

PVD 纳米涂层致硬机理研究现状及发展

吴雁, 王冰, 王犁, 肖礼军, 张而耕

(上海应用技术大学 上海物理气相沉积(PVD)超硬涂层及装备工程技术研究中心, 上海 201418)

摘要: 从纳米多层涂层和纳米复合涂层两个角度总结了 PVD 纳米涂层的强化机制和涂层设计准则, 提出了现有的涂层强化机制及涂层设计准则主要存在涂层强化机制适用性不足和理论性问题缺乏实验手段论证两个问题, 并合理分析了问题存在的原因。从纳米多层涂层和纳米复合涂层两个角度, 综述了 PVD 纳米涂层致硬机理的国内外研究现状。研究现状表明, 涂层强化机制和一些涂层表征实验在涂层致硬机理研究中扮演着重要的角色, 研究者们根据涂层强化机制和必要的实验手段对涂层的致硬机理进行了分析。但是涂层强化机制并非涂层致硬机理研究中必不可少的工具, 既存在用一种或多种涂层强化机制解释涂层致硬机理的情况, 又存在未使用涂层强化机制去解释涂层致硬机理的情况。针对这种现象, 分析了其存在的内因和外因。外因为涂层材料组合方式和实验研究变量不同; 内因为涂层强化机制及设计准则不完善。最后结合 PVD 纳米涂层致硬机理研究现状存在的问题, 本着完善涂层强化机制和设计准则的目的, 对未来研究方向进行了展望。

关键词: 纳米多层涂层; 纳米复合涂层; 致硬机理; 强化机制; 涂层设计准则; 共格外延生长

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0090-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.011

Research Status and Development of Hardening Mechanism of PVD Nano-coatings

WU Yan, WANG Bing, WANG Li, XIAO Li-jun, ZHANG Er-geng

(Shanghai Engineering Research Center of Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and Equipment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the strengthening mechanism and design criteria of PVD nano-coating from the perspectives of nano-multilayer coating and nano-composite coating, to propose the two main issues as poor applicability of coating strengthening mechanism and lack of experimental means to prove theoretical problems existing in the current coating strengthening mechanism and coating design criteria and analyze the causes of the problems reasonably. The research status of the hardening mechanism of PVD nano-coating at home and abroad was reviewed from the perspectives of nano-multilayer coating and nano-composite coating. The research revealed that the strengthening mechanism and some coating characterization experiments played significant roles in the study of coating hardening mechanism. The researchers analyzed the hardening

收稿日期: 2019-11-20; 修订日期: 2020-01-25

Received: 2019-11-20; Revised: 2020-01-25

基金项目: 上海市重点支撑计划 (170905038000); 上海市联盟计划 (LM201920)

Fund: Key Support Plan of Shanghai Science and Technology Committee (170905038000), Shanghai Affiliate Programs (LM201920)

作者简介: 吴雁 (1970—), 女, 博士, 副教授, 主要从事表面工程和先进制造技术的研究。邮箱: wuyan613613@126.com

Biography: WU Yan (1970—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and advanced manufacturing technology. E-mail: wuyan613613@126.com

引文格式: 吴雁, 王冰, 王犁, 等. PVD 纳米涂层致硬机理研究现状及发展[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 90-97.

WU Yan, WANG Bing, WANG Li, et al. Research status and development of hardening mechanism of PVD nano-coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 90-97.

mechanism of the coating according to the strengthening mechanism and necessary test methods. However, the strengthening mechanism of coating was not an essential tool for the study of the hardening mechanism of coating. There was not only one or more coating strengthening mechanisms to illustrate the coating hardening mechanism, but also no coating strengthening mechanism to explain the coating hardening mechanism. In view of this phenomenon, the internal and external factors were analyzed. The external factor was that the combination of coating materials and experimental variables were different; and the internal factor was that the coating strengthening mechanism and design criteria were not perfect. Finally, combined with the existing issues in the research on the hardening mechanism of PVD nano-coating, the future research direction was proposed based on the purpose of improving coating strengthening mechanism and design criteria.

KEY WORDS: nano-multilayer coating; nano-composite coating; hardening mechanism; strengthening mechanism; coating design criteria; co-epitaxy growth

现代加工业的发展呈现出高速、干式、绿色的方式,对模具、刀具及刀具表面涂层材料提出越来越高的要求^[1-4],而具有“超硬、强韧、耐磨、自润滑、耐腐蚀”特点的物理气相沉积(PVD)纳米涂层成为了近些年来研究的热点之一。PVD 纳米涂层属于新型纳米结构涂层,按涂层结构分类,主要包括纳米多层涂层和纳米复合涂层^[4-6]。纳米多层涂层是在垂直于薄膜方向上,由两种或两种以上不同的材料,以纳米量级 A、B 层相互交替沉积生长,形成的多层周期性结构,如图 1a 所示。A、B 称为调制层,每相邻两层 A 和 B 形成一个基本单元,其厚度称为调制周期^[4-6]。纳米复合涂层类似网状结构,如图 1b 所示,其中剖面线部分为基本相,空白部分为界面相,后者包裹前者的结构为纳米复合涂层一般结构。

PVD 纳米涂层的微结构特征,对涂层的力学性

能影响很大,有时会使涂层产生硬度异常升高的超效应^[4-6],同样地,也可能使涂层硬度大幅度降低^[4,51]。文中从上述两种涂层结构出发,分别总结了涂层的强化机制和设计准则,提出其中存在的问题,并阐明原因。从两种涂层结构综述了涂层致硬机理研究现状,发现其中存在的一些相似之处,合理地分析了这种现象存在的原因。结合当前研究现状存在的问题,适当地提出了一些改善措施,对今后研究发展方向进行了展望。

1 PVD 纳米涂层强化机制及设计准则

涂层设计准则可以对涂层初期设计阶段进行科学地指导,合理地确定具有优异力学性能的涂层的材料组成类型。涂层强化机制可以定量解释涂层硬度的变化,也可以依据涂层表征实验结果定性分析涂层强化的原因^[4-6]。

