

硬质多元氮化物薄膜研究进展

赵彦辉¹, 徐丽¹, 于海涛², 赵升升³, 刘占奇¹, 于宝海¹

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司乙烯厂, 吉林 132021; 3.深圳职业技术学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 综述了硬质多元氮化物薄膜的研究进展, 主要是从硬质薄膜的发展历程上, 介绍了每一代薄膜的产生及其特点。同时介绍了硬质多元氮化物薄膜的结构及其性能特点。着重从如何提高薄膜硬度和韧性方面进行了详细介绍, 对几种硬化机制进行了论述, 包括晶粒细化、晶界强化、固溶强化及离子轰击/应力硬化。同时还介绍了提高薄膜韧性的方法, 包括引入一个韧性相 (包括金属相)、利用相变韧化、引入压应力韧化、优化涂层结构等。同时还指出, 硬度和韧性都是硬质薄膜获得实际应用的重要指标。单纯追求高硬度或高韧性是不可取的, 因为硬质薄膜一般脆性较大, 而韧性好的薄膜却缺乏足够的硬度。从工程应用的角度来说, 既要得到较高的硬度, 而且韧性不能损失太多。最后指出, 今后的发展方向要将硬化和韧性的研究集中在纳米尺度上, 即如何在纳米尺度上进一步理解薄膜的变形。

关键词: 硬质多元氮化物薄膜; 组织结构; 硬度; 韧性; 强韧化机制

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0102-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.016

Study Progress of Hard Multicomponent Nitride Films

ZHAO Yan-hui¹, XU Li¹, YU Hai-tao², ZHAO Sheng-sheng³, LIU Zhan-qi¹, YU Bao-hai¹

(1. Institute of Metal Research Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China;

2. Jilin Petrochemical Subsidiary Ethylene Plant of PetroChina Co. Ltd, Jilin 132021, China;

3. Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: Research progress of hard multiple-elements nitride films was reviewed. Production and characteristics of each generation of hard films were introduced in respect of development history of hard films. Structure and performance features of the hard multiple-elements nitride films were elaborated as well. Methods of improving hardness and toughness of the hard films were detailed. Several hardening mechanisms including grain refinement, grain boundary strengthening, solid solution strengthening and ion bombardment/stress hardening were discussed. In addition, methods of improving film toughness were introduced, i.e., introducing a ductile phase (including metallic phase), using phase transformation toughening, introducing compressive stress toughening and optimizing coating structure. It was pointed out that both hardness and toughness were very important indices for practical application of hard films. Pure pursuit of high hardness was inadvisable, because hard coatings usually were brittle and less durable while toughened films were less intensive. In view of practical engineering applications, it was more desirable to have films of high hardness without losing too much toughness. Finally, future development direction was going to focus on study on the nanometer scale of hardening and toughness, that was, how to further understand film deformation on the

收稿日期: 2017-02-14; 修订日期: 2017-05-10

Received: 2017-02-14; Revised: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51401128)

Fund: Supported by the National Science Foundation of China (51171197)

作者简介: 赵彦辉 (1973—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为金属材料表面改性及涂层。

Biography: ZHAO Yan-hui (1973—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification of metallic materials and coatings.

nanometer scale.

KEY WORDS: hard multicomponent nitride films; microstructure; hardness; toughness; toughening mechanism

硬质薄膜经过 40 多年的发展, 已经取得了长足进步, 尤其是在工业、模具及耐磨件表面强化等领域发挥了重要作用。与硬质碳化物及氧化物薄膜相比, 过渡族金属氮化物薄膜由于研究与应用较多, 获得了人们的广泛关注。

1 硬质氮化物薄膜的发展历程

Matthews 等人^[1]根据硬质薄膜的发展历程将其分为四代。第一代 TiN, 具有高硬度、高粘着强度、低摩擦系数、抗腐蚀性好等优点, 获得广泛应用, 但其抗氧化温度较低 (550 °C)。第二代 TiC 和 TiCN, 尽管耐磨性有了提高, 但抗氧化性比 TiN 低。第三代 TiAlN, 抗氧化温度为 700 °C, 耐磨性也有很大改善。目前发展到第四代, 为多元复合薄膜以及多层薄膜, 即将不同的材料组合到同一体系中, 得到单一材料不具备的综合性能, 成为目前薄膜研究领域极具发展和应用潜力的方向之一。随着纳米技术的发展, 由于纳米尺度的多层复合或多元复合, 使得纳米多层薄膜与纳米复合薄膜的硬度、韧性、耐磨性等综合性能都得到较大提高^[2]。纳米多层薄膜的研究及进展已有很多文献进行了综述, 这里不再赘述。本文重点论述纳米复合薄膜, 尤其是氮化物纳米复合薄膜的研究进展。

