

# 沉积温度对电弧离子镀 AlCrSiN 涂层的影响

刘艳梅<sup>1</sup>, 张蕊<sup>1</sup>, 朱强<sup>1,2</sup>, 王重阳<sup>1</sup>, 白乌力吉<sup>1</sup>,  
曹凤婷<sup>1</sup>, 范其香<sup>1</sup>, 王铁钢<sup>1</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.南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

**摘要:** 目的 优化涂层制备工艺, 改善 AlCrSiN 涂层的力学及摩擦性能。方法 采用可调节磁场强度的新型电弧离子镀技术, 在不同沉积温度下研制 AlCrSiN 涂层。利用 XRD 及 SEM 分析 AlCrSiN 涂层的相结构、截面形貌, 借助纳米压痕仪、划痕测试仪、高温摩擦磨损试验机以及台阶仪测试 AlCrSiN 涂层硬度、膜/基结合强度以及摩擦磨损性能。系统分析沉积温度对 AlCrSiN 涂层的成分分布、微观结构演变、力学性能的影响, 并研究沉积温度对 AlCrSiN 涂层摩擦磨损性能的影响规律及磨损机制。结果 随着沉积温度逐渐升高, 涂层吸附原子的活性增强, 涂层沉积速率出现先上升、再下降的趋势。随着沉积温度升高, 涂层中的 Cr<sub>2</sub>N 相逐渐替代 CrN 相, 且 hcp-AlN 相沿 (11 $\bar{2}$ 0) 晶面择优生长。各沉积温度下, AlCrSiN 涂层均与单晶硅片基体表面结合良好, 且具有良好的致密性。沉积温度的升高, 增强了原子的扩散能力, 致使晶粒尺寸增大。随着沉积温度升高, 涂层的硬度及弹性模量均呈上升趋势, 而  $H/E$ 、 $H^3/E^{*2}$  均先升高、后降低, 涂层膜/基结合强度逐渐增大。当沉积温度为 350 °C 时, 所制备的 AlCrSiN 涂层特征值  $H/E$ 、 $H^3/E^{*2}$  最高, 此时涂层的耐磨性能最佳; 当沉积温度升至 450 °C 时, 涂层的纳米硬度最大, 约为 25.59 GPa, 弹性模量也最大, 为 501.76 GPa, 涂层的结合强度最高, 为 121.9 N。结论 通过改变沉积温度, 调控 AlCrSiN 涂层的微观结构, 制备的 AlCrSiN 涂层均较为致密, 无明显孔洞等缺陷。AlCrSiN 涂层结合强度整体上处于较高水平, 并表现出较好的耐磨性能。当沉积温度为 350 °C 时, 涂层摩擦系数最低,  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  均达到最大值, 此时涂层的耐磨性能最佳。

**关键词:** 电弧离子镀; AlCrSiN 涂层; 沉积温度; 摩擦磨损; 力学性能

**中图分类号:** TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0149-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.012

## Effects of Deposition Temperature on AlCrSiN Coatings Prepared by Arc Ion Plating Technique

LIU Yan-mei<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>1</sup>, ZHU Qiang<sup>1,2</sup>, WANG Chong-yang<sup>1</sup>, BAI Wu-li-ji<sup>1</sup>,  
CAO Feng-ting<sup>1</sup>, FAN Qi-xiang<sup>1</sup>, WANG Tie-gang<sup>1</sup>

收稿日期: 2023-02-27; 修订日期: 2023-04-26

Received: 2023-02-27; Revised: 2023-04-26

基金项目: 天津市多元投入基金重点项目 (22JCZDJC00670); 天津市教委科研计划项目 (2021ZD005, 2022ZD020, 2022ZD033); 天津市多元投入基金重点项目 (22JCYBJC01600)

Fund: Major Project of Tianjin Multi-investment Fund (22JCZDJC00670); Scientific Research Project of Tianjin Education Commission (2021ZD005, 2022ZD020, 2022ZD033); Project of Tianjin Multi-investment Fund (22JCYBJC01600)

作者简介: 刘艳梅 (1976—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为硬质涂层。

Biography: LIU Yan-mei (1976-), Female, Master, Associate professor, Research focus: hard films.

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。

Corresponding author: WANG Tie-gang (1978-), Male, Doctor, Professor, Research focus: tool coatings.

引文格式: 刘艳梅, 张蕊, 朱强, 等. 沉积温度对电弧离子镀 AlCrSiN 涂层的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 149-157.

LIU Yan-mei, ZHANG Rui, ZHU Qiang, et al. Effects of Deposition Temperature on AlCrSiN Coatings Prepared by Arc Ion Plating Technique [J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 149-157.

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Processing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**ABSTRACT:** AlCrSiN coating deposited by PVD technique is expected to meet the application of tool coating with high temperature resistance and high temperature stability requirements for its outstanding mechanical and anti-oxidative properties. Amorphous  $\text{SiN}_x$  coating can be achieved and nano-composite coating structure can be formed in AlCrSiN coating, which makes the coating have excellent mechanical performance. The formation and distribution of phases in AlCrSiN coating are significantly different due to different preparation processes, which is closely related to the ion energy in the vacuum chamber of the coating preparation equipment during the coating preparation. A series of AlCrSiN coatings were prepared at different deposition temperature by a new arc ion plating technique in this study. The arc ion plating equipment was equipped with an external coil with the function of adjusting the magnetic field strength, so the properties of AlCrSiN coating were optimized by regulating the energy in the vacuum chamber during the coating preparation process. In order to improve mechanical and tribological properties of AlCrSiN coating prepared by new arc ion plating technique, the effect of deposition temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of AlCrSiN coating was systematically analyzed, and the effect of deposition temperature on the friction and wear properties and wear mechanism of AlCrSiN coating was also studied. The phase and texture were analyzed by XRD and the cross-sectional morphologies of coating were investigated by SEM to characterize the microstructure development in AlCrSiN coating. The results indicated that with the increase of deposition temperature, the ion kinetic energy in the vacuum chamber increased, and the deposition rate of AlCrSiN coating increased firstly and then decreased. When deposition temperature increased,  $\text{Cr}_2\text{N}$  phase in the coating replaced  $\text{CrN}$  phase gradually, and hcp-AlN grew preferentially along the  $(11\bar{2}0)$  crystal plane. The AlCrSiN coating deposited at various deposition temperature was well bonded with the surface of monocrystalline silicon substrate and had a compact structure. The increase of deposition temperature enhanced the diffusion ability of atoms, resulting in the increase of grain size of AlCrSiN coating. Hardness, elastic modulus, adhesion and tribological properties of the above coating were evaluated by nano-indentation, scratch tester, high temperature friction tester and step tester. With the increase of preparation temperature, the hardness and elastic modulus of AlCrSiN coating increased, while  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  increased firstly and then decreased, and the friction coefficient firstly decreased and then increased, which was because the coating was denser and less brittle coatings were formed in friction. When the deposition temperature was  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , the friction coefficient was the lowest, which was 0.5, and the characteristic coefficient  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  of AlCrSiN coating were the highest, and the corresponding coating had the best tribological properties. When the deposition temperature rose to  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , the nano-hardness and elastic modulus of the coating were the highest, which were 25.59 GPa, 501.76 GPa respectively and the adhesion of coating was the strongest, which was 121.9 N. The microstructure of AlCrSiN coating can be adjusted by changing the deposition temperature. The prepared AlCrSiN coating is relatively dense without obvious defects such as pores, and exhibits strong adhesion and good wear resistance. The AlCrSiN coating deposited at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  shows the lowest friction coefficient, the highest  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  and the best wear resistance.

