

# V-Al-C-N 宽温域涂层的制备及其摩擦学行为

齐帆<sup>1,2</sup>, 张玉鹏<sup>2</sup>, 王振玉<sup>2</sup>, 汪爱英<sup>2</sup>, 王铁钢<sup>1</sup>, 柯培玲<sup>2</sup>

(1.天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** **目的** 设计制备用于高速切削难加工材料的长寿命刀具涂层。**方法** 采用三靶磁控共溅射技术, 通过改变石墨靶材的溅射功率, 调控不同润滑相的配比, 制备具有不同 C 含量的 V-Al-C-N 纳米复合涂层。利用纳米压痕仪和高温摩擦试验机, 对涂层的力学性能和摩擦学性能进行检测。采用透射电镜和扫描电镜观察涂层的显微结构和摩擦磨损表面形貌, 并分析其磨损机理。**结果** 制备了具有优异性能的 V-Al-C-N 纳米复合刀具涂层。当涂层中 C 原子数分数为 29.40% 时, 涂层的硬度和弹性模量分别高达 36.3 GPa 和 370.5 GPa。在室温 (RT) ~650 °C 宽温域范围内, 涂层具有稳定、良好的摩擦学性能。RT 条件下, 涂层中的磨痕很浅, 摩擦因数 (COF) 为 0.43; 在 300 °C 工作时, 对比 VAIN 涂层, 其非晶包裹纳米晶的结构使得掺 C 后的 COF 降低了 14%, 至 0.72, 磨损机理包含磨粒磨损和氧化磨损; 650 °C 条件下, 磨痕出现大量犁沟, 大量磨屑在摩擦轨道两侧被压实, 此时氧化反应明显加剧, 涂层表面生成 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 润滑相, 摩擦因数稳定在 0.35。**结论** 采用三靶磁控共溅射技术, 在 VAIN 涂层中引入不同含量的 C, 可提高其力学性能, 并在一定程度上降低涂层的高温摩擦因数。不同温度条件下摩擦因数的变化与涂层的磨损机制有关。

**关键词:** V-Al-C-N; 宽温域润滑; 力学性能; 非晶包裹纳米晶; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**中图分类号:** TG174.442; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0077-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.008

## Study on Preparation and Tribological Behavior of V-Al-C-N Coatings in a Wide Temperature Range

QI Fan<sup>1,2</sup>, ZHANG Yu-peng<sup>2</sup>, WANG Zhen-yu<sup>2</sup>, WANG Ai-ying<sup>2</sup>, WANG Tie-gang<sup>1</sup>, KE Pei-ling<sup>2</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

收稿日期: 2022-01-30; 修订日期: 2022-02-16

Received: 2022-01-30; Revised: 2022-02-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51875555); 天津市科技重大专项 (18ZXJMTG00050); 天津市科技特派员项目 (20YDTPJC01460)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51875555); Tianjin Science and Technology Major Project (18ZXJMTG00050); Special Commissioner Project of Tianjin Science & Technology (20YDTPJC01460)

作者简介: 齐帆 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为刀具涂层技术和高温防护涂层。

Biography: QI Fan (1996—), Male, Postgraduate, Research focus: tool coating technology and high temperature protective coating.

通讯作者: 王铁钢 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为刀具涂层技术和高温防护涂层。

通讯作者: 柯培玲 (1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为先进表面减摩耐磨防护涂层材料技术。

Corresponding author: WANG Tie-gang (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: tool coating technology and high temperature protective coating.

Corresponding author: KE Pei-ling (1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: advanced surface antifriction and wear-resistant protective coating material technology.

引文格式: 齐帆, 张玉鹏, 王振玉, 等. V-Al-C-N 宽温域涂层的制备及其摩擦学行为[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 77-85.

QI Fan, ZHANG Yu-peng, WANG Zhen-yu, et al. Study on Preparation and Tribological Behavior of V-Al-C-N Coatings in a Wide Temperature Range[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 77-85.

**ABSTRACT:** To design and prepare long-life tool coating used for high speed cutting the difficult-to-machining materials. In this paper, using three target magnetron sputtering technology, V-Al-C-N nano-composite coatings with different C content were prepared by changing the sputtering power of graphite target and adjusting the ratio of different lubricating phases. The mechanical and friction properties of the coatings were tested by a nanoindentation instrument and a high-temperature friction tester. The microstructure and friction and wear surface morphology of the coating was observed by transmission electron microscope and scanning electron microscope, and its wear mechanism was analyzed. The V-Al-C-N nanocomposite coating had excellent mechanical properties. When the content of C was 29.40at.%, the hardness and elastic modulus of the coating was as high as 36.3 GPa and 370.5 GPa respectively and had good tribological properties in a wide temperature range from RT to 650 °C. RT friction conditions are mainly in the form of abrasive wear, with very shallow wear marks. The coefficient of friction (COF) is 0.43. When working at 300 °C, compared with VAlN coating, the structure of amorphous wrapped nanocrystals reduces the COF by 14% to 0.72 after C doping. The wear mechanism includes abrasive wear and oxidation wear. At 650 °C, a large number of furrows appear in the wear marks, and a large number of wear debris are compacted on both sides of the friction track. At this time, the oxidation reaction is obviously intensified,  $V_2O_5$  lubricating phase is formed on the coating surface, and the friction coefficient is stable at 0.35. Using the preparation method of three target magnetron sputtering technology, introduction of C can improve the mechanical properties of VAlN coating, reduce the friction coefficient of the coating at the range of the medium to high temperature to a certain extent. The change of friction coefficient of different coatings is related to the wear mechanism of the coating.

**KEY WORDS:** V-Al-C-N; lubrication in a wide temperature range; mechanical property; nanocrystalline wrapped by amorphous;  $V_2O_5$

刀具作为制造业的“牙齿”对产品的加工效率和质量有着至关重要的影响<sup>[1]</sup>。然而,在切削过程中刀具和工件的剧烈摩擦产生了大量切削热,严重影响了刀具的使用寿命。因此,发展具有高硬度的自润滑材料,削弱二者的热扩散现象、化学反应及磨损消耗,对于提升刀具的加工精度和服役寿命具有重要价值<sup>[2]</sup>。

