

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

王铁钢¹, 蒙德强¹, 李柏松¹, 赵彦辉², 刘艳梅¹, 姜肃猛²

(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.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: **目的** 利用高功率脉冲磁控溅射技术离子化率高、溅射离子能量高等优点, 在 Cr-Al-N 涂层中添加 Si 元素研制 a-Si₃N₄ 包裹 nc-(Cr,Al)N 的纳米复合涂层, 通过改变反应沉积时的 N₂/Ar 比来调控涂层成分与结构, 实现纳米复合 Cr-Al-Si-N 涂层性能优化。**方法** 采用高功率脉冲与脉冲直流复合磁控溅射技术制备 Cr-Al-Si-N 涂层。利用扫描电镜、X 射线衍射仪、能谱仪、应力仪、纳米压痕仪、划痕测试仪和摩擦试验机, 研究 N₂/Ar 比对涂层成分、结构、力学性能以及摩擦学行为的影响。**结果** 涂层主要由面心立方结构的 CrN 与 AlN 相组成, 且沿(200)晶面择优生长。当 N₂/Ar 流量比为 3:1 时, 涂层与基体结合最好, 临界载荷约为 36.5 N; 摩擦系数和内应力较低, 分别为 0.5 和 -0.48 GPa。当 N₂/Ar 流量比为 4:1 时, H/E 值和 H³/E*² 值升至最高, 分别为 0.11 和 0.24 GPa, 磨损率最低, 约为 1.9×10⁻⁴ μm³/(N·μm)。**结论** 当 N₂/Ar 流量比为 4:1 时, 三靶共溅射制备的 Cr-Al-Si-N 涂层硬度较高, 耐磨性能最好。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; 脉冲直流磁控溅射; 三靶共溅射; 纳米复合涂层; Cr-Al-Si-N 涂层; N₂/Ar 流量比; 临界载荷; 摩擦系数; 磨损率

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)09-0078-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.007

Preparation and Tribological Properties of Cr-Al-Si-N Nanocomposite Coatings by Three Target Co-sputtering

WANG Tie-gang¹, MENG De-qiang¹, LI Bai-song¹, ZHAO Yan-hui², LIU Yan-mei¹, JIANG Su-meng²

(1.Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare nanocomposite Cr-Al-Si-N coatings with nc-(Cr,Al)N coated by a-Si₃N₄ by adding Si element to Cr-Al-N coating through advantages of high ionization rate and high sputtering energy in high power impulse magnetron sputtering technology and then control the microstructure and compositions of coatings by varying the N₂/Ar ratio

收稿日期: 2018-11-16; 修订日期: 2019-02-23

Received: 2018-11-16; Revised: 2019-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51301181, 51875555); 天津市科技军民融合重大专项项目 (18ZXJMTG00050); 中青年骨干创新人才培养计划项目 (RC180203); 天津职业技术师范大学校级科研项目 (KJ1812); 研究生创新基金项目 (YC18-02)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301181, 51875555), Tianjin Major Science and Technology Project of Military-Civil Integration (18ZXJMTG00050), the Young and Middle-aged Backbone Innovative Talents Training Project (RC180203), Research Project of Tianjin University of Technology and Education (KJ1812), Graduate Innovation Fund in Tianjin University of Education and Technology (YC18-02)

作者简介: 王铁钢 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为硬质涂层与刀具涂层。邮箱: sytgwang@163.com

Biography: WANG Tie-gang (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hard films and cutting tool coatings. E-mail: sytgwang@163.com

during the reactive deposition to improve the coating performance. Cr-Al-Si-N coatings were prepared by high power pulse and pulsed DC composite magnetron sputtering. The influence of N_2/Ar ratio on the composition, microstructure and mechanical and tribological properties of the Cr-Al-Si-N coating were investigated systematically in virtue of scanning electronic microscope, X-ray diffractometer, energy spectrometer, stress tester, nano-indenter, scratch tester, and friction tester. The coatings were composed of face-centered cubic CrN and AlN phase and all the coatings exhibited (200) preferred orientation. The adhesion of coating/substrate was the best as the N_2/Ar ratio was 3 : 1 and the critical load reached about 36.5 N. The friction coefficient and internal stress were as low as 0.5 and -0.48 GPa, respectively. When the N_2/Ar ratio was 4 : 1, the H/E and H^3/E^{*2} reached a maximum value of 0.11 and 0.24 GPa, respectively, and the wear rate linearly decreased to $1.9 \times 10^{-4} \mu m^3/(N \cdot \mu m)$. When the N_2/Ar ratio is 4:1, the Cr-Al-Si-N coating prepared by three-target co-sputtering has higher hardness and better wear resistance.

KEY WORDS: high power impulse magnetron sputtering; pulsed DC magnetron sputtering; three-target co-sputtering; nanocomposite coating; Cr-Al-Si-N coating; N_2/Ar ratio; critical load; friction coefficient; wear rate

随着加工制造业的快速发展, 硬度高、韧性好、耐磨损及热稳定性好的涂层对刀具切削性能的作用日益突出, 能显著提高刀具使用寿命和改善工件加工表面质量, 适用于硬态切削、干式切削和高速切削等工况^[1-2]。普通干式切削时, 刀具表面温度约为 700 °C, 而高速切削时温度能达到 1000 °C, 传统 CrN 涂层已无法满足上述高温要求, 且硬度急剧下降。Al 元素的掺杂可起固溶强化作用, 并且随着 Al 元素含量的增加, 涂层中 fcc-AlN 相逐渐转变成 hcp-AlN 相。CrAlN 涂层中以共价键结合的 AlN 相的热稳定性好, 切削时, 涂层表面能够形成致密的 Al_2O_3 保护层, 可减缓高温下外界氧元素向涂层内扩散, 从而提高 CrAlN 涂层的耐热能力^[3-4]。也有报道向 CrN 涂层中掺杂 Si 元素, 形成纳米复合结构来提升涂层性能。Wang 等人^[5]系统研究了 Si 含量对 CrAlSiN 涂层的影响, 当 Si 含量逐渐增加至 8.5% 时, Si 含量只影响非晶氮化硅键的数量, 而对其键态没有明显的影响。对应衍射峰趋于宽化, 内部组织由连续较大的柱状晶逐渐细化演化并形成非晶 $a-Si_3N_4$ 包裹 nc-(Cr,Al)N 的纳米复合结构, 使得涂层表面结构愈加致密且纹理较少。而研究发现, CrAlN 涂层内部柱状晶的晶界处会为氧元素扩散提供通道。张等人^[6]对 CrAlSiN 涂层进行 800 °C 热处理, 发现 Si 元素添加可有效改善涂层的抗氧化性等综合性能。