**KEY WORDS:** arc ion plating; AlCrSiN coating; deposition temperature; friction and wear; mechanical properties

采用 PVD 技术沉积的 AlCrSiN 涂层展现出良好的力学及抗氧化性能<sup>[1]</sup>, 使其可能满足高温性能及高温稳定性能涂层的应用要求。在 AlCrN 涂层中加入 Si 后, 易产生非晶相  $\text{SiN}_x$ , 形成纳米复合结构。Cai 等<sup>[2]</sup>调节了 AlCrSiN 涂层中的 Si 含量及分布, 当 Si 的质量分数为 4% 时, AlCrN 相周围的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶相, 使 AlCrSiN 涂层的晶粒细化, 相比于 AlCrN 涂层晶粒尺寸(约 150 nm), AlCrSiN 涂层晶粒细化到约 50 nm。加入 Si 元素, 还可起到抗高温氧化的作用。一方面

是由于界面相  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可减缓纳米晶分解<sup>[3]</sup>; 另一方面, 部分非晶化合物  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在高温下会氧化形成  $\text{SiO}_2$ , 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  共同作用, 阻碍氧元素在高温氧化过程中的扩散效果<sup>[4-5]</sup>。此外, 由于纳米晶与非晶相之间的粘合强度减小, 以及较小的晶粒尺寸, 使得涂层的力学性能与化学成分相似的多晶涂层相比大大改善<sup>[6-7]</sup>。

在 AlCrSiN 涂层的制备过程中, 真空腔内离子能量变化会直接影响涂层的形核, 进而影响涂层的表面结构及力学性能<sup>[8-10]</sup>。Fan 等<sup>[11]</sup>通过调节 Al 靶材溅射

功率,使得 AlCrSiN 涂层的表面能发生变化。涂层中的主要组成相为 fcc-CrN 相,靶功率增大,晶粒尺寸减小,并且晶体取向都为(200)择优取向。AlCrSiN 涂层中的非晶相分散地分布于 fcc-CrN 相周围,涂层硬度、结合强度、弹性模量等随着靶功率改变显著变化。王铁钢等<sup>[8]</sup>采用高功率脉冲磁控溅射沉积涂层,通过调整沉积温度,使涂层结构由非晶向纳米晶转化,涂层中存在 fcc-AlN、hcp-AlN 和 fcc-Cr<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> 混合纳米晶。研究表明,AlCrSiN 梯度涂层中存在的 fcc-CrN、fcc-AlN 呈致密的纳米柱状晶结构,通过氮化处理形成的改性层减小了塑性变形,从而提高了涂层的硬度<sup>[12]</sup>。可见,由于制备过程不同,AlCrSiN 涂层中不同相的形成及分布显著不同,这与成膜过程中真空腔内的离子能量密切相关。Greczynski 等<sup>[13]</sup>通过调整脉冲能量研究了真空腔内的离子能量分布函数,发现改变脉冲能量或通过离子通量组成的时间可以改变入射到衬底上的离子通量。涂层在溅射过程中存在低能量分子和高能量离子,溅射初始阶段由相对低能量的工作气体离子主导,接下来发生高能溅射物强烈发射,最后工作气体的热化离子占主导地位。可见,调控涂层制备过程中真空腔内的能量,是优化涂层性能的有效手段。

电弧离子镀技术(AIP)具有能量高、离化率高、所制备涂层结合强度高等优点<sup>[14]</sup>。沉积温度是电弧离子镀过程中一个重要的工艺参数,沉积温度不但会影响基体硬度,还会影响涂层的组织结构和性能。杨虎等<sup>[15]</sup>考察了沉积温度(120~180℃)对电弧离子镀 CrN 涂层的影响,发现涂层表面粗糙度先减小、后增大,硬度和残余应力均先升高、后降低。沉积温度对涂层的致密度、摩擦系数、晶粒尺寸及内应力等也有显著影响<sup>[16]</sup>。

本文采用新型电弧离子镀技术,利用配备有可调节磁场强度的外置线圈的电弧离子镀设备,在不同沉积温度下制备了一系列 AlCrSiN 涂层。通过对比研究涂层的微观结构、力学性能、摩擦学行为,研究沉积温度对 AlCrSiN 涂层微观结构演变、力学性能的影响规律,分析沉积温度对 AlCrSiN 涂层摩擦磨损性能的影响规律及磨损机制,从而获得电弧离子镀 AlCrSiN 涂层的最佳沉积温度,优化涂层制备工艺,改善 AlCrSiN 涂层的力学及摩擦性能。

# 1 试验

## 1.1 涂层制备

利用电弧离子镀膜机(V-TECH AIP650/750)在抛光后的硬质合金片(25 mm×25 mm×3 mm)、304 不锈钢片(30 mm×6 mm×1 mm)及单晶硅片(50 mm×6 mm×0.67 mm)基体表面沉积 AlCrSiN 涂层。电弧离子镀膜机装配 1 组外置线圈,用以调节镀膜过程中

的磁场强度,从而控制弧斑运动。选用 2 个铬靶(纯度为 99.99%)和 3 个 Al<sub>60</sub>Cr<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>靶,靶材直径为 100 mm,厚度为 25 mm。保护气体及反应气体分别为 Ar 和 N<sub>2</sub>(纯度均为 99.999%)。在进行装炉之前,将基体样品分别置于丙酮及酒精中超声清洗 20 min,再用高纯 N<sub>2</sub>吹干,装夹于镀膜室样品板上。将真空抽至 3.0×10<sup>-3</sup> Pa,分别升温至 300、350、400、450℃。通入氩气,调节沉积压强至 2.4 Pa、脉冲偏压至-600 V,辉光清洗 10 min。然后开启 Cr 靶,将工作压强降低到 0.5 Pa,进行离子轰击清洗,偏压梯度为-600~200 V,持续 10 min,除去样品表面污染层及氧化物,以增强膜基结合强度。再通入 N<sub>2</sub>,沉积 CrN 作为过渡层,以提高 AlCrSiN 工作层结合强度。最后开启 AlCrSi 靶,沉积 AlCrSiN 涂层,沉积时间为 120 min。具体的沉积参数见表 1。

