

VAISiN 硬质涂层的结构与机械性能

李栋^{1,2,3}, 孟凡平^{1,2,3}, 薛群基^{1,2,3}, 黄峰^{1,2,3}

- (1. 中国科学院海洋材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;
2. 浙江省海洋与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 目的 研究 Si 的掺入对 VAIN 硬质涂层机械性能的影响行为。方法 利用双靶(V50Al50 靶与 Si 靶)磁控溅射沉积技术,保持 V50Al50 靶的功率为一定值,通过控制 Si 靶的功率,获得 Si 含量不同的 VAISiN 硬质涂层,分析涂层的成分、相组成、硬度及耐磨损性能。结果 Si 在涂层中以 Si₃N₄ 非晶相存在, Si₃N₄ 起到细化晶粒的作用,少量 Si 的掺入可使涂层的硬度与耐磨性能得到提升。但当 Si 大量掺入后, Si₃N₄ 非晶相成为涂层中的主相,导致涂层的硬度与耐磨性能出现下降。结论 少量 Si 的掺入有益于 VAIN 涂层机械性能的提升。

关键词: VAISiN 硬质涂层; Si 掺入; 机械性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)03-0059-05

Microstructure and Mechanical Properties of the VAISiN Hard Coatings

LI Dong^{1,2,3}, MENG Fan-ping^{1,2,3}, XUE Qun-ji^{1,2,3}, HUANG Feng^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;
2. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo 315201, China;
3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of silicon addition on mechanical properties of the VAIN hard coatings. **Methods** Using the two-target (V50Al50 target and Si target) magnetron co-sputtering machine to deposit the VAISiN hard coatings. The silicon content was adjusted by the power applied to the silicon target. **Results** The silicon added in the coatings was all in the Si₃N₄ phase, which had a grain refining effect. When the silicon content was low, the mechanical properties (both hardness and wear rate) of the coatings were improved. However, once the silicon content was higher than that, Si₃N₄ became the main phase of the coatings, and the mechanical properties of the coatings turned worse. **Conclusion** Adding a little silicon to the VAIN hard coatings could improve their mechanical properties.

KEY WORDS: VAISiN hard coatings; silicon addition; mechanical properties

硬质涂层主要用于保护机械工件^[1-3],因此需具备良好的机械性能,如高硬度、低摩擦系数、良好的耐

收稿日期: 2014-03-19; 修订日期: 2014-04-04

Received : 2014-03-19; Revised : 2014-04-04

基金项目: 中国科学院“百人计划”

Fund: Supported by the "Hundred Talents Program" of the Chinese Academy of Science

作者简介: 李栋(1989—),男,硕士研究生,主要从事 PVD 制备硬质涂层等方面的研究。

Biography: LI Dong (1989—), Male, Master student, Research focus: hard coatings synthesized by PVD.

磨性。前人关于硬质涂层的研究主要集中在 Ti 基硬质涂层。TiN 硬质涂层目前广泛应用于工业领域,但是它存在致命的缺陷,即高温抗氧化性能较差,这限制了其使用的环境。为弥补高温抗氧化性能较差的缺陷,人们进行了诸多尝试,例如添加第三种元素 Al 或 Si,形成 TiAlN 或 TiSiN 硬质涂层体系。对于 TiSiN 体系,德国慕尼黑工业大学的 Stan Vepřek 教授进行了大量研究,得到了硬度约 60 GPa 的涂层^[4]。对于 TiAlN 体系,Mayrhofer 教授发现了调幅分解现象^[5],因此 TiAlN 硬质涂层在高温退火后硬度上升。基于 TiSiN, TiAlN 硬质涂层体系的研究成果,学术界开始关注 TiAlSiN 体系^[6-9]。

相比于 TiN 涂层, VN 涂层具有较低的摩擦系数^[10-11]。V 经常被添加到各种涂层中,用以改善摩擦性能^[12-16]。前人关于 V 基硬质涂层的研究较少^[17-18],因此笔者所在课题组将 V 基涂层作为重点研究方向。Stan Vepřek 教授针对得到的 TiSiN 超硬涂层体系提出了“胞状结构”模型,即 Si 掺入到 TiN 涂层中,形成 TiN/Si₃N₄ 的两相复合结构, Si₃N₄ 非晶相包裹 TiN 晶相,阻碍位错的产生与扩展;同时他还预测, VSiN 体系中也会出现类似结果^[19]。课题组则在 VSiN 涂层中印证了该模型^[20],得到 Si₃N₄ 非晶相包裹 VN 晶相的结构,并且涂层具有超高硬度(>50 GPa);同时类似 TiAlN 涂层, VAlN 涂层也出现了退火之后硬度升高的现象^[21]。基于 Ti 基硬质涂层的发展过程(由三元 TiSiN, TiAlN 体系到四元 TiAlSiN 体系),课题组决定对 VAlSiN 硬质涂层体系进行系统的研究。

