

高功率调制脉冲磁控溅射沉积 TiAlSiN 纳米复合 涂层结构调控与性能研究

吴志立^{1,2}, 李玉阁¹, 吴 彼¹, 雷明凯¹

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院 表面工程实验室, 大连 116024; 2. 湖南农业大学 工学院, 南方粮油作物协同创新中心, 长沙 410128)

摘 要: 采用高功率调制脉冲磁控溅射 Al/(Al+Ti)原子比(x)分别为 0.25、0.5 和 0.67 的 TiAlSi 合金靶, 溅射功率 1~4 kW, 氮气分压 25%, 工作气压 0.3 Pa, 在 Si(100)和 AISI 304 奥氏体不锈钢基片上沉积了 TiAlSiN 纳米复合涂层。TiAlSiN 涂层中氮含量保持在 52.0at%~56.7at%之间, 均形成了 nc-TiAlN/ α -Si₃N₄/AlN 纳米晶/非晶复合结构。随着原子比 x 增加, 非晶含量增加, 涂层硬度先升高而后降低。当 $x=0.5$ 时, 硬度最高可达 28.7 GPa。溅射功率升高可提高溅射等离子体中金属离子化程度, 促进涂层调幅分解的进行, 形成了界面清晰的非晶包裹纳米晶结构, 且晶粒尺寸基本保持不变。当 $x=0.67$ 时, 溅射功率由 1 kW 上升到 4 kW 时, 硬度由 16.4 GPa 升至 21.3 GPa。不同靶材成分和溅射功率条件下沉积的 TiAlSiN 涂层的磨损率为 $(0.13\sim6.25)\times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 具有优良的耐磨性能。当 $x=0.67$, 溅射功率 2 kW 时, nc-TiAlN/ α -Si₃N₄ 纳米复合涂层具有最优的耐磨性能。

关 键 词: 高功率调制脉冲磁控溅射; TiAlSiN 纳米复合涂层; 微结构; 硬度; 磨损

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Microstructure Controlling and Properties of TiAlSiN Nanocomposite Coatings Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering

WU Zhi-Li^{1,2}, LI Yu-Ge¹, WU Bi¹, LEI Ming-Kai¹

(1. Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. College of Engineering, Hunan Agricultural University/Southern Regional Collaborative Innovation Center for Grain and Oil Crops in China, Changsha 410128, China)

Abstract: TiAlSiN nanocomposite coatings were deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) from TiAlSi targets with the Al/(Al+Ti) atomic ratios (x) of 0.25, 0.5 and 0.67. The targets were powered by average sputtering power of 1~4 kW under work pressure of 0.3 Pa with a nitrogen addition of 25%. All of the TiAlSiN coatings with a nitrogen content of 52.0at%~56.7at% possessed an nc-TiAlN/ α -Si₃N₄/AlN nanocomposite structure. As x increased, the percentage of amorphous phases was increased, meanwhile the hardness of the coatings firstly increased and then decreased. In the TiAlSiN coating with $x=0.5$, a highest hardness of 28.7 GPa was detected. Improvement in average sputtering power could prompt the formation of a complete phase separation nanocomposite coatings with a constant grain size. With $x=0.67$ under average sputtering power from 1 kW to 4 kW, the hardness of the coatings increased from 16.4 GPa to 21.3 GPa. A low wear rate of about $(0.13\sim6.25)\times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ was detected in the TiAlSiN coatings with different Al contents as a

收稿日期: 2015-02-12; 收到修改稿日期: 2015-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51102032); 国家自然科学基金创新群体(51321004)

National Natural Science Foundation of China(51102032); The Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China(51321004)

作者简介: 吴志立(1979-), 男, 副教授. E-mail: zhiliwu@hunau.edu.cn; zlwu@dlut.edu.cn

通讯作者: 雷明凯, 教授. E-mail: mklei@dlut.edu.cn

function of the average sputtering power. An optimized wear resistance was identified in the TiAlSiN coatings deposited by MPPMS under average sputtering power of 2 kW at $x=0.5$.