表 1 电弧离子镀技术沉积 AlCrSiN 涂层工艺参数  
Tab.1 Deposition parameters of the AlCrSiN coating fabricated by arc ion plating technique

Parameters	Value
Base pressure/Pa	3.0×10 <sup>-3</sup>
Deposition pressure/Pa	1.2
Deposition temperature/℃	300, 350, 400, 450
Bias voltage/V	-90
Ar : N <sub>2</sub> gas flow ratio	3 : 22
Substrate rotation speed/(r·min <sup>-1</sup> )	40
Distance between the target and substrate/mm	285

## 1.2 成分及结构分析

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 AlCrSiN 涂层的截面形貌,利用 Oxford ISIS 能谱仪(EDS)测试涂层的化学成分。利用 D8-Discovery X 射线衍射仪分析 AlCrSiN 涂层的物相组成,测试参数:Cu 靶最大电压为 40 kV,最大电流为 40 mA,2θ 扫描范围为 30°~80°,扫描速度为 0.02 (°)/s,步长为 0.01°。利用球坑法测量不同沉积温度下的涂层厚度,并求得涂层的沉积速率,每组样品测试 4 次,取平均值。所用仪器为 Compact Calotest Anton Paar 凹坑仪,凹坑钢球的直径为 8 mm,转速为 500 r/min;KEYENCE, VHX-1000C 超景深显微镜。采用 TTX-NHT CSM Instruments,Peuseux 纳米压痕仪在动态连续加载卸载模式下,测试涂层的硬度及弹性模量。为避免基体效应,结合涂层厚度调整施加载荷,针尖压入深度最大不超过涂层厚度的 1/10,每组样品测量 15 个点,取平均值。采用 RST3 Anton paar 划痕测试仪在连续施加载荷的模式下,测量 AlCrSiN 涂层的结合强度,最大载荷设定为 150 N,总划痕长度为 6 mm,加载速度为 12 mm/min。利用 Anton Paar THT 高温摩擦磨损实验机测量 AlCrSiN 涂层的摩擦系数,施加载荷为

2 N, 磨痕半径为 8 mm, 循环次数为 2 500。利用 Alpha Step D 型轮廓仪进一步测量磨痕横截面积及磨痕深度, 将获得的数据代入公式  $W=A/(F \cdot n)$  (式中:  $A$  为磨痕面积;  $F$  为载荷;  $n$  为摩擦圈数), 计算求得涂层磨损率。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层沉积速率

AlCrSiN 涂层沉积速率随沉积温度的变化趋势如图 1 所示。可以看出, AlCrSiN 涂层的沉积速率随沉积温度的升高先升高、后降低。当温度为 400 °C 时, 沉积速率达到最高, 为 19.3 nm/min。这是由于随着沉积温度的升高, 载流子密度增加, 到达基体表面的粒子数目增加, 并且涂层吸附原子的活性增强, 有利于涂层沉积, 使得涂层的厚度增加<sup>[16]</sup>。当温度继续升高到达 450 °C 时, 涂层沉积速率下降至 17.3 nm/min。其原因是, 当温度过高时, 粒子运动加剧, 涂层中凹坑等缺陷增多, 已沉积在基体表面的粒子与基体结合得较为松散, 易剥离, 导致涂层沉积速率下降<sup>[15]</sup>。

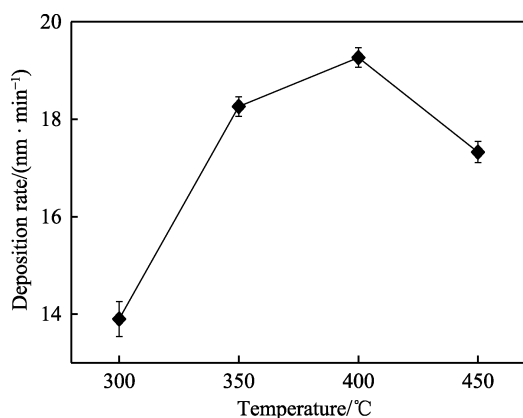


图 1 AlCrSiN 涂层的沉积速率随沉积温度的变化

Fig.1 Deposition rates of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

### 2.2 物相组成及微观结构

不同沉积温度下制备的 AlCrSiN 涂层的 XRD 衍射谱如图 2 所示。可以看出, 沉积温度为 300、350 °C 时, 涂层中主要包含 hcp-AlN、fcc-AlN 和 fcc-CrN 相。沉积温度由 300 °C 升至 350 °C, fcc-AlN 相(200)衍射峰和 fcc-CrN 相(220)衍射峰无明显的变化; hcp-AlN (11 $\bar{2}$ 0) 衍射峰的强度有所升高, 说明 hcp-AlN 相为 (11 $\bar{2}$ 0) 取向择优生长。当沉积温度进一步升高至 400 °C 时, fcc-AlN 相(200)衍射峰和 fcc-CrN 相(220)衍射峰消失, 同时出现 Cr<sub>2</sub>N 相的(111)衍射峰和 hcp-AlN 相的(0002)衍射峰。这是由于随着温度的升高, 载流子密度增加, 从靶材上蒸发出的铬离子增多, 还未与 N 充分反应生成 CrN 相, 而是生成了 Cr<sub>2</sub>N 相

沉积到基体表面。随着沉积温度进一步升高至 450 °C, Cr<sub>2</sub>N 相的(111)衍射峰强度进一步增加, hcp-AlN 相的(11 $\bar{2}$ 0)衍射峰强度变化不大, 衍射峰位置向大角度偏移。这是由于原子半径大的 Al 离子 ( $r=0.143$  nm) 被原子半径小的 Cr 离子 ( $r=0.127$  nm) 取代, 少量的 Cr 固溶于 AlN 晶格中, 引起晶格畸变, 晶格常数变小, 故衍射峰向大角度方向偏移<sup>[17-18]</sup>。随沉积温度升高, XRD 衍射峰半高宽减小。这是由于沉积温度越高, 形核所需的自由能越大, 相对应的形核尺寸变大, 通常形成的组织较为粗大<sup>[19]</sup>。XRD 衍射谱中未检测到 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相, 是由于此相常以非晶形式存在或 Si 固溶于晶格之中<sup>[20]</sup>。利用谢乐公式 (1) 选取 AlCrSiN 涂层最强衍射峰计算并定量评估涂层中主要组成相的晶粒尺寸<sup>[21]</sup>。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中:  $D$  为组成相的晶粒尺寸;  $\lambda$  为  $K_{\alpha}$ -Cu 射线的衍射波长;  $K$  为常数,  $K=0.89$ ;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为衍射角。