过渡族金属氮化物因为具有高硬度、高耐磨性和抗高温氧化性等性能,被广泛应用于刀具涂层。钟厉等人<sup>[3]</sup>研究发现,对比无涂层刀具,镀有CrN涂层的刀具磨痕的宽度和深度都减小(分别为27.6、980.2 μm),但其中低温下的摩擦因数(COF)较高(0.4~1.0),因此制约了其应用<sup>[4]</sup>。近年来,随着自润滑领域的研究日渐深入,研究者发现钨、钼、钒等氧化物具有热稳定性高、粘附性弱的特点,有望成为理想的润滑剂<sup>[5-6]</sup>。Mu等人<sup>[7]</sup>利用离子镀膜技术在高速钢上制备了VN涂层,其摩擦因数为0.68,硬度约为20 GPa,但其耐磨性仍有待提高。Xu等人<sup>[8]</sup>将V以固溶体的形式掺入CrN中,不仅保留了硬质合金基体高韧性、高结合强度(100 N左右)的特点,而且在高温下形成了Magnéli相氧化物 $V_2O_5$ ,降低COF的同时增加了耐磨性。然而,V极易扩散,且涂层抗氧化能力弱,严重降低了涂层的使用寿命,Kong等人<sup>[9]</sup>和Cai等人<sup>[10]</sup>研究表明,选择合适的元素掺杂能有效提升涂层的力学性能与摩擦学性能,掺杂Ag、Mo、Al、Si、C等元素可以改变涂层结构以提高硬度,进而增加涂层的耐磨性<sup>[11-13]</sup>。周军等人<sup>[14]</sup>制备的TiAlN涂层具有高热硬性,Al和O反应生成具有化学屏障和热屏障作用

的 $Al_2O_3$ 薄膜,使得刀具的工作温度可以达到1470 °C。有研究者采用直流磁控溅射技术在VN涂层体系添加Al元素,获得了高致密和高硬度(40 GPa)的 $V_{0.48}Al_{0.52}N$ 相,使涂层的硬度和抗氧化性得到显著提升<sup>[15]</sup>。

由于单一润滑体系难以满足宽温域润滑的严苛要求,因此近年来发展出复配润滑剂,通过调整润滑相的配比来达到宽温域低摩擦的目的。其中,石墨是常见的中低温润滑剂。Yang等人<sup>[16]</sup>在VN涂层中掺入C,发现VCN涂层的摩擦因数降至VN涂层的37%,磨痕扩张宽度比VN涂层低24%。由于C原子具有丰富的杂化状态,在 $sp$ 、 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化碳的协同作用下,可使Cr-C-N涂层的物理机械性能显著提升<sup>[17]</sup>。在刀具表面涂层应用中,相较于二元Cr-N涂层,Cr-C-N涂层的机械性能和磨损性能均有提高,这主要归因于碳原子的固溶强化,在过渡金属氮化物涂层中引入C元素,可以改变涂层的晶体结构、化学键、晶粒尺寸和形状,通过三元或四元等多元涂层的制备,实现对涂层力学性能和摩擦学性能的改善<sup>[18-19]</sup>。由于原子半径带来的散射性差异,采用通入含C气体引入C原子的方式对涂层的性能调控并不理想<sup>[20]</sup>,直接溅射高纯石墨靶的方式则可避免上述问题。

目前VN基复合涂层虽然已经得到了较广泛的研究,特别是引入第三元素的VAlN及VCN涂层显示出较优异的抗氧化性及宽温域润滑特性,但是如何利于涂层组元特性设计制备兼具高稳定性、宽温域润滑的V-Al-C-N涂层尚不明确。另外,该涂层的微观结构、力学性能、摩擦学性能的演变规律及宽温域润

滑机理, 仍是本领域亟待解决的问题<sup>[21]</sup>。本文采用直流磁控溅射技术, 使用自主设计的三靶共溅射设备, 设计制备了 V-Al-C-N 复合润滑涂层, 并以石墨靶溅射功率为实验变量, 调控涂层的 C 含量, 进而改变润滑相含量, 获得了力学性能优异、耐磨性好、在宽温域 (RT~650 °C) 内保持低 COF 的润滑涂层。在此基础上, 系统地研究了 C 含量对 V-Al-C-N 复合润滑涂层成分、微观结构、力学性能和摩擦学性能的影响规律和作用机理。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

采用三靶磁控共溅射技术, 设计制备 V-Al-C-N 纳米复合涂层。试验用的基体为镍基高温合金 (GH 3600,  $\phi 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ) 和单面抛光的单晶硅 (P 100), 分别用于涂层力学性能、摩擦学性能的测试和涂层微观结构表征、形貌分析。将基体依次放入无水乙醇和丙酮溶液中各超声清洗 10 min, 重复操作 2 次。待镀膜室真空度抽至  $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 开启加热源使温度升至 400 °C。随后向镀膜室通入氩气, 将工作压强控制在 2 Pa, 基体施加 -400 V 脉冲偏压, 辉光放电刻蚀基体表面 30 min, 以去除表面的氧化膜和污染物。预先沉积 Ti 过渡层以提升基体与涂层的结合力, 沉积时间

为 30 min。然后, 在  $\text{N}_2$  气氛下沉积 V-Al-C-N 复合涂层, 调节氩气和氮气流量比为 20 : 5, 沉积压强保持在 0.5 Pa, 镀膜时间为 180 min, V-Al-C-N 涂层厚度控制在 1.5  $\mu\text{m}$  左右。沉积设备如图 1 所示。具体沉积参数详见表 1。

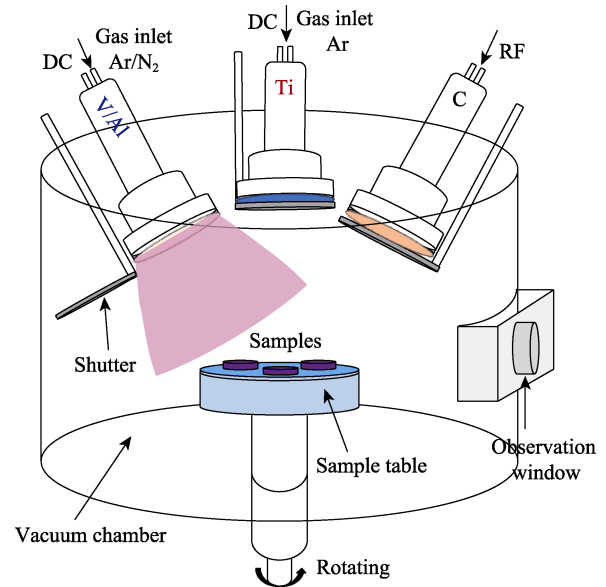


图 1 三靶磁控共溅射设备示意图  
Fig.1 Schematic of magnetron sputtering equipment with three targets

表 1 不同 C 含量的 V-Al-C-N 涂层的沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of V-Al-C-N coatings

Coatings	Bias/V	Ar flow/ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\text{N}_2$ flow/ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Target power/W			Pressure/ Pa	Deposition time/min	Distance/ cm
				Ti	VAl	C			
Etching	-400	65					30		
Ti layer	-180	20		90			0.3	60	6.5
V-Al-C-N layer	-180	20	5		150	0, 20, 50, 80, 110, 120	0.5	180	