Key words: modulated pulsed power magnetron sputtering; TiAlSiN; microstructure; hardness; wear

TiAlSiN 纳米复合涂层具有高硬度、优良的耐磨损和抗高温氧化性能, 被广泛应用于高速切割工具和发动机等部件, 以提高刀具和关键零部件的工作效率与使用寿命^[1-5]。磁控溅射是制备 TiAlSiN 等纳米复合涂层的主要方法, 具有无污染、低温和低损伤等优点, 适合大批量和高效率工业生产^[6-9]。纳米晶/非晶复合涂层可形成纳米晶镶嵌于非晶基体中的纳米晶/非晶复合结构, 由于纳米晶粒内的材料缺陷密度显著减少, 产生细晶强化, 同时纳米晶粒与非晶基体间界面紧密结合, 可以防止晶界滑移, 实现晶界强化和非晶变形相互协调; 其相变过程为调幅分解机制, 要求沉积原子具有足够的扩散速度以保证纳米晶和非晶两相完全分离, 形成陡峭界面, 并同时保证纳米晶相的高形核率以控制纳米晶尺寸在纳米量级^[10]。另一种硬化机制指出, 当 Si_3N_4 界面相厚度为 0.5~0.7 nm 时, Si_3N_4 存在于平均晶粒直径约 10 nm 的 TiN 柱状晶之间, 界面相呈现晶体态, 并与 TiN 形成共格界面, 产生模板效应而导致硬度大幅提高^[11]。传统磁控溅射是低温沉积工艺, 基体温度通常小于 300℃, 溅射等离子体中存在大量溅射气体离子, 而靶材离子很少, 与中性原子的比值通常<1%, 在无外加热源条件下, 导致沉积原子扩散速度低, 调幅分解无法充分进行而实现纳米晶和非晶两相完全分离。

高功率脉冲磁控溅射技术(High Power Pulse Magnetron Sputtering, HPPMS)^[12]是近年来发展的一种离子化磁控溅射新技术, 基于峰值电流密度和占空比将高功率脉冲磁控溅射区分为传统的单脉冲高功率脉冲磁控溅射(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS)和新型的高功率调制脉冲磁控溅射(Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, MPPMS), 前者的峰值电流密度在 0.5~10 kW/cm², 占空比为 0.5%~5%, 而后者分别为 0.05~1 kW/cm² 和 1%~30%^[13]。MPPMS 通过微脉冲调控脉冲位形, 降低峰值电流和峰值功率约一个量级, 而脉冲宽度拓宽至毫秒量级, 最大可达 3 ms, 占空比达 28%, 且脉冲开启时间内电压保持恒定, 可实现包含预离化过程的多段脉冲位形, 进一步提高了高功率脉冲磁控溅射的稳定性和可控性^[14-15]。MPPMS 是一种最新的离子化磁控溅射技术, 具有高离化和高沉积速率的特点, 可产生靶材原子近全离化的高密度磁控溅射等离子体, 在调控纳米复合涂层成分、结构

和残余应力状态方面具有综合技术优势。

已有研究表明, Si 含量是调控 TiAlSiN 纳米复合涂层结构和性能的主要参数, 随着 Si 含量增加, 硬度先增大后减小, 最优 Si 含量范围为 2at%~17at%, 而随着 Si 含量由 7at%增至 15at%, 涂层的磨损率反而逐渐降低, 耐磨性提高, 表明硬度与磨损性能不是完全线性相关^[16-18]。纳米晶/非晶复合涂层硬度提高主要来源于两个方面: 一是溅射气体离子轰击产生的残余应力, 另一方面是由于纳米晶/非晶结构阻碍了位错滑移。残余应力过大会降低涂层的韧性和材料抗变形能力, 易导致涂层开裂和剥落, 降低涂层磨损性能。沉积速率低是制约磁控溅射发展的瓶颈问题之一, 提高功率密度可线性提高涂层沉积速率, 但会引起靶面升温, 涂层晶粒迅速长大, 导致涂层性能急剧恶化。利用调制脉冲技术, 采用 MPPMS 在溅射功率高达 4 kW 的条件下实现了高速沉积 Cr 和 CrN 涂层, 晶粒尺寸保持 100 nm 不变; 而相同条件下, 直流磁控溅射沉积涂层晶粒会长大至微米量级^[14]。本工作采用 MPPMS 沉积 TiAlSiN 纳米复合涂层, 通过改变靶材组成和溅射功率调控纳米晶/非晶复合涂层结构, 分析高束流低能离子对 TiAlSiN 结构和性能的影响机理, 以满足核主泵机械密封环等重载高速长寿命服役零部件对高性能纳米涂层的需求。