刀具涂层性能受沉积过程中温度、氮分压、基体偏压和靶功率等参数的共同影响, 其中氮分压是一项极为重要的参数, 可用来调控涂层成分和结构, 改变沉积环境的导电状态^[7]。氮分压过高容易发生靶材“钝化”现象, 严重降低涂层沉积速率, 增加成本; 而氮分压较低时, 到达基体表面的粒子反应不充分, 未能完全氮化, 导致涂层硬度下降, 耐磨性差, 故选择合理的氮分压是制备刀具涂层的一项关键技术。周等人^[8]研究了不同 N_2/Ar 流量比对 TiAlN 涂层硬度的影响, 发现当 N_2/Ar 流量比为 5 : 1 时, 涂层由 fcc-(Ti,Al)N 纳米晶组成, 且 XRD 衍射峰沿 (220) 晶面择优生长, 涂层硬度高达 37 GPa。Tien 等人^[9]采用磁控溅射技术

研究了 N_2/Ar 流量比 ($R=N_2 \cdot (Ar+N_2)^{-1}$) 对 CrAlSiN 涂层的影响, 当 $R=0.33$ 时, 对应的晶粒尺寸最小, 涂层硬度最高达 30 GPa, 在 1100 °C 空气中保温 60 min 后, 涂层仍完好。

高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 是近年来发展的国际新型 PVD 技术, 突破了传统磁控溅射技术“低离化率”的瓶颈, 它具有较低占空比 (0.5%~5%)、高峰值功率 (0.5~10 kW/cm²)、高靶电流密度 (2~5 A/cm²) 和高离化率 (>50%) 等优点, 能够促进离子在基体表面沉积时产生局部外延生长, 可低温沉积结构致密、膜/基结合力高、无颗粒缺陷的高质量涂层, 已成为当下应用前景较广的研究方向^[10]。但 HiPIMS 技术沉积速率较低, 而脉冲直流磁控溅射 (Pulsed DC) 沉积速率较高、性能稳定, 若将两者结合起来, 可发挥各自优势, 但国内外相关研究并不多见^[11]。故本文采用高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合镀膜技术研制 Cr-Al-Si-N 纳米复合涂层, 选用三种靶材便于对涂层成分进行精准控制, 系统研究了反应溅射过程中 N_2/Ar 流量比对 Cr-Al-Si-N 涂层成分、微观结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响。

1 实验方法

1.1 涂层制备

利用高功率脉冲与脉冲直流磁控复合镀膜系统, 在单晶 Si (50 mm×20 mm×0.67 mm)、SUS304 不锈钢 (40 mm×30 mm×0.99 mm) 和硬质合金 (25 mm×25 mm×3 mm) 基体上沉积 Cr-Al-Si-N 涂层。所有基体依次在脱脂剂、超纯水、乙醇溶液中超声清洗 30 min, 然后将基片用高纯 N_2 (99.999%) 吹干并固定在旋转架上。靶材布局如图 1 所示。使用机械泵和涡轮分子泵将真空室压强抽至 3.0×10^{-3} Pa 以下。将 Cr 靶加载到高功率电源上, 而将高 Si 含量的 SiAl 靶 (其中 Si/Al 原子比为 90/10) 与 Al 靶加载到脉冲直流电源上。将 Ar (99.999%) 从 Cr 靶背部通入, 以缓解靶材钝化现象, 并控制工作压强为 1.5 Pa, 在 -800 V 偏

压下辉光清洗 10 min; 开启 Cr 靶, 在 -800、-600、-400、-200 V 偏压下依次轰击清洗 2 min, 去除基体表面杂质; 调节工作压强至 5.0×10^{-1} Pa, 将偏压降至 -60 V, 沉积 Cr 过渡层, 时间为 30 min, 用以提高膜/基结合力; 通入反应气体 N_2 , 并保持气体总流量为 140 mL/min, 维持工作压强在 5.0×10^{-1} Pa, 同时开 SiAl 靶和 Al 靶, 开始沉积 Cr-Al-Si-N 涂层, 镀膜时间严格控制在 180 min, 具体沉积参数如表 1 所示。

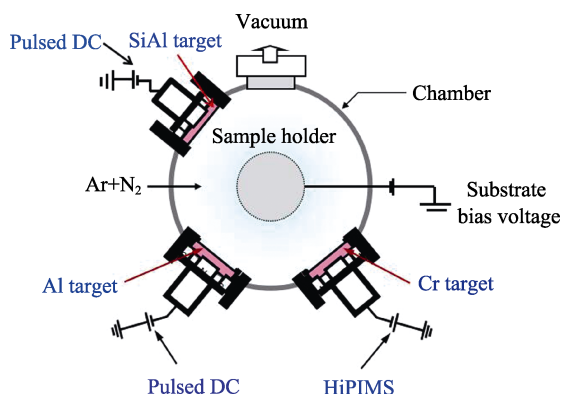


图 1 制备 Cr-Al-Si-N 涂层的靶材布局图

Fig.1 Layout of targets to fabricate the Cr-Al-Si-N coatings

表 1 高功率脉冲和脉冲直流磁控复合溅射

Cr-Al-Si-N 涂层的沉积参数

Tab.1 Deposition parameters of the Cr-Al-Si-N coatings fabricated by combined HiPIMS and pulsed DC magnetron sputtering

Parameters	Value
Base pressure/Pa	2.0×10^{-3}
Working pressure/Pa	7.0×10^{-1}
Bias voltage/V	-60
N_2/Ar flow ratio/(mL·min ⁻¹)	1/1 ($N_2 : Ar=70 : 70$) 2/1 ($N_2 : Ar=94 : 47$) 3/1 ($N_2 : Ar=105 : 35$) 4/1 ($N_2 : Ar=112 : 28$)
SiAl target sputtering power/kW	0.9
Deposition time/min	180
Substrate rotation speed/(r·min ⁻¹)	2
Al target sputtering power/kW	0.6
Cr target sputtering power/kW	0.8
High power supply voltage/V	580
Pulse width/ μ s	160
Frequency/Hz	160
Deposition temperature/ $^{\circ}C$	300

1.2 成分和结构

1) 采用扫描电子显微镜 (SEM, Nano430 型) 观察 Cr-Al-Si-N 涂层的表面与截面形貌, 元素成分利用 SEM 配备的能谱仪 (EDS) 进行分析。在高低真

空模式下, SEM 图像分辨率参数分别为 1.0 nm+15 kV (高真空) 和 1.5 nm+10 kV (低真空), 加速电压为 200 V~30 kV, 连续可调电子束流 0.3 pA~22 nA, 样品台移动范围 $X=Y=100$ mm, 放大倍数为 30 万倍。

2) 利用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-Discovery Brucker, Cu K α , 40 kV, 40 mA) 进行涂层的物相分析, 主要包括晶体的生长方向、择优取向等参数, 并进行定量分析。X 射线衍射数据采用阶梯扫描方式采集, 衍射角 (2θ) 模式扫描范围为 20° ~ 80° , 阶宽为 0.02° , 每步时间为 0.2 s。