2 硬质氮化物薄膜的构成

硬质氮化物薄膜主要是由 IV 副族 (Ti、Zr、Hf)、V 副族 (Cr、Mo、W) 及 VI 副族 (V、Nb、Ta) 的元素与 N 形成的化合物。另外由于 Al 与 N 可形成 AlN, AlN 既可作为功能薄膜, 又可作为硬质薄膜, 因此 AlN 薄膜也可归结到硬质氮化物薄膜的范围内。一般由过渡族金属与氮形成的氮化物为二元氮化物, 而如果往二元氮化物中添加其他金属元素或非金属元素 (如 B、Si 等), 则可构成三元 (如 Ti-Al-N、Cr-Al-N、Ti-B-N、Ti-Si-N 等)、四元 (如 Ti-Cr-Al-N、Ti-Al-Si-N 等) 甚至更多元氮化物。

对于纳米复合薄膜而言, 根据其第二相成分的不同, 可分为两类。第一类为 nc-MeN/硬相, 其中硬相一般由 a-Si₃N₄ 或 a-TiB₂ 构成, nc-表示纳米晶, Me 可为 Ti、W、Zr、Cr、Mo、Al 等。这类薄膜由德国科学家 Veprék 等^[3-5]提出。第二类由 nc-MeN/软相构成, 其中软相可由 Cu、Ni、Y、Ag 等^[6-7]构成, 最典型的薄膜为 nc-TiN/nc-Cu。这类薄膜由捷克科学家

Musil 等^[1,8]提出。

3 硬质薄膜组织结构及性能

3.1 薄膜的组织结构

对于二元氮化物, 如 TiN、CrN、ZrN、NbN 等, 晶体结构多以面心立方结构及六方结构为主。二元氮化物薄膜基本维持了块体氮化物的原始结构。由于在薄膜沉积过程中往往存在着热力学非平衡态, 薄膜生长的晶粒择优取向则与块体材料存在着明显差异, 晶粒尺寸也会出现细化现象。对于三元氮化物, 如 Ti-Al-N、Ti-Cr-N、Cr-Al-N 等, 晶体结构一方面形成固溶体, 如 Al 置换 TiN 晶格中 Ti 的位置而形成置换固溶体, 此固溶体仍维持了原来的 TiN 的面心立方结构; 另一方面, 由于固溶度的限制, Ti-Al-N 薄膜除了会形成 Al 在 TiN 中的固溶体, 还会形成六方结构的 AlN 相^[9]。对于纳米复合薄膜, 如 nc-MeN/硬相, 典型的薄膜为 Ti-Si-N 薄膜, 薄膜会形成面心立方结构的 TiN 相及 Si₃N₄ 非晶相。对于 nc-MeN/软相类型的纳米复合薄膜, 典型的如 Ti-Cu-N、Ti-Ni-N、Cr-Cu-N 等, 除了形成面心立方结构的 TiN 或 CrN 相外, Cu 或 Ni 则以纳米晶 (维持原来的晶体结构) 或非晶相的形式出现。对于四元以上的氮化物, 如 Ti-Al-Si-N 薄膜, 当 Al 含量较低时, 薄膜以 fcc-(Ti,Al)N 相为主, 同时出现 Si₃N₄ 非晶相; 当 Al 含量较高时, 则以 AlN 相为主, 同时出现少量 Si₃N₄ 非晶相^[10-11]。当薄膜中同时添加硅和铜元素时, 如 Ti-Al-Si-Cu-N 薄膜, 则会出现 fcc-(Ti,Al)N 相、非晶 Cu 及 Si₃N₄ 非晶相^[12]。对于 Zr-Ti-Cr-Nb-N 薄膜, 主要以 fcc-TiN 相及 hcp-Cr₂N 相为主。当薄膜中添加 Si 后, 薄膜则出现 fcc-B1 相及 Si₃N₄ 非晶相^[13]。

总体来看, 对于三元以上的氮化物, 薄膜中的组织结构往往受元素含量及氮化物固溶度的影响, 当添加元素的含量低于氮化物固溶体含量时, 容易形成固溶体; 当添加元素的含量超过氮化物固溶度时, 则容易形成新相, 同时其最终的物相形成受制于薄膜沉积过程中的热力学及动力学条件。

3.2 薄膜的硬度

硬质氮化物薄膜一般具有较高的显微硬度, 这与其块体材料本征硬度较高有关, 而且由于薄膜沉积过程中会产生残余应力 (主要包括热应力及生长应力), 薄膜的显微硬度有时会超过块体硬度。当添加其他合

金元素时,薄膜的硬度会进一步得到提高。目前氮化物薄膜的硬度值一般在 15~50 GPa 范围内,且会随着合金元素的添加,薄膜的硬度有所增加。

3.3 耐磨性能

一般而言,硬质氮化物薄膜具有较好的耐磨性能。一般认为,薄膜的耐磨性能首先与硬度有关,硬度越高,薄膜的耐磨性能越好。近期的研究表明,薄膜的耐磨性能不仅与硬度有关,还与弹性模量有关。Musil^[11]和 Galvan 等^[14]提出了 H^3/E^2 比值(硬度和弹性模量相关指数之比)可以衡量薄膜耐磨性能的优劣,并指出该比值越大,则表明薄膜的耐磨性越好。该比值也在很多研究中得到了证实^[15]。人们一般通过磨损率来评价薄膜耐磨性能的优劣,对于氮化物薄膜,磨损率一般在 10^{-15} ~ 10^{-17} m³/(N·m) 范围内。但由于不同研究者所采用的摩擦副及磨损条件不同,其结果往往也存在一定差异。