1 实验方法

1.1 TiAlSiN 涂层制备

图 1 给出了四靶闭合场非平衡磁控溅射系统的

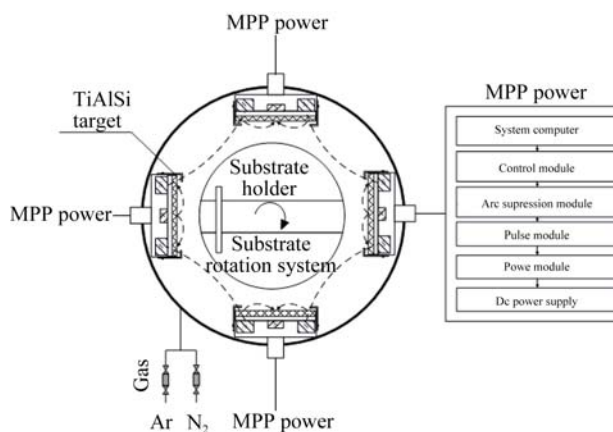


图 1 MPPMS 装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of MPPMS

结构示意图, 由 90° 均布的 4 个非平衡磁控溅射矩形阴极构成, 相邻磁控溅射靶的磁极相反, 形成闭合回路磁场, 可以提高涂层沉积速率和等离子体密度。真空室为 $\phi 800 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 圆形全不锈钢结构, 侧开门, 带有计算机控制的样品台旋转机构。溅射靶材分别为 $\text{Ti}_{22.5}\text{Al}_{67.5}\text{Si}_{10}$ ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ti})=0.25$)、 $\text{Ti}_{47.5}\text{Al}_{47.5}\text{Si}_5$ ($x=0.5$) 和 $\text{Ti}_{30}\text{Al}_{60}\text{Si}_{10}$ ($x=0.67$) 合金, 纯度 99.5%, 尺寸为 $440 \text{ mm} \times 140 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。采用高纯氮氩混合气体溅射, 通过质量流量计控制流量, 保持工作气压 0.3 Pa, 氮气分压 25%。真空系统采用机械泵加分子泵的结构, 可获得优于 $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的本底真空。

磁控溅射电源为 Zpulser 10 kW Axia™ 型高功率调制脉冲磁控溅射电源, 由直流充电电源、控制单元和脉冲单元等三个部分组成, 直流电源充电电压 400 V, 采用恒功率自动控制模式, 脉冲宽度 1000 μs , 溅射功率(P_a)1~4 kW, 通过设定微脉冲的关闭时间 τ_{off} 和开启时间 τ_{on} , 调整脉冲波形, 控制等离子体放电特性, 典型放电波形如图 2 所示, 包括弱离化和强离化两个阶段, 前阶段 $\tau_{\text{off}}=54/34 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{on}}=6 \mu\text{s}$; 而后阶段 $\tau_{\text{off}}=10 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{on}}=12 \mu\text{s}$, 放电电流由几安培急剧上升至百安培, 实现稳态高功率脉冲放电。基片为单晶 Si(100) 和 AISI 304 奥氏体不锈钢, 无外加偏压和加热热源, 基片温度为 $250 \sim 280^\circ\text{C}$, 涂层厚度约为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 具体工艺参数如表 1 所示。

1.2 涂层表征方法

采用 PANalytical EMPYREAN 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析 TiAlSiN 涂层相结构, Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 波长为 0.154056 nm ($\text{Cu K}\alpha$), 扫描角度范围为 $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$, 步长 0.03° , 停留时间 5 s。SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针定量分析 TiAlSiN 涂层的成分, 加速电压 15 kV, 束斑尺寸 $20 \mu\text{m}$, 每个样品测试 3 点, 取平均值。采用蔡司公司生产的 SUPRA 55-32-76 型场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy,

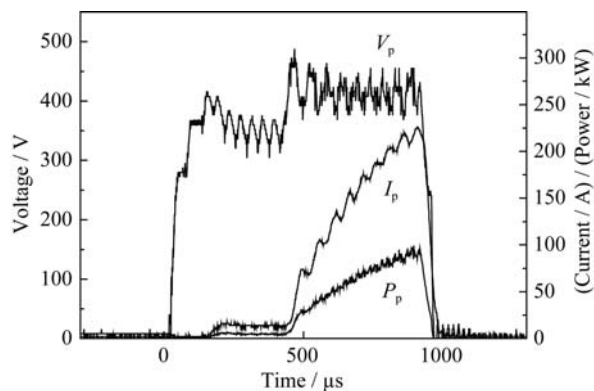


图 2 MPPMS 溅射 $\text{Ti}_{47.5}\text{Al}_{47.5}\text{Si}_5$ 合金靶典型放电曲线
Fig. 2 Typical pulse waveform of MPPMS discharge on $\text{Ti}_{47.5}\text{Al}_{47.5}\text{Si}_5$ target