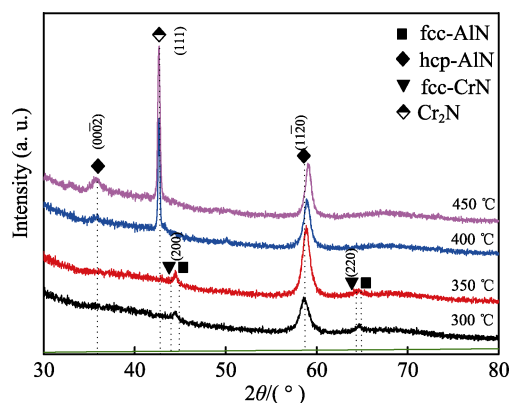


图 2 不同沉积温度下的 AlCrSiN 涂层的 XRD 衍射谱

Fig.2 XRD patterns of AlCrSiN coatings deposited at different temperature

不同沉积温度下, 涂层主要组成相的晶粒尺寸变化如图 3 所示。可以看出, 当沉积温度逐渐由 300 °C 升至 400 °C 时, 涂层晶粒尺寸增大。这是由于沉积温度越高, 形核所需临界尺寸越大, 原子的扩散能力增强, 涂层生长更加充分, 致使晶粒长大, 此时结晶较好<sup>[22]</sup>。随着沉积温度升高, 亚晶粒长大和晶界迁移也是导致晶粒尺寸增大的另一个原因<sup>[21]</sup>。当沉积温度进一步升至 450 °C 时, Cr<sub>2</sub>N 相(111)衍射峰伴有略微的宽化现象, 此时晶粒尺寸有所降低。在薄膜溅射沉积过程中, 使用的气体分压和靶功率等工艺参数会影响晶粒的尺寸大小。张钦英等<sup>[23]</sup>研究发现, 随着 Al 靶功率的增加, Al 原子增加, 抑制了晶粒的长大, 致使 CrAlN 涂层晶粒尺寸在一定程度上减小。Kulkarni 等<sup>[24]</sup>研究发现, 在中等射频功率 (<100 W) 和低氧分压 (<10%) 下, ITO 薄膜中产生大晶粒尺寸, 并且晶粒尺寸和晶粒取向之间有着独特的对应关

系。这是由于某些晶面较其他晶面平面更能抵抗高能离子轰击, 从而形成择优取向, 衍射峰择优取向增加, 导致晶粒尺寸长大。

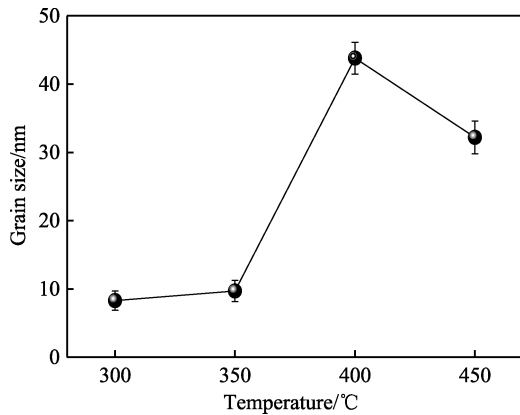


图 3 不同沉积温度下 AlCrSiN 涂层的晶粒尺寸  
Fig.3 Grain size of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

不同沉积温度条件下 AlCrSiN 涂层的截面形貌 SEM 像如图 4 所示。可以看出, 各沉积温度下涂层均与单晶硅片基体表面结合良好, 未观察到明显的孔洞及断层等现象。AlCrSiN 涂层未发现柱状晶, 涂层呈无结构玻璃特征, 表明涂层具有良好的致密性。在 AlCrSiN 涂层中引入 Si 元素, 可抑制晶粒生长, 起到细化晶粒的作用, 并有利于形成非晶相  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1,25]。随着沉积温度的升高, 涂层截面无明显变化。从图 4c、d 可以看出, 随着沉积温度的升高, 涂层中的过渡层 CrN 明显增厚, 柱状晶结构清晰可见。这是由于随着

沉积温度的升高, 成膜粒子活性增加, 由 Cr 靶蒸发出的 Cr 离子与 N 离子碰撞几率增加, 反应充分, 易于提升 CrN 成膜速率, 原子扩散能力增加, CrN 过渡层内易于成核, 最终生长形成尺寸相对粗大的柱状晶结构 [26-27]。

## 2.3 力学及摩擦学性能

不同沉积温度条件下 AlCrSiN 涂层纳米压痕的加载-位移曲线如图 5 所示。可以看出, 在相同载荷 (10 mN) 下, 随着沉积温度的升高, AlCrSiN 涂层的压入深度减小。当温度为 300 °C 时, 压痕最深; 当温度为 450 °C, 压痕最浅。AlCrSiN 涂层的硬度 ( $H$ ) 及弹性模量 ( $E$ ) 随不同沉积温度准确数值的变化趋势如图 6 所示。可以看出, 涂层的硬度及弹性模量均随着沉积温度的升高呈现逐渐上升的趋势。当温度为 300 °C 时, 涂层的硬度和弹性模量最低, 分别为 19.59、331.19 GPa; 随着沉积温度逐渐升高到 450 °C, 涂层的硬度及弹性模量达到最大值, 分别为 25.59、501.76 GPa。当沉积温度过低时, 实质是轰击时间过短, 轰击能量低, 这会降低涂层致密性, 使得 AlCrSiN 涂层形核不充分, 而原子迁移能力不足致使膜层结构疏松, 不利于涂层硬度的提升 [28]。相反升高沉积温度, 较高的衬底温度可使得吸附原子的能力提高, 并且提高粒子的表面迁移率, 从而提高涂层的致密度, 进而提高涂层的硬度 [29]。结合图 2 可知, 随沉积温度升高,  $\text{Cr}_2\text{N}$  相逐渐增多, 会促使涂层硬度增高。