3.4 热稳定性

热稳定性是硬质氮化物薄膜应用的另一个重要指标。因为镀膜工具在使用过程中,薄膜会直接与加工工件产生摩擦而使局部温度升高,因此薄膜的热稳定性对镀膜工具的使用寿命有很大的影响。硬质薄膜不仅要有高硬度,良好的抗氧化性和高温稳定性也是必要的。

为了提高 TiN 薄膜的热稳定性,人们常常添加铝或硅等合金元素,使薄膜的热稳定性得到一定的改善。如添加 Al 后, Ti-Al-N 薄膜的抗氧化性温度从添加前的 550 °C 提高到了 750 °C 以上。在 TiN 薄膜中同时添加 Al 和 Si 元素后,形成了纳米晶/非晶的 nc-(Ti,Al)N/a-Si₃N₄ 纳米复合薄膜,该薄膜具有良好的抗氧化性及高温稳定性。当退火温度达到 500 °C 时,薄膜硬度不降反升,800 °C 时硬度达到最大值(55 GPa);温度在 900~1200 °C 范围内,硬度降低至 40~42 GPa;当温度继续升高至 1200 °C 以上时,硬度急剧下降。nc-(Ti,Al)N/a-Si₃N₄ 纳米复合薄膜在 1200 °C 以下时表现出了良好的热稳定性^[16]。Musil 等在 ZrN 中添加 Cu 元素,使其形成纳米复合薄膜,发现铜的添加极大地提高了薄膜的高温稳定性,在温度为 900 °C 下退火,薄膜结构仍保持稳定,说明该薄膜具有良好的高温稳定性^[1]。

4 提高氮化物薄膜硬度的方法

硬度是指材料局部抵抗硬物压入其表面的能力。对于氮化物硬质薄膜而言,硬度是衡量薄膜性能的一个重要指标。因此,人们往往要求氮化物薄膜具有较高的硬度,大多制备出的薄膜硬度在 15~40 GPa 范围

内。对于如何提高氮化物薄膜的硬度,人们也开展了大量研究,并借鉴了陶瓷材料的一些研究结果。对于晶粒较粗大的薄膜,塑性变形通过位错运动来实现。在这种情况下,增加位错运动的抗力则是硬化的本质。但是对于细晶(晶粒尺寸在 10 nm 以下或是非晶相)薄膜,塑性变形主要通过晶界微裂纹和滑移来实现,这是导致硬度降低的主要原因^[17]。目前,为了获得高硬度的氮化物薄膜,人们提出了几种硬化机制^[18]:晶粒细化、晶界强化、固溶强化、多层硬化、离子轰击/应力硬化。下面就这几种硬化机制进行详细介绍。

4.1 晶粒细化

晶体材料塑性变形的主要机制是位错的产生和运动。在一定的应力条件下,已有位错和来自于弗兰克尔源形核的位错将会通过晶体结构移动,直到遇到一个晶界。位错运动到晶界时,在不同晶粒间往往出现大的原子错配,这样会产生一个反弹的应力场来阻止持续的位错运动。当越来越多的位错运动到这一晶界时,就会出现位错堆积。这些位错会产生反弹应力场,来对抗能量壁垒而穿过晶界。当这一能量壁垒被克服时,在材料中就会导致进一步的变形。降低晶粒尺寸,就会降低在晶界处的位错堆积数量,但会增加驱动一个位错穿过晶界的临界应力值,这样会导致强度增加。从理论上讲,硬度会随着晶粒尺寸的降低而增加,这可由霍尔-佩奇关系来决定^[19-20]。

$$H = H_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中: H_0 为本征硬度; d 为晶粒尺寸; k 对于固定材料而言为一个常数。这一关系尤其适用于晶粒尺寸降低至几十纳米时,如图 1 所示。

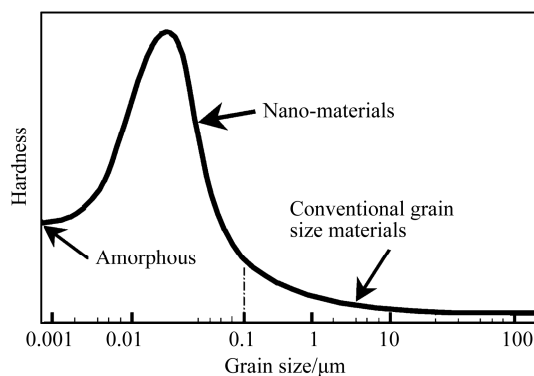


图 1 材料硬度随着晶粒尺寸的变化曲线

Fig.1 Hardness of a material as a function of the grain size

4.2 通过晶界强化硬化

霍尔-佩奇关系决定了粗晶材料的硬度(当晶粒尺寸低于 30 nm 时)。但是当晶粒尺寸继续降低至 10 nm 甚至更低时,这一关系将会失效。许多研究也报道了反霍尔-佩奇效应。晶界滑移、蠕变扩散、三重连接及杂质会导致反霍尔-佩奇效应。在这些因素中,