1 实验

1.1 涂层沉积

利用超高真空双靶磁控溅射沉积系统^[22]制备 Si 原子数分数在 0 ~ 13.67% 范围内的 VAlSiN 硬质涂层。基片为 Si(100)单晶硅片、玻璃和铜片,放入腔室前,均经丙酮、无水酒精、去离子水超声清洗。沉积前,腔体内背底真空均优于 2×10^{-4} Pa。Si 靶(纯度 99.9999%)由直流电源(Advanced Energy MDX 1K)控制,功率从 0 递增到 200 W。通过调节 Si 靶的功率,可得到不同 Si 含量的涂层。V50Al50 靶(纯度 99.9%)固定连接中频脉冲电源(Advanced Energy Pinnacle Plus+5/5),频率为 350 kHz,占空比为 75%,

功率 500 W。工作气体为 Ar,反应气体为 N₂,总气压为 0.5 Pa,其中 Ar 和 N₂ 的流量分别为 32,24 mL/min(标准状态下)。涂层沉积时,对基片施加-50 V 的直流偏压,基片的温度稳定在 500 ℃。为提高涂层的均匀性,样品台旋转速度设为 12 r/min。涂层厚度控制在 1 ~ 2 μm 之间。

1.2 表征与测试

利用 Hitachi S4800 场发射电子显微镜观察样品的表面与截面形貌,用附带的 EDX 功能探测涂层的成分。用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪研究涂层的相结构,条件为:Cu 靶, Kα 线, θ/θ 模式。利用 Kratos AXIS ULTRA^{DLD} X-ray 光电子能谱仪探测涂层中 Si 原子的化学状态。

利用 MTS Nano Indenter G200 硬度仪(带 Berkovich 金刚石探头)测定涂层的硬度。采用单点模式,每个样品测 6 个点,取平均值作为测定值。

利用 CETR UMT-3 摩擦仪测试涂层的摩擦性能。测试条件如下:相对湿度 60%,对偶件为直径 6 mm 的 Al₂O₃ 球,2.0 N 对应接触压力 1.1 ~ 1.3 GPa 作为应力,滑移速度 0.05 m/s,移动频率 5 Hz。在摩擦实验结束后,用 KLA-Tencor Alpha-Step IQ 轮廓仪测定磨痕的深度。

2 结果与讨论

2.1 涂层成分

涂层成分的 EDX 测试结果见表 1。可以看出,随着施加在 Si 靶上直流电源功率的增加,涂层内的 Si 含量均匀上升。相对于 V50Al50 靶材,涂层中 V 与 Al

表 1 利用 EDX 测得的涂层成分

Tab. 1 Elemental compositions of the coatings determined by EDX analysis

Si 靶功率 /W	原子数分数/%			
	V	Al	Si	N
0	21.17	31.99	0	46.84
20	22.85	31.99	0.77	44.40
40	22.42	31.72	1.61	44.24
100	19.64	28.96	5.96	45.43
125	18.39	27.72	7.50	46.39
175	20.37	25.97	11.71	42.10
200	16.26	23.88	13.67	46.19

两种元素的比例基本保持在 2 : 3 (有样品的 V/Al 比例偏离 2 : 3 ,可能是由于 EDX 测量误差造成的)。所有涂层的 V/Al 比例保持一致,是由于实验中施加在 V50Al50 靶材上的功率保持恒定的缘故。涂层中 V/Al 比例与靶材具有偏差,这可能归因于不同原子沉积时的传输速度不同。

2.2 涂层结构

图 1 为各涂层的 XRD 图谱。与 VAlN 涂层^[21]类似,几乎所有的涂层都只出现了位置接近纯 VN 相的峰,并没有观察到与 Al 和 Si 相关的相。此外随着 Si 含量的增加,涂层逐渐变为非晶相,这与 VSiN 涂层^[20]相似。结合 VAlN 涂层与 VSiN 涂层的 XRD 图谱及分析^[20—21],推测 Al 原子置换进入 VN 晶相后形成 VAlN 晶相,Si 原子存在于 Si₃N₄ 非晶相中。

