

## 表面失效及防护

高功率调制脉冲磁控溅射沉积 TiAlSiN 纳米复合  
涂层对钛合金基体抗氧化性能的影响研究

李玉阁, 朱小鹏, 吴彼, 雷明凯

(大连理工大学 材料科学与工程学院 表面工程实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** **目的** 研究 Ti6Al4V 基 TiAlSiN 涂层在 800 °C 下的抗循环氧化性能。**方法** 采用高功率调制脉冲磁控溅射技术,通过调节  $N_2/Ar$  的流量比  $f_{N_2}$ ,在 Ti6Al4V 合金和 Si(100)上沉积了一系列不同 Si 含量的 TiAlSiN 涂层。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、电子探针、透射电镜和纳米压痕仪,表征了 TiAlSiN 涂层的成分、相组成、微结构和硬度,并通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜,进一步对 TiAlSiN 涂层在 800 °C 下循环氧化后的微观结构和形貌进行分析。**结果** 脉冲平均功率为 2 kW 时,  $f_{N_2}$  由 10%增至 30%, TiAlSiN 涂层的 Si 含量(以原子数分数计)由 6.1%增加至 16.4%,涂层中 Ti 和 Al 含量则相应地降低。当  $f_{N_2}$  为 10% 时, TiAlSiN 涂层呈现典型的 X 射线非晶结构特征,涂层中 N 含量(以原子数分数计)约为 47%;当  $f_{N_2}$  为 30% 时, TiAlSiN 涂层呈现 TiAlN 和非晶相的混合结构。TEM 结果表明,涂层中 TiAlN 晶粒尺寸约为 5 nm 并均匀镶嵌在非晶相上。所有沉积于 Si 基底上的 TiAlSiN 涂层均具有相近的纳米硬度、弹性模量及残余应力,分别为 17 GPa、225 GPa 和 -300 MPa。选取  $f_{N_2}$  为 10% 和 25%,溅射具有不同氮含量和特征微结构的 TiAlSiN 涂层作为 Ti6Al4V 合金防护涂层,研究涂层的抗循环氧化性能。在 800 °C 高温循环氧化 70 h 后, TiAlSiN 涂层保护的合金样品较原始样品呈现更优异的抗氧化性能,且  $f_{N_2}$  为 25% 制备的高 Si 含量 TiAlSiN 涂层较  $f_{N_2}$  为 10% 制备的涂层具有更为优异的抗循环氧化性能。循环氧化后, TiAlSiN 氧化层结构完整致密并呈现柱状晶特征,氧化层由上至下分别形成富  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $a-TiO_2$  及  $r-TiO_2$  三层结构。**结论** 高 Si 含量的 TiAlSiN 涂层具有更低的氧化速率,涂层的纳米复合结构和低压缩应力是其抗循环氧化能力提高的主要原因。

**关键词:** TiAlSiN 纳米复合涂层; 高功率调制脉冲磁控溅射; 钛合金; 抗氧化

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0220-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.025

## Oxidation Resistance of TiAlSiN Nanocomposite Coatings on Titanium Alloy Prepared by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering

LI Yu-ge, ZHU Xiao-peng, WU Bi, LEI Ming-kai

收稿日期: 2020-06-10; 修订日期: 2020-07-10

**Received:** 2020-06-10; **Revised:** 2020-07-10

**基金项目:** 国家重点研发计划项目资助(2018YFA0704603); 国家自然科学基金(51601029, U1508218); 中央高校基本科研业务费(DUT19JC52)

**Fund:** Supported by National Key R&D Program of China(2018YFA0704603); National Natural Science Foundation of China (No. 51601029 and U1508218); the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DUT19JC52)

**作者简介:** 李玉阁(1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面工程。

**Biography:** LI Yu-ge(1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

**通讯作者:** 雷明凯(1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: surfeng@dlut.edu.cn

**Corresponding author:** LEI Ming-kai(1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: surfeng@dlut.edu.cn

**引文格式:** 李玉阁, 朱小鹏, 吴彼, 等. 高功率调制脉冲磁控溅射沉积 TiAlSiN 纳米复合涂层对钛合金基体抗氧化性能的影响研究[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 220-227.

LI Yu-ge, ZHU Xiao-peng, WU Bi, et al. Oxidation resistance of TiAlSiN nanocomposite coatings on titanium alloy prepared by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 220-227.

(Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Technology,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the oxidation behavior of the TiAlSiN nanocomposite coatings on the Ti6Al4V alloy at 800 °C by a cyclic oxidation test. A series of TiAlSiN coatings with different Si contents were deposited on the titanium alloy and Si(100) substrates through modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) by controlling the nitrogen/argon flow ratio  $f_{N_2}$ . The constituent, phase composition, microstructure and hardness of TiAlSiN were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, electron probe, transmission electron microscope and nanoindenter, and the microstructure and morphology of TiAlSiN coating after cyclic oxidation test at 800 °C were analyzed with X-ray diffractometer and scanning electron microscope. When the average pulse power was 2 kW,  $f_{N_2}$  increased from 10% to 30% and the Si content (by atomic weight fraction) increased from 6.1% to 16.4%, but the contents of Ti and Al decreased accordingly. When  $f_{N_2}$  was 10%, the TiAlSiN coatings with the nitrogen content of about 47% were observed as x-ray amorphous structure. When  $f_{N_2}$  increased up to 30%, the TiAlSiN coatings had the distinct TiAlN X-ray diffraction peak together with the amorphous phase. TEM indicated that the nanocrystalline grains in TiAlN coatings were about 5 nm and embedded in the amorphous matrix. All the TiAlSiN coatings deposited on Si substrate exhibited the similar nano-hardness, modulus and residual compressive stress of about 17 GPa, 225 GPa and -300 MPa. The TiAlSiN coatings with the distinguished nitrogen contents and characteristic microstructure were deposited under the  $f_{N_2}$  of 10% and 25% and selected as the protective coatings to study the cyclic oxidation resistance. The TiAlSiN coatings had better oxidation resistance at a higher temperature of 800 °C for 70 h, compared with the original Ti6Al4V alloy. The coatings with high silicon contents under the  $f_{N_2}$  of 25% exhibited the obviously better cyclic oxidation resistance than that deposited under the  $f_{N_2}$  of 10%, and oxidation layers on the TiAlSiN coatings were composed of three sublayers, i.e. rich  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a-TiO<sub>2</sub> and r-TiO<sub>2</sub> sublayers with the dense columnar structure from top to bottom. The TiAlSiN nanocomposite coatings with high silicon contents have lower oxidation rate, and the nanocomposite structure and low compressive stress are the main factors to improve the cyclic oxidation resistance of the coating.