涂层特征系数  $H/E$  及  $H^3/E^2$  随沉积温度的变化趋势如图 7 所示。 $H/E$  表示涂层发生弹性变形的难易

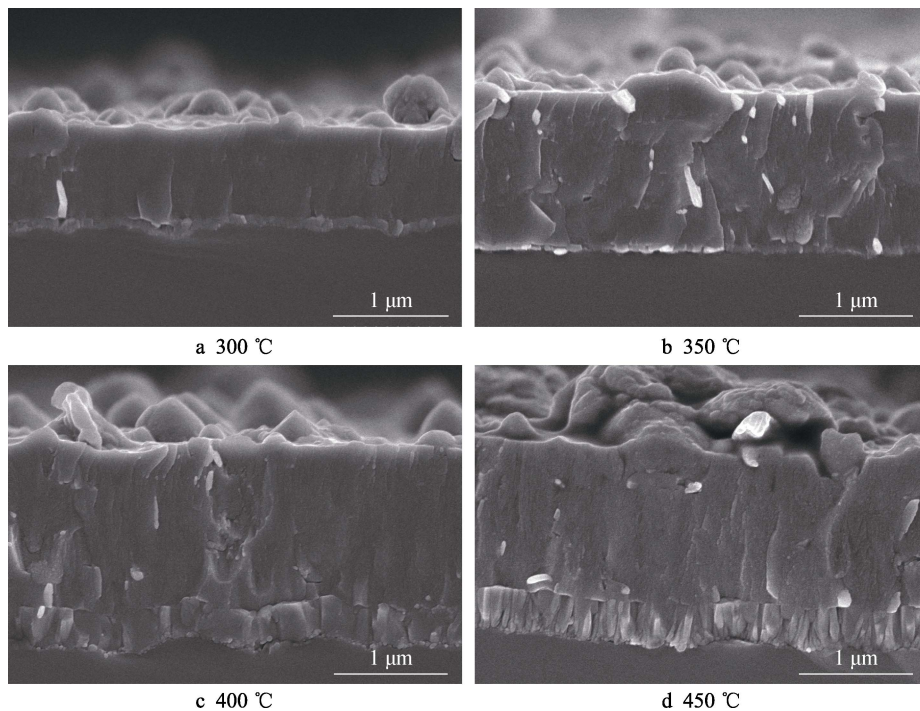


图 4 不同沉积温度的 AlCrSiN 涂层的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature



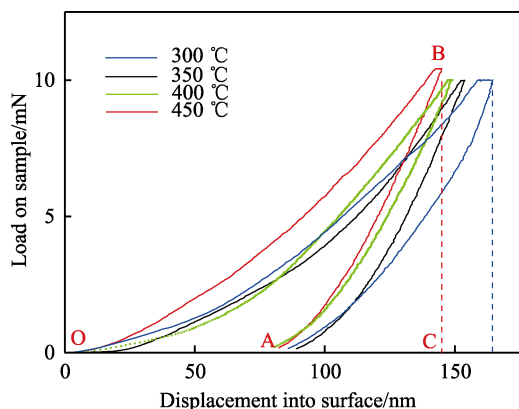


图5 AlCrSiN涂层的加载-位移曲线

Fig.5 Load-displacement curves of the AlCrSiN coating

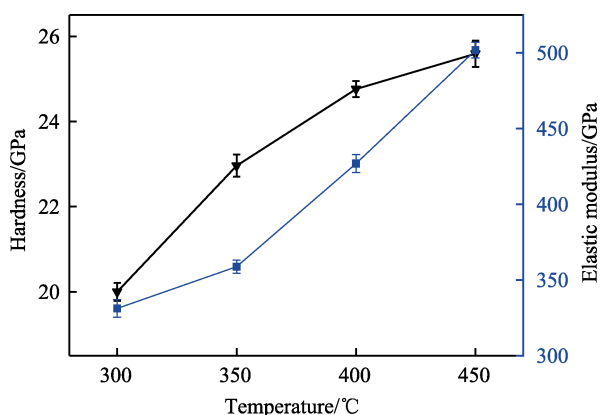
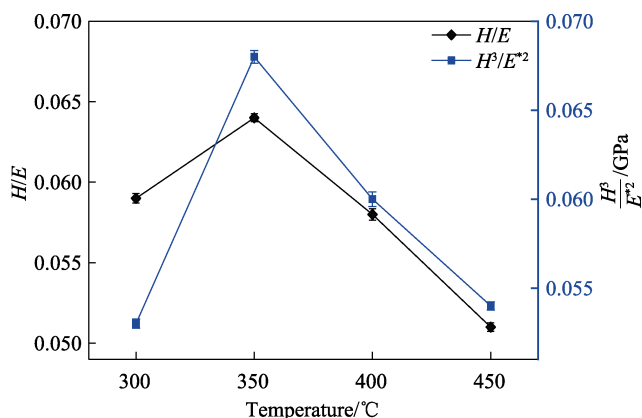


图6 不同沉积温度下制备的 AlCrSiN 涂层的硬度、弹性模量

Fig.6 Hardness and elastic modulus of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

图7 不同沉积温度下制备的 AlCrSiN 涂层的  $H/E$  及  $H^3/E^{*2}$ Fig.7  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

程度,  $H^3/E^{*2}$  表示涂层抵抗塑性变形的能力, 且  $E^*=E/(1-\nu^2)$ ,  $\nu$  为材料的泊松比<sup>[30]</sup>。当比值越小时, 对应的弹性变形及塑性变形越容易发生。可以看出, 随沉积温度升高,  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  均呈先升高、后降低的趋势, 且当沉积温度为 350 °C 时达到最大值, 分别为 0.064、0.068 GPa。相关研究表明, 涂层微观结

构致密、无孔洞等缺陷会具备较高的抗裂纹生长能力, 且涂层具有高  $H^3/E^{*2}$  及较低弹性模量可将所受到的外界荷载分散到更大体积上, 从而延迟涂层及基体产生塑性变形, 表现出较高的延展性, 有效减小弹性应变积累<sup>[31-32]</sup>。因此, 当温度为 350 °C 时, 涂层的韧性及抗断裂能力相对较高。

采用划痕测试法得到的 AlCrSiN 涂层的划痕形貌如图 8 所示, 图中箭头所标为涂层刚开始剥离基体之时的膜/基结合强度。可以看出, AlCrSiN 涂层的膜/基结合强度随沉积温度的升高逐渐增大。当温度升至 450 °C 时, 涂层的结合强度最高, 为 121.9 N。这是由于随着沉积温度升高, 粒子运动加剧, 相互间的碰撞加剧, 加之温度升高会在一定程度上提高粒子的能量, 对涂层的轰击作用逐渐增强, 有效溅射掉一些结合较为疏松的粒子, 减少缝隙及空穴等缺陷的产生, 提高涂层的致密度, 且沉积温度升高会致使原子迁移能力增强, 所形成涂层的缺陷减少, 从而达到更高的结合强度<sup>[19,33]</sup>。此外, 涂层结合强度整体上处于较高水平, 结合图 3 可知, 涂层晶粒尺寸均较小, 在受到较高外界作用力的情况下, 晶粒会产生轻微滑动和偏转, 从而起到缓冲作用, 实现涂层与基体较高结合强度<sup>[34]</sup>。另一方面, 能量高是电弧离子镀技术的固有优势, 所制备涂层与其他技术相比整体上表现出较高的结合强度<sup>[35-36]</sup>。