### 1.2 表征及测试

采用瑞士安东帕公司生产的高温摩擦试验机 (THT 1000) 进行不同温度 (RT、300、650 °C) 的摩擦实验, 摩擦副选择  $\phi 6 \text{ mm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球, 载荷为 2 N, 滑动速度、半径、距离分别为 1 cm/s、5 mm、20 m, 摩擦方式为单向式圆周运动。采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, FEI Quanta 250 FEG) 观察涂层的截面形貌, 并用能谱仪 (EDS) 分析涂层成分。采用激光共聚焦扫描显微镜 (CarlZeiss, LSM 700) 测试涂层的表面粗糙度 ( $R_a$ )。采用 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD, Bruker D8 ADVANCE DAVINCI) 分析涂层的物相, 选用 Cu 靶, 激光源波长为 532 nm, 测量范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ , 步长为 0.02 ( $^\circ$ )/min。采用显微拉曼光谱仪 (Raman, Renishaw in Via Reflex) 检测涂层磨痕处的物相组成。使用美国 MTS 公司生产的纳米压痕仪 (G200), 采用连续

刚度法测试涂层的硬度 ( $H$ ) 和弹性模量 ( $E$ ), 测试时取涂层表面平整位置, 压入深度为 300 nm, 测试 8 个点并取平均值。为避免基材的影响, 选取硬度曲线平台区 100~150 nm (1/10 涂层厚度) 的硬度值。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层元素含量及截面形貌

表 2 为不同 C 含量 V-Al-C-N 涂层的成分、厚度和表面粗糙度。石墨靶功率为 0、20、50、80、110、120 W, 样品依次命名为 S1、S2、S3、S4、S5、S6。涂层中 C 元素的原子数分数从 0% 增至 32.02%, 涂层厚度为 1.4~2.0  $\mu\text{m}$ 。其中 S2—S5 涂层的厚度没有明显变化, 但均比 V-Al-N 涂层 (S1) 厚。S6 涂层的沉积速率最快, 相较于其他组, 厚度明显提升。所有涂层均平整致密, 表面粗糙度随 C 靶溅射功率的增加而逐步降低。

图2为不同C含量的V-Al-C-N涂层的截面形貌。可以看出,涂层沿垂直方向生长,柱状晶间隙较宽,C元素的添加使得涂层柱状晶结构变得更加致密,随着C含量的增加,涂层柱状晶变细且愈发致密,呈现

非晶化趋势。这是由于C原子的高速迁移破坏了柱状晶体的生长,进而改变了晶粒尺寸<sup>[22]</sup>。涂层的截面形貌可一定程度地反映出涂层的力学性能,柱状晶间隙小,较为致密的涂层一般硬度较高,抗变形能力较强。

表2 不同C含量的V-Al-C-N涂层的成分、厚度、表面粗糙度及石墨靶溅射功率  
Tab.2 Composition, thickness, and roughness of V-Al-C-N coatings with different C contents, and sputtering power of graphite target

Sample (ID)	Elemental composition/at.%					Thickness/ $\mu\text{m}$	Ra/nm	Graphite target power/W
	V	Al	C	N	Ti			
S1	25.06	29.95	0	43.49	1.50	1.42	15.30	0
S2	13.46	23.02	14.03	47.62	1.27	1.55	14.80	20
S3	12.12	23.14	18.36	45.33	1.06	1.59	8.01	50
S4	15.69	22.70	23.58	36.58	1.45	1.59	7.53	80
S5	12.62	22.13	29.40	34.72	1.12	1.54	7.02	110
S6	9.68	15.19	32.02	42.01	1.10	2.00	6.76	120

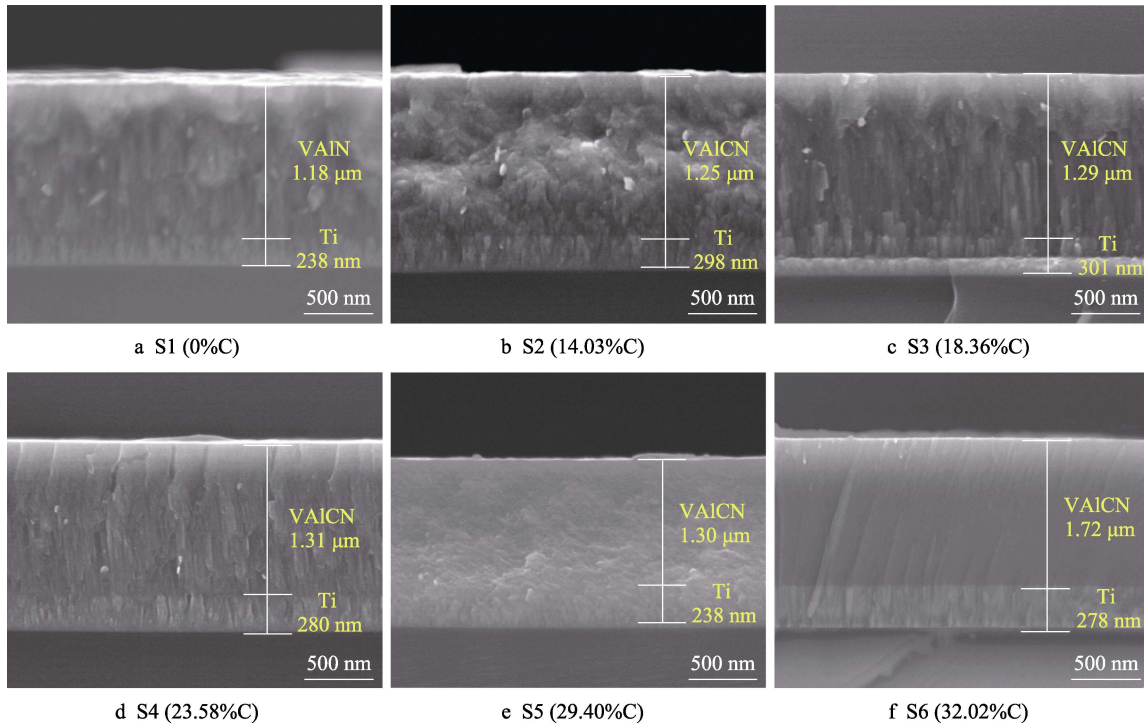


图2 不同C含量的V-Al-C-N涂层的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional SEM micrographs of V-Al-C-N coatings with different C contents

## 2.2 XRD 分析

图3为镍基高温合金上生长的S1—S6涂层的XRD谱图。图3中呈现了基底和涂层的衍射峰。位于 $43^\circ$ (未列出)及 $76^\circ$ 处的 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{3.6}$ 为基底峰,因为涂层较薄,X射线穿过涂层到达基底所致。VN为典型的NaCl型面心立方结构,位于 $37.25^\circ$ (111)和 $62.47^\circ$ (220)的特征峰属于V(C,N)相。由于VC和VN相的晶格常数相近,仅靠XRD分析很难准确区分相组成。随着C含量的增加,V(C,N)峰越来越强,沿(111)晶面择优生长且向小角度发生偏移,这与化学成分的变化以及残余应力有关<sup>[23]</sup>。此外C的化合价低于N,C取代了部分N导致晶格畸变,并使衍