**KEY WORDS:** TiAlSiN nanocomposite coatings; modulated pulsed power magnetron sputtering; titanium alloy; oxidation resistance

硬质涂层已广泛应用于航空发动机钛合金等关键零部件, Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N 涂层作为其中一种重要的防护涂层, 可大幅提升关键零部件服役性能和使用寿命, 但在 750 °C 以上易发生 TiN 和 AlN 的 spinodal 分解, 从而改变涂层性能。而在 TiN 及 Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N 涂层中加入 Si 元素可显著提高涂层的抗氧化性能<sup>[1]</sup>。A. Flink 等<sup>[2]</sup>研究了沉积于硬质合金基体上的 TiAlSiN 涂层的热稳定性, 结果表明, 在温度为 800 °C 时, 涂层的相结构仍稳定, 且涂层中 TiAlN 相未发生 spinodal 分解。Vennenman 等<sup>[3]</sup>研究了沉积于高速钢基材上的 TiAlSiN 涂层与 TiAlN 涂层的抗氧化行为, 在 1000 °C 氧化 1 h 后, TiAlSiN 涂层表面形成了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 而 TiAlN 涂层表面优先形成 a-TiO<sub>2</sub> 相。Pfeiler 等<sup>[4]</sup>发现, Si(100)基片上生长的 TiAlSiN 涂层在 900 °C 氧化 5 h 后, 氧化层表面也优先形成富 Al 氧化物, 其次生成 a-TiO<sub>2</sub>。Feng 等<sup>[5]</sup>研究了生长于 1Cr11Ni2W2MoV 合金钢上的 TiAlSiN 涂层在 800 °C 下的抗氧化性能, 在 800 °C 氧化 1000 h 后, 发现涂层中的 Si 元素可以抑制涂层中的 Ti 元素向外扩散, 使 O 元素向内扩散, 涂层表面形成富 Al 氧化物且氧化层结构致密。Chang 等<sup>[6]</sup>研究了硬质合金基底 TiAlSiN 涂层的抗氧化性能, 发现 (Al+Si)/(Al+Si+Ti) 的原子含量比值是影响涂层抗氧化性能的关键, 当比值从 0.23 增加至 0.67 时,

涂层氧化速率降至最低, 最高抗氧化温度可达 1115 °C, Al 和 Si 含量是控制 TiAlSiN 涂层抗氧化性能和硬度的关键因素<sup>[7]</sup>。高硬涂层常具有较高的残余应力, 高的残余应力可显著影响涂层的膜基结合力<sup>[8]</sup>。TiAlSiN 涂层多采用磁控溅射法和电弧离子镀法制备, 常因其制备技术不同而呈现不同的残余应力。Chang 等<sup>[9]</sup>使用电弧离子镀沉积的 TiAlSiN 涂层, 其残余应力为 -4.63 GPa, 而 Ribeiro 等<sup>[10]</sup>使用直流磁控溅射沉积的 TiAlSiN 涂层残余应力高达 -7.8 GPa。

近年来, 高功率脉冲磁控溅射技术 (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS) 作为一种最具前景的能量沉积技术, 发展迅速。高功率脉冲磁控溅射具有的高离化率特征有助于控制涂层生长, 可均匀沉积复杂结构的涂层。高功率调制脉冲磁控溅射 (Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, MPPMS) 是一种改进的高功率脉冲磁控溅射技术, 对涂层生长具有更大的调控空间<sup>[11]</sup>。MPPMS 电源输出的长脉冲, 亦称宏脉冲, 其脉宽更长且脉冲功率略低, 其波形和幅度可以由微脉冲占空比进行分段式控制和调节。较之 HIPIMS 技术, MPPMS 的宏脉冲占空比可达 28%, 宏脉冲开启时间可达 3 ms, 在强离化阶段内, 电流、电压不发生延迟。MPPMS 已成功应用于制备元素涂层<sup>[12]</sup>、多层涂层<sup>[13]</sup>及纳米复合涂层<sup>[14]</sup>等, 沉积的涂

层具有优异的力学性能、耐磨损性能和抗腐蚀性能等,与常规磁控溅射和电弧离子镀相比,MPPMS沉积的涂层具有更低的残余应力和更高的膜基结合力。

本文采用MPPMS在Ti6Al4V合金和Si(100)基片上沉积了一系列具有不同Si含量且力学性能相似的TiAlSiN涂层,研究了TiAlSiN涂层中Si含量对抗高温循环氧化性能的影响,讨论了摒除残余应力影响条件下,钛合金基涂层抗高温循环氧化性能的影响因素。

## 1 实验

图1为四靶闭合场高功率调制脉冲磁控溅射系统示意图。系统配置了以90°均匀分布的四个可独立控制的非平衡磁控阴极,相邻阴极磁极相反,形成闭

合回路磁路,可提高等离子体密度和涂层沉积速率。溅射腔室为 $\phi 800\text{ mm} \times 800\text{ mm}$ 的圆形全不锈钢结构,侧开门。实验采用 $\text{Ti}_{0.30}\text{Al}_{0.60}\text{Si}_{0.10}$ (纯度为99.5%)平面合金靶材,尺寸为 $440\text{ mm} \times 140\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ ,磁控溅射靶由Zpulser 10 kW AXIS™高功率调制脉冲电源控制。采用恒功率为2 kW的自动控制模式,通过宏脉冲频率微调实现平均功率恒定,充电电压为400 V,脉冲宽度1000  $\mu\text{s}$ 。当真空腔室本底真空优于 $2.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 后,引入纯度为99.99%的氩气和氮气,两种气体的总流量为80 mL/min,溅射气压控制在0.3 Pa。所有TiAlSiN涂层均通过调节 $f_{\text{N}_2}$ 进行控制沉积, $f_{\text{N}_2}$ 设定为0%、10%、20%、25%和30%。基片架与靶面平行,靶基距为100 mm,整个溅射过程中,基片未加热,亦未施加负偏压。