晶界滑移被认为是主要原因。当晶粒尺寸低于某个临界值(如 $10\text{ nm}^{[21]}$)时,在界面处纳米晶包含了大量的原子。在这种情况下,由于弗兰克尔源的大小比晶粒尺寸小,就不会发生对晶界的位错堆积。

为了克服晶粒尺寸对硬化的限制, Veprek 和 Reiprich^[3,22-23]提出了一个三元纳米复合结构,该结构可通过热力学驱动的调幅分解来得到(如图 2 所示)。该体系的一种典型代表是 nc-MeN/a-Si₃N₄, 其中 Me 代表过渡族金属(如 Ti、W、V 及 Zr 等), nc-表示纳米晶, a-表示非晶。采用过渡族金属主要是它们具有高的结合能和高的块体模量,可以形成碳化物、氮化物或氧化物,这些化合物具有较高的强度和很低的可压缩性。在典型的 TiSiN 纳米复合涂层中,过渡族金属氮化物的晶粒被一层或两个单层的 a-Si₃N₄ 所分隔。Si₃N₄ 的薄层可作为氮化物纳米晶的强“粘结剂”,有效地抑制晶界滑移,因此得到了较高的硬度(约 50 GPa)^[23]。例如, nc-TiN/a-Si₃N₄ 和 nc-W₂N/a-Si₃N₄ 纳米复合薄膜显示出晶粒尺寸降低至 4 nm 时,硬度逐渐增加,尽管号称硬度达到超高值 $80\sim 105\text{ GPa}$,并引发了广泛的争论^[24-25],但是这一概念在追求超高硬度时带来了明显的进步。

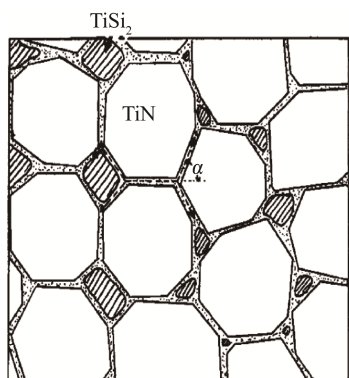


图 2 nc-TiN/a-Si₃N₄/a-及 nc-TiSi₂ 纳米复合结构
Fig.2 Schematics of the nanostructure of nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposite

这样的结果也出现在其他三元体系(如 nc-TiN/a-BN、nc-TiN/a-TiB₂^[26])和四元体系(如 nc-CrAlN/a-SiN_x 和 nc-TiAlN/a-SiN_x^[27])中。对于这样的设计概念,最有意义的观点是产生一个由各向同性的纳米复合结构构成的高强度和硬度的材料,该复合结构可由两个完全不固溶的材料组成,这两种材料可由热力学驱动的条幅相分解得到。此外,一个相当薄的界面层也有利于进一步降低界面的内部弱化,减少与界面相关的位错。但是较厚的界面层会导致形成非晶相 SiN_x,引发 TiN 与 SiN_x 结构连贯性的丧失,从而导致强度或硬度的降低^[28]。

4.3 通过固溶和析出相硬化

在块体材料中,当合金元素的原子插入到基体原

子的间隙或置换位置时,会导致物理均匀性的扰动,并伴随着晶格畸变。晶格畸变引发了一个局部的应力场,阻止了位错运动,因此增加了强度。在薄膜中,这一原则同样适用。当在 TiN 薄膜中加入 B 时,薄膜的硬度增加,这是由于在晶体内部形成的位错滑移被晶格畸变导致的应变所阻碍^[24]。在块体材料中,固溶强化可通过热处理来实现,而在薄膜中,固溶强化可通过在物理/化学气相沉积过程中的非平衡生长来实现。在电弧离子镀膜中,高离化率的离子流可用来合成一种亚稳的过饱和 Ti-B-N 固溶体薄膜,该薄膜的最大硬度可达 34.5 GPa 。优化固溶体薄膜硬度的一个有效方法是改变外来元素的固溶度。已有报道,当 B 元素的最大含量(原子数分数,全文同)达到 17.4% 时,硬度升高到了 43 GPa ^[29]。其他的例子如 CrZrN^[30]、TiAlN^[31]。近年来,人们对 TiAlN 和 CrAlN 进行了大量研究,主要原因是 Al 加入到 TiN 或 CrN 中后,不仅能提高薄膜的硬度,还能提高其热稳定性^[32]。

对于析出硬化,则与固溶硬化不同,前者主要来自于多个元素成分的分解,或者是通过热处理改变固溶度来实现^[33]。由于有限的原子动能,过饱和相能够很容易通过 PVD 或者 CVD 来实现。研究发现,沉积的(TiAl)N 薄膜^[34]显示出致密的柱状过饱和 NaCl 结构,其中在 fcc-TiN 中,Ti 的位置被 Al 所替代。在退火过程中,它们经历了自发的调幅分解而转变为立方相,最终使硬度增加。