1.1 PVD 纳米多层涂层强化机制及设计准则

对于纳米多层涂层来讲,涂层强化机制主要有 Hall-Petch 细晶强化理论、共格协调应变理论和模量差理论。

1.1.1 Hall-Petch 细晶强化理论

Hall-Petch 细晶强化理论主要用于解释多晶中晶粒尺寸和屈服应力(或硬度)的关系。在涂层制备过程中,当材料的晶粒尺寸减小时,涂层材料内部生成的微裂纹和空位尺寸有减小的趋势,这种趋势使材料的强度和硬度得以增加^[4-6],因而被称为细晶强化。

1.1.2 共格协调应变(交变应力场)理论

共格协调应变(交变应力场)理论^[7]认为导致涂层硬度升高的主要原因是涂层间因点阵错配而产生的共格协调应变。当涂层沉积在单晶基底上时,涂层的晶格会与基体产生共格外延生长,这种生长方式由于不同的晶格常数而产生,使得涂层内部产生弹性应力和应变。晶格常数大的层受压应力^[8],晶格常数小的层受拉应力,在涂层的生长方向上形成交变应力

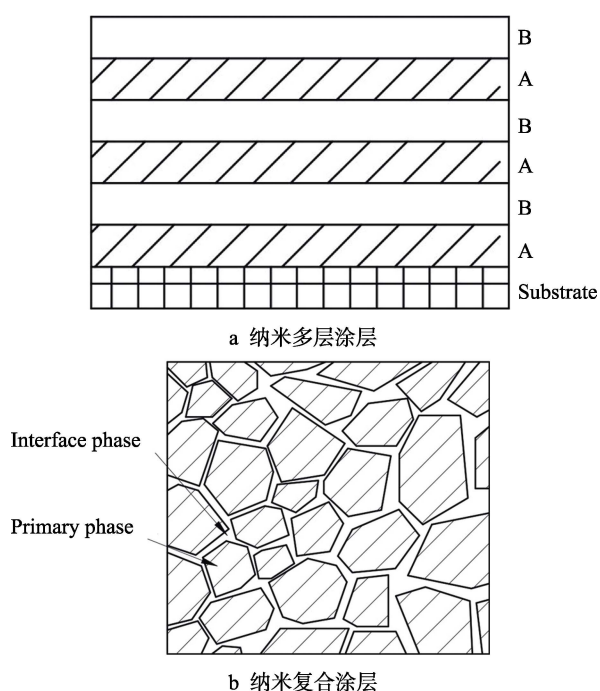


图 1 纳米多层涂层和纳米复合涂层示意图

Fig.1 Diagrams of nano-multilayer coating (a) and nano-composite coating (b)

场,使得位错运动受阻,造成涂层的强化。

1.1.3 模量差理论

模量差理论是由 J. S. Koehler^[9]在 1970 年提出的。这种理论认为,形成纳米多层涂层时,如果组成多层涂层的两种材料的剪切模量不同,这两种材料会有不同的单位长度位错能。再者,形成的纳米多层涂层为了保持较低的能量状态,位错倾向于停留在具有低剪切模量的材料层中,当位错从低剪切模量向高剪切模量层运动时,调制界面处会产生一个附加应力,阻止位错运动,从而使得薄膜强化。

1.1.4 设计准则

由模量差理论, Koehler^[9]给出了纳米多层涂层的设计准则: 1) 两调质层的晶格常数在室温下应基本保持一致,同时热膨胀系数基本相同,两种晶体以共格外延方式生长^[4-6],并且温度的改变不会破坏这种生长状态。2) 两调质层的剪切模量差应大一些,以增加位错运动时所受的镜像阻力,且两种材料应形成足够强的结合键,使层间具有足够的结合力。3) 低剪切模量层应该足够薄,高模量的层也不能太厚,前者限制涂层内部位错的增殖,后者是为了避免发生位错在两调制层处大量堆积而产生应力集中的现象。

1.2 PVD 纳米复合涂层强化机制及设计准则

对于纳米复合涂层的研究,主要有四种涂层强化机制: Hall-Petch 细晶强化理论、共格协调应变(交变应力场)理论、固溶强化、S. Veprék 的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/ α -Si₃N₄)模型。

一些涂层,如 Ti-Al-Si-N 纳米多层涂层和纳米复合涂层,虽然宏观上具有不同的结构特征,但是微观上具有相似的涂层生长沉积方式(共格外延生长)^[4,6],对于不同微结构特征的涂层进行致硬机理解释时,可以使用一些相同的涂层强化机制,如共格协调应变(交变应力场)理论。对于 Hall-Petch 细晶强化理论,研究者往往利用 Hall-Petch 公式^[4-6]对涂层硬度变化进行分析,与纳米多层涂层论述相符,不再赘述。接下来对于纳米复合涂层其他强化机制进行阐述。

1.2.1 固溶强化

固溶强化^[10]指的是在制备薄膜的过程中,添加的其他原子有一部分会溶入原有晶体的晶格内。当原子以间隙原子的形式存在时,会形成间隙固溶体;当原子置换原有的原子时,则形成置换固溶体。固溶体的产生导致原有的晶格被破坏,从而产生晶格畸变,使薄膜强化。

1.2.2 S. Veprék 的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/ α -Si₃N₄)模型

S. Veprék 的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/ α -Si₃N₄)模型^[11]认为, TiN 和 Si₃N₄ 在热力学上具有强烈的不互溶性,制备的 TiN/Si₃N₄ 复合涂层会形成非晶 Si₃N₄ 界

面相分隔并包裹 TiN 纳米晶结构,其中 Si₃N₄ 界面相厚度约为 1~2 单分子层厚, TiN 纳米晶直径小于 10 nm,这种结构通常会被写成 nc-TiN/ α -Si₃N₄ 的形式, nc 代表纳米晶, α 代表非晶。再者,在此结构中, Si₃N₄ 相以非晶态形式存在于 TiN 晶粒周围,阻碍了 TiN 晶粒长大,使得 TiN 晶粒尺寸很小,位错难以在 TiN 纳米晶中产生或增殖。另外,非晶 Si₃N₄ 界面相的厚度值很小,裂纹在界面上扩展也受到限制,从而纳米复合涂层会获得很高的硬度。

