

专题——复合涂层及其制备技术

# 多弧离子镀制备 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米涂层的结构和性能研究

李娜<sup>a,b</sup>, 韩滨<sup>b</sup>, 左文彬<sup>b</sup>, 王泽松<sup>b</sup>, 柯贤文<sup>a</sup>, 付德君<sup>b</sup>

(武汉大学 a.印刷与包装系 b.物理科学与技术学院, 武汉 430072)

**摘要:** **目的** 研究调制周期对 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层结构和力学性能的影响。**方法** 采用多弧离子镀技术, 以 AlCrSi 靶和 AlTiSi 靶作阴极弧靶材料, 通过改变衬底的转速 (转速分别为 2、4、6、8 r/min) 来调整涂层结构的周期, 制备不同调制周期 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层。用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜和原子力显微镜, 测量了涂层的组织结构、化学成分、表面及截面形貌, 用显微硬度计、划痕试验仪和摩擦仪测量了不同调制周期的涂层的力学性能。**结果** 不同转速下, CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层具有相同的晶相结构, 包含 CrAl、CrN 和 TiN, 其中 Al 元素几乎全部固溶在 CrAl 相中。Si 元素在涂层中以非晶相的形式存在或被非晶化合物所包裹。随着转速的增大, 复合涂层的硬度呈现先增大后减小的趋势, 而摩擦因数与均方根粗糙度则呈现出先减小后增大的趋势, 即硬度越大, 摩擦因数和均方根粗糙度越小。**结论** CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的硬度和摩擦因数受调制周期的影响较大。当转速为 6 r/min 时, 制备的涂层具有最大的显微硬度 (38 GPa) 和最小的摩擦因数 (0.375)。

**关键词:** 多弧离子镀; 调制周期; 表面形貌; 显微硬度; 摩擦因数; 膜基结合力

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0001-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.001

## Structure and Properties of CrAlSiN/TiAlSiN Nano-coatings Prepared by Multi-arc Plasma Deposition

LI Na<sup>a,b</sup>, HAN Bin<sup>b</sup>, ZUO Wen-bin<sup>b</sup>, WANG Ze-song<sup>b</sup>, KE Xian-wen<sup>a</sup>, FU De-jun<sup>b</sup>

(a.Department of Printing and Packing, b.School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of modulation period on structure and mechanical properties of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings. Periods of coating structure was adjusted by changing revolving speed of substrate (revolving speed as 2, 4, 6 and 8 r/min). Nanocomposite coatings with different modulation periods were prepared by cathodic multi-arc ion plating with CrAlSi and TiAlSi as the cathode arc target materials. Microstructure, chemical composition, surface morphology and cross-sectional morphology of the coatings were measured with X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectrometer, scan-

收稿日期: 2017-02-26; 修订日期: 2017-05-25

**Received:** 2017-02-26; **Revised:** 2017-05-25

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (11375135); 科技部国际科技合作专项 (2015DFR00720)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (11375135) and International Science and Technology Cooperation Project of Ministry of Science and Technology (2015DFR00720)

**作者简介:** 李娜 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能材料及其离子束改性。

**Biography:** LI Na (1992—), Female, Master, Research focus: functional materials and ion beam modification.

**通讯作者:** 付德君 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料及其离子束改性。

**Corresponding author:** FU De-jun (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional materials and ion beam modification.

ning electron microscopy and atomic force microscopy, respectively. Mechanical properties of the coatings with different modulation periods were analyzed with microhardness tester, scratch tester and friction tester. The CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings had the same phase structure at different revolving speed, including CrAl, CrN and TiN phases. Al element was nearly subject to solid solution in CrAl phase. Si element was present in the coating as an amorphous phase or was wrapped with an amorphous compound. With the decrease of the revolving speed, hardness of the composite coatings first increased and then decreased while friction coefficient and RMS roughness first decreased and then increased. The higher the hardness was, the lower the friction coefficient and RMS roughness would be. The hardness and friction coefficient of the CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings are significantly affected by the modulation periods. At the revolving speed of 6 r/min, the coatings have a maximum microhardness of 38 GPa and lowest coefficient of friction (0.375).