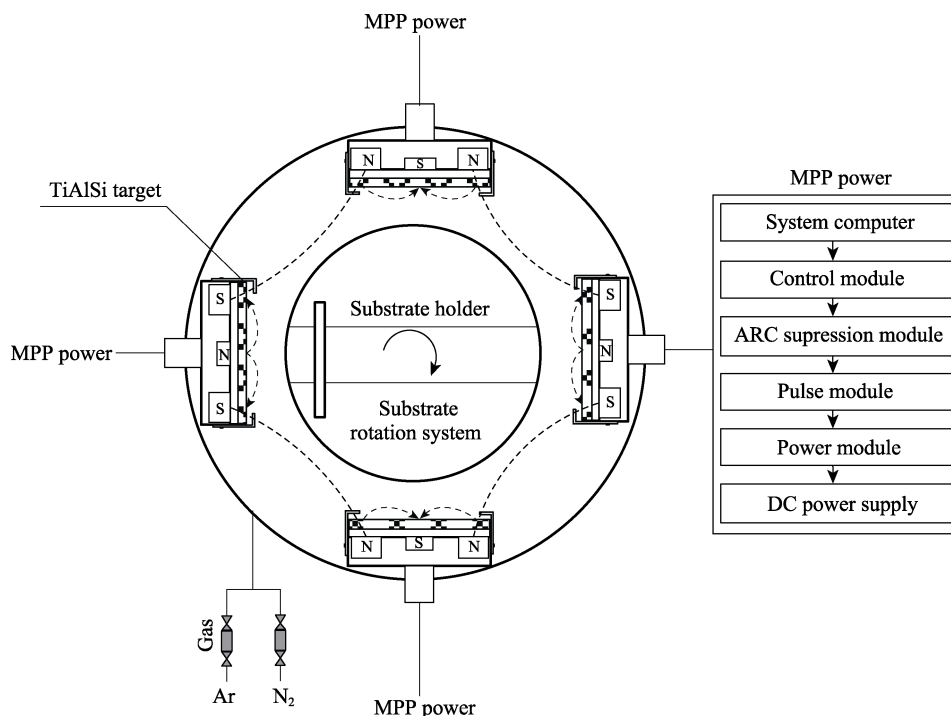


图1 高功率调制脉冲磁控溅射系统简图

Fig.1 Schematic diagram of the modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) system

图2给出了TiAlSi靶高功率调制脉冲磁控溅射放电波形图,通过调制微脉冲占空比 $\tau_{\text{on}}/\tau_{\text{off}}$ ,形成了强弱离化两个阶段各为500  $\mu\text{s}$ 的波形图,随着氮气流量比的持续增大,峰值电流 $I_p$ 和峰值功率 $P_p$ 显著增加。实验采用Si(100)和Ti6Al4V合金两种基片,在基片装入真空室前,使用丙酮和酒精各超声清洗至少15 min。Si(100)基片主要用于涂层微结构表征,循环氧化实验使用Ti6Al4V合金基片且表面皆镀膜。在实验前,使用脉冲偏压电源在2.5 Pa、-350 V下,溅射刻蚀基片表面20 min,频率为100 kHz,占空比为10%。在溅射前,靶材需溅射清洗2 min,所有涂层均沉积1 h。

采用SHIMADZU EPMA-1600型电子探针(EPMA)

分析TiAlSiN涂层成分,采用掠射角为2°的PANalytical EMPYREAN型X射线衍射仪(XRD)、JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)、OXFORD X-MAX INCA+CH5型能谱仪以及FEI Tecnai G220型透射电子显微镜表征TiAlSiN涂层的相组成和微结构。高分辨TEM样品则通过以下步骤准备:先机械减薄至约30  $\mu\text{m}$ ,而后通过Gatan Model 694型离子减薄仪进一步减薄,Ar离子束能量为4.5 keV,离子束与样品表面的角度是3°~7°。TiAlSiN涂层的纳米硬度和模量采用MTS Nanoindenter XP™纳米压痕仪测量,并通过Oliver Pharr法计算,每个涂层的测量结果均为至少9个有效测量点的平均值<sup>[15]</sup>。涂层的残余应力采用Surfcorder ET4000M型表面轮廓仪测定,并利用

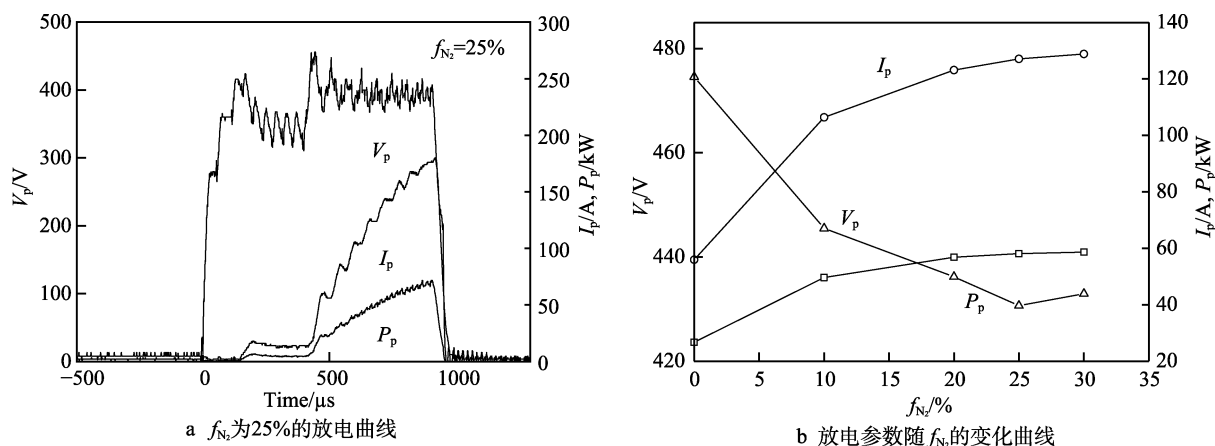


图 2 TiAlSi 靶高功率调制脉冲磁控溅射放电波形图

Fig.2 Discharge waveform of TiAlSi sputtering target by MPPMS: a) discharge curve at  $f_{N_2}$  of 25%; b) change curve of discharge parameters with different  $f_{N_2}$

