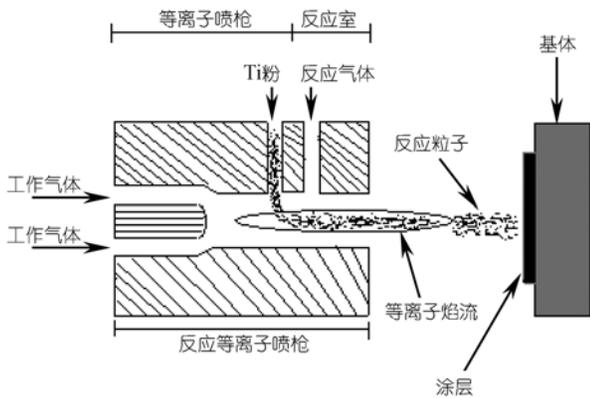


图 1 气体反应室等离子喷枪示意图

应, 在试样的表面喷涂厚度约为 300 μm 的 TiCN 涂层.

1.3 涂层的表征

采用 JEOL Rigaku 2500/PC 型 X 射线衍射仪 (CuKα) 对涂层进行物相分析. 采用 PHILIPS XL30/TMP 型扫描电子显微镜对涂层的组织形貌进行观察. 采用 MKII 型 X 射线光电子能谱 (MgKα) 对涂层的表面进行分析, Ar 刻蚀时间为 30 min.

1.4 磨损性能测试

采用上海生产的 HXD-1000 型数字维氏显微硬度仪对涂层硬度进行测量, 作用载荷为 0.98 N (100 g), 作用时间为 15 s. 用 MM-200 在线监测摩擦磨损实验机对涂层的摩擦磨损性能进行评价, 摩擦副材料为 GCr15 钢 (淬火后硬度为 63.5HRC), 在干摩擦的条件下, 摩擦线速度为 0.4 m/s, 时间 60 min, 载荷分别选取 50, 75, 100, 125 和 150 kg, 取 5 个试样的平均值确定涂层的磨损失重与摩擦系数. 用 X 射线衍射仪对磨屑进行物相分析. 利用扫描电镜和能谱仪 (EDAX PHOENIX) 对涂层的磨痕形貌与元素组成进行观察与分析.

2 结果与讨论

2.1 TiCN 涂层的组织与物相分析

图 2 为反应等离子喷涂涂层的 XRD 分析图谱, 分析结果表明, 涂层以 TiCN 为主相, 主峰相为 TiC_{0.2}N_{0.8}, 这与 Feng 等人 [14] 的研究结果是相符的; 在涂层中并未发现纯 Ti, 说明 Ti 在 Ti-C-N 反应体系中已完全反应. 另外, 涂层中含有少量 Ti₃O 和 Ti₄O₇, 这是由于当反应产物由反应室进入大气后, 部分 TiCN 粒子发生氧化所致.

由图 3 可以看出, 反应等离子喷涂所制得的 TiCN 涂层的组织较为致密, 结合较好, 没有未熔区域出现;

涂层厚度大约为 300 μm, 大约是普通 CVD 和 PACVD 法制备 TiCN 膜的 100 倍, Al/Ni 黏结底层与涂层和基体之间黏合状态良好, 涂层中有少量的小孔洞 (小于 5 μm) 和显微裂纹存在. 这说明在反应等离子喷涂的过程中, 原始粉体被送入到高温的等离子焰流中与 C₂H₂ 和 N₂ 发生反应, 熔融态的液滴在飞行过程中, 保持高温高速, 在撞击到基体上始终保持熔融状态, 并在基体表面发生变形 冷凝 收缩, 从而使每层涂层之间结合紧密, 而且避免了层与层在堆叠过程中产生较大的空洞. 然而涂层中存在的一些孔洞和显微裂纹是很难避免的, 还需要深入的研究来克服. 另外, 根据 EDS 分析, 涂层中 Ti, N, C 和 O 的原子比约为 4.9 : 2.8 : 1.3 : 1.