**KEY WORDS:** multi-arc plasma deposition; modulation period; morphology; microhardness; friction coefficient; adhesive force

Me-Si-N (Me 为一元或多元过渡金属) 涂层是超硬纳米晶涂层的典型代表<sup>[1]</sup>。将多种 Me-Si-N 纳米晶-非晶涂层复合, 充分利用纳米晶-非晶强化导致的超硬效应以及多层膜结构界面导致的强化效应, 大幅度提高涂层韧性、硬度及耐温性, 是目前超硬涂层材料领域发展的前沿。

目前, 所制备的多层复合硬质涂层多为二元/二元组分<sup>[2]</sup>、二元/三元组分的多层膜<sup>[3-5]</sup>或三元/四元组分多层膜<sup>[6-7]</sup> (CrAlTiSiN 为 CrSiN/AlTiSiN), 而对四元/四元组分多层膜的研究则比较少。将 CrAlSiN/TiAlSiN 作为研究对象, 一是这两类材料目前是国内外研究较广泛且最新的涂层体系, 与常规三元化合物相比, 具有较高的硬度和优良的切削性能; 二是结构上, 两者都是典型的纳米晶-非晶结构, 具有一定的类似之处, 将两者复合构建多层结构不但技术上易于实现, 同时还能充分发挥两种涂层性能上的优势。而且在以往涂层的研究工作中, 含 Si 硬质涂层无一例外地都是用 SiH<sub>4</sub> 做 Si 源, SiH<sub>4</sub> 不仅成本较高, 还是易燃易爆的剧毒气体, 存在一定的安全隐患。而使用 TiAlSi、CrAlSi 含硅合金靶作阴极弧靶材料, 则比较安全, 且效率更高。

## 1 涂层制备

### 1.1 试验方案

本试验采用多弧离子镀技术, 通过改变衬底的转速来调整涂层结构的周期, 制备不同调制周期 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层, 系统地研究调制周期对复合涂层结构和力学性能的影响。所采用的转速分别为 2、4、6、8 r/min。试验分别以 YT14 硬质合金和 Si(100) 为基体材料, 在  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa 高真空环境下, 以纯氮气为工作气体, 在设备真空腔内两侧分别安装 AlCrSi 靶和 AlTiSi 靶, 炉内沉积温度为 300 °C。

由于硬质合金材料长时间暴露在空气中, 表面会吸附大量的粉尘颗粒, 与空气作用还会生成氧化膜, 这些都会影响涂层的沉积效果。为了提高涂层与基体的结合强度, 并保证沉积涂层的纯度, 在试验前, 首先用砂纸对硬质合金进行打磨, 以去除基材表面灰尘及氧化物, 然后将硬质合金和硅片依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗并烘干, 之后将处理过的硬质合金和 Si 基片置入设备内, 调好旋转速度, 关闭炉门。对真空炉抽真空至  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa, 加热使真空腔内温度保持在 300 °C。待真空炉内气压恢复至  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa 后, 进入辉光清洗阶段。向真空炉内通入纯氩气, 使气压升至 2 Pa 左右。同时调节偏压至 -800 V, 占空比为 80%, 持续时间为 30 min。辉光清洗后, 关闭氩气, 引入纯氮气, 使真空炉内气压保持 0.5 Pa, 并将偏压调至 -200 V, 靶电流调至 70 A, 然后开启弧电源, 开始涂层沉积工艺。沉积结束后, 关闭氮气, 关闭电弧电源, 使真空腔内温度自然冷却, 然后取出样品。

### 1.2 表征与测试

用 HX-1000 显微硬度计测量硬度, 载荷为 0.5 N, 每个样品随机测试 10 次, 取平均值。用 MS-T3000 球盘测试仪进行摩擦磨损测试, 对磨材料为氮化硅球 ( $\phi 3$  mm), 载荷设置为 500 g, 以 50 r/min 的速度持续摩擦 30 min。用 WS-2002 划痕仪检测膜基结合力, 划痕长度为 5 cm, 加载速度为 100 N/min, 载荷范围为 0~100 N。用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD Cu 靶 X 射线管) 分析涂层的晶体结构。用 Kratos XSAM800 X 射线光电子能谱仪 (XPS 激发源, AlK 射线,  $\lambda=1253.6$  eV) 分析涂层的化学成分。用 FEI Siron 扫描电子显微镜 (SEM) 分析涂层的表面形貌和截面形貌。用 SPM-9500J3 原子力显微镜 (AFM) 测量涂层的表面粗糙度。