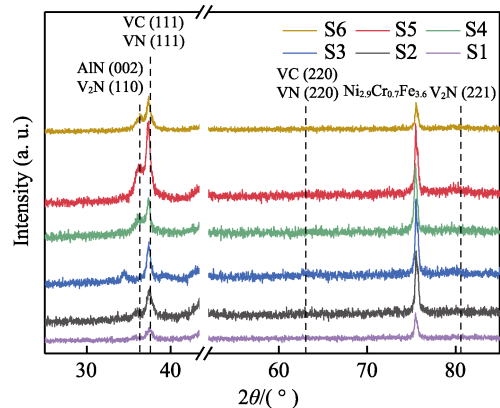


图3 不同C含量的V-Al-C-N涂层的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of V-Al-C-N coatings with different C contents

射峰左偏<sup>[23]</sup>。位于  $36.24^\circ$  处的为  $V_2N$  (110) 或  $AlN$  (002) 的衍射峰,  $80.42^\circ$  处对应于  $V_2N$  (221) 峰, 在高温摩擦过程中,  $V_2N$  相可以被氧化成高价态润滑相, 有利于降低 COF<sup>[24]</sup>。

### 2.3 硬度

对涂层的力学性能进行检测, S1—S6 涂层的硬度 ( $H$ )、杨氏模量 ( $E$ ) 如图 4a 所示。S1 涂层的  $H$  为  $(24.3 \pm 1.7)$  GPa。随着 C 含量的增加,  $H$  和  $E$  均先升高后降低, 当 C 元素的原子数分数为 29.40% 时, S5 涂层的  $H$  和  $E$  均最大, 分别为  $H = (36 \pm 2.24)$  GPa,

$E = (337 \pm 15.5)$  GPa。这是因为 C 的掺杂细化了晶粒, 使涂层更加致密, 较硬的 VC 相也提高了涂层的硬度<sup>[25]</sup>。图 4b 给出了涂层纳米压痕测试的载荷-深度曲线。如图 4b 所示, 6 组样品的曲线均光滑, 未出现台阶, 表明涂层在该加载条件下具有足够的抗裂性<sup>[26]</sup>。 $H/E$  和  $H^3/E^2$  的值可以分别表示断裂韧性和塑性变形抗力<sup>[27-28]</sup>。如图 4c 所示, S2—S5 涂层的  $H/E$  和  $H^3/E^2$  均比 S1 涂层的大, 而 S6 涂层的  $H/E$  和  $H^3/E^2$  均最小。这表明随着涂层中 C 含量的增加, 涂层的韧性得到改善。采用溅射高纯度碳靶的形式引入的 C 含量能在一定范围内提高涂层的力学性能。

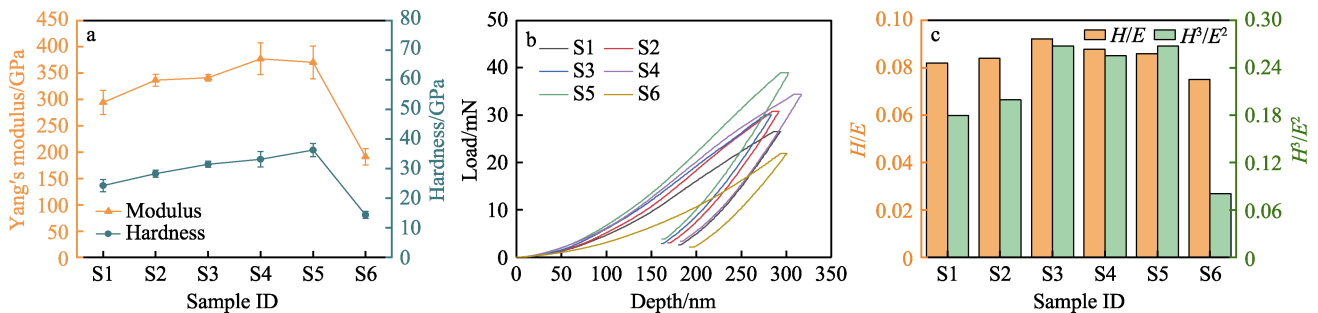


图 4 (a) 不同 C 含量的 V-Al-C-N 涂层的  $H$  和  $E$ , (b) 样品的载荷位移曲线, (c)  $H/E$  和  $H^3/E^2$  柱状图  
Fig.4 (a)  $H$  and  $E$  of the V-Al-C-N coatings with different C content, (b) load displacement curves of samples, (c)  $H/E$  and  $H^3/E^2$

### 2.4 摩擦因数

图 5 展示了不同 C 含量的 V-Al-C-N 涂层在 RT、300、650 °C 下的摩擦因数曲线。所有温度下均观察到了磨合期, 且曲线有一定波动。在 RT 的摩擦环境下, 测试初始阶段, 对磨球和涂层之间因缺少润滑物, 而出现摩擦不稳定的现象。随着摩擦距离的增加, 逐渐进入稳态摩擦期。S1 涂层的摩擦因数稳定在 0.32, 掺 C 后涂层表现出较高的摩擦因数, 但是随着 C 含量的增加, V-Al-C-N 涂层表现出摩擦因数先降低后升高的趋势, 且 S5 涂层的摩擦因数最低, 为 0.43。

这表明在 RT 下, 该区间范围的 C 含量调节并不能很好地降低摩擦因数。温度升至 300 °C 时, S1—S4 涂层的 COF 分别为 0.84、0.76、0.95、0.91, S5 涂层的 COF 最低, 为 0.72, S6 摩擦因数又回到较高水平。在 650 °C 的摩擦环境中, 涂层的摩擦曲线走势非常接近并均在 0.35 左右。综合 3 个温度的测试结果, S5 涂层具有更低的摩擦因数和较平稳的摩擦曲线。C 的引入达到了降低涂层中高温摩擦因数的目的, 不同涂层摩擦因数的变化与涂层的磨损机制有关, 后文将结合磨痕形貌与对磨球磨斑进行分析。