FE-SEM) 观察 TiAlSiN 的表面形貌, 加速电压为 5~15 kV。采用 FEI 公司生产的 Tecnai 220 S-TWIN 型高分辨电镜表征 TiAlSiN 涂层微结构, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.24 nm, 线分辨率 0.14 nm。

采用 MTS 公司的 NanoIndenter XPTM 型纳米压痕仪测量 TiAlSiN 涂层的硬度和杨氏模量, XP 标准测试模式, Berkovich 压头, 分析软件为 TestWorks TM Ver.4.06A。每个样品测试 3 个位置, 每个位置测试 6 点, 每点之间间隔 $200 \mu\text{m}$, 然后取平均值。通过 WTM-2 型磨损实验机检测 TiAlSiN 涂层的摩擦磨损性能, 温度 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 20~22 RH, 为球-圆盘式结构, 磨球为 $\phi 4 \text{ mm}$ 的 Si_3N_4 球, 载荷 0.5 N, 圆盘旋转速度为 120 r/min, 磨痕直径 10 mm, 磨损时间 30 min, 总滑动距离约为 100 m。采用 ET4000M 型表面轮廓仪测量磨痕轮廓, 计算磨损率, 对比分析评价涂层的摩擦磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 TiAlSiN 涂层成分与结构

表 2 给出了高功率调制脉冲磁控溅射沉积 TiAlSiN 涂层的成分, 工作气压 0.3 Pa, 氮气分压

表 1 MPPMS 沉积 TiAlSiN 涂层沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters for TiAlSiN coatings deposited by MPPMS

x	Pulsing parameters							Deposition conditions			
	τ_{total} / μs	τ_{weak1} / μs	$(\tau_{\text{off}}/\tau_{\text{on}})$ / μs	τ_{weak2} / μs	$(\tau_{\text{off}}/\tau_{\text{on}})$ / μs	τ_{strong} / μs	$(\tau_{\text{off}}/\tau_{\text{on}})$ / μs	P_a /kW	P_p /kW	I_p /A	V_p /V
0.25	1000	200	54/6	300	34/6	500	10/10	2	58.78	135.73	411.83
0.50	1000	200	54/6	300	34/6	500	10/12	2	69.61	146.48	480.65
0.67	1000	200	54/6	300	34/6	500	10/10	2	58.11	127.12	430.66
0.67	1000	200	54/6	300	34/6	500	10/10	4	60.66	133.38	449.18
0.67	1000	200	54/6	300	34/6	500	10/10	1	65.30	143.81	445.07

$x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ti})$, atomic ratio of Al in target

表 2 MPPMS 沉积 TiAlSiN 涂层成分					
Table 2 Composition of TiAlSiN coatings deposited by MPPMS					
x	P_a/kW	Composition/at%			
		N	Al	Si	Ti
0.25	2	52.0	10.7	8.5	28.8
0.50	2	56.7	22.7	2.3	18.3
0.67	2	53.4	22.7	12.7	11.2
0.67	4	53.5	22.6	12.6	11.2
0.67	1	53.4	22.7	13.6	10.3

25%, 溅射功率 1~4 kW。随着靶材中 Al 含量的增加, N 含量基本保持在 50at%以上, 而由于 Ti、Al、Si 的溅射产额差异, 与溅射靶成分略有偏差, 涂层中 Al/(Al+Ti)比例分别为 0.27、0.55 和 0.67, 表明氮气分压为 25%时, 涂层中氮气的含量已达到饱和。溅射功率 1~4 kW 条件下制备 TiAlSiN 涂层的成分基本保持不变, 与靶材成分相近, N 含量为 53.4at% 达到饱和。Musil 等^[19]采用脉冲射频非平衡磁控溅射沉积 TiAlSiN, 当氮气分压升至 15%时, 涂层中氮含量快速增至饱和含量, 而大部分磁控溅射工艺采用 30%左右的稳定氮气分压^[6-7]。高功率调制脉冲磁控溅射产生的高束流 N^+ 和 N^{2+} 离子有助于 TiAlSiN 在较低的氮气分压条件下形成稳定化学计量配比的氮化物, 实现高速沉积。