1.3 性能测试

1) 利用纳米压痕仪 (CSM, TTX-NHT) 测试涂层的硬度和弹性模量。涂层有效杨氏模量根据公式 $E^*=E/(1-\nu^2)$ 计算, 其中, E 为杨氏模量, ν 为泊松比 (取值 0.28)。压痕测试选取尖端半径为 100 μ m 的 Berkovich 金刚石针尖 ($E=1140$ GPa 和泊松比 $\nu=0.07$), 并将压痕深度控制在涂层厚度的 1/10, 以避免基体效应对测试结果的影响, 硬度选取 25 个测试点取算数平均值。

2) 利用划痕测试仪 (Anton Paar, RST-3) 进行涂层膜/基结合力测试, 金刚石针尖锥顶角和半径分别为 120° 、100 μ m, 测试过程选取法向载荷 80 N, 加载速率 159 N/min, 划痕长度 3 mm 及划行速率 6 mm/min。样品重复测试 5 次, 取平均值作为膜/基结合强度。采用薄膜应力仪 (SuPro FST-150) 测量涂层的残余应力, 利用光杠杆曲率放大原理, 测试涂层沉积前后 Si 片的曲率半径, 再根据 Stony 公式计算残余应力。

3) 利用球-盘式摩擦磨损试验机 (J&L Tech, Tribometer) 测试涂层的摩擦学性能。实验测试在室温 (22 ± 3) $^{\circ}C$ 、相对湿度为 $(25 \pm 5)\%$ 的条件下进行。对磨副选取直径 6 mm 硬质合金球 (硬度为 (20 ± 2) GPa), 并选取滑动线速度 10 cm/s、法向载荷 2 N、旋转半径 8 mm 及总滑动距离 100 m。采用台阶仪 (KLA-Tencor, D-300) 对涂层的磨痕横截面进行扫描, 根据公式 $W=V/(F \times S)$ 计算磨损率, 其中, V 为磨损体积, F 为负载, S 为滑动距离。使用超景深显微镜 (KEYENCE, VHX-1000C) 观测涂层及对磨球表面磨痕形貌, 并研究其磨损机理。

2 实验结果与分析

2.1 相组成及成分

图 2 为不同 N_2/Ar 流量比下沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层中 Al、Cr、Si、N 含量曲线。由图 2 可得, 涂层内各元素含量受 N_2/Ar 流量比的影响较小。当 N_2/Ar 流量比由 1:1 增加至 2:1 时, 高浓度的 N_2 氛围下, 靶表面会吸附较多的氮离子, 生成一层具有较高熔点

的氮化物膜, 出现“钝化”现象, 从而降低靶材的溅射速率^[39]。同时, 由于真空室内等离子体浓度较高但不稳定, 使得靶表面出现异常放电现象, 导致涂层内部元素成分波动较大, 相应 N 含量由 54.16% 降至最低, 为 53.3%。当继续增加 N_2/Ar 流量比至 4 : 1 时, 靶表面溅射出的离子被氮离子充分反应, 使得涂层中 N 元素再次升高至 55.5%, 同时发现 Al 含量始终最低, 为 13%。一方面, Al 原子质量比 Cr 原子低, 相应生成的金属氮化物也具备较低的动能, 单位时间内沉积到基体表面的 Al 离子含量最低; 另一方面, Cr—N 的结合能为 -125 kJ/mol, 远低于 Al—N 的结合能 -319 kJ/mol, 在反应过程中, Al 离子不易与 N 元素成键^[12], 但随着 N 离子浓度持续提升, 相应 Al 含量小幅上升至 13.27%。综上所述, 在较高 N_2 氛围下, 真空室内 N 元素逐渐趋于饱和, 涂层内各元素含量改变幅值较小。

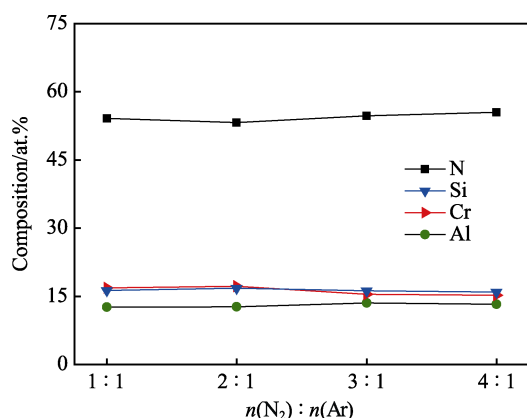


图 2 不同 N_2/Ar 比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的成分
Fig.2 Chemical composition of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

图 3 为不同 N_2/Ar 流量比下沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的 XRD 衍射图谱。由图 3 可得, 在 $2\theta=43.7^\circ$ 和 44.7° 处, 分别检测到沿 (200) 晶面生长的 fcc-CrN 与 fcc-AlN 相衍射峰; 在 $2\theta=63.5^\circ$ 和 65.18° 处, 分别检测到沿 (220) 晶面生长的 fcc-CrN 与 fcc-AlN 相衍射峰。随着 N_2/Ar 流量比的增加, 所有涂层均沿 (200) 晶面择优生长。结合热力学理论可知, 涂层的择优取向受表面能与应变能共同影响^[13-14], 对于 NaCl 型面心立方结构来说, (200) 晶面上悬空键和非平衡键密度值最低, 使其具有最低的表面自由能, 因此涂层沿 (200) 晶面择优生长。当 N_2/Ar 流量比为 4 : 1 时, 在 $2\theta=43.7^\circ$ 和 44.7° 处沿 (200) 晶面生长的衍射峰宽化较明显。一方面, 少量原子半径较大的 Al 原子 (0.143 nm) 以固溶形式置换原子半径较小的 Cr 原子 (0.127 nm), 形成 (Cr,Al)N 固溶体, 造成晶格畸变, 起到晶粒细化的作用^[15-16]; 另一方面, 涂层中的氮化硅可能会抑制晶粒生长。同时, 在 $2\theta=63.5^\circ$ 和 65.18° 处沿 (220) 晶面生长的相衍射峰强度逐渐降低, 一方面, 较高 N_2/Ar 流量

比会使基体表面原子流动性不足^[17]; 另一方面, 在图中未发现 Si 及含 Si 化合物衍射峰。而 Tien 等人^[9]将 N_2/Ar 流量比为 1 : 1 时制备的 Cr-Al-Si-N 涂层进行 XPS 分析, 发现: 较强的结合能峰 (101.8 eV) 与非晶氮化硅相对应, 说明 Si 元素将以无定型的形式存在; 大量非晶的形成阻碍了涂层内部结晶, 导致 (220) 晶面衍射峰变弱。此外也检测到沿 (110) 和 (200) 晶面生长 fcc-Cr 相衍射峰, 这归因于涂层较薄, 检测到 Cr 过渡层衍射峰。鉴于以上分析, Cr-Al-Si-N 涂层具有典型的纳米复合结构。