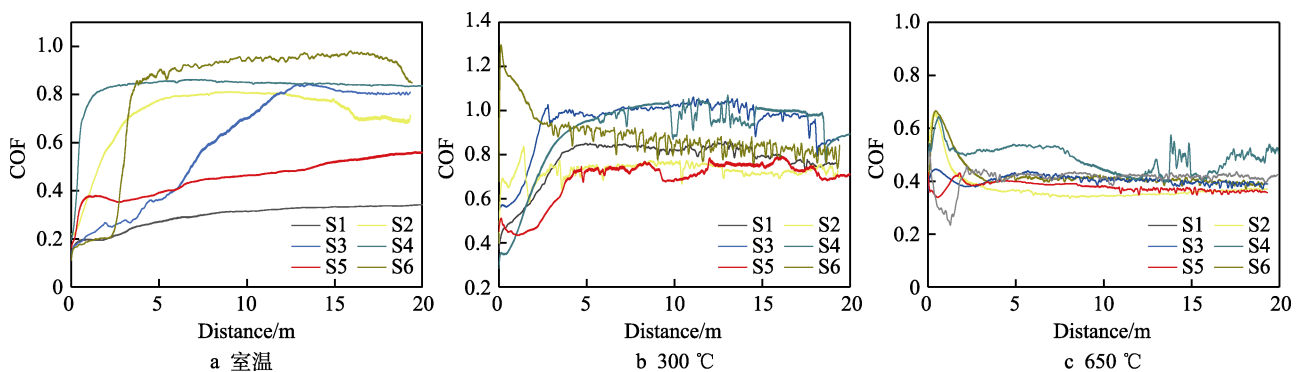


图 5 不同 C 含量的 V-Al-C-N 涂层在不同温度下测试的摩擦因数

Fig.5 Friction coefficient of the V-Al-C-N coatings with different C contents tested at (a) RT, (b) 300 °C, (c) 650 °C

### 2.5 拉曼分析

为探索涂层在不同温度下的减摩机理, 对 S5 涂层中的磨痕进行 XRD 和拉曼光谱分析, 结果如图 6

所示。图 6a 给出了经不同温度摩擦测试后磨痕的 XRD 衍射谱, 位于  $52.3^\circ$  处的高峰为镍基高温合金的基体峰,  $33.1^\circ$  处为  $AlN$  峰, 可为涂层提供力学支撑,

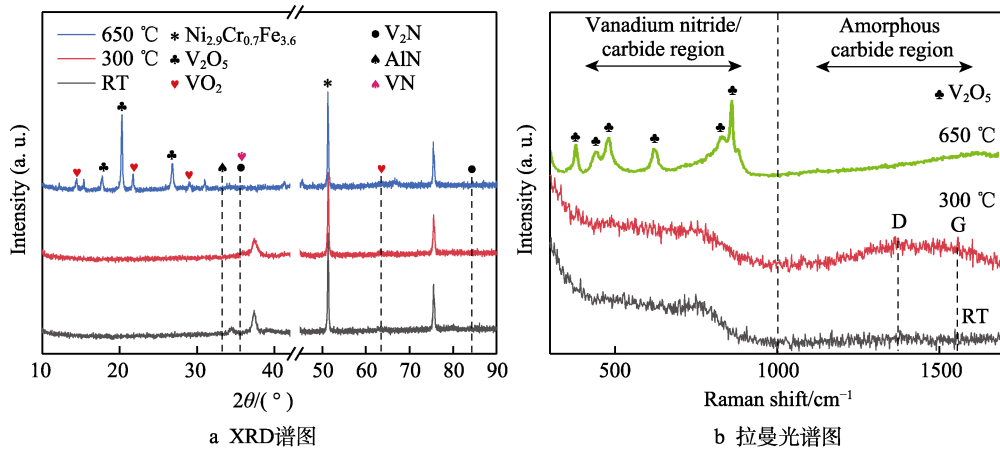


图 6 S5 涂层在不同温度摩擦测试后磨痕内的 XRD 谱图和拉曼光谱图  
Fig.6 (a) XRD, (b) Raman spectra from the worn surface of S5 tested at different temperatures

84.3°处检测到了  $V_2N$  峰。中低温环境涂层结构没有明显变化，650 °C 检测到的峰信号较为丰富，在 17.3°、18.4°、27.2°、63.1°等位置检测到了 V 各价态氧化物的峰，正是由于这些氧化物的存在，才使得涂层具有低的摩擦因数。拉曼光谱可以分为 2 个区域，以  $1000\text{ cm}^{-1}$  为分界线，左侧对应 V(C, N)化合物的振动模式，右侧呈现典型的非对称宽峰，表明 V-Al-C-N 涂层中存在非晶态碳相，最明显的就是 G 峰和 D 峰，分别对应约  $1560$ 、 $1360\text{ cm}^{-1}$ [29]处。其中，G 峰是碳环和碳链中  $sp^2$  位点的伸缩振动引起的，而 D 峰则是由于环中  $sp^2$  位点的呼吸振动模式引起的，S5 涂层经 300 °C 摩擦后的拉曼光谱反映出了存在非晶碳。 $I_D/I_G$  在一定程度上代表了涂层中碳杂化键的结构。经计算 300 °C 的  $I_D/I_G$  值为 4.8，这表明涂层中大部分的非晶碳为  $sp^2$  键[30-31]。 $sp^2$  碳使涂层的摩擦因数降低，提高了涂层的耐磨性与润滑性能[32]。而在 650 °C 摩擦后，磨痕内获得了完整的  $V_2O_5$  特征峰，这与  $V_2O_5$  的生成温度相一致，且  $V_2O_5$  为高温下的主

要润滑相。

## 2.6 FIB-TEM 数据分析

图 7 给出了 300 °C 下摩擦磨损试验后磨痕处的 TEM 及电子衍射图。从图 7 中可以清晰地辨别涂层呈柱状垂直生长，V-Al-C-N 涂层的选区电子衍射 (SAED) 图中出现了多个不连续环，经标定 3 个衍射环分别对应 V(C,N)相的 (111)、(200)、(220) 晶面，这与图 3 中 XRD 检测到的相结构结果一致。根据 HRTEM 观察 (图 7b) 有明显的非晶包裹纳米晶结构，点阵条纹显示了各柱体的单晶特征，对白线包裹区域进行了表征，晶格间距为  $0.235$ 、 $0.193$ 、 $0.146\text{ nm}$ ，分别对应于 VN (111)、 $V_2N$  (201) 以及 VN (220) 晶面或 AlN (103) 晶面。这表明使用石墨靶溅射引入的 C 不仅与 V 结合生成 VC，还有一部分碳以非晶碳的形式存在于涂层中[33]。这种结构能够在较宽的温度范围内，尤其是在 300 °C 中温下的摩擦过程中，起到降低涂层 COF 和减少磨损的作用。