Stoney 公式计算<sup>[16]</sup>,用于测试的薄膜与基体厚度比约为 1 : 100, 基体尺寸为 30 mm×3 mm, 测量载荷为 50  $\mu N$ , 设置计算机程序使探头在样品中间位置以 0.2 mm/s 的速度平行于长边移动 24 mm, 并记录轮廓曲线。TiAlSiN 涂层的循环氧化实验在管式炉中进行, 基底为 Ti6Al4V 合金, 样品置于已烧至恒重的石英管内, 当炉温升至 800  $^{\circ}C$  并保温 10 h 后, 将样品取出并在空气中冷却 10 min, 测量样品质量变化, 循环 7 次, 保温时间共 70 h, 循环氧化实验共进行 2 次, 循环氧化动力学曲线中的样品增重取实验平均值。

## 2 结果及讨论

### 2.1 TiAlSiN 涂层成分、微结构与力学性能

图 3 给出了高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层的平面和截面 SEM 图像。 $f_{N_2}$  由 10% 升至 30% 时, TiAlSiN 涂层的颗粒尺寸先减小后增大。当  $f_{N_2}$  为 25% 时, 涂层颗粒尺寸最小且涂层表面粗糙度最小。当  $f_{N_2}$  进一步增加至 30% 时, 涂层的颗粒尺寸转而变大。截面 SEM 照片显示, 所有沉积的 TiAlSiN 涂层厚度均在 1  $\mu m$  左右, 均呈现一定非晶特征。

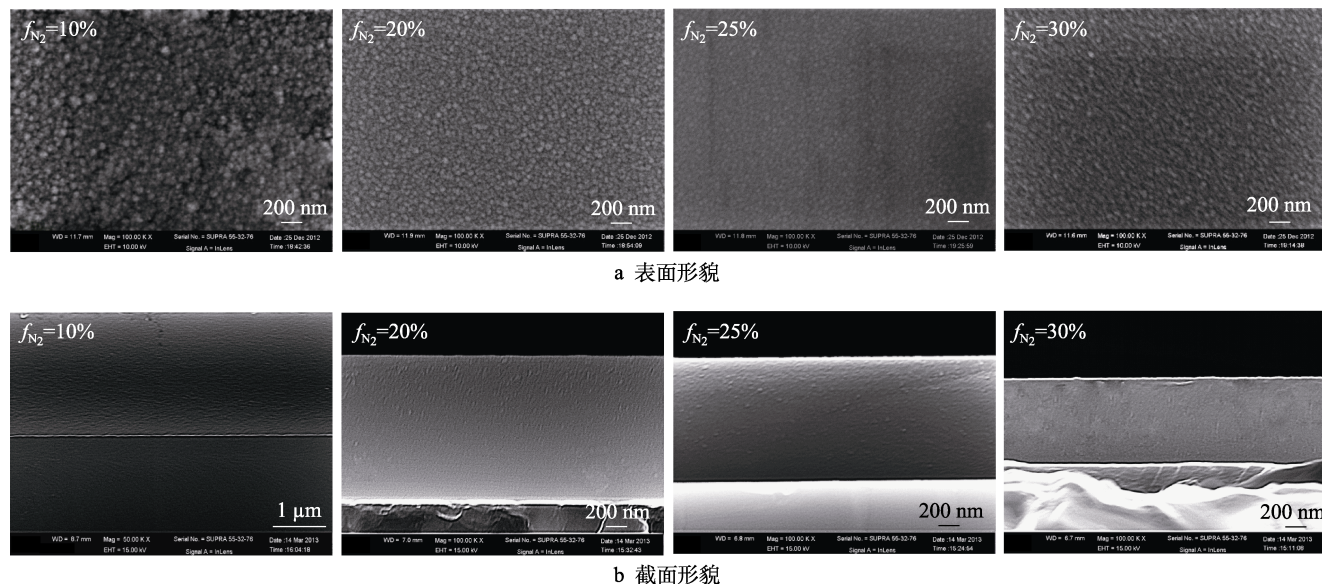


图 3 高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层的 SEM 图像

Fig.3 SEM of the TiAlSiN coatings deposited by MPPMS: a) surface morphology; b) cross-sectional morphology

图 4 给出了高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层的成分随  $f_{N_2}$  的变化曲线。 $f_{N_2}$  为 10% 时, 涂层的氮含量为 47%,  $f_{N_2}$  进一步升高, 涂层中氮含量提高至 53%。随着  $f_{N_2}$  的升高, 涂层中 Si 含量由 6.1% 增加至

16.5%, 而 Al 含量由 33.9% 降至 19.9%, Ti 含量由 12.6% 降至 10.4%。图 5 给出了高功率调制脉冲磁控溅射不同  $f_{N_2}$  的 Ti6Al4V 基底 TiAlSiN 涂层掠射 XRD 图谱。当  $f_{N_2}$  为 10% 时, 涂层呈现典型的 X 射线衍射



非晶结构特征, 而  $f_{N_2}$  增加至 25% 时, 涂层出现 h-TiAlN 的衍射峰, 说明提高  $f_{N_2}$ , 可提高涂层的结晶度。Flink 等<sup>[2]</sup>使用电弧离子镀在硬质合金上制备  $(Ti_{0.33}Al_{0.67})_{1-x}Si_xN$  涂层, 当 Si 含量由 2% 增加至 17%, 同样也呈现六方的 (Al,Ti,Si)N 相。当涂层中 Si 含量大约为 17% 时, 未观察到明显的 TiAlN 衍射峰, 涂层呈现明显的非晶态结构。

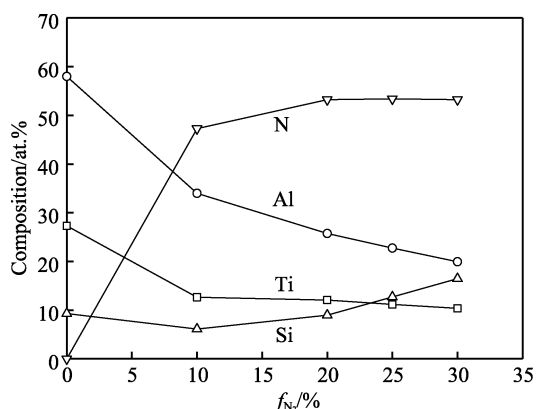


图 4 高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层的成分随  $f_{N_2}$  变化曲线

Fig.4 Change curve for composition of the TiAlSiN coatings deposited by MPPMS with different  $f_{N_2}$