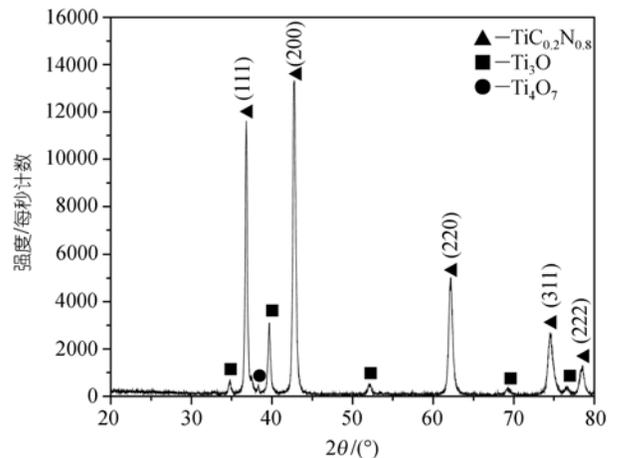


图 2 TiCN 涂层 XRD 图谱

图 4 是典型的 Ti2p 光电子谱图, Ti2p 的光电子峰由一对自旋轨道 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 峰组成, 它们的峰间距约为 5.9 eV, 经过拟和, 其中 P1 (454.7 eV), P2 (456.4 eV), P3 (458.3 eV) 为 Ti2p_{3/2} 的光电子峰, 而 P4 (460.5 eV), P5 (462.8 eV) 和 P6 (464.8 eV) 分别为相对应的 Ti2p_{1/2} 峰. Ti2p_{3/2} 的 P1, P2, P3 分别对应 Ti-N, Ti-C 和 Ti-O 的结合状态, 这与文献 [15~17] 的研究结果是一致的.

进一步对 C1s 与 N1s 光电子谱进行拟和, 如图 5(a) 所示, C1s 拟和谱出现 6 个光电子峰位, 其轨道电子结合能分别对应于 281.6 eV (P1), 282.7 eV (P2), 284.9 eV (P3), 285.9 eV (P4), 286.9 eV (P5), 288.5 eV (P6); 图 5(b) 中 N1s 拟和谱中出现 4 个峰位, 其结合能分别为 397.3 eV (P1), 399.2 eV (P2), 400.8 eV (P3), 404.7 eV (P4). 由于 C, N 原子核周围的电荷发生了转移, 所以 C1sP1 峰和 N1sP1 峰所对应的结合能相对于