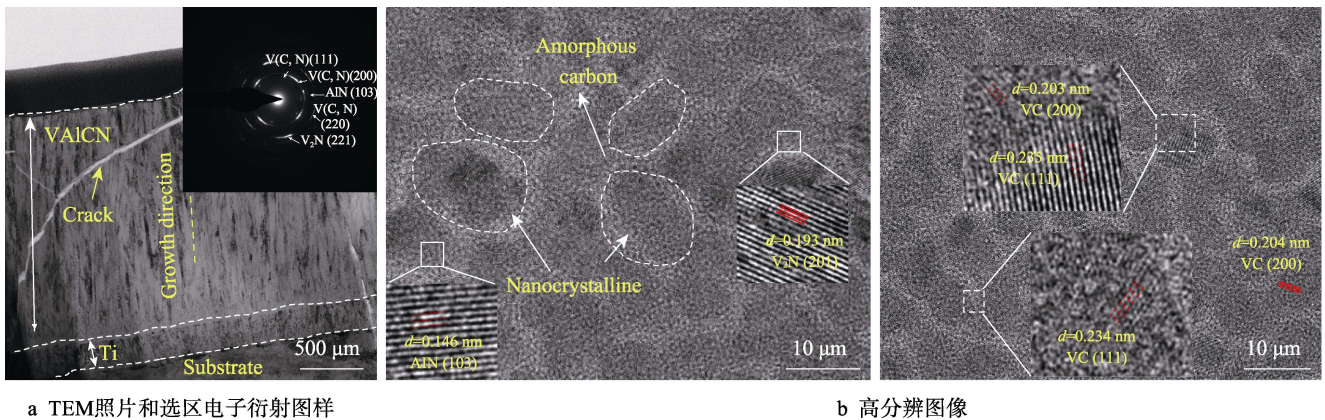


图 7 S5 涂层在 300 °C 下摩擦后磨痕处的 TEM 照片和选区电子衍射图样及其高分辨图像  
Fig.7 TEM image and selective area electron diffraction (SAED) pattern (a), high-resolution TEM images for the S5 worn surface after friction test at 300 °C (b)

### 2.7 磨痕分析

为进一步分析涂层的摩擦机理及其摩擦行为的演变过程，图 8 为 S5 涂层 3 个摩擦环境下测试的磨痕形貌以及对应的元素分布图。不同区域的元素含量详见表 3。RT 条件下摩擦后，其磨痕边缘出现了很多细长的裂纹，并伴有大小不一的凹坑，其磨痕较浅，

肉眼可观察，但在台阶仪上无法精确表征。在相应的元素分布图可以看出，涂层元素分布较均匀，氧元素富集在磨痕两侧，说明氧化程度较为严重。对比区域 A、B 两个位置可以看出元素的差异并不明显。此时涂层以磨粒磨损为主，当载荷施加到涂层上时，由于润滑相含量不足，局部接触应力引发塑性变形，进而导致涂层破裂。

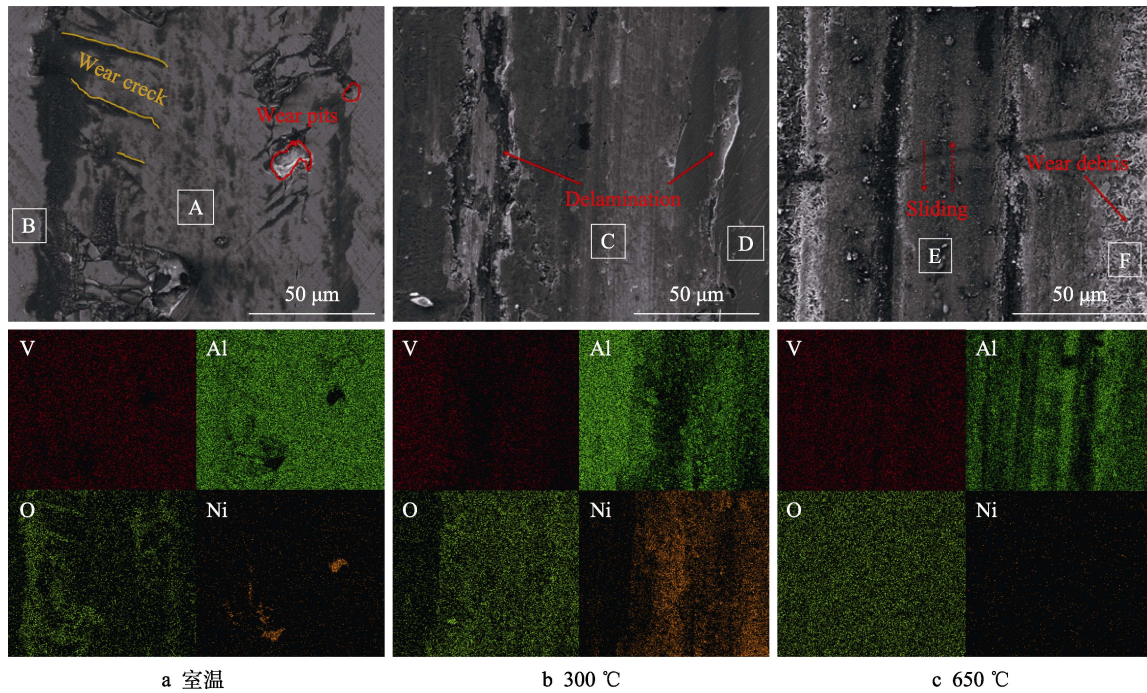


图 8 S5 涂层在不同温度下摩擦测试后磨痕的微观形貌以及对应的元素面分布图  
Fig.8 Worn morphologies and corresponding elemental surface distribution for S5 sample after friction test at different temperatures: (a) room temperature

表 3 S5 涂层在不同温度下摩擦测试后磨痕内不同位置的元素含量

Tab.3 The composition of worn scars at different locations at.%

Position	C	N	O	Al	V	Ni
A	21.56	31.71	8.66	21.36	15.96	0.75
B	30.12	35.86	1.25	17.67	14.61	0.49
C	12.85	18.66	25.23	16.74	11.98	14.54
D	19.61	35.20	3.11	23.71	17.44	0.93
E	8.95	6.97	28.57	32.04	22.21	1.26
F	8.59	5.62	30.95	30.81	22.64	1.39

在图 8b 中，S5 涂层在 300 °C 下摩擦后也出现了清晰的磨痕，同样存在凹坑和裂纹。对应元素分布图中出现较多的基体元素 Ni，但 3D 轮廓仪显示涂层并没有被磨穿，推测为 Ni 元素扩散所致。C、D 两个区域氧元素的差异非常明显，这也直接证明了除磨粒磨损外还有氧化磨损。涂层在 650 °C 下出现了较多的犁沟，这是典型的磨粒磨损形式，大量磨屑聚集在摩擦轨道的两侧，随着磨球的滚动而被压实<sup>[31]</sup>。E、F

两个区域的氧含量均较高，主要由 V 和 Al 的氧化物组成，与 300 °C 下的涂层相比，其摩擦氧化反应明显加剧。硬质氧化物颗粒在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球的压力下破坏了原本完整的涂层，并产生磨粒，加剧了磨粒磨损的程度。