4.4 通过离子轰击硬化

在磁控溅射中,载能轰击主要来自于溅射原子、载能中性粒子和等离子体的气体离子流,这些粒子会撞击施加偏压的基体^[35-36]。研究表明,在低温沉积过程中的离子轰击可用来增加薄膜密度^[37],改变薄膜形貌^[38-39],促进膜与基体之间的结合力^[37]。而且,轰击离子能阻止晶粒生长,增加形核位置,且有利于形成纳米晶结构。与微观结构相对应的是,双轴压应力也被建立起来,该应力主要由载能离子引起的晶格缺陷重排所致^[40-41]。在薄膜沉积过程中,如果反弹能超过 25 eV ,具有足够动能的入射离子将会撞击在薄膜中的原子,使其偏离原来位置,从而导致一系列的强烈碰撞(如碰撞级联)。通常,初始碰撞会导致大部分能量在原子间转移和交换,这种沿着轨迹的原子运动将有助于晶格原子的最终重排^[42]。

利用载能效应来降低晶粒尺寸、促进晶界致密、离子轰击引发压应力等已成为硬质薄膜发展研究的一个重要课题。通常研究离子能量和离子流量轰击效应的方法是调控等离子体^[35,38]或采用一个负的基体偏压^[43-44]。Lin 等人给出了离子能量对 CrAlN 薄膜组织结构及力学性能的影响,该薄膜由脉冲闭合场非平衡磁控溅射来制备。结果表明,离子能量为 72 eV 时,

薄膜为了使表面能最低,以(200)面择优生长。随着离子能量和离子流量的增加,薄膜为了降低应变能,以(111)面择优生长。当总的离子能量在177~200 eV范围时,得到了超高硬度48 GPa。硬度的增加主要归结于高的残余应力及晶格扭曲,这些限制了塑性变形和位错运动^[35]。王等人^[45]采用磁控溅射在不同基体偏压下沉积了CrAlN薄膜,发现随着偏压的增加(从-50 V增加至-260 V),柱状晶逐渐转变为玻璃状的致密结构,因此硬度也增加至26 GPa。但是,在一定温度下退火后,硬度会由于应力释放而降低^[46]。

5 提高氮化物薄膜韧性的方法

在硬质薄膜服役过程中,不仅需要薄膜具有较高的硬度,韧性也是影响薄膜服役过程优劣的一个重要指标。韧性不仅是抵抗裂纹扩展的能力,而且是材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力。原则上,如果材料韧性好,则在裂纹运动过程中需要消耗更多的能量。为了使薄膜获得更高的韧性,可通过以下途径来实现:引入一个韧性相,包括金属相;利用相变韧化;引入压应力韧化;优化涂层结构^[18]。

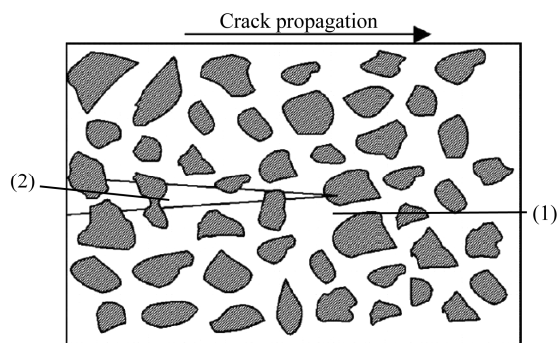
5.1 韧性相韧化

引入一个韧性相是使氮化物硬质薄膜韧化最直接的方法。薄膜韧性的增加主要来自于在塑性变形过程中消耗的额外功,主要存在两种基本机制(如图3所示):一是,在裂纹尖端周围的应变场通过韧性相而得到释放(图中1处表示韧性相变形或裂纹钝化);二是,裂纹的产生和弥合通过韧性相的桥接来实现(图中2处表示裂纹桥接)。通常金属是韧性相最有希望的材料,因为它具有良好的延展性。

在硬质薄膜中,韧性相可通过掺杂来实现。对于硬质氮化物薄膜,人们多关注硬度,而对韧性关注很少,如在ZrTiN/Cu^[47]、ZrN/Cu^[48-49]、TiN/Cu^[50]、CrN/Cu^[51]、TiN/Ag与ZrN/Ag^[52-53]、Mo₂N/Ag^[54]、ZrN/Ni^[55]薄膜中。此外,在工具钢上沉积的TaN/Cu薄膜,其韧性可通过快速退火热扩散进入TaN基体内的Cu含量来确定。当Cu含量为1.4%时,在压痕测试中,显示出最少的裂纹数量,这主要归功于Cu的骨架,其韧性增强认为是来源于非晶结构和残余压应力。