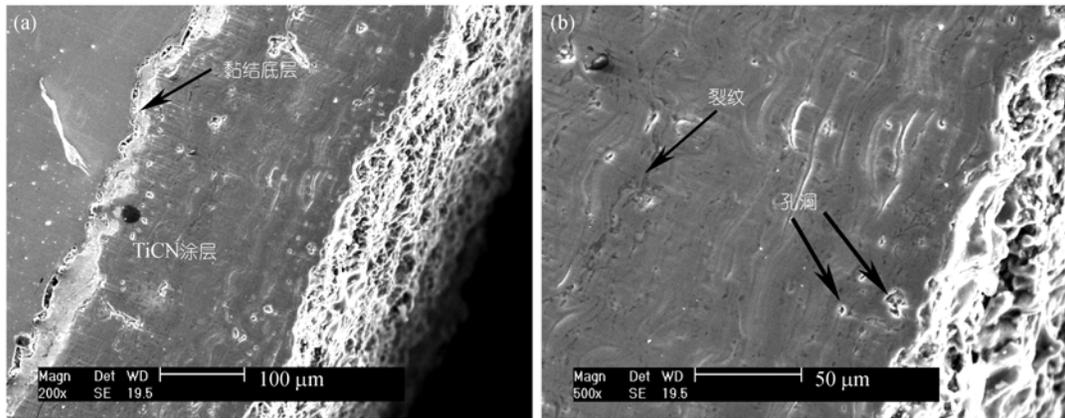


图3 TiCN涂层截面形貌
(a) 低倍; (b) 高倍

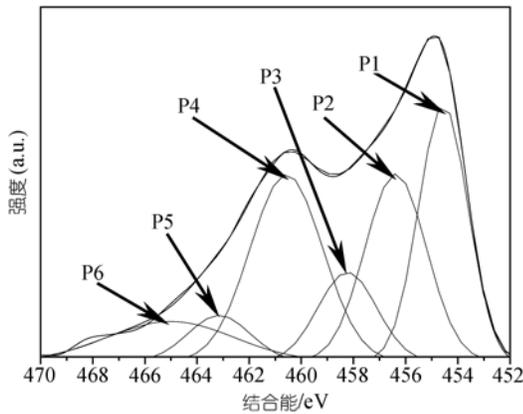


图4 Ti2p X射线光电子能谱

其他峰较低, C和N此时与Ti分别对应于离子性结合Ti-C和Ti-N, 这与文献 [14]的结果相一致. C1sP2峰为发生晶格畸变的TiC相, 根据文献 [18,19], 由于部分

C原子进入到TiC晶格中, 造成TiC的电子结合能向结合能较高的方向位移. 特别是, C1sP4和N1sP3两个峰位对应吡啶(C_2H_5N)中 sp^2 杂化结构的C=N结合态, 而C1sP5和N1sP2峰与乌洛托品($C_6H_{12}N_4$)中 sp^3 杂化结构的C-N结合态相对应, 这与制备 CN_x 薄膜 [20~22]中观察到的结果是相符的, 说明在涂层中可能存在共价形式的CN结构 [23,24]. 另外, C1sP6和N1sP4峰各对应C-O和N-O结合态. C1sP3峰说明涂层中C的结合态以石墨相为主, 由于 Ar^+ 刻蚀时间较长, 基本可以排除杂质C的污染, 这是因为反应喷涂时, 反应室中 C_2H_2 分解并与Ti完全反应需要大量的能量和较长的时间, 尽管高温高热的等离子弧能够提供足够的能量, 但由于反应时间较短, 造成Ti与C的反应并不完全, 只有一部分与Ti形成TiC, 而大部分则以石墨的形式喷涂到涂层中.