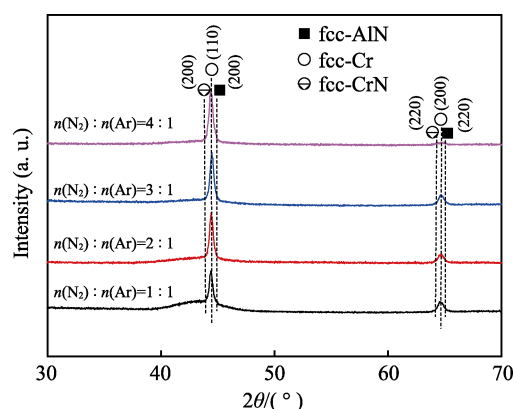


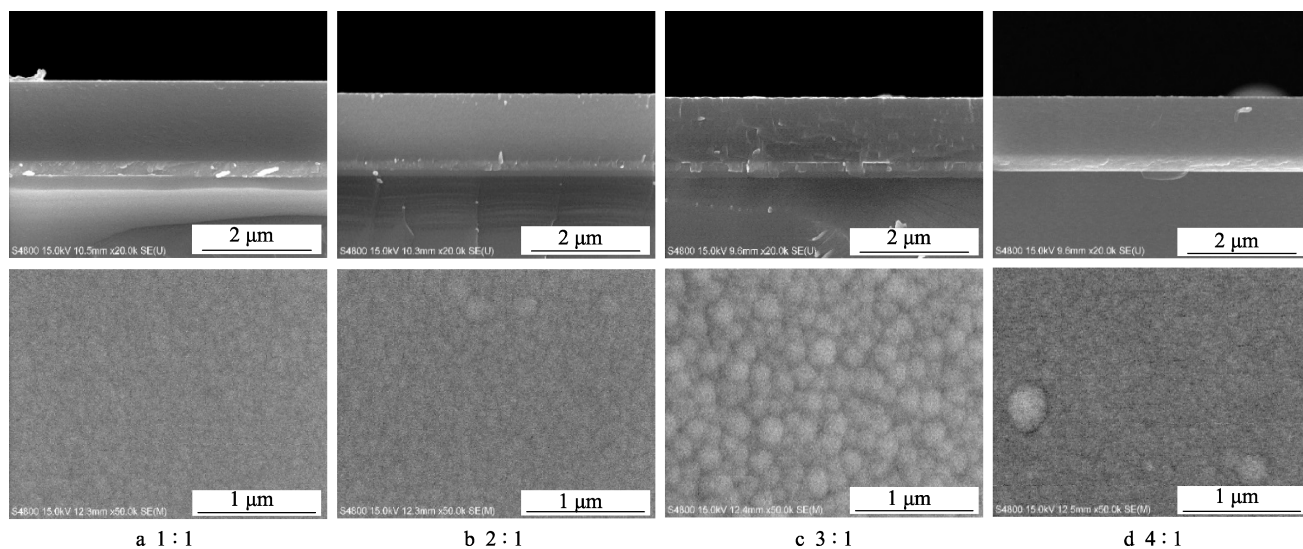
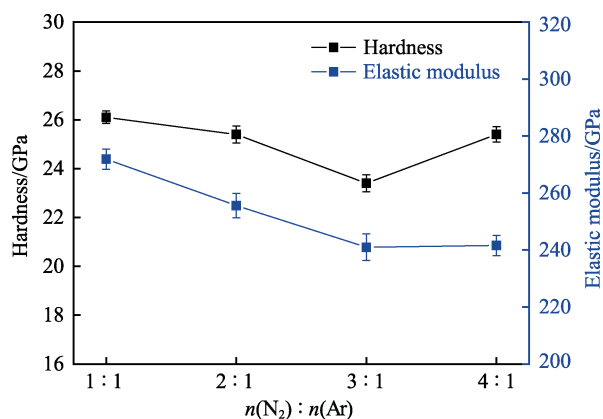
图 3 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

2.2 微观结构

图 4 为不同 N_2/Ar 流量比下沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层表面和截面形貌。由图 4a—d 可见, 所有涂层结构均无柱状晶特征。一方面是由于 HiPIMS 技术能将高能离子束流注入膜/基界面, 使涂层中产生二次形核, 柱状晶会向微细纳米晶转化^[18-20]; 另一方面, Si 元素掺杂能有效地抑制柱状纤维晶粒的生长。当 N_2/Ar 流量比较低时, 涂层表面光滑且无较大颗粒, 因为离子获得较高动能会轰击掉涂层表面松散颗粒, 表面孔隙能被致密的离子流填充^[21]。随着 N_2/Ar 流量比增至 3 : 1 时, 涂层表面颗粒尺寸明显变大且较为疏松, 由于溅射粒子动能损失较多, 无法翻越能量势垒, 即不能在基体表面进行有效地迁移, 晶粒形核位点降低, 加速粒子堆积形成较大晶粒团簇^[22], 同时粒子对孔洞等缺陷的填充作用减弱, 也会使涂层的缺陷较多。当 N_2/Ar 流量比增至 4 : 1 时, 发现尺寸较大的球状团簇数量减少, 尺寸降低, 并与 XRD 衍射峰宽化现象相吻合, 说明在高浓度的 N_2 氛围下, 晶粒生长受到抑制, 使得结构较为致密。

2.3 力学性能

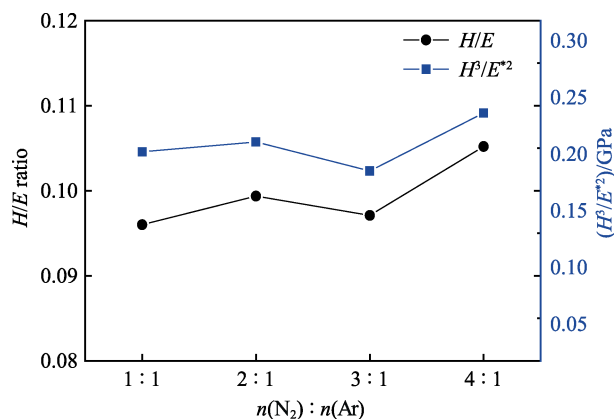
涂层硬度主要受晶体间相互作用、晶粒尺寸、非晶态含量等因素共同影响^[23]。图 5 为 Cr-Al-Si-N 涂层

图4 不同 N_2/Ar 比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的表面与截面形貌Fig.4 Surface and cross-sectional morphologies of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios图5 不同 N_2/Ar 比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的硬度与弹性模量Fig.5 Hardness and modulus of elasticity of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