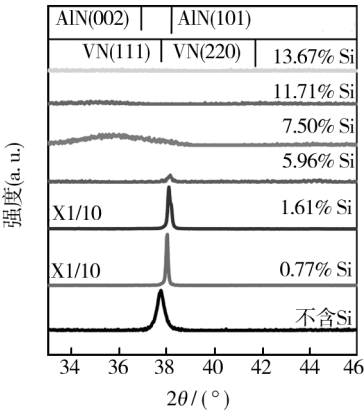


图 1 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the coatings

为了验证 Si 原子在涂层中以非晶相存在的推测,选取部分涂层进行 XPS 测试,结果如图 2 所示。可以看到,与前期研究的 VSiN 涂层相一致^[20],涂层中的 Si 原子主要以 Si₃N₄ 非晶相存在。结合 XRD 与

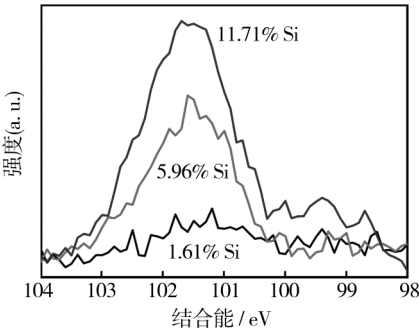


图 2 Si2p XPS 谱
Fig. 2 Si2p XPS spectra

XPS 的分析结果可以推测,涂层是由 SiN 非晶相与 VAlN 晶相构成的两相复合材料,因此涂层的机械性能取决于两相之间的相互作用关系。

2.3 涂层硬度及 SEM 形貌

涂层的硬度测试结果如图 3 所示。可以看出,涂层的硬度先随 Si 含量的增加而上升,当 Si 含量超过一定值后,又剧烈下降。对于 Si 含量为单一变量的硬质涂层,硬度随着 Si 含量的增加呈现出多种变化规律,有呈递减型的^[23],也有呈如图 3 所示的“凸”型规律的^[24—25]。针对硬度测试结果,决定对涂层进行 SEM 形貌表征,结果如图 4 所示。

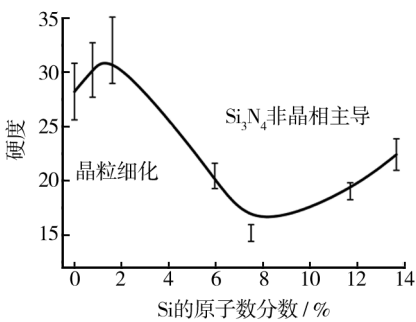


图 3 涂层硬度随 Si 含量的变化
Fig. 3 Hardness of the coatings as a function of silicon content

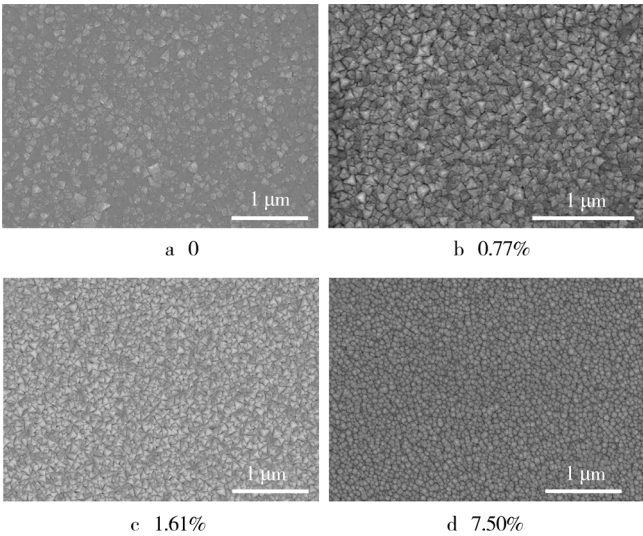


图 4 Si 含量不同的涂层表面形貌
Fig. 4 SEM images of the surface of selected coatings with various silicon contents

由图 4 可以看到,随着 Si 含量的增加,涂层的晶粒逐渐变细。由此推断,Si₃N₄ 非晶相起到了细化晶粒的作用。此外,还对涂层的截面形貌进行了 SEM

表征,如图5所示。由截面形貌可以看到,随着Si含量的增加,涂层逐渐变得致密(柱状晶逐渐消除)。结合硬度测试结果,涂层起始的硬度增加可能归因于 Si_3N_4 非晶相的细晶作用,但随着Si含量的继续增加, Si_3N_4 非晶相成为了涂层中的主相,导致整个涂层的硬度下降至与 Si_3N_4 非晶相同一水平(约20 GPa)。