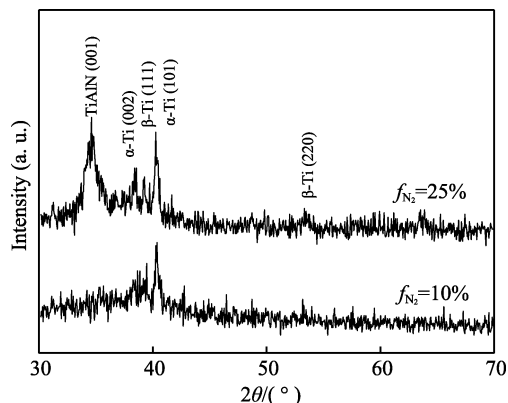


图 5 高功率调制脉冲磁控溅射不同  $f_{N_2}$  的 Ti6Al4V 基底 TiAlSiN 涂层掠射 XRD 谱

Fig.5 Glancing XRD patterns of TiAlSiN coatings prepared by MPPMS on the Ti6Al4V alloy substrates with different  $f_{N_2}$

为了进一步确认涂层的微结构, 观察了生长于 Si(100) 基片上的 TiAlSiN 涂层平面和截面 TEM 图像。图 6 给出了高功率调制脉冲磁控溅射,  $f_{N_2}$  为 25% 的 TiAlSiN 涂层高分辨 TEM 图像。发现涂层结构致密, 黑色区域为 h-TiAlN 纳米晶, 纳米晶尺度为 5~10 nm, 选区电子衍射花样呈现一定的非晶特征, 这一结果与 XRD 结果一致, TiAlSiN 涂层形成了典型的非晶包裹纳米晶的纳米复合结构。

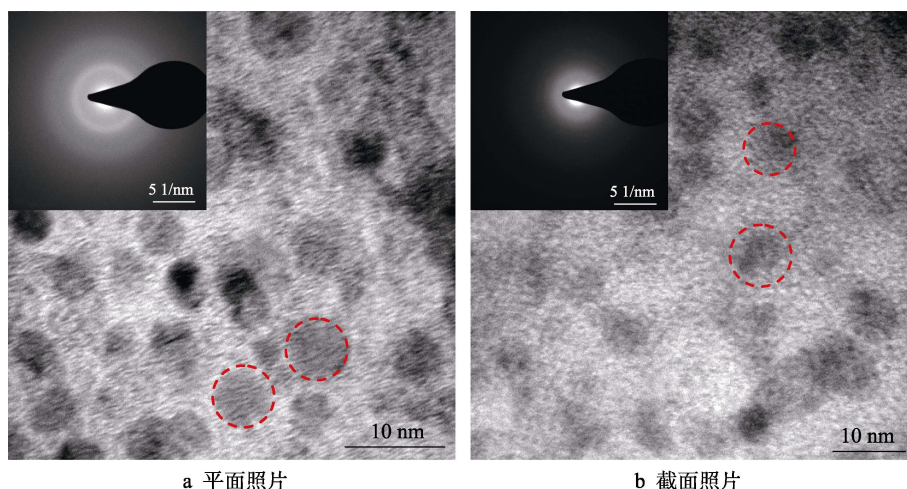


图 6 高功率调制脉冲磁控溅射  $f_{N_2}$  为 25% 的 TiAlSiN 涂层高分辨 TEM 像

Fig.6 High resolution TEM images of the TiAlSiN coatings deposited by MPPMS under  $f_{N_2}$  of 25%: a) planar view; b) cross-sectional view

图 7 给出了 TiAlSiN 涂层的纳米硬度和弹性模量随  $f_{N_2}$  的变化曲线。图中所有的 TiAlSiN 涂层具有相近的纳米硬度和弹性模量, 约为 17 GPa 和 225 GPa。通常 Si 元素的增加具有细化晶粒的作用, 可强化纳米复合膜并获得高硬度<sup>[17,18]</sup>。而文中使用 MPPMS 沉积的 TiAlSiN 涂层, Si 含量增加一倍, 但涂层的纳米硬度和弹性模量均未观察到强化。图 8 给出了高功率脉冲磁控溅射 Si(100) 基底 TiAlSiN 涂层的残余应力随  $f_{N_2}$  的变化曲线。所有制备的 TiAlSiN 涂层残余压

应力随  $f_{N_2}$  变化不大, 均约 300 MPa, 远低于磁控溅射<sup>[10,19]</sup>和电弧离子镀<sup>[9,20]</sup>制备的 TiAlSiN 涂层的残余应力。

MPPMS 沉积的 TiAlSiN 涂层虽具有纳米复合结构, 但涂层的硬度并无明显的升高。Veprek 等<sup>[21]</sup>提出 TiSiN 涂层的硬度强化源于涂层的纳米复合结构, nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合结构模型是硬度强化的微结构模型。Hultman 等<sup>[22]</sup>与 Kong 等<sup>[23]</sup>进一步研究 Si 含量低于 10% 的纳米复合涂层取得纳米硬度增强效

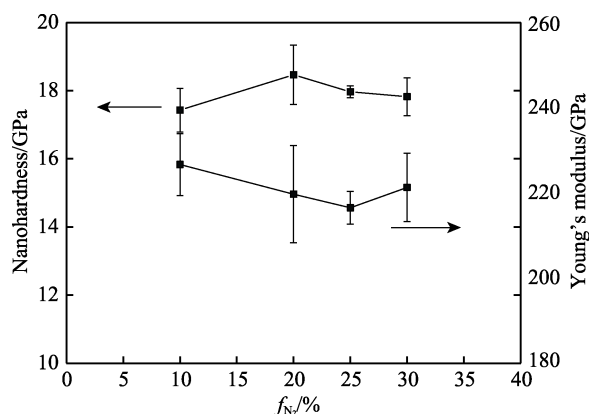


图 7 TiAlSiN 涂层纳米硬度和模量随  $f_{N_2}$  的变化  
Fig.7 Change curve for nanohardness and modulus of the TiAlSiN coatings with different  $f_{N_2}$