的硬度和弹性模量曲线。由图5可见,当 N_2/Ar 流量比为 1:1 时,硬度和弹性模量达到最高,分别为 26.1 GPa 和 271.9 GPa。根据 XRD 分析可知,此时沿 (200) 晶面生长的 AlN 与 CrN 硬质相较多,使得硬度与弹性模量维持在较高值。随着 N_2/Ar 流量比增加至 3:1 时,硬度与弹性模量均迅速下降至最低值,分别为 23.4 GPa 和 241 GPa。一方面,在高浓度的 N_2 氛围下,在 XRD 中未发现氮化硅相,可能是因为 Si 元素与 N 元素以无定型结构形式存在。而王振玉等人^[24]指出,当游离态 Si 元素逐渐向无定型态的软质 Si_3N_4 相转化时,其体积将以 1.26~1.40 的倍数膨胀,这是导致涂层硬度和弹性模量降低的主要原因。当继续增加 N_2/Ar 流量比至 4:1 时,硬度增加至较高值 25.4 GPa,而弹性模量基本维持不变。结合 XRD 发现,沿 (200) 晶面的衍射峰变宽,说明晶粒细化并能够与表面形貌相对应,同时根据 Hall-Petch 理论可知^[25],晶粒尺寸减小能够增加晶界数量,即晶界越多,越能

够有效地缓解位错的发生,起到晶界强化的作用,从而提高涂层的硬度。

H/E 和 H^3/E^{*2} 分别代表涂层抗弹性变形和抗塑性变形的重要指标,值越高(即高硬度与低弹性模量),对应涂层抗弹性变形和抗塑性变形的能力越强,能够减少应变积累,以提高涂层的韧性与抗断裂能力^[26]。图6为 Cr-Al-Si-N 涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2} 变化曲线,发现 H/E 和 H^3/E^{*2} 呈现相似趋势,当 N_2/Ar 流量比由 1:1 增加至 2:1 时, H/E 和 H^3/E^{*2} 先逐渐增加至较高值,分别为 0.1 和 0.21 GPa,说明涂层具有较强的抗弹性变形与抗塑性变形能力。进一步增加 N_2/Ar 流量比至 4:1 时,可见 H/E 和 H^3/E^{*2} 均达到最高值,分别为 0.11 和 0.24 GPa。Chang 等人^[27]研究指出,当 Cr-Al-Si-N 涂层中 Si 元素含量为 9.0% 时,对应的 H^3/E^{*2} 值最高,为 0.475 GPa,此时涂层最耐磨,对应的磨损率最低,为 $6.3 \times 10^{-4} \mu m^3/(N \cdot \mu m)$,这也说明 H/E 和 H^3/E^{*2} 值越高,对应涂层的耐磨性越高。因此

图6 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的 H/E 和 H^3/E^{*2} Fig.6 H/E and H^3/E^{*2} values of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

当 N_2/Ar 流量比为 4 : 1 时, 涂层兼具高韧性与高耐磨性能, 为接下来的摩擦试验奠定了理论基础。

图 7 为不同 N_2/Ar 流量比下沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的残余应力。残余应力受涂层与基体热膨胀系数不匹配和内部生长应力共同影响。由图 7 可知, 所有涂层均表现为压应力状态, 由于涂层与基体的热膨胀系数存在差异, 镀膜降温过程中, 涂层收缩程度比基体小, 这将诱发涂层内部产生压应力^[28]。此外, 沉积过程中, 溅射离子对基体表面不断撞击造成喷丸效应, 也会形成压应力。当 N_2/Ar 流量比为 3 : 1 时, 参与成膜的粒子与氮离子碰撞几率增大, 能量损失较多, 对涂层的轰击作用降低, 涂层的致密度降低, 对应压应力下降至 -0.48 GPa。当 N_2/Ar 流量比增至 4 : 1 时, 对应压应力反弹至最高, 为 -0.56 GPa。结合截面形貌可知, 此时涂层的厚度值最低, 为 $1.43 \mu m$ 。涂层厚度的降低也会加剧热膨胀系数的不匹配, 从而造成较大的生长应力^[29-30]。

涂层的膜/基结合力如图 8 所示。由于界面性质存在差异, 涂层和基体材质、结构和厚度均影响膜/基结合强度。由图 8 可得, 随着 N_2/Ar 流量比的增加,

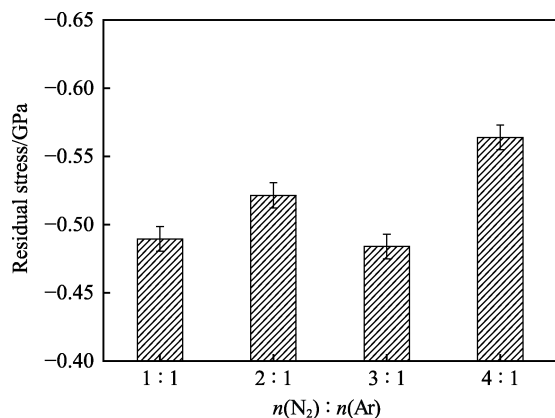


图 7 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的残余应力
Fig.7 Residual stress of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

临界载荷在 22.8~36.5 N 范围内变化, 呈现先上升再降低趋势。同时, 当 N_2/Ar 流量比为 3 : 1 时, 对应临界载荷达到最高, 为 36.5 N, 此时涂层的硬度与弹性模量最低, 说明涂层内部氮化硅较软, 起到缓冲作用, 而硬质相颗粒被包裹, 可有效地减缓位错及裂纹的萌生与扩展^[5,31-32]。此外, 由于 Cr 过渡层存在, 能有效降低膜/基界面处应力突变, 从而将外界应力由涂层平稳过渡至基体^[33], 从而改善膜/基结合强度。当 N_2/Ar 流量比为 4 : 1 时, 临界载荷降至最低, 为 22.8 N, 这可能归因于在载荷作用下, 较高的应力会加剧涂层从基体表面脱落^[34]。

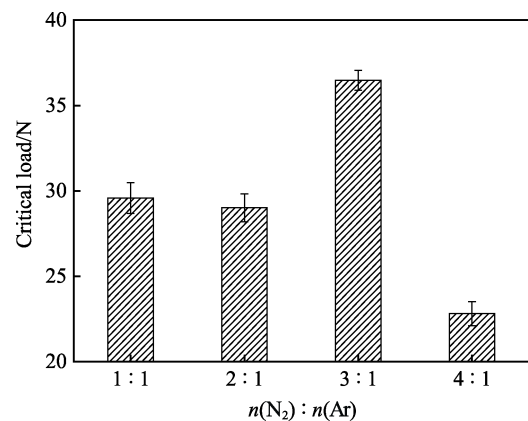


图 8 不同 N_2/Ar 流量比的 Cr-Al-Si-N 涂层的膜/基结合力
Fig.8 Adhesion of film/substrate of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