1.2.3 设计准则

基于 S. Veprék 的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/ α -Si₃N₄)模型, S. Veprék 提出了纳米复合涂层设计准则^[12]: 1) 有足够的元素形成非晶相包裹晶体相的复合涂层结构,并且涂层各相可以在热力学作用和化学活性下分离^[4]。2) 纳米复合涂层各组成相的本身强度应较高,且各组成相应互不相溶。3) 为了减少裂纹的生成和扩展,涂层的非晶相应具有高的裂纹生成能和裂纹扩展能。4) 纳米复合涂层的制备温度保持适当,避免各晶相间相互扩散。

1.3 小结

PVD 纳米涂层的强化机制和设计准则还在发展之中,表现出许多的问题,主要有两个方面: 1) 涂层强化机制适用性不足,一些相同的涂层结构存在着多种涂层强化机制,造成这种问题的主要原因是组成涂层材料的组合多样,不同材料组合会形成不同的晶体结构和微结构特征。2) 理论性问题缺乏实验手段论证,因为缺乏足够的实验论据,研究人员对相同结构的涂层硬度变化现象存在不同的观点。这种问题的根本所在是具体实验条件存在一定未知性,涂层强化机制不完善。

虽然一些研究^[4-6]对纳米多层涂层设计准则进行了补充修订,也有些研究^[13-15]对纳米复合涂层强化机制提出了不同的观点,但是涂层材料组合多样性问题始终存在,作者只是对主要的 PVD 纳米涂层强化机制及设计准则进行阐述。

2 PVD 纳米涂层致硬机理研究现状

PVD 纳米多层涂层致硬机理的研究早于纳米复合涂层,始于涂层超硬效应的出现^[2-6]。另外,现阶段对涂层致硬机理的研究,仍然更多地依赖于涂层强化机制来解释涂层硬度变化情况和涂层表征实验数据的积累。

2.1 PVD 纳米多层涂层致硬机理研究现状

自 1970 年 Koehler^[9]提出模量差理论与纳米多层涂层的设计准则起,近 50 年来,对于纳米多层涂层致硬机理的研究均是以提升涂层硬度为目的,比如探

索多层涂层材料组合方式, 研究多层涂层模板效应。追溯纳米多层涂层的研究进展, 专家学者们在多种纳米多层涂层中都发现硬度突变的现象^[4], 也以实验研究方式合理分析了涂层的致硬机理。

根据外延生长方式不同, 一些研究人员^[4-6,16-19]将硬度异常升高的纳米多层涂层分为稳定相的共格外延生长、亚稳相的外延生长稳定化、非晶相的晶化三种类别。稳定相的共格外延生长是指多层涂层两调制层晶体结构相同且共格外延生长, 如 Helmersson 等^[20]最先发现硬度超过 50 GPa 的 TiN/VN 纳米多层涂层。亚稳相的外延生长稳定化指两调制层晶格常数差别较大时, 后沉积的调制层则可能形成亚稳相^[4,21,22], 如 TaN/TiN^[23]和 NbN/TiN^[24]。非晶相的晶化, 指 TiN/Al₂O₃^[25]、VN/SiO₂^[26,27]、CrAlN/AlON^[28]等纳米多层涂层中非晶态的 Al₂O₃、SiO₂、AlON^[3]在一定条件下转换为晶体。

以上这 3 种方式的纳米多层膜的致硬机理, 通常使用模量差理论与共格协调应变(交变应力场)理论解释。阎红娟等^[29]在研究不同调制周期对 TiAlN/AlON 纳米多层涂层性能的影响时, 提出了相同的看法。研究发现, 调制周期低于 3.08 nm 时, 非晶体的 AlON 层晶化, 并与 TiAlN 层共格外延生长, 纳米多层涂层硬度最大, 达到 3769.6HV, 比 TiAlN 单层涂层显微硬度提高了 60.37%。调制周期高于 3.08 nm 时, 硬度则逐渐开始下降。根据模量差理论, 由于 TiAlN/AlON 纳米多层涂层中两调制层具有不同的剪切模量, 使得两调制层具有不同的单位长度位错能^[4,5]。TiAlN/AlON 多层涂层为了保持较低的能量状态, 位错倾向于停留在具有低剪切模量的材料层中, 位错从低剪切模量层向高剪切模量层运动, 会使调制界面处产生一个附加应力, 阻止位错进行运动。根据交变应力场理论, TiAlN 与 AlON 晶格常数不同, 从而使得两调制层间产生拉压应力场, 抑制晶界滑移。TiAlN/AlON 纳米多层涂层会在上述两种强化机理的作用下产生强化, 硬度升高。相似的, 李森磊等^[30]分析不同调制周期的 TiAlN/VN 纳米多层涂层的致硬机理, 以及魏永强等^[31]研究不同调制周期的 TiN/TiAlN 纳米多层膜的致硬机理时, 均采用了模量差理论与交变应力场理论进行解释。

除此之外, 有些研究人员利用 Hall-Petch 细晶强化理论对涂层的致硬机理进行解释。M. J. Pac 等^[32]采用 PVD 方法制备了 5 种不同调制周期(4~50 nm)的 TiAl/TiAlN 纳米多层涂层, 用纳米压痕仪对涂层硬度进行测量, 建立了压痕模量 M 和硬度 H_B 与渗透深度 h 、周期 λ 和膜厚 e_f 的关系模型。对于固定的渗透深度, 随调制周期($4 \leq \lambda \leq 50$ nm)的变化, 硬度在 25~50 GPa 范围内, 且弹性模量在 340~525 GPa, 呈现出相同的演化特征(如图 2 所示), 同时硬度也出现了异常增高的现象(超硬效应), 遵循 Hall-Petch 理

论。靳巧玲等^[33]为了研究 TiN/CrN 多层膜的力学性能与微观结构的关系, 分别制备了 TiN、CrN 和 3 种不同调制周期的 TiN/CrN 多层涂层。多层涂层的硬度和压痕塑性比单层涂层更好, 并且随着双层周期的减小而增加。力学性能的改善取决于较小的周期性, 所得结果与 Hall-Petch 理论吻合较好。