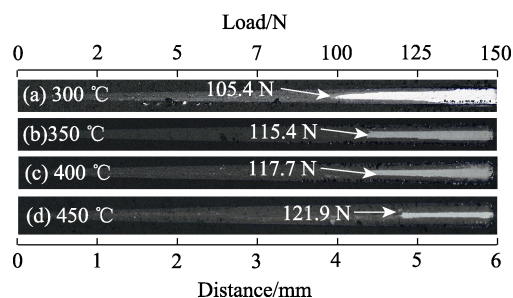


图8 不同沉积温度下 AlCrSiN 涂层划痕形貌

Fig.8 Morphologies of scratch tracks of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

不同沉积温度条件下 AlCrSiN 涂层的摩擦系数曲线如图 9 所示。可以看出, 随沉积温度升高, 摩擦系数先降低、再升高。沉积温度为 350 °C 时, 摩擦系数最低, 为 0.5。沉积温度为 350 °C 的涂层摩擦曲线较 300 °C 的平滑, 是由于随着温度升高, 粒子迁移能力增强, 减小了缝隙及空穴等缺陷的产生, 使膜层更加致密, 摩擦过程中峰点接触状况轻缓。当沉积温度为 350 °C 时, 涂层的韧性最高, 有较少脆裂涂层参与摩擦。沉积温度逐渐升高至 450 °C, 曲线轻微抖动, 且抖动幅度逐渐增大。这是由于此时涂层的脆性较大, 在摩擦过程中有较多脆裂磨屑参与摩擦, 导致摩擦曲线有较大起伏, 摩擦系数较大。摩擦系数整体上相差较小, 处于较低水平, 是由于在 AlCrSiN 涂层中形成的纳米晶 CrN/AlN 镶嵌于非晶层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中的纳米复合结构, 显著改善了涂层的综合性能<sup>[25]</sup>。

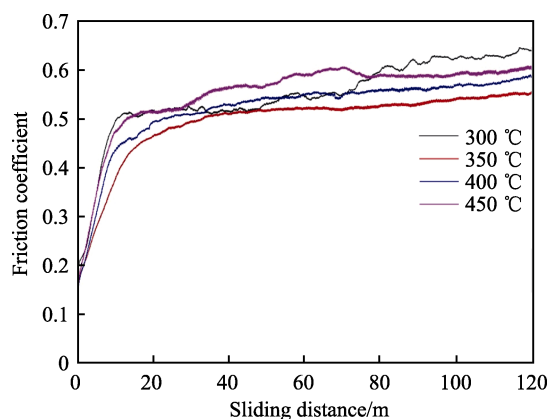


图 9 不同沉积温度下 AlCrSiN 涂层摩擦系数曲线  
Fig.9 Friction coefficient curves of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

AlCrSiN 涂层磨损率随不同沉积温度的变化趋势如图 10 所示。可见,随着沉积温度升高,涂层的磨损率先降低、后升高。当温度为 350 °C 时,涂层的磨损率最低为  $1.84 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ ; 当温度为 450 °C 时,涂层的磨损率最高,为  $2.34 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ 。可以看出,涂层磨损率变化趋势与  $H/E$  及  $H^3/E^*2$  相对应。特征参数  $H/E$  及  $H^3/E^*2$  在一定程度上可以表征涂层的耐磨性能,  $H/E$  和  $H^3/E^*2$  数值越高,涂层耐磨损性能越好<sup>[37]</sup>, 而并非涂层硬度越高越耐磨。

不同沉积温度条件下 AlCrSiN 涂层的磨痕形貌如图 11 所示。可见,所有磨痕均较平滑,采用台阶仪多次重复测得磨痕深度远远低于膜层厚度,表明涂

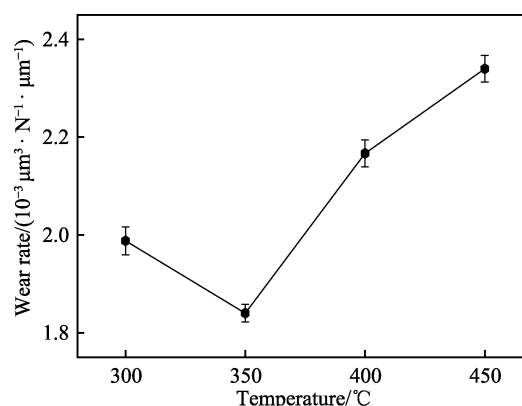


图 10 不同沉积温度下 AlCrSiN 涂层的磨损率  
Fig.10 Wear rates of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

层的耐磨性能较好。磨痕中存在微犁沟,是由于部分脱落涂层颗粒参与到摩擦过程中,造成第三体磨损,多次循环摩擦形成犁沟状,此时主要发生磨粒磨损,摩擦过程中所产生的磨屑于磨痕之中仍有所残留。沉积温度为 350 °C 时,涂层的磨痕宽度最小,为 122  $\mu\text{m}$ 。这与此温度下较低的摩擦系数有关,低摩擦系数抑制粘着磨损,同时也阻碍摩擦界面间硬质颗粒的剥落,从而改善了涂层的耐磨性能<sup>[35]</sup>。随着沉积温度的升高,磨痕逐渐展宽,当沉积温度升至 450 °C 时,磨屑颜色较深,磨痕宽度最大(为 137.3  $\mu\text{m}$ )。表明此时摩擦副-涂层表面接触界面摩擦反应较为剧烈,多次摩擦后,部分磨屑粘附于磨痕表面,AlCrSiN 涂层的磨损形式主要为磨粒磨损。