划痕形貌如图 9 所示。可以发现, 载荷施加初始阶段, 涂层未出现剥落; 当载荷逐渐增加至 80 N 时, 所有涂层均从基体上剥落, 本次定义涂层开始从基体表面剥落的点为临界载荷 L_{c1} 。在划痕测试过程中, 涂层表面在压应力与剪切应力联合作用下, 小面积褶皱会沿着缺陷迅速扩展, 并导致涂层与基体之间出现大面积剥落, 且失效机理以涂层自身断裂及与基体剥离两方面为主。当 N_2/Ar 流量比为 3 : 1 时, 划痕形貌裂纹最少, 块状剥落程度较轻, 归因于涂层具备最

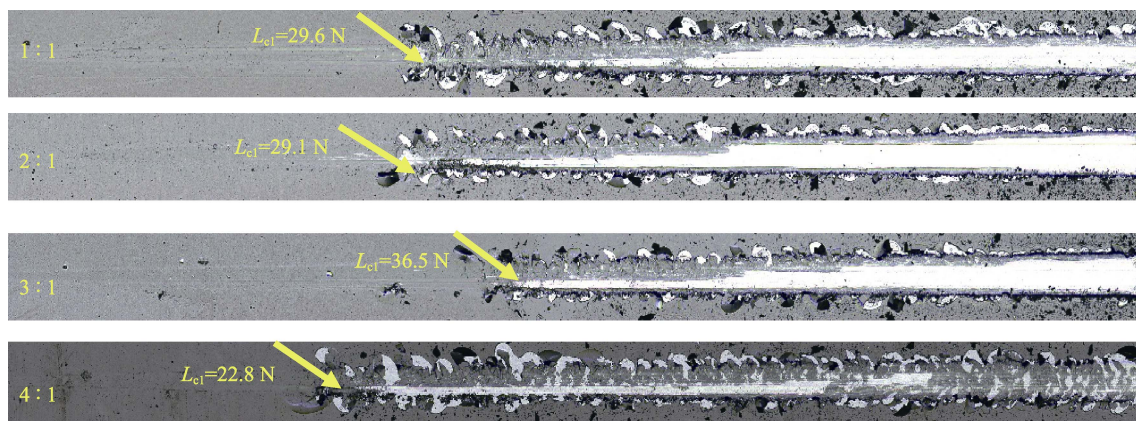


图 9 不同 N_2/Ar 流量比的 Cr-Al-Si-N 涂层的划痕形貌
Fig.9 Scratch morphology of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

低的弹性模量,单位面积承载的应力较少,可在一定程度上提高涂层的膜/基结合强度。

2.4 摩擦学性能

为深入探究涂层的摩擦磨损机制,采用超景深显微镜观察 CrAlSiN 涂层与硬质合金球对磨后的磨损形貌,见图 10。随着 N_2/Ar 流量比的增加,涂层表面磨痕磨损程度减弱且宽度较窄,而与之对应的硬质合金球表面磨损变化不明显,也未发现磨屑粘结现象。当 N_2/Ar 流量比为 1:1 时,磨痕局部分布黑色磨屑

(黑色阴影),这归因于涂层硬度达到最高,在外界应力作用下,硬质碎块易发生脆性剥落造成磨损加剧,局部产生的细微裂纹将导致涂层迅速剥落;同时磨痕边缘也存在一些犁沟,说明在摩擦实验过程中,较多磨痕碎片对磨痕两侧刮擦造成损伤。此时涂层的磨损机制以粘着磨损和磨粒磨损共同主导。当 N_2/Ar 流量比为 4:1 时,磨痕较窄,涂层耐磨性好,与其较高的 H/E 和 H^3/E^{*2} 值有关,表明涂层抗弹塑性变形能力强,涂层韧性好,能将磨副施加的法向载荷分散在更宽的弹性应变区域内,提高涂层的耐磨性能。

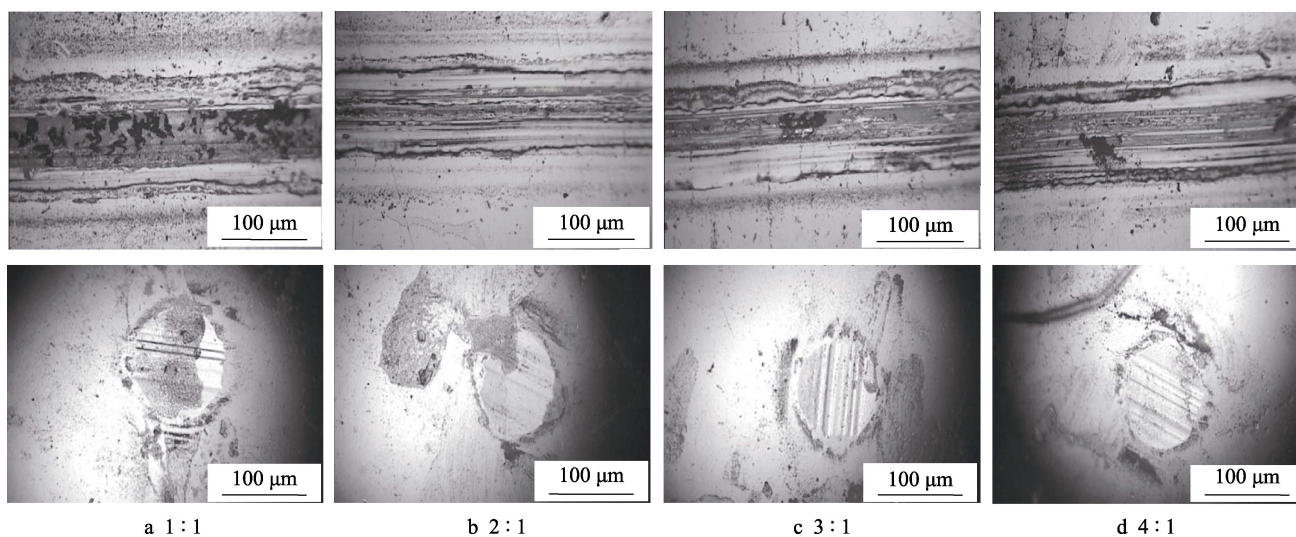


图 10 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层及其摩擦副表面磨损形貌

Fig.10 Surface wear morphology of Cr-Al-Si-N coatings and their friction pairs deposited at different N_2/Ar ratios

进一步探究 N_2/Ar 流量比对 Cr-Al-Si-N 涂层平均摩擦系数的影响。由图 11 可见,随着 N_2/Ar 流量比的增加,摩擦系数在 0.52 上下浮动。当 N_2/Ar 流量比为 1:1 时,摩擦系数较低,为 0.51。这是由于涂层的硬度值最高,而 Archard 理论指出^[35-36],在相同法向载荷条件下,涂层的硬度越高,越容易降低对磨副间有效接触面积,使得摩擦系数越低,但硬度不是衡