图 3(a)和(b)分别给出了不同 Al 含量和不同溅射功率条件下 TiAlSiN 涂层的 XRD 图谱。当 $x=0.25$ 时, 图谱中可观察到 TiAlN(111)、(200)和(220)衍射峰, 具有 TiAlN(111)择优取向。当 $x=0.50$ 时, TiAlN(111)和(200)衍射峰强度趋近, 原子半径较小的 Al 原子替换 Ti 原子, 固溶在面心立方结构 TiN 晶格中引起晶格收缩, 引起 TiAlN 衍射峰向高角度偏移。当 $x=0.67$ 时, 图谱中可观察到宽化的 AlN(100)衍射峰, TiAlN 衍射峰基本消失, 表明随着 Al 含量增加, 析出了类非晶结构的 AlN 相^[20]。因此, 通过改变靶材成分可调控 TiAlSiN 涂层的成分, 控制涂层中 Al/(Al+Ti)比值, 从而实现对纳米晶和非晶结构控制。由于在溅射功率为 1 kW 条件下制备的涂层因厚度较薄, XRD 图谱中未观察到除基体外的其他衍射峰。随着溅射功率的提高, 当溅射功率为 2 kW 时, 图谱中出现 TiAlN(111)和(200)衍射峰。随着溅射功率的提高, 涂层 XRD 图谱中出现宽化 AlN(100)衍射峰, 表明高功率溅射促进了涂层中类非晶 AlN 的形成。

为了进一步分析 TiAlSiN 涂层的结构组成, 采用高分辨透射电镜表征了不同 Al 含量 TiAlSiN 涂层

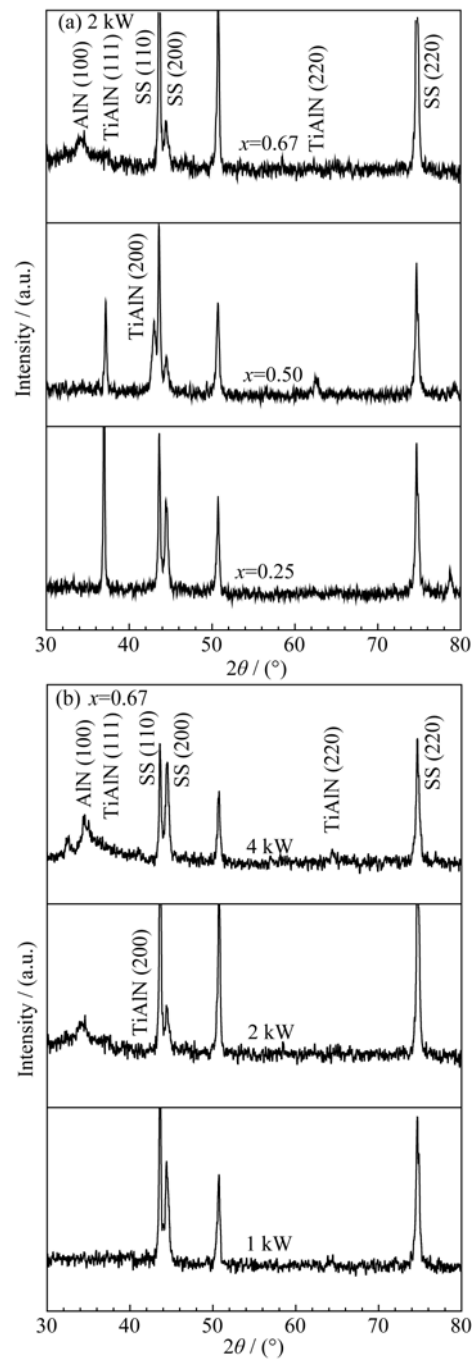


图 3 高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层 XRD 图谱, 氮气分压 25%(a)溅射功率 2 kW, $x=0.25\sim0.67$, (b)溅射功率 1~4 kW, $x=0.67$

Fig. 3 XRD patterns of TiAlSiN coatings deposited by MPPMS at $f_{\text{N}_2}=25\%$ (a) $P_a=2$ kW, depending on x in the range of 0.25-0.67, and (b) $x=0.67$, dependent on P_a in the range of 1-4 kW

的微结构, 结果如图 4 所示。TiAlSiN 涂层结构致密, 无明显孔洞, 均观测到纳米尺度的深色纳米晶粒镶嵌在浅色均匀背底的结构。选区电子衍射分析除了探测到 TiAlN 多晶衍射环外, 在透射斑附近还观测到代表非晶衍射花样的非晶晕背底。高分辨电子显微分析观测到纳米晶 TiAlN (111)、(002)的一维晶格条纹, 晶粒大小约 5~10 nm, 同时存在非晶