## 2 结果及分析

### 2.1 XRD 图谱分析

图 1 为纳米复合涂层的 XRD 衍射谱。涂层主要存在三种晶相结构: CrAl、CrN 和 TiN。可以看出, 不同调制周期的涂层的 XRD 谱没有明显区别, 说明这些涂层的物相基本相同。CrAl (112)、CrAl (200) 的衍射峰位置分别为  $47.9^\circ$  和  $61.5^\circ$ , CrN (112) 的衍射峰位置为  $56.7^\circ$ , TiN (220) 的衍射峰位置为  $62.3^\circ$ 。TiN (220) 和 CrAl (200) 的衍射峰逐渐增强, 说明转速越大, 调制周期越小, 越有利于 TiN (220) 和 CrAl (200) 晶相生长; 峰形矮而宽, 说明 TiN (220) 和 CrAl (200) 结晶小且晶粒逐渐细化。随着转速的增大, CrAl、CrN 和 TiN 的衍射峰位置都发生了角度偏移。可能是因为 Al 原子取代了 CrN 和 TiN 中部分 Cr 和 Ti 的位置, 导致 CrN 和 TiN 衍射峰相对于标准峰发生了位移; 也可能是因为调制周期的改变, 使涂层内应力增大, 所以衍射峰位置发生了角度偏移。图 1 中没有观察到 Si 单质或含 Si 化合物的衍射峰, 说明 Si 在涂层中可能是以非晶相的形式存在或被非晶化合物所包裹<sup>[8-9]</sup>。同样, 图 1 中也没有发现其他含 Al 化合物的衍射峰, 这可能是因为部分 Al 以饱和固溶体的形式存在于其他晶格中<sup>[10]</sup>。

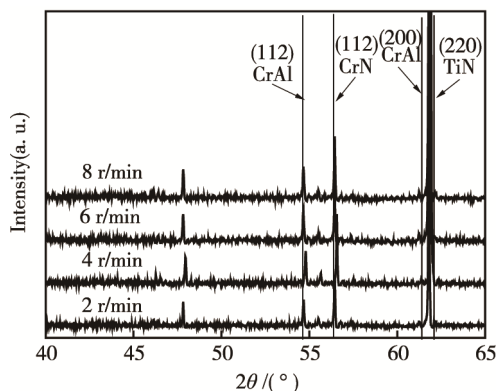


图 1 不同转速下制备的 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的 XRD 衍射谱

Fig.1 XRD spectra of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings prepared under different rotation speeds

### 2.2 XPS 图谱分析

为了测试 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层中 Si 元素和 Al 元素的存在状态, 对不同调制周期的纳米复合涂层进行了 XPS 分析 (如图 2 所示)。从图 2a 可以看出, Si 2p 有 100.7 eV 和 101.8 eV 2 个键能峰, 其对应的物相分别为 MSiN 和非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。从图 2b 可以看出, 在 Al 2p 的能谱中也存在 2 个键能峰: 73.8 eV 处的峰值对应 CrAl, 75.2 eV 处的峰值对应  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。综合 XRD 和 XPS 的测试结果可知, CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层中, Si 以非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和非晶化合物 MSiN

的形式存在, 而 Al 除少数被氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外, 其他几乎全部固溶在 CrAl 相中, 起到了固溶强化的作用。