### 2.8 对磨球磨斑

图 9 为 S5 涂层在不同摩擦温度下对磨球的磨斑形貌以及对应的元素面扫描分布图。RT 条件下，磨斑表面只有少许的 C，并没有形成连续的润滑相。300 °C 时，磨斑上出现了大量的石墨转移膜，隔绝了摩擦副的直接接触，从而减弱了对磨球对涂层的直接挤压，降低了涂层在此温度下的摩擦因数。温度升高至 650 °C 后，与其他 2 种温度条件下的涂层相比，有较多棒状的磨屑，结合 EDS 数据分析可知磨屑为 V 的氧化物，这些磨屑可以通过机械滚动形式降低涂层的摩擦因数<sup>[33]</sup>。高温条件下发生氧化和摩擦化学反应，形成充满在磨痕内部的液态 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 润滑相，使对偶球始终在液体中滑动，有效地降低了 COF。在此温度(高温)下，a-C 组分被氧化后消失，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 润滑相的磨屑转移并堆积在对偶球上，形成转移膜。

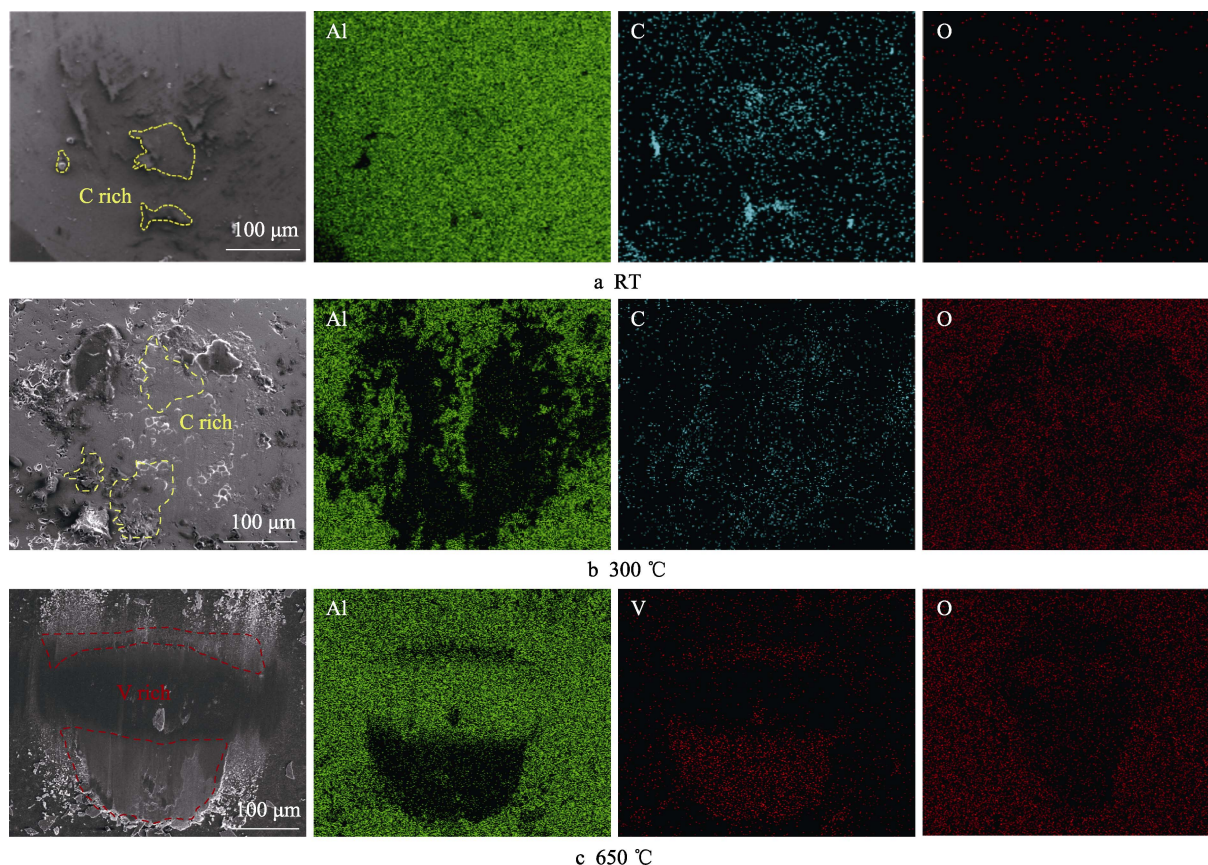


图9 在不同温度下摩擦测试后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对磨球的磨斑形貌及对应的部分元素分布图  
Fig.9 Wear spot morphologies and corresponding element distribution for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grinding ball tested at different temperatures

### 3 结论

1) 本文使用自主设计的三靶磁控共溅射设备, 采用直流磁控溅射技术, 通过改变石墨靶电源的方式调控 C 含量, 实现不同润滑相的配比, 制备出不同 C 含量的 V-Al-C-N 复合刀具涂层。随着涂层中 C 含量的增加, V(C,N)沿 (111) 晶面择优生长且向小角度发生偏移, 细化了晶粒使涂层更加致密。

2) 随着 C 含量的增加, 涂层中 VC 硬质相的增加提高了涂层硬度, 使涂层的  $E$  和  $H$  分别达到了  $(36 \pm 2.24)$  GPa 和  $(337 \pm 15.5)$  GPa。涂层缺陷较少, 表现出较强的抗断裂韧性和塑性变形能力。

3) 涂层在 RT~650 °C 的范围内表现出了优异的摩擦学性能, RT 条件下涂层磨痕很浅, 摩擦因数 (COF) 为 0.43。300 °C 时, 相较于 VAlN 涂层, 非晶碳包裹纳米晶的结构使得 V-Al-C-N 涂层的摩擦因数降低了 14% 至 0.72, 磨损形式除磨粒磨损外, 还有氧化磨损。在 650 °C 下的摩擦过程中, 高温条件下涂层发生氧化和摩擦化学反应, 形成液态  $\text{V}_2\text{O}_5$  润滑相, 使对偶球在润滑相界面滑动, 而 a-C 组分氧化后消失,  $\text{V}_2\text{O}_5$  润滑相的磨屑转移并堆积在摩擦副上, 形成了转移润滑膜, 摩擦因数低至 0.35。