量涂层摩擦系数的唯一标准。当 N_2/Ar 流量比为 3:1 时,对应的摩擦系数最低,为 0.5。可归因于涂层中 Al 元素含量升至最高,为 13.6%,大量 Al 元素在摩擦过程中易生成较多的 Al_2O_3 润滑相,能够起到减摩作用。当 N_2/Ar 流量比为 4:1 时,对应的摩擦系数最高,为 0.55,归因于涂层的弹性模量较低,在摩擦过程中摩擦接触面积较大,使得摩擦系数较高,但此时涂层具有较好的弹性恢复能力,对应的磨痕宽度较窄。综上所述,摩擦系数受元素成分、晶体结构、硬度等多种因素共同影响。

图 12 为 Cr-Al-Si-N 涂层的磨损率。由图 12 可知,磨损率随 N_2/Ar 流量比的增加呈现近似线性降低趋势。当 N_2/Ar 流量比为 1:1 时,磨损率高达 $6.8 \times 10^{-4} \mu m^3/(N \cdot \mu m)$,由于此时涂层的硬度最高,弹性恢复能力最差,在摩擦过程中硬质碎片容易剥落,逐渐转移至摩擦界面处,导致涂层磨损加剧。当 N_2/Ar 流量比逐渐增加至 4:1 时,磨损率降至最低,为 $1.9 \times 10^{-4} \mu m^3/(N \cdot \mu m)$,表现出优异的耐磨损性能。这与图 6 结论一致,对应 H/E 和 H^3/E^{*2} 最高,分别为 0.11 和 0.24 GPa,说明涂层在外界载荷作用下能够产生弹性恢复,此时涂层被赋予较好的韧性,更耐磨^[37]。但此时对应的摩擦系数最高,研究发现涂层的摩擦系数

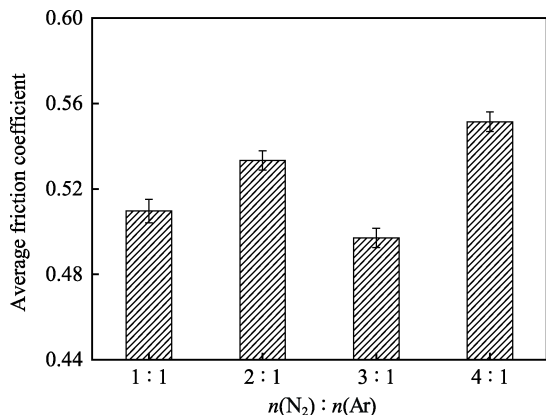


图 11 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的平均摩擦系数

Fig.11 Average friction coefficient of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

与磨损率变化规律并不总是一致, 即涂层出现“高摩擦、低磨损”现象^[38]。综上所述, 反应过程中 N_2/Ar 流量比增加至 4:1 时, Cr-Al-Si-N 涂层的结构较致密, 耐磨性达到最优。

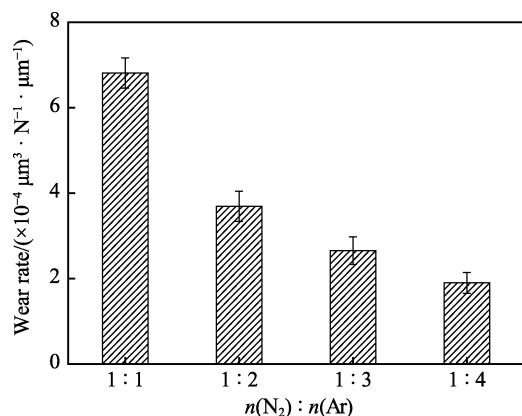


图 12 不同 N_2/Ar 流量比沉积的 Cr-Al-Si-N 涂层的磨损率
Fig.12 Wear rate of the Cr-Al-Si-N coatings deposited at different N_2/Ar flow ratios

3 结论

1) Cr-Al-Si-N 涂层由面心立方结构的 CrN 与 AlN 相组成, 且沿(200)晶面择优生长。

2) N_2/Ar 流量比增加至 3:1 时, 膜/基结合最好, 为 36.5 N; 摩擦系数和内应力较低, 分别为 0.5 和 -0.48 GPa, 可归因于涂层的韧性得到改善。

3) 当 N_2/Ar 流量比为 4:1 时, 涂层硬度高达 25.4 GPa, H/E 和 H^3/E^2 达到最高值, 分别为 0.11 和 0.24 GPa, 磨损率最低, 约为 $1.9 \times 10^{-4} \mu m^3/(N \cdot \mu m)$, 涂层耐磨性能最好。

参考文献:

- [1] WU W W, CHEN W L, YANG S B, et al. Design of Al-CrSiN multilayers and nanocomposite coating for hss cutting tools[J]. Applied surface science, 2015, 351: 803.
- [2] KOPF A, JOZEF K, TODT J, et al. Nanostructured coatings for tooling applications[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2017, 62: 219.
- [3] 余春燕, 王社斌, 尹小定, 等. CrAlN 涂层高温抗氧化性的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1015-1018.
YU Chun-yan, WANG She-bin, YIN Xiao-ding, et al. Study on high-temperature oxidation resistance of CrAlN coatings[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [4] HOFMANN S, JEHN H A. Oxidation behavior of CrN_x and $(Cr,Al)N_x$ hard coatings[J]. Materials & corrosion, 2015, 41(12): 756-760.
- [5] WANG Y X, ZHANG S, LEE Jyh-wei, et al. Toward hard yet tough CrAlSiN coatings via compositional grading[J]. Surface and coatings technology, 2013, 231: 346-352.
- [6] 张济, 房海波, 黄曼, 等. Si 含量对 CrAlSiN 涂层抗氧化性能的影响[J]. 沈阳理工大学学报, 2017, 36(1): 5-8.
ZHANG Ji, FANG Hai-bo, HUANG Man, et al. Effect of Si Content on the oxidation resistance of CrAlSiN films[J]. Journal of Shenyang Institute of Technology, 2017, 36(1): 5-8.
- [7] KUO Y C, WANG C J, LEE J W. The microstructure and mechanical properties evaluation of CrTiAlSiN coatings: Effects of silicon content[J]. Thin solid coatings, 2017, 638: 220-229.
- [8] 周陶, 袁军堂, 汪振华, 等. 工艺参数对多弧离子镀 TiAlN 涂层铝含量和硬度的影响[J]. 机械制造与自动化, 2017, 46(5): 15-19.
ZHOU Tao, YUAN Jun-tang, WANG Zhen-hua, et al. The effect of process parameters on the content and hardness of Al in TiAlN coating by multi-arc ion plating[J]. Mechanical manufacturing and automation, 2017, 46(5): 15-19.
- [9] TIE S K, LIN C H, TSAI Y Z, et al. Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary Cr-Al-Si-N coatings at elevated temperatures[J]. Surface and coatings technology, 2017, 202(4-7): 735-739.
- [10] HSIAO Y C, LEE J W, YANG Y C, et al. Effects of duty cycle and pulse frequency on the fabrication of AlCrN thin coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. Thin solid coatings, 2013, 549: 281-291.
- [11] 贵宾华, 周晖, 郑军, 等. 脉冲峰值电流对 HiPIMS/DCMS 共沉积制备 AlCrTiN 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 56-65.
GUI Bin-hua, ZHOU Hui, ZHENG Jun, et al. The effect of pulse peak current on the properties of AlCrTiN coatings prepared by HiPIMS/DCMS co-deposition[J]. China surface engineering, 2016, 29(5): 56-65.
- [12] 吕艳红, 孔庆花, 吉利, 等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAlN 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 7-12.
LYU Yan-hong, KONG Qing-hua, JI Li, et al. Influence of nitrogen flows on properties of CrAlN film prepared by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering[J]. China surface engineering, 2011, 24(4): 7-12.
- [13] PELLEGGI J, ZEVIN L Z, LUNGO S, et al. Reactive sputter deposited TiN coatings on glass substrates[J]. Thin solid coatings, 1991, 197(1-2): 117-128.
- [14] CHEN M H, CHEN W L, CAI F, et al. Structural evolution and electrochemical behaviors of multilayer AlCrSiN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2016, 296: 33-39.
- [15] TIEN S K, LIN C H, TSAI Y Z, et al. Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary CrAlSiN coatings at elevated temperatures[J]. Surface and coatings technology, 2007, 202(4-7): 735-739.
- [16] TOMAS P, ALBANO C. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings structure and oxidation[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 129(1): 195-201.