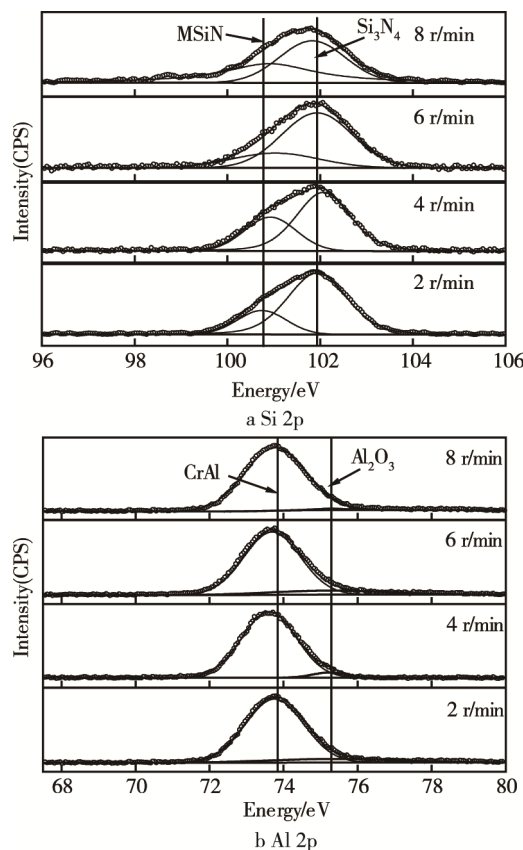


图 2 不同转速下 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings prepared under different rotation speeds

### 2.3 SEM 表面形貌分析

图 3 为纳米复合涂层的 SEM 表面形貌。当转速为 2 r/min 时, 涂层表面存在一些大颗粒和大量分布不均匀的微小颗粒, 这主要是由熔融态的液滴固化所致。当转速为 4 r/min 时, 颗粒数目减少, 这是由于沉积过程中, 当颗粒轰击到涂层表面时, 因其自身带有较大的能量和较高的温度, 可以将涂层表面的固体颗粒轰掉, 使颗粒数目减少。与此同时, 涂层表面又出现了较多的浅坑。原因可能是在轰击时, 那些没有完全固化的熔融态液滴被轰掉, 从而形成浅坑; 也可能是那些没有完全固化的熔融态液滴逐渐凝固, 在内收缩效应的作用下, 于涂层表面形成浅坑。当转速为 6 r/min 和 8 r/min 时, 大颗粒数目明显减少, 小颗粒数目增加, 且分布趋向于均匀化, 浅坑减少。这是因为当转速增大时, 涂层表面大颗粒具有较大的动能, 在惯性作用的带动下, 很容易从衬底表面脱落, 所以涂层表面大颗粒数目减小<sup>[11]</sup>。另一方面, 转速增大时, 衬底受到的颗粒轰击会减弱, 小颗粒被撞击逸出的概率降低, 所以小颗粒能够沉积在涂层表面, 且使浅坑减少。