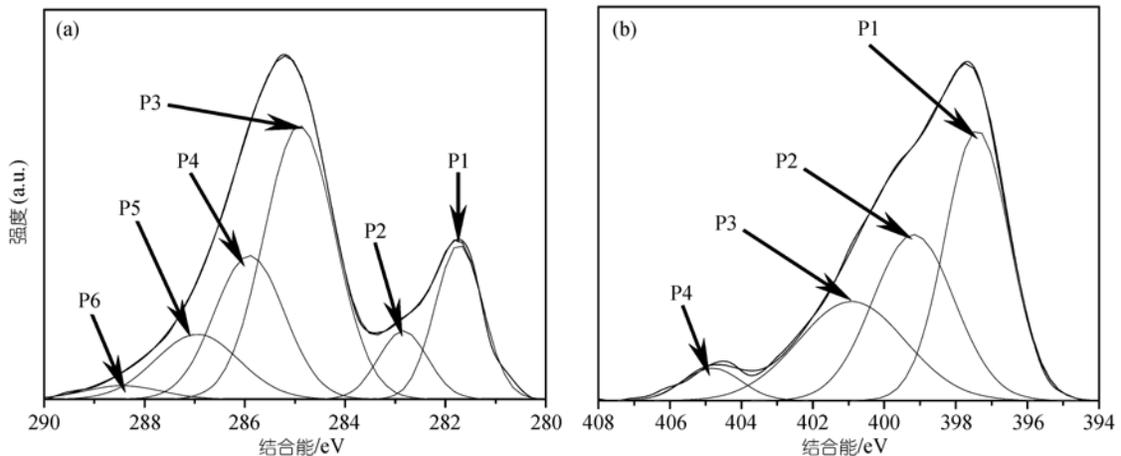


图5 涂层的C1s与N1s XPS能谱
(a) C1s; (b) N1s

2.2 摩擦磨损机理的探讨

经过测量, M2 高速钢、TiN 和 TiCN 涂层硬度分别为 980Hv_{100g}, 1528.4Hv_{100g} 和 1659.11Hv_{100g}, TiCN 涂层的硬度明显高于 TiN 涂层与 M2 钢. 由摩擦失重-载荷关系曲线(图 6(a))发现, 三种材料的摩擦失重随着载荷的增加均有不同程度的增大; 当载荷 100 kg 时, 三种材料的摩擦失重相差不大; 继续增大摩擦载荷, TiCN 涂层磨损量增加缓慢, 没有出现较大波动, 而 TiN 涂层与 M2 钢磨损失重明显加剧, 以 150 kg 为例, TiN 与 M2 钢的磨损量是 TiCN 涂层的 1.69 和 2.98 倍. 由图 6(b)发现, M2 钢的摩擦系数随载荷增加基本不变, 平均值为 0.379; 而 TiCN 与 TiN 涂层的摩擦系数随载荷的增大, 呈下降趋势, 且 TiCN 下降的趋势更加明显, TiCN 的摩擦系数始终小于 TiN 与 M2 钢(只在 50 kg 时比 M2 钢稍大), 特别是在高载荷的情况下, TiCN 涂层具有优异的减摩性能. 因此, 在干摩擦磨损条件下, TiCN 涂层的摩擦磨损性能远好于 TiN 涂层和 M2 高速钢.

由磨屑的 XRD 分析可知(图 7), 主峰 Fe 的含量很高, 其他峰主要为 Fe 和 Ti 的氧化物, 其中只有少量的 TiCN 存在. 这说明在磨损过程中, 对磨环的材料大量流失, 涂层的摩擦磨损性能较好; 由于摩擦过程产生大量的热, 根据实测, 摩擦接触点的温度超过 300 °C, 磨环与 TiCN 涂层发生不同程度的氧化, 形成大量 Fe₃O₄, Fe₂O₃, 以及少量 TiO₂.

图 8(a)为 TiCN 涂层在 100 kg 载荷下磨损后的磨痕形貌, 涂层磨损表面发生了较大的塑性变形, 产生一定的起伏, 由摩擦面不同位置的 EDS 能谱(图 8(b)

和(c))分析可知, Fe和Cr从对磨环转移到了涂层表面, 表明干磨损过程中发生了黏着磨损 [25], 与A点(图 8(b))相比, 摩擦面B点(图 8(c))Fe, Cr, C等元素含量较高, 并且由于摩擦热的影响伴随部分氧化, O元素的含量升高. 而A点能谱显示, Fe和O元素的含量较B点要低很多, 黏着转移量低, 证明A处可能为未被完全破坏的原始涂层表面.

将 TiCN 试样用线切割垂直磨痕剖开, 磨去热影响层后, 从涂层磨痕的截面形貌可知(图9), 在长时间的磨损和较大载荷的作用下, 表面磨损剥落区并未对涂层内部造成较大的影响, 涂层次表层并未发现明显的裂纹与孔洞, 这表明涂层具有较高的抗压能力和断裂韧性.

综合以上结果, 涂层表现出优良的耐磨特性, 主要是由于:

() TiCN 中 Ti-N 形成的自由能比 Ti-C 的低, 所以其化学性能稳定, 与磨环亲和力小, 能有效地阻止涂层与磨环间化学元素的相互渗透.

() 由 Archard [26,27] 的黏着磨损模型可知, 涂层硬度越高, 屈服强度越高, 则材料越耐磨. 本研究中 TiCN 涂层平均硬度明显高于 GCr15 钢.

() 涂层中的石墨相能够起到润滑的作用 [28], 对黏着有很大的阻滞作用, 减少了涂层与基体材料之间的摩擦, 从而使磨损减弱.