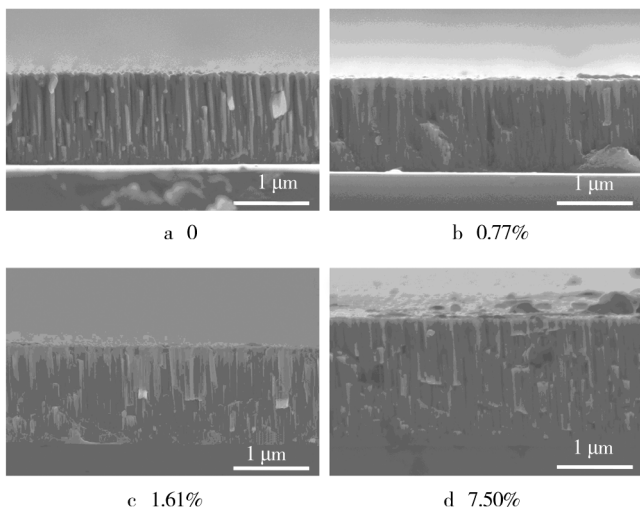


图5 Si含量不同的涂层截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of selected hard coatings with various silicon contents

2.4 涂层摩擦性能

V基涂层总体上具有较低的摩擦系数,图6为涂层的摩擦实验结果。利用轮廓仪探测表面划痕深度后,算得涂层的磨损率,如图7所示。由摩擦系数及磨损率图可以看到,硬度较高的涂层(Si原子数分数小于1.61%)展现出良好的摩擦系数及耐磨性能,其摩擦系数约为0.5,磨损率约为 $1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。目前报道的Ti基涂层的磨损率常约为 $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ^[7,26-29],就摩擦性能而言,V基涂层具备一定优势。

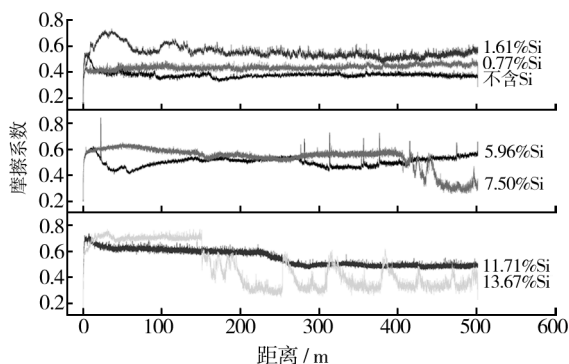


图6 涂层的摩擦系数

Fig. 6 The friction coefficient of the hard coatings

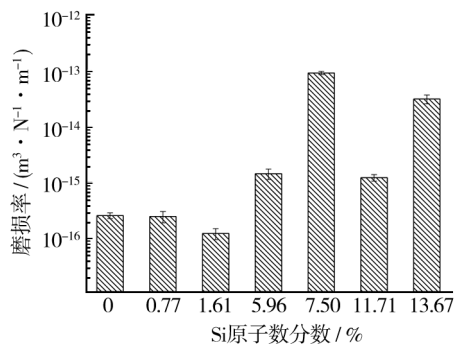


图7 涂层的磨损率

Fig. 7 Wear rate of the hard coatings

3 结论

Si元素加入到涂层中后,主要以 Si_3N_4 非晶相存在。 Si_3N_4 非晶相具有细晶作用,当Si含量较低(原子数分数<1.61%)时,细晶作用使涂层的硬度升高,同时耐磨性增强。当Si原子数分数超过1.61%时, Si_3N_4 非晶相成为涂层中的主相,导致涂层的机械性能下降。

参考文献

- [1] MAYRHOFFER P H, MITTERER C, HULTMAN L, et al. Microstructural Design of Hard Coatings [J]. Progress in Materials Science, 2006, 51: 1032—1114.
- [2] 房振乾, 陈群志, 董兵, 等. 飞机结构表面涂层体系改进研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 102—107.
FANG Zhen-qian, CHEN Qun-zhi, DONG Bin, et al. Improvement of Aircraft Structure Surface Coating System [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 102—107.
- [3] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 72—75.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—75.
- [4] VEPŘEK S, REIPRICH S, SHIZHI L. Superhard Nanocrystalline Composite Materials: The $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ System [J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(20): 2640—2642.
- [5] MAYRHOFFER P H, HÖRLING A, KARLSSON L, et al. Self-organized Nanostructures in the Ti-Al-N System [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(10): 2049—2051.
- [6] FLINK A, ANDERSSON J M, ALLING B. Structure and Thermal Stability of Arc Evaporated $(\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ Thin