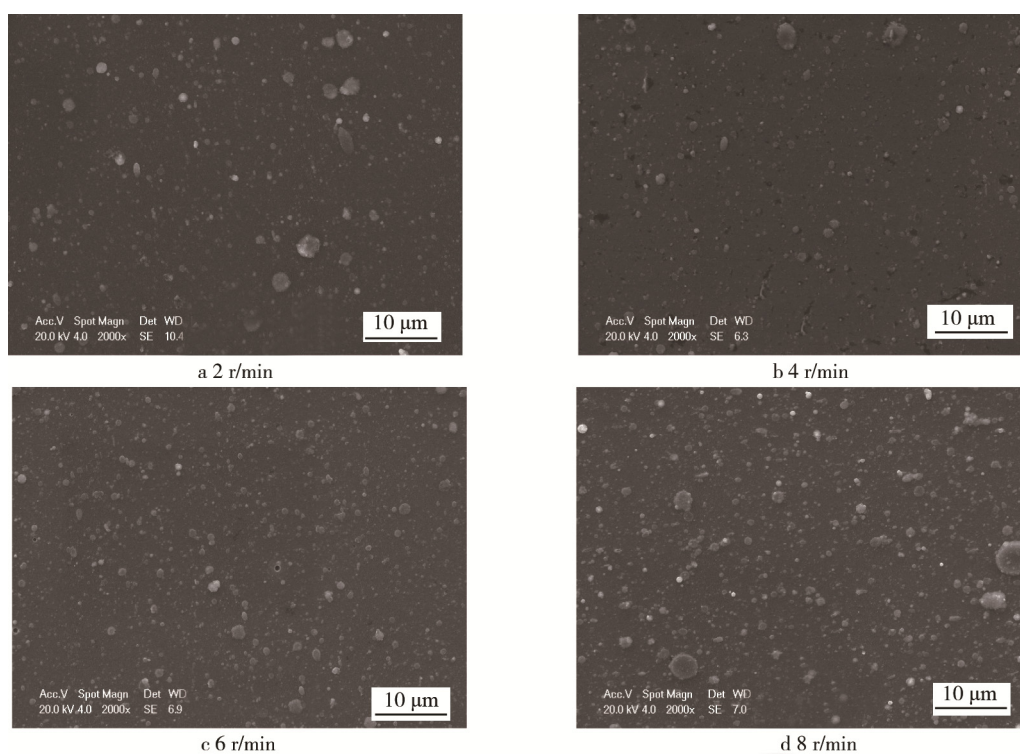


图3 不同转速下制备的 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的 SEM 表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings prepared under different rotation speeds

## 2.4 SEM 截面形貌分析

图4为纳米复合涂层的SEM截面形貌。涂层厚度在1.2~1.5 μm之间,衬底为单晶硅。从图4

可知,添加Al元素和Si元素有利于微晶细化<sup>[12]</sup>,使涂层结构致密,没有明显的孔洞缺陷,且涂层和衬底之间的界面结合较好,不存在明显的分层现象。

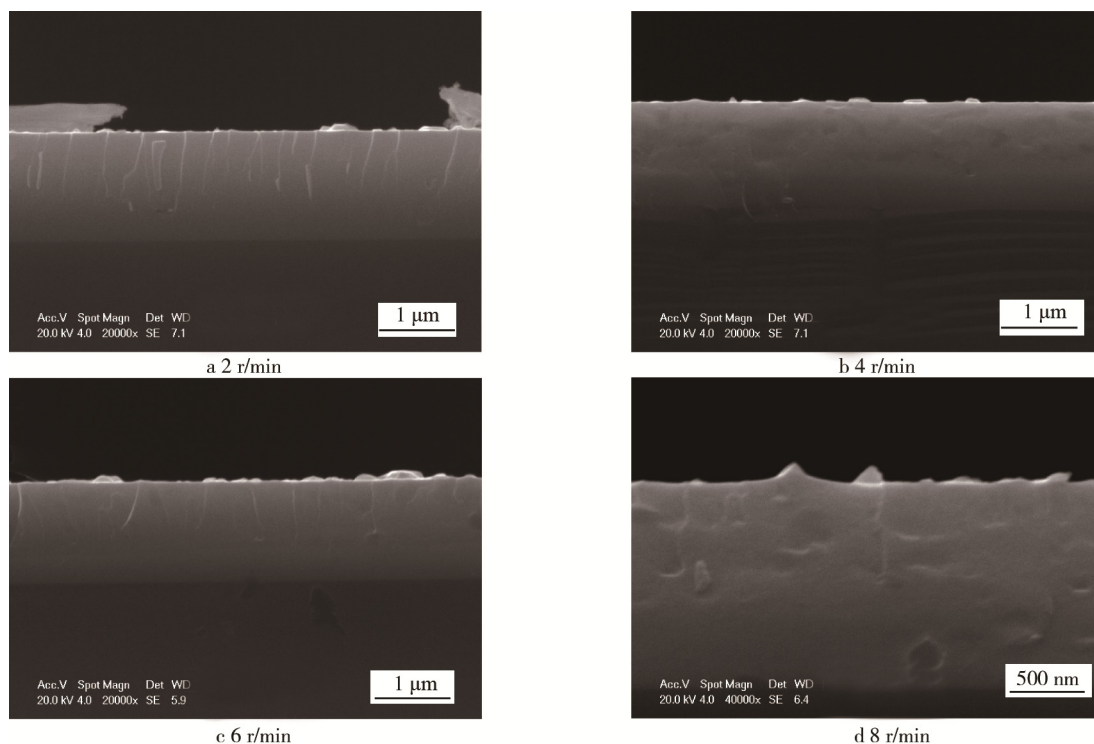


图4 不同转速下制备的 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的 SEM 截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings prepared under different rotation speeds