() 涂层表面高温形成的氧化膜可以阻碍摩擦界面间的黏着, 使磨损降低.

分析磨损失效机理认为: 在载荷的作用下, 宏观光滑的表面上, 从微观尺度看总是粗糙不平的 [29], 当

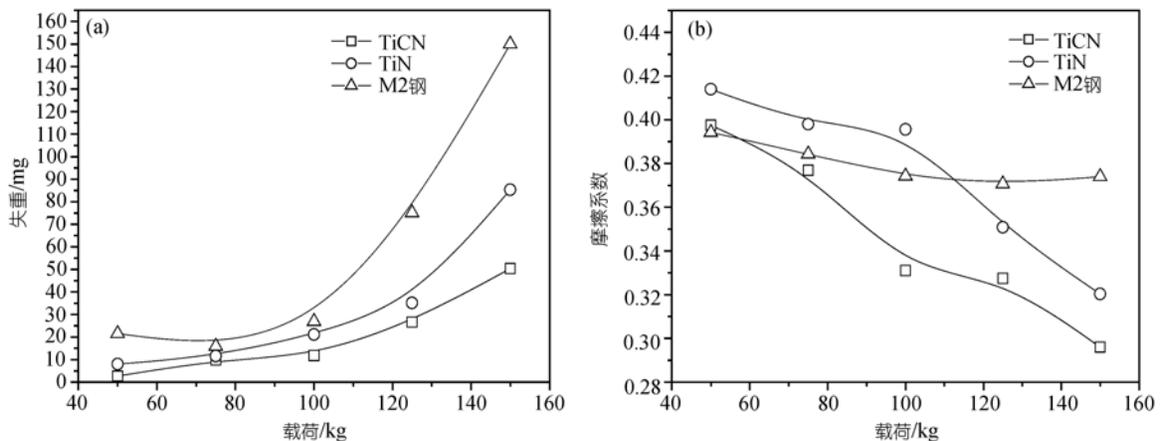


图 6 TiCN, TiN 涂层与 M2 钢摩擦磨损关系曲线

(a) 失重-载荷关系曲线; (b) 摩擦系数-载荷关系曲线

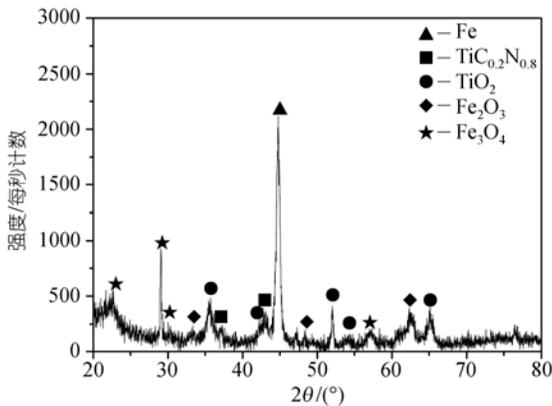


图7 磨屑的XRD分析图谱(100 kg)

两个表面黏合时，接触的只是表面上一些比较高的突点，它们支撑着整个载荷，承受很大的压应力，以致很多微凸体发生了塑性变形。与此同时，实际接触面积增加，一直增加到足以承受全部外加载荷而不发生变形为止^[30]。在这种情况下，接触突点间的长程范德华力将显示作用，两个接触表面将通过分子间的作用力^[31]发生黏着。当这两个表面相对滑动时，

黏合点将被剪断，剪断发生在距界面一定距离的部位，从而Fe和Cr元素从对摩环转移至涂层表面，发生黏着磨损(图8(b)和(c))。随着黏着磨损时间的延长，涂层受摩擦接触应力的作用，在局部引起高度的应力集中而形成微裂纹，裂纹逐渐成核和扩展，在涂层表面和亚表层区域内形成一个裂纹群，最终导致涂层的层状剥落(图8(a)中B点碎屑状物质)，并逐渐侵入内层(图8(a)中A点及其能谱结果图8(b))。部分剥落的硬质TiCN颗粒作为磨粒^[32]，磨粒的磨削作用将导致涂层本身强度的衰减，加速涂层的磨损。