- Film[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 714—721.
- [7] FUENTES G G, ALMANDOZ E, PIERRUGUES R, et al. High Temperature Tribological Characterisation of TiAlSiN Coatings Produced by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205: 1368—1373.
- [8] KIM G S, KIM B S, LEE S Y, et al. Effect of Si Content on the Properties of TiAl-Si-N Films Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering with Vertical Magnetron Sources[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506/507: 128—132.
- [9] 王彦峰, 李争显, 华云峰, 等. C 掺杂方式对 TiAlSiN 膜层组织及性能的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42(4): 32—38.
- WANG Yan-feng, LI Zheng-xian, HUA Yun-feng, et al. Influence of C Incorporation Modes on the TiAlSiN Coating's Microstructure and Properties [J]. *Surface Engineering*, 2013, 42(4): 32—38.
- [10] FATEH N, FONTALVO G A, GASSNER G, et al. Influence of High-temperature Oxide Formation on the Tribological Behaviour of TiN and VN Coatings [J]. *Wear*, 2007, 262: 1152—1158.
- [11] GASSNER G, MAYRHOFFER P H, KUTSCHEJ K, et al. A New Low Friction Concept for High Temperatures: Lubricious Oxide Formation on Sputtered VN Coatings [J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(4): 751—756.
- [12] FRANZ R, NEIDHARDT J, SARTORY B, et al. High-temperature Low-friction Properties of Vanadium-alloyed AlCrN Coatings [J]. *Tribology Letters*, 2006, 23(2): 101—107.
- [13] ICHIMIYA N, ONISHI Y, TANAKA Y. Properties and Cutting Performance of (Ti, V)N Coatings Prepared by Cathodic Arc Ion Plating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 1377—1382.
- [14] UCHIDA M, NIHIRA N, MITSUO A, et al. Friction and Wear Properties of CrAlN and CrVN Films Deposited by Cathodic Arc Ion Plating Method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177/178: 627—630.
- [15] KUTSCHEJ K, MAYRHOFFER P H, KATHREIN M, et al. A New Low-friction Concept for $Ti_{1-x}Al_xN$ Based Coatings in High-temperature Applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188/189: 358—363.
- [16] 邓宇, 余盛甫, 闫宁, 等. V/Nb 对电弧喷涂马氏体不锈钢合金涂层组织和性能的影响 [J]. *表面技术*, 2013, 42(6): 27—31.
- DENG Yu, YU Sheng-fu, YAN Ning, et al. Effects of V/Nb on Microstructure and Properties of Arc Sprayed Martensitic Stainless Steel Alloy Coatings [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(6): 27—31.
- [17] STÜBER M, ULRICH S, LEISTE H, et al. Magnetron Sputtered Nanocrystalline Metastable (V, Al) (C, N) Hard Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206: 610—616.
- [18] KOLOZSVÁRI S, PESCH P, ZIEBERT C, et al. Deposition and Characterization of Hard Coatings in the Material System V-Al-N by Reactive Magnetron Sputter Deposition [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2009, 6: 146—151.
- [19] VEPŘEK S, REIPRICH S. A Concept for the Design of Novel Superhard Coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 268: 64—71.
- [20] HUANG F, GE F, ZHU P. Superhard V-Si-N Coatings (>50 GPa) with the Cell-like Nanostructure Prepared by Magnetron Sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 600—605.
- [21] ZHU P, GE F, LI S. Microstructure, Chemical States, and Mechanical Properties of Magnetron Co-sputtered $V_{1-x}Al_xN$ Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 311—318.
- [22] MENG F, WANG B, GE F, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ni-alloyed SiC Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 213: 77—83.
- [23] MENG W J, ZHANG X D, SHIA B, et al. Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Ceramic Nanocomposite Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163/164: 251—259.
- [24] DISERENS M, PATSCHERDER J, LEVY F. Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Nanocomposite TiN-SiN_x Physical-vapor-deposited Thin Film [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120/121: 158—165.
- [25] KIM S H, KIM J K, KIM K H. Influence of Deposition Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Films by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420/421: 360—365.
- [26] YANG S M, CHANG Y Y, LIN D Y, et al. Mechanical and Tribological Properties of Multilayered TiSiN/CrN Coatings Synthesized by a Cathodic Arc Deposition Process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202: 2176—2181.
- [27] CHANG C L, CHEN W C, TSAI P C, et al. Characteristics and Performance of TiSiN/TiAlN Multilayers Coating Synthesized by Cathodic Arc Plasma Evaporation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202: 987—992.
- [28] CHANG C L, LIN C T, TSAI P C, et al. Influence of Bias Voltages on the Structure and Wear Properties of TiSiN Coating Synthesized by Cathodic Arc Plasma Evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5324—5329.
- [29] CHENG Y H, BROWNE T, HECKERMAN B. Mechanical and Tribological Properties of Nanocomposite TiSiN Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204: 2123—2129.