## 2.5 膜基结合力分析

图 5 为纳米复合涂层的 SEM 划痕形貌, 2、4、6、8 r/min 相应的膜基结合力分别为 20、54、42、31 N。随着载荷作用力的逐渐增大, 划痕区域开始产生磨屑。当转速为 2~6 r/min 时, 膜基结合力逐渐增大;

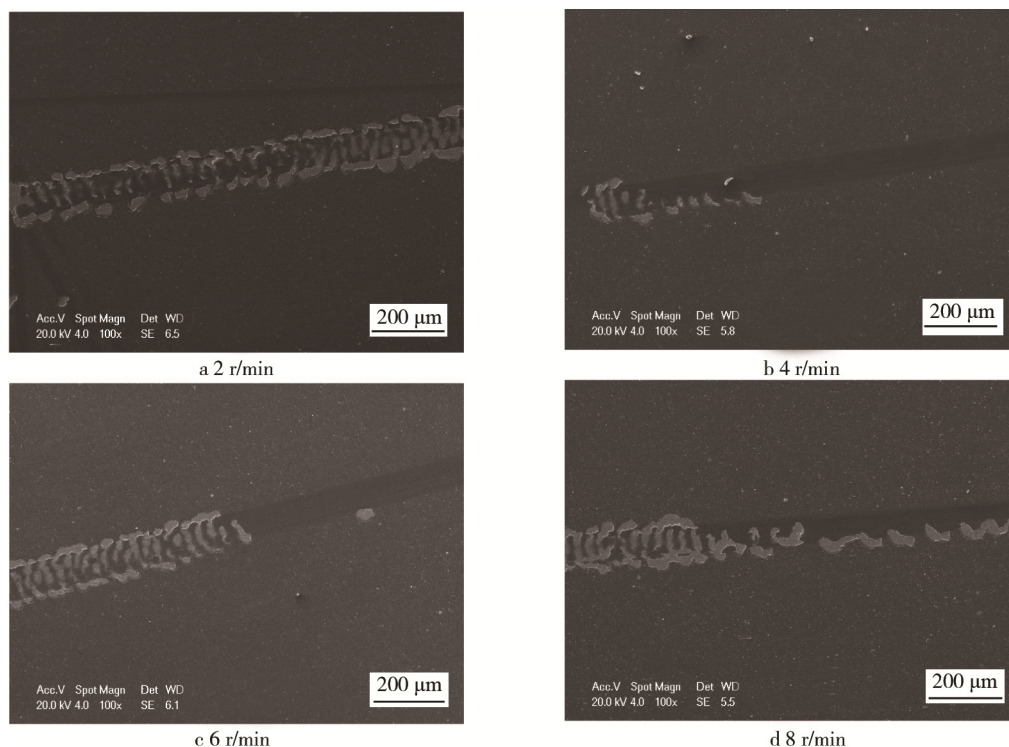


图 5 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的膜基结合力随转速的变化

Fig.5 Adhesive force of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings as a function of the rotation speeds

## 2.6 显微硬度分析

图 6 为纳米复合涂层的显微硬度变化趋势。随着转速的增大, 复合涂层的硬度呈现先增大后减小的趋势, 且当转速为 6 r/min 时, 硬度达到最大, 接近 38 GPa。通过 SEM 形貌分析可知, 涂层表面的凹坑较多, 大颗粒较多且颗粒分布不均匀等缺陷的存在, 对涂层的硬度产生很大影响。这说明调制周期对涂层硬度的影响较大, 调制周期过大或过小都不利于涂层的沉积。因为当调制周期较小时, 涂层总厚度有所增加, 而涂层中的软金属相 CrAl 也会随之增加, 容易受外力作用发生变形, 导致涂层硬度降低。而当调制周期较大时, 涂层中的晶粒尺寸会增大<sup>[14]</sup>, 容易产生缺陷和位错的迁移, 使涂层硬度减小。所有的复合涂层均具有较高的硬度, 这是因为: (1) 复合涂层中两种高硬度材料的交替沉积使涂层相邻膜层间形成晶格错配, 抑制了位错的迁移; (2) Al 元素一方面与 N 以共价键相结合, 另一方面在涂层表面形成致密的氧化物, 均有利于涂层硬度的提高<sup>[15]</sup>。