前面已经提到,nc-MeN/a-Si₃N₄是一种硬质/超硬纳米复合薄膜,并已经在工业上获得了广泛使用^[27]。这类薄膜一般被认为是本征韧性较低,最近报道其韧性有望得到改善。如为了韧化nc-TiN/a-Si₃N₄纳米复合薄膜,采用共溅射Ti、TiNi和Si₃N₄靶,在Ar/N₂气氛下,将Ni引入了复合薄膜中^[56-57]。当薄膜中Ni的含量从0%增加至40%时,薄膜的韧性从1.15 MPa·m^{1/2}

增加到了2.6 MPa·m^{1/2}。Wang等人也做了类似的工作,将Ni引入到nc-CrAlN/a-Si₃N₄纳米复合薄膜中,薄膜韧性也得到了改善^[58]。研究发现,薄膜韧性的增加是由于在裂纹尖端的应变场通过韧性相变形或裂纹钝化而得到释放,同时还由于在CrAlN纳米晶周围形成了非晶的Ni原子和a-Si₃N₄骨架。在这种情况下,裂纹形核会被纳米颗粒的引入而得到抑制^[59]。



(1)ductile phase deformation or crack blunting, (2)crack bridging

图3 韧性相韧化示意

Fig.3 Schematic diagram of ductile phase toughening through

5.2 压应力韧化

裂纹的开放表面一般容易被张应力所激发。因此,在薄膜中引入合适的残余压应力,则裂纹被张应力驱动前需要额外能量来克服该压应力,从而使薄膜韧性提高。当薄膜中存在一个高残余压应力时,薄膜在断裂前能承受更多的张应变。实际上,在薄膜中引入应力有很多方法,如Halitim等人通过离子注入^[60],而Abe等人通过相变^[61]来引入压应力实现韧化。

压应力能引发高韧性,这已经在很多薄膜如TiN、CrAlN^[45,62]中得到了证实。但是,太大的压应力是致命的,会导致结合力弱、薄膜剥落及产生裂纹,因此反过来会降低韧性^[58]。相同的结果也出现在CrAlN薄膜中^[45]。当基体偏压从50 V增加至210 V时,测试的韧性从1.67 MPa·m^{1/2}增加到了2.02 MPa·m^{1/2},但是继续增大偏压则导致韧性和结合力降低。

5.3 通过薄膜结构优化来韧化

在实际应用中,有时候需要薄膜的构成在整个厚度范围内有所变化。例如,在膜/基界面处需要良好的结合,而在薄膜表面则需要很稳定的材料(用来抵抗渗透、划擦或腐蚀等^[64])。但是,在一个均质的单层薄膜中,这些需要的性能很难同时实现。因此,可通过一个梯度结构的薄膜来实现以上需求,使薄膜在不同厚度处满足不同的需求。在梯度设计中,基体表面首先要沉积高结合力的层,然后薄膜构成可根据需要而变化。梯度改变薄膜构成可通过改变沉积条件来实现。Wang等人在溅射过程中通过调整靶功率,制

备了具有梯度结构的 CrAlSiN 纳米复合薄膜, 与单层 CrAlSiN 薄膜相比, 梯度薄膜的韧性增加了 2 倍, 而硬度基本维持不变。梯度薄膜有利于抑制裂纹的激发, 这是由于没有尖锐的界面, 梯度结构有利于抑制裂纹萌生^[18]。

6 结语

综述了硬质多元氮化物薄膜的研究进展, 从硬质薄膜的发展历程, 硬质氮化物薄膜的构成、结构及性能, 提高硬度及韧性的方法等方面进行了论述。对于硬质薄膜, 高硬度是人们追求的一个重要指标。有效的硬化首先来自于纳米结构薄膜的设计, 通过降低晶粒尺寸和增加晶界数量可阻止位错运动, 因此提出了霍尔-佩琦硬化机制。进一步硬化可通过引入一个强的界面层来实现, 该界面层的晶粒尺寸在 10 nm 以下 (纳米复合硬化)。同硬度相比, 薄膜韧性也是薄膜性能的一个重要指标, 单纯追求高硬度而不考虑韧性是很危险的。薄膜韧化也可通过纳米效应来实现。单一的韧化机制可通过在薄膜中引入韧性相来实现, 还可通过在薄膜中引入残余压应力来实现, 进而还可通过调控薄膜结构来实现, 如通过梯度结构的薄膜来增加韧性。韧化的关键在于在界面处产生协调边界, 这样就会使裂纹在产生和运动过程中需要消耗更多的能量。目前的挑战是如何集成这些硬化和韧化机制, 设计制备出硬且韧的薄膜体系。将来对于硬化和韧性的研究必将集中在纳米尺度上, 即如何在纳米尺度上进一步理解薄膜的变形。

参考文献:

- [1] MUSIL J. Hard and Super Hard Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 323—330.
- [2] HOLLECK H, LAHRES M, WOLL P. Multilayer Coatings-influence of Fabrication Parameters on Constitution and Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 41(2): 179—190.
- [3] VEPREK S, REIPRICH S. A Concept for the Design of Novel Superhard Coating[J]. Thin Solid Films, 1995, 268: 64—71.
- [4] VEPREK S. Conventional New Approaches towards Novel Superhard Materials[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 15—21.
- [5] VEPREK S, NESLADEK P, NIEDERHOFER A, et al. Recent Progress in the Superhard Nanocrystalline Composites: Towards Their Industrialization and Understanding of the Origin of the Superhardness[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108—109: 138—147.
- [6] MUSIL J, POLAKOVA H. Hard Nanocomposite Zr-Y-N Coatings, Correlation between Hardness and Structure[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 127: 99—106.
- [7] MUSIL J, KARVANKOVA P, KASL J. Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139: 101—109.
- [8] MUSIL J, VLCEK J. Magnetron Sputtering of Films with Controlled Texture and Grain Size[J]. Journal of Materials Chemistry and Physics, 1998, 54: 116—122.
- [9] GRCZYNSKI G, LU J, JENSEN J, et al. A Review of Metal-ion-flux-controlled Growth of Metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS Co-sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 257: 15—25.
- [10] RAFAJA D, POKLAD A, KLEMM V, et al. Microstructure and Hardness of Nanocrystalline $Ti_{1-x}Al_xSi_yN$ Thin Films[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 462: 279—282.
- [11] DAS P, ANWAR S, BAJPAI S, et al. Structural and Mechanical Evolution of TiAlSiN Nanocomposite Coating under Influence of Si_3N_4 Power[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 676—682.
- [12] FENG C J, HU S L, JIANG Y F, et al. Effects of Si Content on Microstructure and Mechanical Properties of TiAlN/ Si_3N_4 -Cu Nanocomposite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 689—698.
- [13] POGREBNJAK A D, BAGDASARYAN A A, BERE-SNEV V M, et al. The Effects of Cr and Si Additions and Deposition Conditions on the Structure and Properties of the (Zr-Ti-Nb)N Coatings[J]. Ceramics International, 2017, 43: 771—782.
- [14] GALVAN D, PEI Y T, HOSSON J T M D. Deformation and Failure Mechanism of Nano-composite Coatings under Nano-indentation[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6718—6726.
- [15] ZHAO Y H, YANG W J, GUO C Q, et al. Effect of Axial Magnetic Field on the Microstructure, Hardness and Wear Resistance of TiN Films Deposited by Arc Ion Plating[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28(8): 984—993.
- [16] MUSIL J, HRUBY H. Super Hard Nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2000, 365(1): 104—109.
- [17] SCHIÖTZ J, TOLLA F D D, JACOBSEN K W. Softening of Nanocrystalline Metals at very Small Grain Sizes[J]. Nature, 1998, 391: 561—563.
- [18] WANG Y X, ZHANG S. Toward Hard yet Tough Ceramic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 1—16.
- [19] HALL E O. The Deformation and Aging of Mild Steel[J]. Processing of Physics Society Sect B, 1951, 64: 747—753.
- [20] PETCH N. The Cleavage Strength of Polycrystals[J]. Journal of Iron and Steel Instrument, 1953, 174: 25—28.
- [21] WINKELMANN A, CAIRNEY J M, HOFFMAN M J, et al. Zr-Si-N Films Fabricated Using Hybrid Cathodic Arc and Chemical Vapour Deposition: Structure vs. Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 4213—