### 参考文献:

- [1] 于启勋, 张京英. 刀具涂层技术的进展和应用[J]. 航空制造技术, 2007, 50(7): 36-39.  
YU Qi-xun, ZHANG Jing-ying. Progress and Application of Tool Coating Technology[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2007, 50(7): 36-39.
- [2] 覃正海, 鲜广, 赵海波, 等. 切削刀具表面 TiCN 涂层的研究现状与发展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 125-133.  
QIN Zheng-hai, XIAN Guang, ZHAO Hai-bo, et al. Research Status and Future Development of TiCN Coatings Deposited on Cutting Tools[J]. Surface Technology, 2016, 45(6): 125-133.
- [3] 钟厉, 龙永杰, 韩西. 刀具表面磁控溅射 CrN 涂层及其耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 151-156.  
ZHONG Li, LONG Yong-jie, HAN Xi. Preparation and Wear Resistance Properties of CrN Coating by Magnetron Sputtering on Tool Surface[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 151-156.
- [4] SHAN Lei, WANG Yong-xin, LI Jin-long, et al. Tribological Behaviours of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 40-50.
- [5] QIU Yue-xiu, ZHANG S, LI Bo, et al. Improvement of Tribological Performance of CrN Coating via Multilayering with VN[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 231: 357-363.
- [6] REN Ping, ZHANG Shang-zhou, QIU Jian-xun, et al. Self-Lubricating Behavior of VN Coating Catalyzed by



- Solute Ag Atom under Dry Friction and Oil Lubrication[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126845.
- [7] MU Yong-tao, LIU Ming, ZHAO Yong-qiang. Carbon Doping to Improve the High Temperature Tribological Properties of VN Coating[J]. *Tribology International*, 2016, 97: 327-336.
- [8] XU Bei-bei, GUO Peng, WANG Zhen-yu, et al. Anti-Wear Cr-V-N Coating via V Solid Solution: Microstructure, Mechanical and Tribological Properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 397: 126048.
- [9] KONG Cui-cui, GUO Peng, SUN Li-li, et al. Tribological Mechanism of Diamond-Like Carbon Films Induced by Ti/Al Co-Doping[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 342: 167-177.
- [10] CAI Sheng, GUO Peng, LIU Jing-zhou, et al. Friction and Wear Mechanism of MoS<sub>2</sub>/C Composite Coatings under Atmospheric Environment[J]. *Tribology Letters*, 2017, 65(3): 1-12.
- [11] MU Yong-tao, LIU Ming, WANG Yong-xin, et al. PVD Multilayer VN-VN/Ag Composite Coating with Adaptive Lubricious Behavior from 25 to 700 °C[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58): 53043-53053.
- [12] CAICEDO J C, AMAYA C, YATE L, et al. Effect of Applied Bias Voltage on Corrosion-Resistance for TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> and Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>C<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(9): 2876-2883.
- [13] BONDAREV A V, GOLIZADEH M, SHVYNDINA N V, et al. Microstructure, Mechanical, and Tribological Properties of Ag-Free and Ag-Doped VCN Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 77-84.
- [14] 周军, 李涛, 樊湘芳, 等. 占空比对多弧离子镀 TiAlN 涂层表面形貌和性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2018, 23(3): 328-334.
- ZHOU Jun, LI Tao, FAN Xiang-fang, et al. Effect of Duty Ratio on Surface Morphology and Performance of TiAlN Coatings Deposited by Multi-Arc Ion Plating[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2018, 23(3): 328-334.
- [15] 刘二勇, 贾均红, 高义民, 等. 宽温域连续润滑材料的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(4): 1-13.
- LIU Er-yong, JIA Jun-hong, GAO Yi-min, et al. Progress of Continuous Lubricating Materials over a Wide Temperature Range[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(4): 1-13.
- [16] YANG Xiao-yu, MU Yong-tao. An Innovative VCN Coating for High-Temperature Tribological Applications via Orthogonal Research[J]. *Tribology Transactions*, 2020, 63(5): 956-969.
- [17] AISSANI L, FELLAH M, RADJEHI L, et al. Effect of Annealing Treatment on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Chromium Carbonitride Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 359: 403-413.
- [18] YANG Yu-sen, CHO T P, YE Han-wen. The Effect of Deposition Parameters on the Mechanical Properties of Cr-C-N Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 259: 141-145.
- [19] TONG Cheng-yi, LEE J W, KUO C C, et al. Effects of Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Property of Cathodic Arc Evaporation Deposited CrCN Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 482-486.
- [20] 蔡群. 多弧离子镀 VN 基涂层的结构与摩擦磨损性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2019.
- CAI Qun. Structure and Tribological Properties of VN-Based Composite Coatings Prepared by Arc Ion Plating[D]. Ningbo: Ningbo University, 2019.
- [21] WANG Zhen-yu, LI Xiao-wei, WANG Xin, et al. Hard yet Tough V-Al-C-N Nanocomposite Coatings: Microstructure, Mechanical and Tribological Properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 304: 553-559.
- [22] WANG Zhen-yu, KANG Hao, CHEN Ren-de, et al. Enhanced Mechanical and Tribological Properties of V-Al-C Coatings via Increasing Columnar Boundaries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 186-195.
- [23] AISSANI L, ALHUSSEIN A, BELGROUNE A, et al. Effect of Carbon Content on Structural, Mechanical and Tribological Properties of Cr-V-C-N Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2021, 732: 138782.
- [24] ZENG Yu-qiao, QIU Yue-dong, MAO Xiang-yang, et al. Superhard TiAlCN Coatings Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 283-288.
- [25] LUO Quan-shun, WANG Shun-cai, ZHOU Zhao-xia, et al. Structure Characterization and Tribological Study of Magnetron Sputtered Nanocomposite Nc-TiAlV(N,C)/a-C Coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9746.
- [26] KIM G S, LEE S Y, HAHN J H, et al. Synthesis of CrN/AlN Superlattice Coatings Using Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 171(1-3): 91-95.
- [27] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour[J]. *Wear*, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [28] JOHNSON K L. *Contact Mechanics*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [29] LEYLAND A, MATTHEWS A. Design Criteria for Wear-Resistant Nanostructured and Glassy-Metal Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177-178: 317-324.
- [30] 王鑫. V-Al-(C,N)纳米复合硬质涂层的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- WANG Xin. Preparation and Properties of the V-Al-(C,N) Nanocomposite Coating[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [31] 王铁钢, 蒙德强, 李柏松, 等. 三靶共溅射纳米复合 Cr-Al-Si-N 涂层的制备及摩擦学性能研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 78-86.
- WANG Tie-gang, MENG De-qiang, LI Bai-song, et al. Preparation and Tribological Properties of Cr-Al-Si-N Nanocomposite Coatings by Three Target Co-Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 78-86.
- [32] CAI Zhao-bing, WU Yang, PU Ji-bin. High-Temperature Friction and Wear Behavior of Varying-C VN Films[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(3): 2057-2065.
- [33] HANS M, RUEß H, CZIGÁNY Z, et al. Spinodal Decomposition of Reactively Sputtered (V<sub>0.64</sub>Al<sub>0.36</sub>)<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub> Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125641.