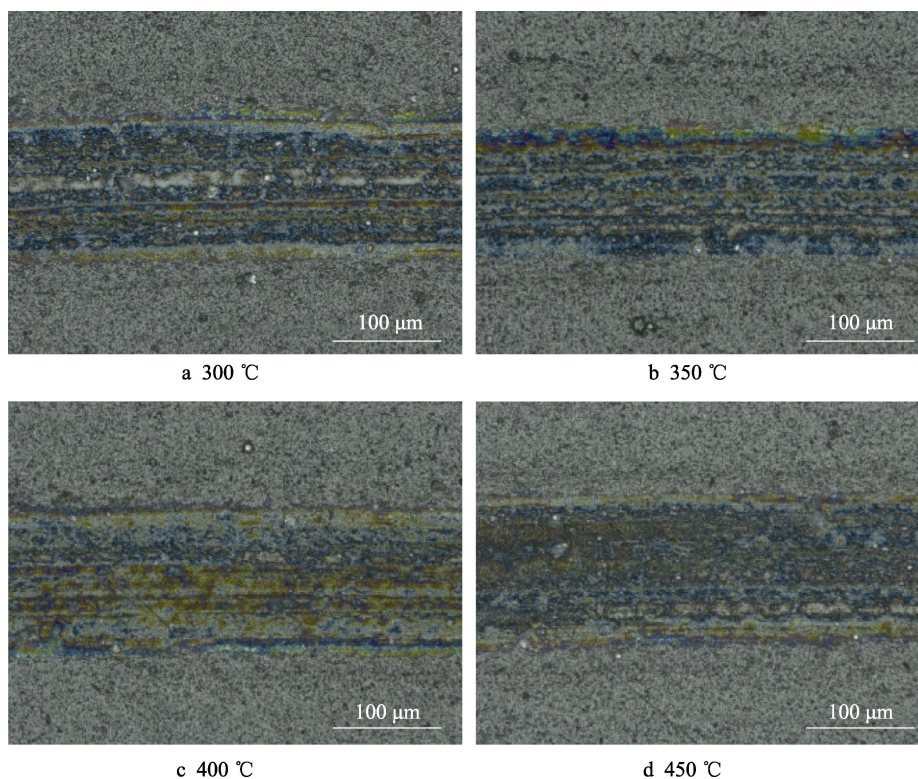


图 11 不同沉积温度下 AlCrSiN 涂层的磨损形貌  
Fig.11 Wear morphology of the AlCrSiN coatings deposited at different temperature

### 3 结论

应用电弧离子镀设备制备一系列 AlCrSiN 涂层, 通过改变沉积温度, 调控涂层的微观结构和性能, 得到以下结论:

1) 制备的 AlCrSiN 涂层均较为致密, 无明显孔洞等缺陷。随着沉积温度升高, 涂层沉积速率出现先升高、后降低趋势。

2) 随着沉积温度升高, hcp-AlN 相 (11 $\bar{2}$ 0) 晶面的衍射峰向大角度偏移。当沉积温度升至 400 °C 时, 生成了新相 Cr<sub>2</sub>N。涂层晶粒尺寸先增大、再减小。

3) 制备的 AlCrSiN 涂层结合强度整体上处于较高水平。随着沉积温度升高, AlCrSiN 涂层硬度及膜/基结合强度出现逐渐升高趋势。当温度达到 450 °C 时, 达到最高值, 分别为 25.59 GPa、121.9 N。

4) AlCrSiN 涂层表现出较好的耐磨性能, 涂层磨损率呈先降低、后升高的趋势。当沉积温度为 350 °C 时, 摩擦系数最低 (为 0.5), 涂层的  $H/E$  和  $H^3/E^2$  均达到最大值, 分别为 0.064、0.068 GPa, 此时涂层的耐磨损性能最佳。

#### 参考文献:

- [1] 李擎煜, 曾鲜, 程旭东. 低红外发射率陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜高温性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 299-307.  
LI Qing-yu, ZENG Xian, CHENG Xu-dong. Study on Thermal Properties of Ceramic Layer/Metal Layer/Ceramic Layer Composite Coating with Low Infrared Emissivity[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 299-307.
- [2] CAI Fei, GAO Ying, ZHANG Shi-hong, et al. Gradient Architecture of Si Containing Layer and Improved Cutting Performance of AlCrSiN Coated Tools[J]. Wear, 2019, 424-425: 193-202.
- [3] VEPREK S, MÄNNLING H D, JILEK M, et al. Avoiding the High-Temperature Decomposition and Softening of (Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N Coatings by the Formation of Stable Superhard Nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 366(1): 202-205.
- [4] 唐明, 代明江, 韦春贝, 等. 基体偏压对 AlCrSiN 涂层结构及力学性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(18): 3099-3103.  
TANG Ming, DAI Ming-jiang, WEI Chun-bei, et al. Effects of Bias Voltage on Microstructure and Mechanical Property of AlCrSiN Coatings[J]. Materials Review, 2018, 32(18): 3099-3103.
- [5] KIM J W, KIM K H, LEE D B, et al. Study on High-Temperature Oxidation Behaviors of Cr-Si-N Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6702-6705.
- [6] VEPREK S, REIPRICH S, LI Shi-zhi. Superhard Nanocrystalline Composite Materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> System[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(20): 2640-2642.
- [7] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, et al. Mechanical Properties and Oxidation Behaviour of (Al, Cr)N and (Al, Cr, Si)N Coatings for Cutting Tools Deposited by HPPMS[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1251-1256.
- [8] 王铁钢, 李柏松, 张姣姣, 等. 沉积温度对高功率脉冲磁控溅射 AlCrSiN 涂层结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(8): 2578-2584.  
WANG Tie-gang, LI Bai-song, ZHANG Jiao-jiao, et al. Influence of Deposition Temperature on Microstructures and Mechanical Properties of the Al-Cr-Si-N Coatings Deposited by HiPIMS Technique[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(8): 2578-2584.
- [9] CHOI S R, PARK I W, KIM S H, et al. Effects of Bias Voltage and Temperature on Mechanical Properties of Ti-Si-N Coatings Deposited by a Hybrid System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques[J]. Thin Solid Films, 2004, 447-448: 371-376.
- [10] ZHENG Xiao-hua, LIU Tao, WANG Gong-qi, et al. Microstructure and Tribological Behaviors of Magnetron Sputtered WS<sub>2</sub>/Fe/a-C/Fe Multilayer Films with Various Deposition Temperatures[J]. Vacuum, 2020, 179: 109550.
- [11] FAN Qi-xiang, LIANG Y, WU Zheng-huan, et al. Microstructure and Properties of CrAlSiN Coatings Deposited by HiPIMS and Direct-Current Magnetron Sputtering[J]. Coatings, 2019, 9(8): 512.
- [12] CHANG Yin-yu, AMRUTWAR S. Effect of Plasma Nitriding Pretreatment on the Mechanical Properties of AlCrSiN-Coated Tool Steels[J]. Materials, 2019, 12(5): 795.
- [13] GRECZYNSKI G, HULTMAN L. Time and Energy Resolved Ion Mass Spectroscopy Studies of the Ion Flux during High Power Pulsed Magnetron Sputtering of Cr in Ar and Ar/N<sub>2</sub> Atmospheres[J]. Vacuum, 2010, 84(9): 1159-1170.
- [14] PALDEY S, DEEVI S C. Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti, Al)N: A Review[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 342(1/2): 58-79.
- [15] 杨虎, 王仁鑫, 郭子铭, 等. 沉积温度对 20CrMnTi 渗碳钢表面电弧离子镀 CrN 涂层微观结构与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2022, 46(10): 75-80.  
YANG Hu, WANG Ren-xin, GUO Zi-ming, et al. Effect of Deposition Temperature on Microstructure and Properties of Arc Ion Plated CrN Coating on 20CrMnTi Carburized Steel Surface[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2022, 46(10): 75-80.
- [16] 赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 电弧离子镀沉积工艺参数的影响[J]. 真空, 2018, 55(6): 49-59.  
ZHAO Yan-hui, SHI Wen-bo, LIU Zhong-hai, et al. Effect of Deposition Process Parameters on Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2018, 55(6): 49-59.
- [17] LEE J D, WANG Qi min, KIM S H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Quaternary Cr-Si-O-N Films by a Hybrid Coating System[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6702-6705.