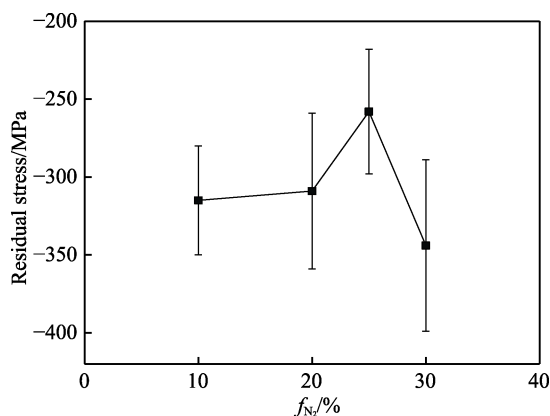


图 8 高功率脉冲磁控溅射 Si(100)基底 TiAlSiN 涂层的残余应力随  $f_{N_2}$  的变化  
Fig.8 Residual stresses of the TiAlSiN coatings on the Si(100) substrates by MPPMS as a function of  $f_{N_2}$

应的两个微结构特征: 第一, 等轴的晶体相晶粒尺寸应足够小, 通常为 3~5 nm, 非晶相则应足够薄, 通常小于 3 个原子层; 第二, 纳米晶内不存在位错或位错增殖。本研究中, 在 Si 含量大于 12.7% 时, TiAlSiN 涂层呈现明显的 h-TiAlN 衍射峰, 形成非晶包裹纳米晶的纳米复合结构, 但未能观察到涂层硬度增高的现象, 可能是非晶相厚度大于 2 nm 导致。

## 2.2 TiAlSiN 涂层抗循环氧化性能

图 9 给出了原始 Ti6Al4V 合金和 TiAlSiN 涂层在 800 °C 下循环氧化 70 h 后的动力学曲线。上述实验中, 在  $f_{N_2}$  为 10% 和 25% 条件下制备的 TiAlSiN 涂层, 其氮含量和微结构特征差别较大, 故选取作为循环氧化实验保护涂层。实验结果表明, TiAlSiN 涂层保护的 Ti6Al4V 合金较之原始合金样品, 抗循环氧化能力得到明显提高, 当循环氧化至 50 h, TiAlSiN 涂层仍未见明显剥落痕迹, 涂层表面亦未有明显的裂纹特征, 且  $f_{N_2}$  为 25% 的高 Si 含量 TiAlSiN 涂层比  $f_{N_2}$  为 10% 的 TiAlSiN 涂层具有更好的抗循环氧化性能。

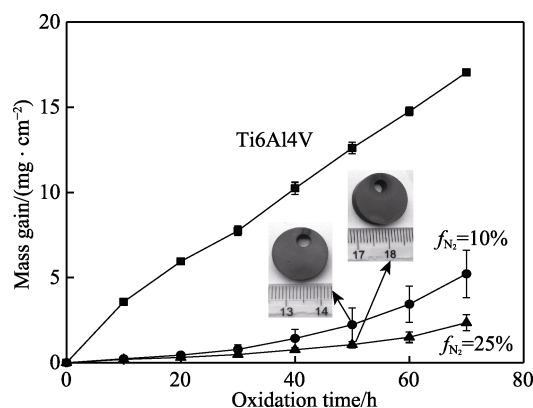


图 9 800 °C 循环氧化 70 h 后 Ti6Al4V 合金和 TiAlSiN 涂层的动力学曲线  
Fig.9 Kinetic data of Ti6Al4V alloy substrates and TiAlSiN coatings at the oxidation temperature of 800 °C for 70 h

图 10 给出了 800 °C 循环氧化 70 h 后, Ti6Al4V 合金基体 TiAlSiN 涂层的截面 SEM 图像和 EDX 成分分析。截面 SEM 图像表明, TiAlSiN 涂层循环氧化后, 依然完整且为致密柱状晶结构。EDX 分析表明, 氧化层由上至下先形成富 Al 的氧化物层, 其次为富 Ti 的氧化物层, Si 元素的引入由于改变了氧化膜形成顺序<sup>[4]</sup>, 故氧化后薄膜表面优先形成致密的  $Al_2O_3$ 。图 11 为 Ti6Al4V 合金基体 TiAlSiN 涂层在 800 °C 下循环氧化 70 h 的 XRD 衍射谱。常规 XRD 衍射谱(图 11a)中只观察到微弱的  $TiO_2$  衍射峰, 说明氧化层主要由  $TiO_2$  组成。掠射 XRD 谱(图 11b)表明氧化层由  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $a-TiO_2$  和  $r-TiO_2$  三相组成。Si 含量为 12.7% 的 TiAlSiN 涂层较 Si 含量为 6.1% 的涂层抗氧化性能更好, 说明 TiAlSiN 纳米复合涂层中  $a-Si_3N_4$  的含量提高可显著改善涂层的抗循环氧化性能。这可能是由于非晶相  $a-Si_3N_4$  无柱状晶晶界, 可减少涂层表面大气与合金基底间的直接氧化路径<sup>[24]</sup>。且非晶的  $SiN_x$  倾向于析出在  $Ti(Al)N$  晶界处, 这也可以提高涂层的抗氧化能力<sup>[4]</sup>。另一方面, A. Flink<sup>[2]</sup>等报道将晶体相加入至非晶结构中可以提高 TiAlSiN 涂层的断裂韧性。且通过 MPPMS 制备的 TiAlSiN 涂层的残余应力较常规磁控溅射<sup>[10,19]</sup>和阴极电弧离子镀<sup>[9,20]</sup>的涂层更低。故 TiAlSiN 涂层在多次循环氧化后仍保持较好的致密结构, 提高涂层抗循环氧化性能的主要因素应为纳米复合结构和低压缩应力。