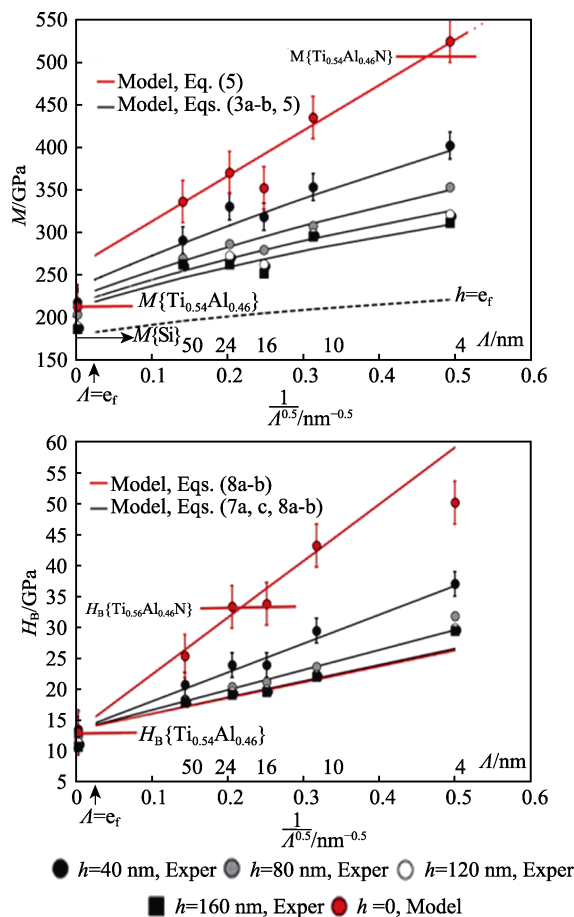


图 2 不同渗透深度下 ($h=0, 40, 80, 120, 160$ nm) 弹性模量和硬度与调制周期关系

Fig.2 Relationship between modulation period and modulus and hardness at different permeation depth ($h=0, 40, 80, 120, 160$ nm)

值得注意的是, 研究纳米多层涂层时, 不一定要用涂层强化机制去分析涂层致硬机理。张川等^[34]在研究 Ag 靶弧流对 TiN/Ag 多层涂层力学性能的影响时发现, 随着 Ag 靶弧流的增大, TiN/Ag 多层涂层硬度先减小后增大, 在 Ag 电弧靶的弧流为 50 A 时, 多层涂层的硬度最小, 为 1189.4HV。在研究过程中, 他们并未利用涂层强化机制去解释涂层的致硬机理, 而是通过 SEM 等实验证明了观点的正确性, 对于多层涂层的硬度变化, 他们认为膜层的致密度是对多层膜硬度影响比较大的因素。因为他们对 TiN/Ag 多层涂层的表面形貌进行观察时发现, 随着弧流的增大, 多层膜表面大颗粒的尺寸逐渐增加且数量逐渐减少, 导致涂层的致密性越来越差, 涂层硬度降低。

2.2 PVD 纳米复合涂层致硬机理研究现状

李世直等人^[35]在 1992 年报道了纳米复合涂层 TiN/Si₃N₄ 硬度可达 50 GPa, 复合涂层硬度异常增高^[36-39]首次进入国内外专家们的视线。随后, 德国科学家 S. Veprek 对这类涂层展开了大量的研究工作^[11,12,40], 制备出硬度高达 80~105 GPa 的 TiN/Si₃N₄ 纳米复合涂层, 并提出了超硬纳米复合涂层设计准则。由于 Veprek 制备出的纳米复合涂层硬度极高, 引领了国内外学者对纳米复合涂层致硬研究的热潮。

纳米复合涂层中, 对于具有优异力学性能的 Ti-Si-N 体系^[41-44]硬度高的原因, Veprek^[10,11]认为是由涂层具有的非晶包裹纳米晶的结构引起的。这种特征的结构使得晶粒尺寸减小, 位错难以在纳米晶内形成, 能有效防止裂纹扩展, 抑制晶界滑移。很多研究学者也都认同 Veprek 的看法, 在解释纳米复合涂层的致硬机理时, 也会用到 Veprek 提出的非晶包裹纳米晶(nc-TiN/ α -Si₃N₄)模型。Kuo 等^[45]在研究不同硅含量(原子数分数 0~8.0%)对 CrTiAlSiN 涂层力学性能影响时发现, 无 Si 的 CrTiAlN 涂层的硬度约为 28.8 GPa, 弹性模量为 294 GPa。随着 Si 的原子数分数从 0.4%增加到 2.9%, 涂层形貌从柱状结构转变为致密。当 Si 的原子数分数达到 1.0%时, 涂层的硬度和弹性模量分别达到最大, 为 34.4 和 304 GPa 左右。当 Si 含量进一步增加, 硬度和弹性模量进一步下降, 当增加到 8%时, 硬度和弹性模量降到 30.7 GPa 和 274 GPa, 变化趋势如图 3 所示。含 Si 涂层的力学性能总是高于无 Si 的 CrTiAlN 涂层。解释硬度提高的原因时, 用到了 nc-Me/ α -Si₃N₄ 模型, 非晶态 SiN_x 相包裹着纳米晶 TiSi 晶粒, 从而限制了 TiSi 晶粒的生长, 获得了较小的晶粒尺寸, 从而有效地阻止了位错在涂层塑性变形过程中的运动。随着 Si 含量由 1%增加到 8%, 硬度和弹性模量一步步下降, 这是因为随着 Si 含量的

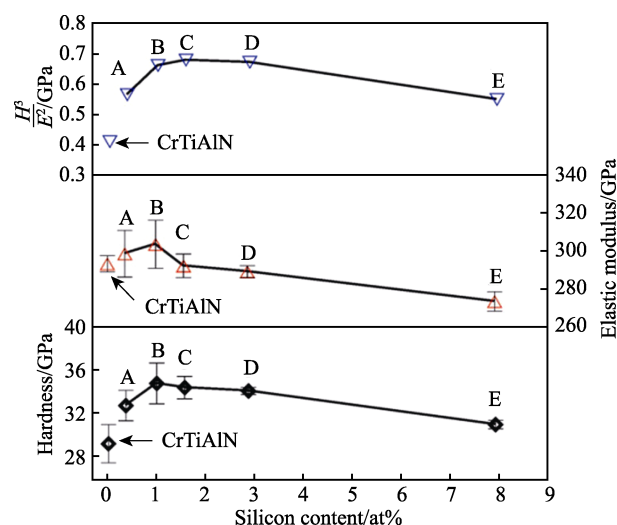


图3 CrTiAlSiN 涂层的硬度和弹性模量随 Si 含量的变化
Fig.3 Hardness and modulus of CrTiAlSiN coating versus Si content