- ngs Technology, 2012, 206(18): 3721-3727.
- [18] ZHAO Yan-hui, XU Li, GUO Chao-qian, et al. Effect of Axial Magnetic Field on the Microstructure and Mechanical Properties of CrN Films Deposited by Arc Ion Plating[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2016, 29(6): 546-553.
- [19] 郑康培, 刘平, 李伟, 等. 工艺参数对直流溅射沉积 CrAlN 涂层结构和性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(5): 545-549.
- ZHENG Kang-pei, LIU Ping, LI Wei, et al. Growth and Characterization of CrAlN Films by DC Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(5): 545-549.
- [20] LIU C B, PEI Wang, HUANG Feng, et al. Improved Mechanical and Thermal Properties of CrAlN Coatings by Si Solid Solution[J]. Vacuum, 2016, 125: 180-184.
- [21] MA Qun-chao, SHI Xin-wei, BI Long-tao, et al. Influence of the Deposition Temperature on the Optical and Electrical Properties of TiN Film by Spectroscopic Ellipsometry[J]. Superlattices and Microstructures, 2021, 151: 106815.
- [22] SANDU C S, CUSNIR N, OEZER D, et al. Influence of Bias Voltage on the Microstructure and Physical Properties of Magnetron Sputtered Zr-Si-N Nanocomposite Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 969-972.
- [23] 张钦英, 陈颢, 任兴润, 等. Al 靶溅射功率对 CrAlN 涂层组织结构及摩擦性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(5): 109-114.
- ZHANG Qin-ying, CHEN Hao, REN Xing-run, et al. Effect of Al Target Sputtering Power on the Microstructure and Tribological Properties of CrAlN Coatings[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(5): 109-114.
- [24] KULKARNI A K, SCHULZ K H, LIM T S, et al. Dependence of the Sheet Resistance of Indium-Tin-Oxide Thin Films on Grain Size and Grain Orientation Determined from X-Ray Diffraction Techniques[J]. Thin Solid Films, 1999, 345(2): 273-277.
- [25] WU Wei-wei, CHEN Wang-lin, YANG Shu-bao, et al. Design of AlCrSiN Multilayers and Nanocomposite Coating for HSS Cutting Tools[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 803-810.
- [26] THORNTON J A. High Rate Thick Film Growth[J]. Annual Review of Materials Science, 1977, 7: 239-260.
- [27] SHI J, WAN M Q, WANG H L, et al. Influence of Thermal Annealing on the Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior of TiAlSiCuN Nanocomposite Films[J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(12): 1310-1315.
- [28] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- TIAN Min-bo. Thin Film Technologies and Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [29] 刘乃瑜, 曹磊, 郑少梅. 不同沉积温度下 CrCN 涂层的力学性能[J]. 金属热处理, 2022, 47(4): 240-244.
- LIU Nai-yu, CAO Lei, ZHENG Shao-mei. Mechanical Properties of CrCN Coatings at Different Deposition Temperatures[J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(4): 240-244.
- [30] WANG Lei, ZHANG Shi-hong, CHEN Zhong, et al. Influence of Deposition Parameters on Hard Cr-Al-N Coatings Deposited by Multi-Arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3629-3636.
- [31] CHEN Jian, LI Heng, BEAKE B D. Load Sensitivity in Repetitive Nano-Impact Testing of TiN and AlTiN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 308: 289-297.
- [32] 张姣姣, 王铁钢, 阎兵, 等. 直流基体偏压对 Al-Cr-Si-N 涂层结构和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(7): 2232-2239.
- ZHANG Jiao-jiao, WANG Tie-gang, YAN Bing, et al. Influence of DC Bias Voltage on Structure and Performance of the Al-Cr-Si-N Coatings Prepared by Arc Ion Plating Technique[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(7): 2232-2239.
- [33] 曲帅杰, 郭朝乾, 杨昭, 等. 温度对电弧离子镀 CrN 过程等离子体状态及涂层结构和力学性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(13): 934-941.
- QU Shuai-jie, GUO Chao-qian, YANG Zhao, et al. Effect of Temperature on Plasma State during Arc Ion Plating and Microstructure and Mechanical Properties of CrN Coating Prepared Thereat[J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(13): 934-941.
- [34] WANG Tie-gang, LIU Yan-mei, ZHANG Teng-fei, et al. Influence of Nitrogen Flow Ratio on the Microstructure, Composition, and Mechanical Properties of DC Magnetron Sputtered Zr-B-O-N Films[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(11): 981-991.
- [35] 张士勇, 刘艳梅, 张雅倩, 等. AlCrSiN/AlCrN/AlCrON/AlCrN 多层复合涂层的研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 106-114.
- ZHANG Shi-yong, LIU Yan-mei, ZHANG Ya-qian, et al. Research on the AlCrSiN/AlCrN/AlCrON/AlCrN Multilayer Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 106-114.
- [36] 张权, 耿东森, 许雨翔, 等. 电弧/溅射复合沉积技术的发展及其在刀具涂层中的应用[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 20-35.
- ZHANG Quan, GENG Dong-sen, XU Yu-xiang, et al. Development of Hybrid Arc/Sputtering Deposition Techniques for Tool Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 20-35.
- [37] CASSAR G, BANFIELD S, AVELAR-BATISTA WILSON J C, et al. Micro-Abrasion Wear Testing of Triode Plasma Diffusion and Duplex Treated Ti-6Al-4V Alloy[J]. Wear, 2012, 274-275: 377-387.