本文采用高功率调制脉冲磁控溅射技术, 通过控制  $f_{N_2}$  由 0% 升至 30%, 制备了 Si 含量由 6.1% 至 16.5% 变化的 TiAlSiN 纳米复合涂层。当  $f_{N_2}$  为 25% 时, TiAlSiN 涂层结晶度优于  $f_{N_2}$  为 10% 的 TiAlSiN 涂层, 如图 5 所示, 这可能是由于氮气流量的增加, 提高了溅射过程中电子温度  $T_e$  所致。根据前文计算可知<sup>[25]</sup>, 当  $f_{N_2}$  由 10% 增加至 30% 时, 放电峰值电流和峰值功率均明显增高, 如图 2 所示。由于  $N_2$  比 Ar 形成电子-离子对的碰撞能量损失更大, 电子密度  $n_e$  会随  $f_{N_2}$  增加而降低, 电子温度  $T_e$  则相反, 因粒子平衡和能量

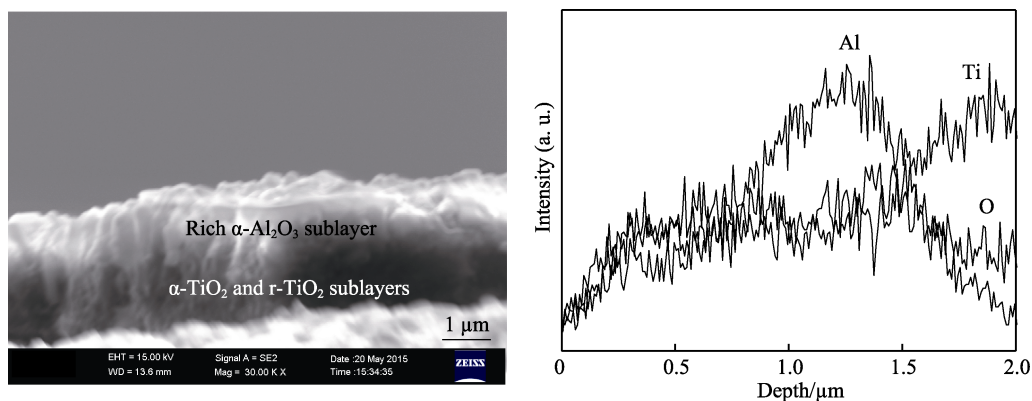


图 10 800 °C 循环氧化 70 h 后 Ti6Al4V 合金基  $f_{N_2}$  为 25% 的 TiAlSiN 涂层截面 SEM 图像和 EDX 成分分析  
Fig.10 Cross-sectional images of the oxidation surface of the  $f_{N_2}$  25% TiAlSiN coatings on the Ti6Al4V alloy substrates after a cyclic oxidation at 800 °C for 70 h by SEM observation together with EDX composition analysis data

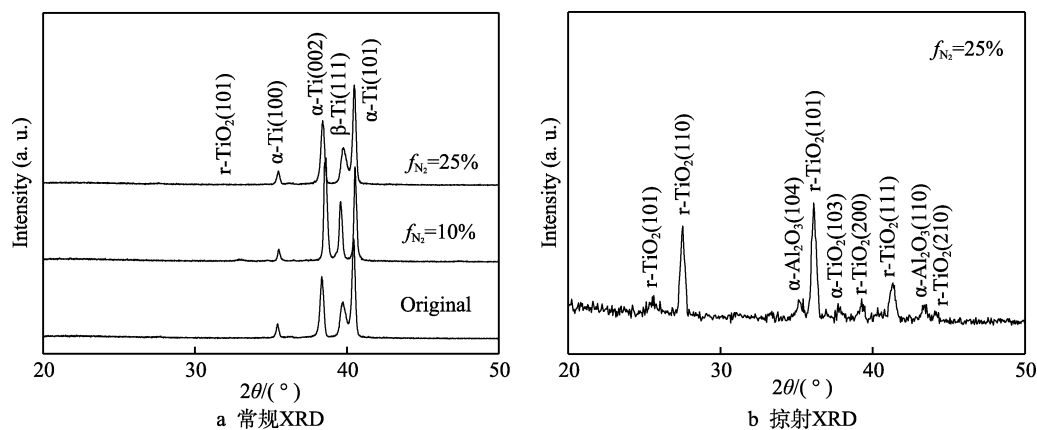


图 11 Ti6Al4V 合金基 TiAlSiN 涂层 800 °C 循环氧化 70 h 的 XRD 衍射谱

Fig.11 XRD patterns of the TiAlSiN coatings on the Ti6Al4V alloy substrates after oxidation at 800 °C for 70 h: a) conventional; b) glancing angle

守恒原因,在相同功率密度下,氮等离子体比 Ar 等离子体的电子温度  $T_e$  更大。故在氮流量占比较大时,涂层中 Si 含量升高,且由于电子温度  $T_e$  升高,离子温度相应升高,制备的 TiAlSiN 涂层表面形貌因而改善。Si 含量为 12.7% 的 TiAlSiN 涂层较之 Si 含量为 6.1% 的涂层抗循环氧化性能优异,主要原因为涂层形成的纳米复合结构和低残余应力<sup>[8]</sup>。结合图 5 和图 6,高 Si 含量 TiAlSiN 涂层形成了更好的纳米复合结构,且所有涂层的力学性能差异不大,如图 7 和图 8 所示。形成的氧化层为致密柱状晶结构,由上至下分别是富  $\alpha$ - $Al_2O_3$  层、富  $\alpha$ - $TiO_2$  层和富  $r$ - $TiO_2$  层。Schäffer 和 Kleer<sup>[26]</sup> 研究热处理和高温氧化对 TiAlN 涂层残余应力的影响,发现提高温度可以降低涂层的残余应力。而本文中,制备的 TiAlSiN 涂层残余应力仅为 -300 MPa,残余应力对涂层循环氧化涂层剥落影响较小,故涂层循环氧化 70 h 后仍然致密。Xin 等<sup>[27]</sup> 研究使用电弧离子镀在 Ti6Al4V 合金基底上沉积的 TiAlSiN 涂层的抗循环氧化性能,在 750 °C 循环氧化后,  $Ti_{0.5}Al_{0.45}Si_{0.05}N$  和  $Ti_{0.6}Al_{0.3}Si_{0.1}N$  涂层的抗循环氧化能力无差别,认为涂层的抗循环氧化能力与涂层中