由图7及图8(b)和(c)能谱分析考虑，由于摩擦热的影响^[33]，涂层发生氧化，成分向失效区扩散聚集，能谱分析表明，失效区域(图8(a)中B点)的O与C元素含量明显升高；而且在300℃时，C氧化为CO和CO₂的标准自由焓为-328166 J和-394500 J^[34]，而C生成TiC的标准自由焓为-177324 J，在热力学上，C完全有可能从TiC氧化为CO或CO₂，而CO和CO₂为气态，造成成分流失，引起氧化失效。

另外，由于涂层本身具有一定脆性，且存在一些

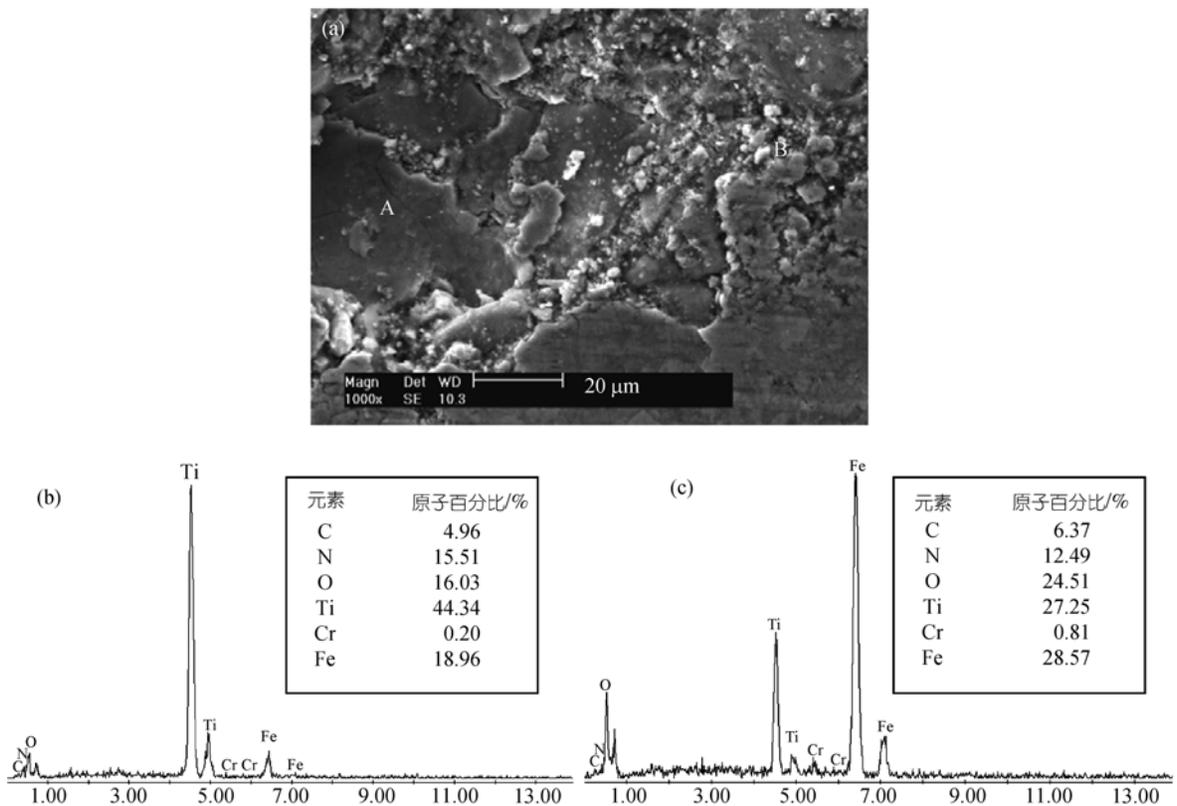


图8 TiCN涂层磨痕表面形貌与能谱分析(100 kg)
(a) 磨痕表面形貌; (b) 磨痕A点能谱; (c) 磨痕B点能谱

缺陷, 在载荷的作用下, 涂层内部产生较大变形, 尤其是在结合薄弱的地方产生裂纹与孔洞, 甚至是脆性断裂(图 9), 造成涂层内部的解体。

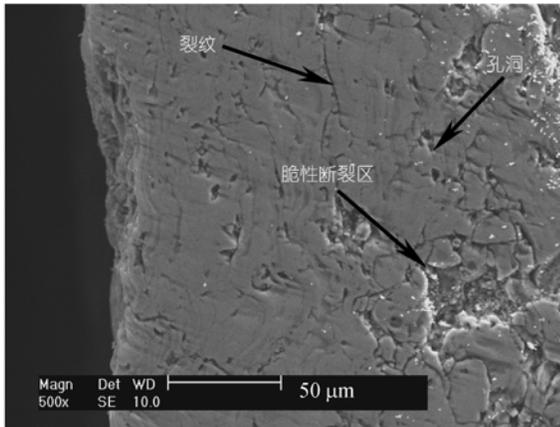


图 9 磨痕的截面形貌(100 kg)

3 结论

() 首次采用反应等离子喷涂的方法成功地制备出了约为 300 μm 的 TiCN 厚涂层, 涂层组织结构致密, 氧化物含量低; XPS 分析显示, 涂层中存在 Ti 与 C, N 的离子性结合, 并且可能存在 C-N 结构, 但是石墨相的含量较高, 证明 Ti 与 C 的反应程度较低。

() 通过摩擦磨损实验可知, 涂层具有优良的耐磨性能, 在摩擦过程中, TiCN 涂层与 GCr15 钢发生黏着磨损, 剥落的硬质颗粒加速对涂层的破坏, 同时伴随高温氧化, 在磨损接触面与涂层之间存在一层 Fe, Cr, O 含量较高的失效区, 失效层逐渐向内部侵蚀, 并且高载荷作用下涂层局部发生脆性断裂。

参 考 文 献

- 1 Seidel F, Stock H R, Mayr P. Carbon, nitrogen and oxygen implantation into TiN coatings. *Surf Coat Tech*, 1998, 108-109: 271—275[DOI]
- 2 唐达培, 高庆, 江晓禹. 氮碳化钛涂层的性能和结合强度. *表面技术*, 2004, 33(4): 13—16
- 3 Rie K-T, Wohlea J. Plasma-CVD of TiCN and ZrCN films on light metals. *Surf Coat Tech*, 1999, 112: 226—229[DOI]
- 4 Stoiber M, Panzenböck M, Mitterer C, et al. Fatigue properties of Ti-based hard coatings deposited onto tool steels. *Surf Coat Tech*, 2001, 142-144: 117—124[DOI]
- 5 Huber P, Manova D, Mandl S, et al. Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Surf Coat Tech*, 2003, 174-175: 1243—1247[DOI]
- 6 Bull S J, Bhat D G, Staia M H. Properties and performance of commercial TiCN coating, Part I: Coating architecture and hardness modeling. *Surf Coat Tech*, 2003, 163-164: 499—506[DOI]
- 7 Morant C, Prieto P, Forn A, et al. Hardness enhancement by CN/TiCN/TiN multilayer films. *Surf Coat Tech*, 2004, 180-181: 512—518[DOI]