- [17] CHEN M H, CHEN W L, CAI F, et al. Structural evolution and electrochemical behaviors of multilayer AlCrSiN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2016, 296: 33-39.
- [18] ZHOU H, ZHENG J, GUI B H, et al. AlTiCrN coatings deposited by hybrid HIPIMS/DC magnetron co-sputtering [J]. Vacuum, 2017, 136: 129-136.
- [19] MIYAKE T, KISHIMOTO A, HASEGAWA H. Tribological properties and oxidation resistance of (Cr,Al,Y)N and (Cr,Al,Si)N coatings synthesized by radio-frequency magnetron sputtering method[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(7): 290-294.
- [20] ZHANG G G, WANG L P, YAN P X, et al. Structure and mechanical properties of Cr-B-N coatings deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 486: 227-232.
- [21] PSZYK A V, COY L E, NOWACZYK G, et al. High temperature behavior of functional TiAlBSiN nanocomposite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2016, 305: 49-61.
- [22] LEE J W, TIEN S K, KUO Y C, et al. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200: 3330.
- [23] PATSCHEIDER J, ZEHNDER T, DISERENS M. Structure-performance relations in nanocomposite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2001, 146-147: 201-208.
- [24] 王振玉, 徐胜, 张栋, 等. N_2 流量对 HiPIMS 制备 TiSiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(5): 540-546.
- WANG Zhen-yu, XU Sheng, ZHANG Dong, et al. Effects of N_2 flow rate on the structure and mechanical properties of TiSiN coatings prepared by HiPIMS[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(5): 540-546.
- [25] CHEN Y, DU H, CHEN M, et al. Structure and wear behavior of AlCrSiN-based coatings[J]. Applied surface science, 2016, 370: 176-183.
- [26] REBOUTA L, TAVARES C J, AIMO R, et al. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2000, 133-134: 234-239.
- [27] CHANG C C, CHEN H W, LEE J W, et al. Influence of Si contents on tribological characteristics of CrAlSiN nanocomposite coatings[J]. Thin solid coatings, 2015, 584: 46.
- [28] WANG T G, ZHAO S S, HUA W G, et al. Estimation of residual stress and its effects on the mechanical properties of detonation gun sprayed WC-Co coatings[J]. Materials science and engineering, 2010, 527: 454-461.
- [29] 张显程, 徐滨士, 王海斗, 等. $ZrO_2/NiCoCrAlY$ 功能梯度涂层残余应力分析[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 86-89.
- ZHANG Xian-cheng, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, et al. Analysis on the residual stress in functionally gradient $ZrO_2/NiCoCrAlY$ Coating[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2005, 26(2): 86-89.
- [30] 赵升升, 程毓, 常正凯, 等. N_2 分压对(Ti,Al)N 涂层应力分布及其力学性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(3): 277-282.
- ZHAO Sheng-sheng, CHENG Yu, CHANG Zheng-kai, et al. Effects of N_2 partial pressure on stress distribution and mechanical properties of (Ti,Al)N coatings[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(3): 277-282.
- [31] WANG T G, DAWOON J, LIU Y M, et al. Study on nanocrystalline Cr_2O_3 films deposited by arc ion plating: II. Mechanical and tribological properties[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(10): 2638-2644.
- [32] HUANG L L, ZOU C W, XIE W, et al. Influence of Si contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of Cr-Si-N coatings[J]. Ceramics international, 2016, 42: 5062.
- [33] KIM H K, LA J H, KIM K S, et al. The effects of the H/E ratio of various CrN interlayers on the adhesion strength of CrZrN coatings on tungsten carbide substrates[J]. Surface and coatings technology, 2015, 284(25): 230-234.
- [34] WANG T G, ZHAO S S, HUA W G, et al. Design of a separation device used in detonation gun spraying system and its effects on the performance of WC-Co coatings[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(12): 1637-1644.
- [35] LIU Y M, HAN R Q, LIU F, et al. Sputtering gas pressure and target power dependence on the microstructure and properties of DC-magnetron sputtered AlB_2 -type WB_2 films[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 703(6): 188-197.
- [36] GENG D S, LI H X, ZHANG Q, et al. Effect of incorporating oxygen on microstructure and mechanical properties of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating [J]. Surface and coatings technology, 2017, 310: 223-230.
- [37] WU Z L, LI Y G, WU B, et al. Effect of microstructure on mechanical and tribological properties of TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Thin solid coatings, 2015, 597: 197-205.
- [38] CHANG C C, CHEN H W, LEE J W, et al. Influence of Si contents on tribological characteristics of CrAlSiN nanocomposite coatings[J]. Thin solid films, 2015, 584: 46.
- [39] 佟洪波, 柳青. 反应溅射制备 AlN 薄膜靶中毒机制的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(6): 739-742.
- TONG Hong-bo, LIU Qing. Target poisoning mechanisms in growth of AlN films by reactive magnetron sputtering [J]. Journal of vacuum science and technology, 2011, 31(6): 739-742.