Si 含量无明显联系。本文中,采用 MPPMS 制备了 TiAlSiN 涂层, Si 含量高的涂层具有更好的抗循环氧化能力,而 Al 含量小幅变化不是影响涂层抗循环氧化的关键。

### 3 结论

1) 采用高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层,调整  $f_{N_2}$  由 10% 至 30%,制备的 TiAlSiN 涂层 Si 含量由 6.1% 至 16.5%,而 Al 含量和 Ti 含量则分别由 33.9% 降至 19.9%, 12.6% 降至 10.4%。所有涂层具有相近的硬度、弹性模量及残余应力,分别约为 17 GPa、225 GPa 和 -300 MPa。

2) 当  $f_{N_2}$  为 10% 时, TiAlSiN 涂层 Si 含量为 6.1%,涂层呈现 X 射线衍射非晶结构特征,氮含量约为 47%。 $f_{N_2}$  增大至 30%,涂层中氮含量维持 53% 不变, TiAlSiN 涂层形成非晶包裹纳米晶的纳米复合结构, TiAlN 纳米晶尺寸为 5 nm 左右。

3) Ti6Al4V 合金基底的 TiAlSiN 涂层在 800 °C 循环氧化 70 h 后,氧化层仍完整致密且呈现柱状晶

结构, 氧化层自上而下形成富  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  层、富  $\alpha$ - $\text{TiO}_2$  层和富  $\gamma$ - $\text{TiO}_2$  层的三层结构。Si 含量较高 (12.7%) Al 含量较低 (22.7%) 的 TiAlSiN 涂层, 抗循环氧化性能更好。

#### 参考文献:

- [1] VEPREK S, REIPRICH S, LI S Z. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system[J]. Applied physics letters, 1995, 66: 2640-2642.
- [2] FLINK A, ANDERSSON J M, ALLING B, et al. Structure and thermal stability of arc evaporated (Ti<sub>0.33</sub>Al<sub>0.67</sub>)<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N thin films[J]. Thin solid films, 2008, 517: 714-721.
- [3] VENNEMANN A, STOCK H R, KOHLSCHEEN J, et al. Oxidation resistance of titanium-aluminum-silicon nitride coatings[J]. Surface and coatings technology, 2003, 174-175: 408-415.
- [4] PFEILER M, ZECHNER J, PENNOY M, et al. Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203: 3104-3100.
- [5] FENG C J, LI M S, XIN L, et al. Oxidation behavior of the compound Ti-Al-Si-N/1Cr11Ni2W2MoV at 800 °C for 1000 h in air[J]. Surface and coatings technology, 2013, 232: 88-95.
- [6] CHANG Y Y, YANG S M. High temperature oxidation behavior of multicomponent TiAlSiN coatings[J]. Thin solid films, 2010, 518: 34-37.
- [7] WANG S Q, CHEN L, YANG B, et al. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N coating[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2010, 28: 593-596.
- [8] KATZ Y, ALUSH H. Insights beside assessments into small volume cyclic response of elastic plastic systems[J]. Procedia engineering, 2010, 2: 595-601.
- [9] CHANG C L, LEE J W, TSENG M D. Microstructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition[J]. Thin solid films, 2009, 517: 5231-5236.
- [10] RIBEIRO E, MALCZYK A, CARVALHO S, et al. Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite coating[J]. Surface and coatings technology, 2002, 151: 515-520.
- [11] 李玉阁, 袁海, 蒋智涛, 等. 高功率调制脉冲磁控溅射沉积 NbN 涂层特征工艺参数研究[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 302-308.  
LI Yu-ge, YUAN Hai, JIANG Zhi-tao, et al. Characteristic process parameters of NbN coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2019, 48(8): 302-308.
- [12] MENG D, LI Y G, JIANG Z T, et al. Stick-climb-slip induced damage mode in Cu/Si(100) thin films deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering during scratch[J]. Vacuum, 2020, 174: 109233.
- [13] LIN J L, ZHANG N Y, WU Z L, et al. Thick CrN/AlN superlattice coatings deposited by the hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2013, 228: 601-606.
- [14] CHEN H, ZHENG B C, LI Y G. Flexible hard TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering with controllable peak power[J]. Thin solid films, 2019, 669: 377-386.
- [15] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment[J]. Journal of materials research, 1992, 7: 1564-1583.
- [16] STONEY G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceeding of the royal society of London A, 1909, 82: 172-175.
- [17] OLIVEIRA J C, FERNADES F, FERREIRA F, et al. Tailoring the nanostructure of Ti-Si-N thin films by HIPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode[J]. Surface and coatings technology, 2015, 264: 140-149.
- [18] TIAN C X, YANG B, WAN Q, et al. Effect of SiH<sub>4</sub> flow rate on microstructure and mechanical properties of TiSiN nanocomposite coatings by cathodic arc ion plating[J]. Vacuum, 2015, 117: 12-16.
- [19] CARVALHO S, REBOUTA L, CAVALEIRO A, et al. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti,Si,Al)N coatings[J]. Thin solid films, 2001, 398: 391-396.
- [20] PARK I W, CHOI S R, SUH J H, et al. Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system[J]. Thin solid films, 2004, 447: 443-448.
- [21] VEPREK S, ARGON A S, ZHANG R F. Design of ultrahard materials: Go nano![J]. Philosophical magazine, 2010, 90: 4101-4115.
- [22] 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]. Physical review B, 2007, 75: 155437.
- [23] MING K, ZHAO W J, WEI L, et al. Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coatings[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2007, 40: 2858-2863.
- [24] MUSIL J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness[J]. Surface and coatings technology, 2012, 207: 50-65.
- [25] ZHENG B C, WU Z L, WU B, et al. A global plasma model for reactive deposition of compound films by modulated pulsed power magnetron sputtering discharges[J]. Journal of applied physics, 2017, 121: 171901.
- [26] SCHAFFER E, KLEER G. Mechanical behavior of (Ti,Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment[J]. Surface and coatings technology, 2000, 133: 215-219.
- [27] XIN L, CHEN Q, TENG Y Y, et al. Effects of silicon and multilayer structure of TiAl(Si)N coatings on oxidation resistance of Ti6Al4V[J]. Surface and coatings technology, 2013, 228: 48-58.