增加, 非晶态 SiN_x 相的体积分数增加, 较厚的非晶 SiN_x 层不能有效地限制位错在晶界之间的运动, 从而使得涂层硬度降低。

与纳米多层涂层相似, 研究者分析纳米复合涂层的致硬机理时, 有时也会使用多种涂层强化机制。为了研究衬底偏压对 TiAlSiN 薄膜微观结构演变和力学性能的影响, Cao 等^[46]运用磁控溅射方法, 控制不同衬底偏压(-40~-80 V), 在 M42 工具钢基体上沉积了 TiAlSiN 涂层。通过透射电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱等技术对涂层的微观结构进行了表征, 并进行纳米压痕测试, 评估了涂层的力学性能。研究表明, 随着衬底偏压从-40 V 到-80 V 变化时, 涂层晶相结构由混合两相(fcc-TiN 和 fcc-AlN)明显转变为单一的 fcc-TiAlN 相, 柱状晶宽度由 180 nm 减小到 60 nm。涂层硬度随衬底偏压升高而升高。混合相硬度升高是因为 TiN 和 AlN 共格外延生长, 转变为单一相后硬度升高是固溶强化和 Hall-Petch 强化造成的。

总体来看, Veprek 提出的复合涂层强化模型在研究人员用以解释纳米复合涂层致硬机理时占据主导地位, 但是近年来也有许多研究人员^[47,48]对此强化模型提出了不同的看法。李伟等^[49]对 TiN/SiN_x 纳米复合涂层进行研究, 将 Veprek 提出的“nc-TiN/ α -SiN_x”模型修正为“nc-TiN/c-SiN_x”, 并用 XRD、HRTEM 实验验证了此观点。李伟等认为实验中测得 SiN_x 相不存在, 不一定是因为它的非晶特性, 这也可以解释为低含量的 SiN_x 相。依据不同 Si 含量的 XRD 图谱(图 4), 首先图中显示不同的 Si 含量, 会使得 TiN(200)择优生长取向强度不同, 因此确定 Si 含量影响了 TiN/SiN_x 纳米复合涂层结晶度。其次, TiN 相仅明显呈现(200)取向与晶体生长随机性相悖, 证明了 SiN_x 相不能一直都是非晶态存在。通过 HRTEM 实验, 在 Si/Ti=4:21 的复合涂层低倍图像中(图 5a)观察到明显的柱状晶结构, 与 nc-TiN/ α -SiN_x 模型矛盾, 在高倍图像中(图 5b)观察到了呈现晶态的 SiN_x 相, 如 E、F、G、H 区域。

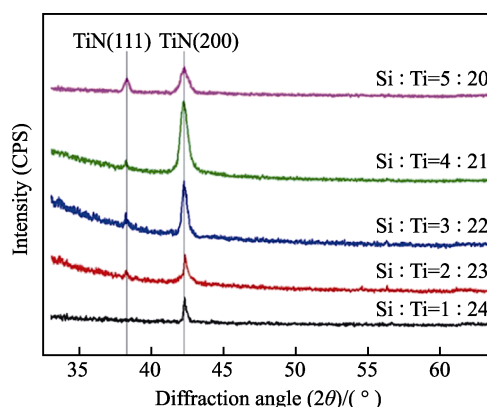


图4 不同 Si 含量的 TiN/SiN_x 纳米复合涂层 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of TiN/SiN_x nano-composite coatings with different Si content

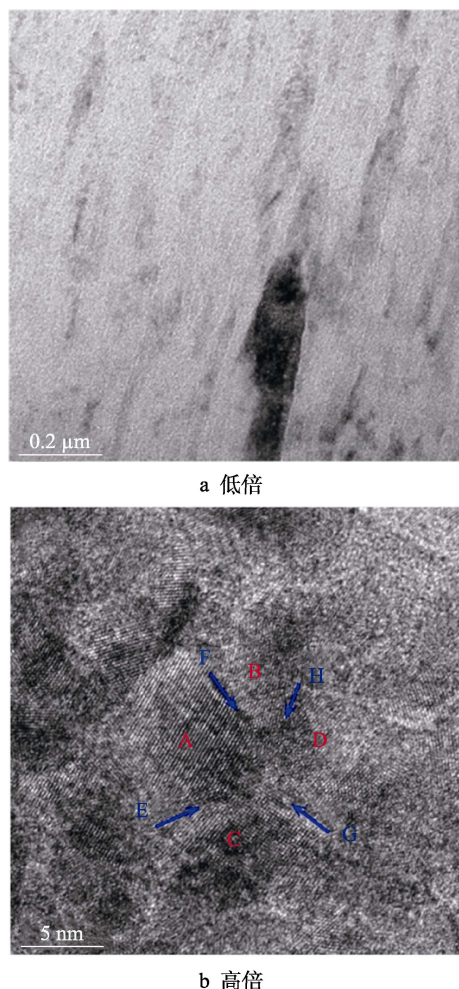


图 5 TiN/SiN_x 纳米复合涂层 HRTEM 图像 (Si/Ti=4:21)
Fig.5 Cross-sectional HRTEM images of TiN/SiN_x nano-composite coatings: a) low magnification; b) high magnification (Si/Ti=4:21)