- 8 冯文然, 阎殿然, 何继宁, 等. 反应等离子喷涂纳米 TiN 涂层的显微硬度及微观结构研究. *物理学报*, 2005, 54(5): 2399—2402
- 9 魏延平, 刘长松, 殷声. 反应热喷涂的发展. *现代技术陶瓷*, 1999, 3: 14—18
- 10 Feng W R, Yan D R, He J N, et al. Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying. *Appl Surf Sci*, 2005, 243: 204—213[DOI]
- 11 Akira K. Formation of TiN coatings by gas tunnel type plasma reactive spraying. *Surf Coat Tech*, 2000, 132: 152—157[DOI]
- 12 刘长松, 黄继华, 殷声. 反应火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的反应机理. *北京科技大学学报*, 2000, 22(3): 228—230
- 13 阎殿然, 何继宁, 董艳春, 等. 等离子喷涂反应室装置. *中国专利*, 1603451A, C23CU12. 2005-4-6
- 14 Feng X, Shi LY. Novel chemical metathesis route to prepare TiCN nanocrystallites at low temperature. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(1): 58—61[DOI]
- 15 Galvanetto E, Galliano F P, Borgioli F, et al. XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings. *Thin Solid Films*, 2001, 384: 223—229[DOI]
- 16 Vyas A, Li K Y, Zhou Z F, et al. Synthesis and characterization of CN_x/TiN multilayers on Si(100) substrates. *Surf Coat Tech*, 2005, 200: 2293—2300[DOI]
- 17 Soto G. AES, EELS and XPS characterization of Ti(C, N, O) films prepared by PLD using a Ti target in N₂, CH₄, O₂ and CO as reactive gases. *Appl Surf Sci*, 2004, 233: 115—122[DOI]
- 18 Li G, Xia L F. Structural characterization of TiC films prepared by plasma based ion implantation. *Thin Solid Films*, 2001, 396: 16—22[DOI]
- 19 Mania A, Auberta P, Mercier F, et al. Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering. *Surf Coat Tech*, 2005, 194: 190—195[DOI]
- 20 陈刚, 阎兴斌, 刘惠文, 等. 电化学制备 CN_x 薄膜及其结构表征. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(5): 732—734
- 21 Sanchez-Lopez J C, Donnet C, Belin M, et al. Tribochemical effects on CN_x films. *Surf Coat Tech*, 2000, 133-134: 430—436[DOI]
- 22 Fernandez A, Fernandez-Ramos C, Sanchez-Lopez J C. Preparation, microstructural characterisation and tribological behaviour of CN_x coatings. *Surf Coat Tech*, 2003, 163-164: 527—534[DOI]
- 23 王恩哥. β-C₃N₄ 研究的新进展. *物理*, 1997, 26(1): 1—2
- 24 Martinez-Martinez D, Sanchez-Lopez J C, Rojas T C, et al. Structural and microtribological studies of Ti-C-N based nanocomposite coatings prepared by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2005, 472: 64—70[DOI]
- 25 Meng J H, Lu J J, Wang J B, et al. Tribological behavior of TiCN-based cermets at elevated temperatures. *Mater Sci Eng A*, 2006, 418: 68—76[DOI]
- 26 Archard J F. Contact and rubbing of flat surface. *J Appl Phys*, 1953, 24: 981—988
- 27 Archard J F. Surface topography and tribology. *Tribology*, 1974, 7(5): 213—220
- 28 Takadoum J, Houmid Bennani H, Allouard M. Friction and wear characteristics of TiN, TiCN and diamond-like carbon films. *Surf Coat Tech*, 1996, 88: 232—238[DOI]
- 29 董允, 张廷森, 林晓娉. *现代表面工程技术*. 北京: 机械工业出版社, 2000. 37
- 30 霍林 J. *摩擦学原理*. 北京: 机械工业出版社, 1981. 90
- 31 温诗铸, 黄平. *摩擦学原理(第二版)*. 北京: 清华大学出版社, 2002. 315
- 32 Rabinowicz. The intrinsic variables affecting the stick-slip process. *Phys Soc London*, 1958, 71(4): 668—675
- 33 Polcar T, Novak R, Siroky P. The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures. *Wear*, 2006, 260: 40—49[DOI]
- 34 程兰征, 韩世纲. *物理化学*. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 278—281