当转速为 8 r/min 时, 膜基结合力下降。可以看出, 转速为 4 r/min 时, 膜基结合力较好, 没有大量且连续的剥落<sup>[13]</sup>。这是因为在涂层的制备过程中, 适当增加转速即减小调制周期, 可以促进涂层和衬底之间的扩散作用, 同时 TiN 晶粒的形成可在衬底上选择晶面共格生长, 从而改善涂层界面的结合强度。

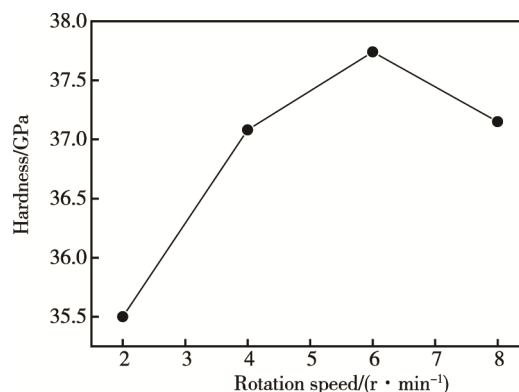


图 6 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层显微硬度随转速的变化

Fig.6 Microhardness of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings as a function of the rotation speeds

## 2.7 摩擦因数分析

图 7 为纳米复合涂层的摩擦因数和均方根粗糙度 (RMS) 的变化趋势。涂层的摩擦因数与均方根粗糙度的变化趋势相同, 与硬度的变化趋势相反, 即硬度

越大, 摩擦因数越小, 均方根粗糙度越小。当转速为 6 r/min 时, 摩擦因数和均方根粗糙度最小, 分别为 0.375 和 41.13 nm。结合形貌分析可以发现, 涂层表面的大颗粒数目多, 颗粒分布不均匀, 凹坑数量的增加等, 都是导致涂层摩擦因数和粗糙度增大的不利因素。

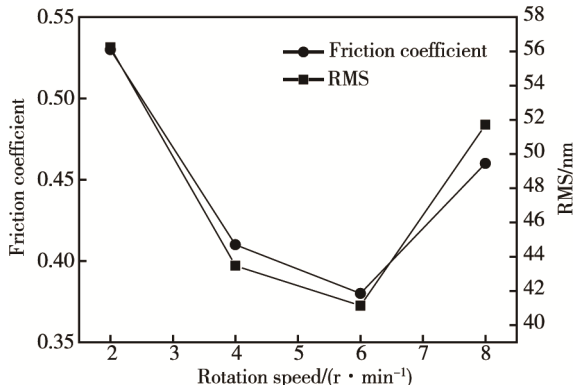


图7 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层摩擦因数和 RMS 粗糙度随转速的变化

Fig.7 Friction and RMS roughness of CrAlSiN/TiAlSiN nanocomposite coatings as a function of the rotation speeds

### 3 结论

1) 以 CrAlSi 和 TiAlSi 作为阴极弧靶材料, 采用多弧离子镀技术, 在不同的转速下制备了不同调制周期的 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层。CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层主要包含 CrAl、CrN 和 TiN 三种晶相结构。其中, Si 在涂层中以非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形式存在或被非晶化合物 MSiN 所包裹; 而 Al 除少数被氧化成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外, 其他几乎全部固溶在 CrAl 相中, 起到了固溶强化的作用。

2) 调制周期对 CrAlSiN/TiAlSiN 纳米复合涂层的硬度、摩擦因数具有显著影响。当转速为 6 r/min 时, 涂层具有最大的硬度值和最小的摩擦因数, 分别为 38 GPa 和 0.375, 可满足先进制造业对表面涂层硬度、耐磨损性能的更高要求。