李伟等在对涂层硬度随 Si 含量升高先增大后减小这种变化进行分析时,提出了不同于 Veprek 的观点。他们认为随着涂层中 Si 含量的增加, SiN_x 界面相逐渐增大,当 SiN_x 界面相的厚度增加到一个特定的厚度时 (Si/Ti=4:21), SiN_x 界面相可在相邻 TiN 纳米晶粒的作用下发生非晶晶化,并且能协调相邻 TiN 纳米晶粒之间的位向差,使其与 TiN 纳米晶粒之间形成共格外延生长,并通过 TEM 实验验证了此猜想。他们利用模量差理论和交变应力场理论解释了 TiN/SiN_x 复合涂层的致硬机理。同样地,在 TiSiCN 纳米复合涂层^[50]、NbSiN 纳米复合涂层^[13,51]的致硬机理研究中,均有类似说明。

除上述研究外,在一些纳米复合涂层的致硬机理研究中,涂层硬度变化原因则不能用涂层强化机制解释,只能通过实验研究分析得出,现有的复合涂层强化机制还无法适用于所有复合涂层实验研究。徐斌等^[14]分析双辉等离子渗钽对 TiAlN/Ta 复合涂层力学性能的影响时发现,相较于射频磁控溅射辅助直流脉冲磁控溅射技术,通过 DGPSA 技术制备的 TiAlN/Ta 复合

涂层的硬度较低。借助 XRD、SEM 实验分析了涂层硬度变化的原因, XRD 图谱观察到前者制备的涂层主要晶相是 TiN(200),且峰位右移,说明涂层中生成了(200)择优取向的 fcc-AlN,保持了较高的硬度。后者的 TiN(111)的峰位较强,同时略微向左偏移,可能生成了 hcp-AlN,导致硬度下降。P. Balashabadi 等^[15]研究了不同 Cu 含量对 TiN/Cu 纳米复合涂层力学性能的影响,用 X 射线衍射图 (XRD) 研究了涂层物相组成,用 X 射线能谱 (EDX) 和扫描电镜 (SEM) 对涂层的形貌进行了表征,用原子力显微镜 (AFM) 与纳米压痕仪分别研究了沉积膜的形貌和力学性能。结果表明, Cu 和 TiN 相分别生长,未发现形成 Cu—N 键或 Ti—Cu—N 三元相。此外,还发现了 Cu 的原子数分数为 2% 以上时,复合涂层硬度从 30 GPa 大幅度降低到 2.8 GPa。认为 Cu 被分离成一个单独的相,而 Cu 为金属相时,在硬相晶粒之间起润滑作用,金属相中的晶粒在载荷作用下有蠕变的趋势,从而导致涂层硬度下降。

2.3 小结

分析纳米多层涂层和纳米复合涂层致硬机理的研究现状,可以发现相似的现象。研究者在解释涂层致硬机理时,既有用单一涂层强化机制去解释致硬机理,又有依靠多种涂层强化机制去论述涂层的致硬机理,还有仅依靠实验手段去分析论证涂层致硬机理。究其原因,其一,涂层材料元素及材料组合方式不同,使得涂层产生不同晶相,或者形成不同的生长结构。其二,在研究纳米多层涂层致硬机理时,研究变量不同,正如上述所述,有的是研究调制层之间生长方式对硬度的影响,有的是研究调制周期、靶材电流、涂层沉积技术等。上述两点仅是外因,最根本原因仍是薄膜强化机制不完善。另外,一些实验方法作为完善涂层强化机制的充分条件,在研究致硬机理过程中起着不可忽视的作用,如硬度测试可以直观地描述硬度变化;许多问题,比如晶相结构的改变、涂层生长方式等则可以通过涂层的微观形貌观察实验或涂层物相分析实验去证实。

3 结语

对于 PVD 纳米涂层致硬机理研究,以现有涂层强化机制及设计准则来看,上述提到的强化机制和涂层设计准则主要存在两个问题——涂层强化机制适用性不足和理论性问题缺乏实验手段论证。从纳米多层涂层及纳米复合涂层的致硬机理实验研究角度看,涂层强化机制在研究者们验证涂层硬度变化、解释涂层强化时,具有非常重要的作用,常常和实验研究方法结合起来,但也有未使用涂层强化机制的情况发生。对于强化机制及设计准则存在的问题和在涂层致硬机理研究中发挥的作用进行分析,可以看出越完善

的涂层强化机制和设计准则对研究人员进行致硬机理研究时的指引性越大。基于上述研究现状,针对如何完善涂层强化机制和设计准则,未来PVD涂层致硬机理研究将从以下三个方向努力:

1) 针对材料组合的多样性,对纳米结构涂层(纳米多层涂层和纳米复合涂层)进行更为细致的分类,针对每一类别涂层均进行大量实验研究,得出性能更为优异的涂层设计准则。

2) 借鉴现有纳米结构涂层的结构,设计新型纳米结构涂层,进而完善涂层结构类型和薄膜强化机制。

3) 针对现有纳米结构涂层,运用更为先进的实验手段去观测涂层微结构特征,找到对涂层性能,尤其是对硬度有利的微结构特征,形成有效的制备手段,完善涂层设计准则。

参考文献:

- [1] 张而耕, 朱州, 张体波. 超硬纳微米 PVD 涂层技术在刀具领域的应用及研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 89-96.
ZHANG Er-geng, ZHU Zhou, ZHANG Ti-bo. Research progress and application of superhard nano-micron PVD coating technology in the cutting manufacturing area[J]. Surface technology, 2015, 44(4): 89-96.
- [2] 黑鸿君, 高洁, 贺志勇, 等. 普通硬质涂层和超硬涂层的研究进展[J]. 机械工程材料, 2016, 40(5): 1-15.
HEI Hong-jun, GAO Jie, HE Zhi-yong, et al. Research progress on conventional hard and superhard coatings[J]. Materials for mechanical engineering, 2016, 40(5): 1-15.
- [3] 陈强. 纳微米高硅涂层的制备及性能研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2017.
CHEN Qiang. Preparation and properties of nano-micron high silicon coatings[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2017.
- [4] 孔明. 两相纳米结构薄膜中的模板效应与超硬效应[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
KONG Ming. Template effect and superhard effect in two-phase nanostructured films[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [5] 郑康培. CrAlN 基单层及纳米多层涂层的微观结构、力学性能及超硬效应研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2011.
ZHENG Kang-pei. Microstructure, mechanical properties and superhard effect of CrAlN-based single layer and nano-multilayer coatings[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2011.
- [6] 李玉阁. TiC 基纳米多层膜的微结构和超硬效应[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
LI Yu-ge. Microstructure and superhard effect of TiC-based nano-multilayers[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [7] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta metallurgica, 1980, 28(3): 285-290.
- [8] 李伟, 赵永生, 刘平, 等. Si 含量对 TiAlSiN 纳米复合涂层的微观结构和力学性能的影响[J]. 上海有色金属, 2014, 35(2): 52-56.
LI Wei, ZHAO Yong-sheng, LIU Ping, et al. Influence of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlSiN nanocomposite coatings[J]. Shanghai nonferrous metals, 2014, 35(2): 52-56.
- [9] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid[J]. Physical review B, 1970, 2(2): 547-551.
- [10] 范晓嫚, 徐流杰. 金属材料强化机理与模型综述[J]. 铸造技术, 2017, 38(12): 2796-2798.
FAN Xiao-man, XU Liu-jie. Review on strengthening mechanisms and models of metal materials[J]. Foundry technology, 2017, 38(12): 2796-2798.
- [11] VEPREK S. The search for novel, superhard materials[J]. J Vac Sci Technol A, 1999, 17(5): 2401-2420.
- [12] VEPREK S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials[J]. Surface and coatings technology, 1997, 97(1-3): 15-22.
- [13] LI Wei, LIU Ping, CHEN Peng-can, et al. Microstructure and a coherent-interface strengthening mechanism of NbSiN nanocomposite film[J]. Thin solid films, 2017, 636: 1-7.
- [14] 徐斌, 刘竹波, 张志龙, 等. 双辉等离子渗钽对 TiAlN/Ta 复合涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 35-43.
XU Bin, LIU Zhu-bo, ZHANG Zhi-long, et al. Effects of double glow plasma alloying Ta layer on structure and properties of TiAlN/Ta composite coatings[J]. China surface engineering, 2018, 31(6): 35-43.
- [15] BALASHABADI P, LARIJANI M M, JAFARI-KHAMSE E, et al. The role of Cu content on the structural properties and hardness of TiN-Cu nanocomposite film[J]. Journal of alloys & compounds, 2017, 728: 863-871.
- [16] 刘艳. ZrO₂ 基纳米多层膜中的膜晶生长与超硬效应的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
LIU Yan. Pseudo-crystal growth and superhard effect in ZrO₂-based nano-multilayers[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [17] 曾龙飞. Cu/Ta 和 Cu/V 纳米多层膜块材的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
ZENG Long-fei. Preparation and properties of Cu/Ta and Cu/V nano-multilayer films[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [18] 胡春华, 董学超, 李森磊, 等. TiAlN/TiN 纳米多层膜的微结构与力学性能[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(7): 807-812.
HU Chun-hua, DONG Xue-chao, LI Miao-lei, et al. Microstructure and mechanical properties of TiAlN/TiN nano-multilayered films[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2016, 36(7): 807-812.
- [19] 胡晓萍, 董云杉, 孔明, 等. TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的生长结构与超硬效应[J]. 真空科学与技术学报, 2005(4): 263-267.

- HU Xiao-ping, DONG Yun-shan, KONG Ming, et al. Superhardness and Microstructures of TiN/Si₃N₄ Nano-multilayers[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2005(4): 263-267.
- [20] HELINERSSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained lay superlattice with extremely high mechanical hardness[J]. J Appl Phys, 1987, 62: 481-484.
- [21] 赵文济. AlN 基纳米多层膜的生长结构、超硬机制及高温稳定性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- ZHAO Wen-ji. Growth structure, superhard mechanism and high temperature stability of AlN-based nano-multilayers[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [22] 林子竣. 若干超硬纳米多层膜界面结构及力学特性的第一性原理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- LIN Zi-jun. First-principles study on interface structure and mechanical properties of several superhard nano-multilayers[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [23] SELINDER T I, SJOSTRAND M E, NORDIN M, et al. Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining[J]. Surf Coat Technol, 1998, 105: 51-55.
- [24] LI G Y, HAN Z H, TIAN J W, et al. Alternating stress field and superhardness erect in TiN/NbN superlattice films[J]. J Vac Sci Technol A, 2002, 20(3): 674-677.
- [25] WEI L, KONG M, DONG Y S, et al. Crystallization of Al₂O₃ and its effects on the mechanical in TiN/Al₂O₃ nanomultilayers[J]. Journal of applied physics, 2005, 98: 074302.
- [26] YUE J L, ZHAO W J, LI G Y, et al. Microstructure and mechanical properties of VN/SiO₂ nanomultilayers synthesized by reactive sputtering[J]. Materials letters, 2008, 62(10-11): 1621-1623.
- [27] 吴莹. VN/SiO₂ 和 TiAlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的微结构、超硬效应与高温稳定性[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- WU Ying. Microstructure, superhard effect and high temperature stability of VN/SiO₂ and TiAlN/Si₃N₄ nano-multilayers[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008.
- [28] 王均涛, 刘平, 杨丽红, 等. TiAlN/SiO₂ 纳米多层刀具涂层的微观结构和超硬效应研究[J]. 中国机械工程, 2011, 22(22): 2757-2761.
- WANG Jun-tao, LIU Ping, YANG Li-hong, et al. Investigation of microstructure and superhardness effect of TiAlN/SiO₂ tool nanomultilayers[J]. China mechanical engineering, 2011, 22(22): 2757-2761.
- [29] 阎红娟, 刘峰斌, 李喜朋, 等. TiAlN/AlON 纳米多层涂层组织及性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(12): 1296-1301.
- YAN Hong-juan, LIU Feng-bin, LI Xi-peng, et al. Research on microstructure and properties of TiAlN/AlON nanomultilayers[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2018, 38(12): 1296-1301.
- [30] 李森磊, 王恩青, 岳建岭, 等. TiAlN/VN 纳米多层膜的微结构与力学和摩擦学性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1280-1284.
- LI Miao-lei, WANG En-qing, YUE Jian-ling, et al. Microstructure, mechanical and tribological property of TiAlN/VN nano-multilayer films[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(12): 1280-1284.
- [31] WEI Yong-qiang, ZONG Xiao-ya, JIANG Zhi-qiang, et al. Characterization and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings with different modulation periods[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2017.
- [32] PAC M J, PINOT Y, GILJEAN S, et al. Investigation of Ti_{0.54}Al_{0.46}/Ti_{0.54}Al_{0.46}N multilayer films deposited by reactive gas pulsing process by nano-indentation and electron energy-loss spectroscopy[J]. Thin solid films, 2017, 634: 96-106.
- [33] JIN Qiao-ling, WANG Hai-dou, LI Guo-lu, et al. Microstructures and mechanical properties of TiN/CrN multilayer films[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(10): 2857-2862.
- [34] 张川, 李昊, 郭云鹏, 等. Ag 靶弧流对 TiN/Ag 多层膜结构和性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(3): 36-41.
- ZHANG Chuan, LI Hao, GUO Yun-peng, et al. Effects of arc current of Ag target on structure and properties of TiN/Ag multilayer films[J]. Plating and finishing, 2018, 40(3): 36-41.
- [35] LI Shi-zhi, SHI Yu-long, PENG Hong-rui. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Plasma chemistry & plasma processing, 1992, 12(3): 287-297.
- [36] 周溯源. 氮硼化钛基纳米复合涂层制备、表征及性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2016.
- ZHOU Su-yuan. Preparation, characterization and properties of TiBN-based nanocomposite coatings[D]. Wuhan: Wuhan University, 2016.
- [37] 李方正. 多弧离子镀沉积 TiCN 基硬质复合涂层及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- LI Fang-zheng. Study on TiCN-based hard composite coating deposited by multi-arc ion plating and its properties[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [38] 杜菲菲. 反应溅射 TiN 梯度薄膜及其力学性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- DU Fei-fei. Study on reactive sputtering TiN gradient films and their mechanical properties[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [39] 郑军. 四元 AlCrTiN 高温耐磨涂层制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- ZHENG Jun. Study on preparation and properties of quaternary AlCrTiN high temperature wear resistant coating[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [40] VEPREK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, et al. Nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄/a-and nc-TiSi₂ with hardness exceeding 100 GPa and high fracture toughness[J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 2000, 581: 321-326.

- surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate[J]. *Applied surface science*, 2013, 280: 845-849.
- [13] FOROOSHANI H M, ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 72: 220-235.
- [14] YAN Y Y, GAO N, BARTHLOTT W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in colloid and interface science*, 2011, 169(2): 80-105.
- [15] WANG G Y, SHEN Y Z, TAO J, et al. Facilely constructing micro-nanostructure superhydrophobic aluminum surface with robust ice-phobicity and corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 329: 224-231.
- [16] SHI T, KONG J, WANG X, et al. Preparation of multifunctional Al-Mg alloy surface with hierarchical micro/nanostructures by selective chemical etching processes[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 335-343.
- [17] GRAY-MUNRO J, CAMPBELL J. Mimicking the hierarchical surface topography and superhydrophobicity of the lotus leaf on magnesium alloy AZ31[J]. *Materials letters*, 2017, 189: 271-274.
- [18] ZHANG H, LI W, ZHANG X, et al. Determination of the second step microstructure for superhydrophobic surfaces[J]. *Surface and interface analysis*, 2013, 45(5): 919-929.
- [19] XI J, JIANG L. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2008, 47(17): 6354-6357.
- [20] QIAN B, SHEN Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. *Langmuir*, 2005, 21(20): 9007.
- [21] PIAO L, PARK H. Two-dimensional analysis of air-water interface on superhydrophobic grooves under fluctuating water pressure[J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8022.
- [22] XIANG T, ZHANG M, LI C, et al. A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 704: 170-179.

(上接第 97 页)

- [41] 刘爽. TiN 基纳米复合膜的微结构、力学及摩擦磨损性能影响研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2018.
LIU Shuang. Study on microstructure, mechanics and friction and wear properties of TiN-based nanocomposite films[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2018.
- [42] 管斌. TiSiN、Ti-Al-N 和 TiSiN-Ag 复合膜的结构及性能研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2017.
GUAN Bin. Structure and properties of TiSiN, Ti-Al-N and TiSiN-Ag composite films[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2017.
- [43] 赵永生, 李伟, 刘平, 等. TiSiN 纳米复合结构涂层的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(6): 6-10.
ZHAO Yong-sheng, LI Wei, LIU Ping, et al. Research progress of TiSiN nanocomposite coating[J]. *Materials for mechanical engineering*, 2013, 37(6): 6-10.
- [44] 王振玉. TiSiN 纳米复合硬质涂层的制备与物性研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2014.
WANG Zhen-yu. Preparation and physical properties of TiSiN nanocomposite hard coatings[D]. Ningbo: Ningbo University, 2014.
- [45] 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 films*, 2017, 638: 220-229.
- [46] CAO F, MUNROE P, ZHOU Z, et al. Influence of substrate bias on microstructural evolution and mechanical properties of TiAlSiN thin films deposited by pulsed-DC magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2017: S00406090-1730634X.
- [47] KONG M, ZHAO W J, WEI L, et al. Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si₃N₄ nanocomposite coatings[J]. *Phys D Appl Phys* 2007, 40: 2858-2863.
- [48] HULTMAN L, BARENO J, FLINK A, et al. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: film growth experiments and ab initio calculations[J]. *Phys rev B*, 2007, 75(155437): 1-6.
- [49] LI Wei, LIU Ping, ZHAO Yong-sheng, et al. New understanding of hardening mechanism of TiN/Si_xN_{4-x}-based nanocomposite films[J]. *Nanoscale research letters*, 2013, 8: 427(1-7).
- [50] LI Wei, LIU Ping, XUE Zeng-hui, et al. Microstructures, mechanical behavior and strengthening mechanism of TiSiCN nanocomposite films[J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 1-10.
- [51] 陈朋灿, 李伟, 刘平, 等. NbSiN 纳米复合膜的显微结构、超硬效应和机理的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(6): 649-653.
CHEN Peng-can, LI Wei, LIU Ping, et al. Synthesis and characterization of mechanical properties of superhard NbSiN nanocomposite coatings[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2016, 36(6): 649-653.