- 4219.
- [22] VEPREK S, REIPRICH S, SHIZHI L. Superhard Nanocrystalline Composite Materials: the TiN/Si₃N₄ System[J]. Applied Physics Letters, 1995, 264: 2642.
- [23] VEPREK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, et al. Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ Nanocomposites with HV=80 to ≥105 GPa[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133—134: 152—159.
- [24] FISCHER-CRIPPS A C, BULL S J, SCHWARZER N. Critical Review of Claims for Ultra-hardness in Nanocomposite Coatings[J]. Philosophical Magazine, 2012, 92: 1601—1630.
- [25] VEPREK S. Recent Attempts to Design New Super- and Ultrahard Solids Leads to Nano-sized and Nano-structured Materials and Coatings[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11: 14—35.
- [26] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J, KARVAN-KOVA P, et al. Different approaches Superhard Coatings Nanocomposites[J]. Thin Solid Films, 2005, 476: 1—29.
- [27] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J. Industrial Applications Superhard Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 5063—5073.
- [28] DISERENS M, PATSCHEIDER J, LEVY F. Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Nanocomposite TiN-SiN_x Physical-vapor-deposited Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120—121: 158—165.
- [29] MAYRHOFER P H, STOIBER M, MITTERER C. Age Hardening of PACVD TiBN Thin Films[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 241—245.
- [30] KIM G, KIM B, LEE S, et al. Structure and Mechanical Properties of Cr-Zr-N Films Synthesized by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering with Vertical Magnetron Sources[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 1669—1675.
- [31] LOEFFLER F H W. Systematic Approach to Improve the Performance of PVD Coatings for Tool Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68—69: 729—740.
- [32] 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: 58—79.
- [33] MAYRHOFER P H, MITTERER C, HULTMAN L, et al. Microstructural Design of Hard Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51: 1032—1114.
- [34] MAYRHOFER P H, HOERLING A, KARLSSON L, et al. Self-organized Nanostructure in the Ti-Al-N System[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83: 2049—2051.
- [35] LIN J, MOORE J J, MISHRA B, et al. Effect of Asynchronous Pulsing Parameters on the Structure and Properties of CrAlN Films Deposited by Pulsed Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (P-CFUBMS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 1418—1436.
- [36] WINDOW B. Issues in Magnetron Sputtering of Hard Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81: 92—98.
- [37] MATTOX D M. Particle Bombardment Effects on Thin-film Deposition: A Review[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1989, 7: 1105—1114.
- [38] KARKARI S K, VETUSHKA A, BRADLEY J W. Measurement of the Plasma Potential Adjacent to the Substrate in a Midfrequency Bipolar Pulsed Magnetron [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2003, 21: L28—L32.
- [39] AUDRONIS M, LEYLAND A, KELLY P J, et al. The Effect of Pulsed Magnetron Sputtering on the Structure and Mechanical Properties of CrB₂ Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3970—3976.
- [40] SPROUL W D. Physical Vapor Deposition Tool Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81: 1—7.
- [41] LJUNGCRANTZ H, HULTMAN L, UNDGREN J E, et al. Ion Induced Stress Generation in Arc-evaporated TiN Films[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78: 832—837.
- [42] CHAPMAN B. Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [43] MAYRHOFER P H, KUNC F, MUSIL J, et al. A Comparative Study on Reactive and Non-reactive Unbalanced Magnetron Sputter Deposition of TiN Coatings[J]. Thin Solid Films, 2002, 415: 151—159.
- [44] MUSIL J, KADLEC S, VYSKOCIL J, et al. New Results in Reactive Magnetron Deposition of TiN_x Films[J]. Thin Solid Films, 1988, 167: 107—120.
- [45] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Influence of Bias Voltage on the Hardness and Toughness of CrAlN Coatings via Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 5103—5107.
- [46] KARVONKOVO P, MAENNLING H D, EGGS C, et al. Thermal Stability of ZrN-Ni and CrN-Ni Superhard Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146—147: 280—285.
- [47] MUSIL J, DANIEL R. Structure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Zr-Ti-Cu-N Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166: 243—253.
- [48] MUSIL J, ZEMAN P, HRUBY H, et al. ZrN/Cu Nanocomposite Film—A Novel Superhard Material[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120—121: 179—183.
- [49] MUSIL J, ZEMAN P. Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films[J]. Vacuum, 1999, 52: 269—275.
- [50] HE J L, SETSUHARA Y, SHIMIZU I, et al. Structure Refinement and Hardness Enhancement of Titanium Nitride Films by Addition of Copper[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137: 38—42.
- [51] MUSIL J, LEIPNER I, KOLEGA M. Nanocrystalline and Nanocomposite CrCu and CrCu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 115: 32—37.

- [52] KELLY J, LI H, BENSON P S, et al. Comparison of the Tribological and Antimicrobial Properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 1606—1610.
- [53] AOUDI S M, DEBESSAI M, FILIP P. Zirconium Nitride/Silver Nanocomposite Structures for Biomedical Applications[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2004, 22: 1134—1140.
- [54] GULBINSKI W, SUSZKO T. Thin Films of Mo₂N/Ag Nanocomposite the Structure, Mechanical and Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 1469—1476.
- [55] AOUDI S M, MAERUF T, DEBESSAI M, et al. Zirconium Nitride/Nickel Nanocomposite Structures[J]. Vacuum, 2005, 79: 186—193.
- [56] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Ni-toughened nc-TiN/a-SiN_x Nanocomposite Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 1530—1534.
- [57] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Effect of Sputtering Target Power on Microstructure and Mechanical Properties of Nanocomposite Nc-TiN/a-SiN_x Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2004, 447—448: 462—467.
- [58] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Toughening Effect of Ni on nc-CrAlN/a-SiN_x Hard Nanocomposite[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 418—423.
- [59] PEI Y T, CHEN C Q, SHAHA K P, et al. Microstructural Control of TiC/a-C Nanocomposite Coatings with Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 696—709.
- [60] HALITIM F, IKHLEF N, BOUDOUKHA L, et al. Microhardness, Young's Modulus and Fracture Toughness of Alumina Implanted with Zr⁺, Ti⁺ and Ni⁺[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1997, 30: 330—337.
- [61] ABE O, OHWA Y. Oxidation of NiAl/Al₂O₃ Composites for Controlled Development of Surface Layers and Toughening [J]. Solid State Ionics, 2004, 172: 553—556.
- [62] CHUNYAN Y, LINHAI T, YINGHUI W, et al. The Effect of Substrate Bias Voltages on Impact Resistance of CrAlN Coatings Deposited by Modified Ion Beam Enhanced Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4033—4038.
- [63] LIM S H N, MCCULLOCH D G, BILEK M M M, et al. Minimisation of Intrinsic Stress in Titanium Nitride Sing a Cathodic Arc with Plasma Immersion Ion Implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174—175: 76—80.
- [64] FELLA R, HOLLECK H, SCHULZ H. Preparation and Properties of WC-TiC-TiN Gradient Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1988, 36: 257—264.