#### 参考文献:

- [1] 郝金龙. Me-Si-N 薄膜的制备与性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.  
HAO Jin-long. Preparation and Characterization of Me-Si-N Thin Films[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [2] PAULITSCH J, MAYRHOFER P H, MUNZ W D, et al. Structure and Mechanical Properties of CrN/TiN Multilayer Coatings Prepared by a Combined HIPIMS/UBMS Deposition Technique[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1239—1244.
- [3] 曹峻, 许俊华, 喻利花. TiN/VCN 多层膜的力学性能及摩擦磨损性能研究[J]. 无机材料学报, 2013(2): 195—200.  
CAO Jun, XU Jun-hua, YU Li-hua. Properties and Tribological Properties of TiN/VCN Multilayer Films[J]. Journal of Inorganic Materials Mechanics, 2013 (2): 195—200.
- [4] ZHANG X, CAO M, YANG J, et al. Modulation Period and Nano TaN/VN Multilayers[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27(5): 367—369.
- [5] 刘丹, 韩滨, 闫少健, 等. 多弧离子镀制备 TiN/TiBN 纳米复合涂层的结构和性能[J]. 中国表面工程, 2014(5): 102—108.  
LIU Dan, HAN Bin, YAN Shao-jian, et al. The Structure and Properties of TiN/TiBN Nano Composite Coating Prepared by Multi-arc Plasma Deposition[J]. China Surface Engineering, 2014(5): 102—108.
- [6] 付桐程, 闫少健, 田灿鑫, 等. CrAlTiN 及 CrAlTiSiN 纳米多层复合涂层的制备及力学性能[J]. 中国表面工程, 2013(1): 20—26.  
FU Tong-cheng, YAN Shao-jian, TIAN Can-xin, et al. The Preparation and Mechanical Properties of CrAlTiN and CrAlTiSiN Nano Multilayer Composite Coating[J]. China Surface Engineering, 2013(1): 20—26.
- [7] YAN S, TIAN C, HUANG Z, et al. Structure and Mechanical Properties of CrTiAlN/TiAlN Composite Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Plasma Science and Technology, 2014, 16(10): 969—973.
- [8] CHANG Y, LAI H. Wear Behavior and Cutting Performance of CrAlSiN and TiAlSiN Hard Coatings on Cemented Carbide Cutting Tools for Ti Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 259: 152—158.
- [9] 田灿鑫, 周小东, 周思华, 等. 电弧离子镀制备 TiSiN 纳米复合涂层[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 15—19.  
TIAN Can-xin, ZHOU Xiao-dong, ZHOU Si-hua, et al. TiSiN Nano Composite Coating Prepared by Multi-arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 15—19.
- [10] ZHANG S, WU W, CHEN W, et al. Structural Optimisation and Synthesis of Multilayers and Nanocomposite AlCrTiSiN Coatings for Excellent Machinability[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 23—29.
- [11] CHEN H, CHAN Y, LEE J, et al. Oxidation Behavior of Si-doped Nanocomposite CrAlSiN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(5): 1189—1194.
- [12] 吴炳乾, 饶湖常, 张冲, 等. Si 含量对 FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层组织结构和耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 85—91.  
WU Bing-qian, RAO Hu-chang, ZHANG Chong, et al. The Effect of Si Content on the Microstructure and Wear Resistance of FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 85—91.
- [13] 黄珂, 杨伏良, 陈力学, 等. 划痕法测定 TiAlN 涂层结合强度的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 107—112.  
HUANG Ke, YANG Fu-liang, CHEN Li-xue et al. Research on the Bonding Strength of TiAlN Coating by Scratch Method[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 107—112.
- [14] ZHOU S Y, PELENOVICH V O, HAN B, et al. Effects of Modulation Period on Microstructure, Mechanical Properties of TiBN/TiN Nanomultilayered Films Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2016, 126: 34—40.
- [15] CHANG Y, YANG S, WU W, et al. Mechanical Properties of Gradient and Multilayered TiAlSiN Hard Coatings[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4934—4937.