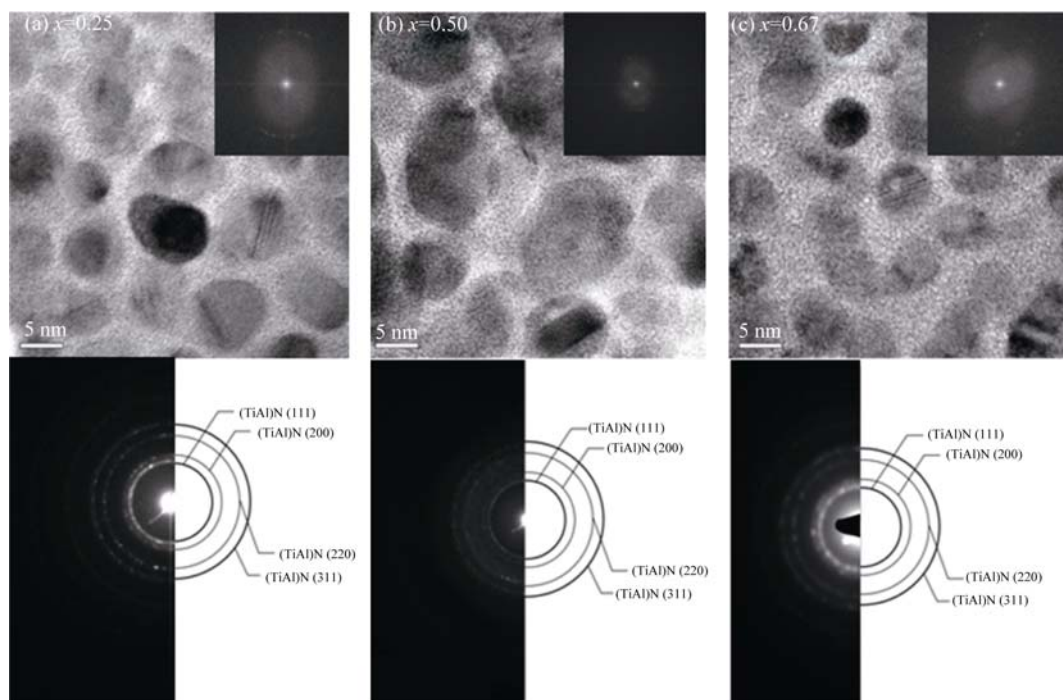


图 4 高功率调制脉冲磁控溅射沉积 TiAlSiN 涂层的高分辨透射电镜照片

Fig. 4 Planar view HRTEM images of TiAlSiN deposited by MPPMS at (a) $x=0.25$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.67$

的无序麻点状衬度, 非晶相宽度在 2~5 nm。相应的 FFT 图谱为非晶背景下对应 TiAlN(111)、(002)的一维晶格条纹的衍射斑点, 结合 XRD 分析结果, 显示涂层形成了纳米晶 TiAlN 镶嵌在非晶 Si_3N_4 和 AlN 的 nc-TiAlN/a- Si_3N_4 /AlN 纳米复合结构。

采用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件计算不同 Al 含量涂层中非晶相含量, 随着 Al 含量提高, 涂层中非晶相含量升高, 当 x 为 0.25、0.50 和 0.67 时, 涂层中非晶相含量分别为 36.0%、40.5%和 51.7%, 结合成分和 XRD 分析结果, 表明非晶相中存在一定量的类非晶 AlN。Riberio 等^[8]研究发现离子轰击可促进 TiAlSiN 涂层析出非晶 AlN, 形成 TiAlN 纳米晶复合非晶 Si_3N_4 和 AlN 的纳米晶/非晶复合结构。高功率调制脉冲磁控溅射具有高离化率的特点, 可提高 Al 原子的迁移速率, 促进了非晶 AlN 的形成。

图 5 给出了不同溅射功率条件下制备的 nc-TiAlN/a- Si_3N_4 纳米复合涂层的表面扫描电镜照片, 从图中可看到清晰的晶粒及其边界, 表面光滑, 结合 TEM 和 XRD 表征结果, 表明高溅射功率条件下涂层的晶粒尺寸基本保持不变。Lin 等^[21]研究发现由于高束流低能多价 Cr 离子的存在, 促进了 Cr 涂层的重复形核速率和迁移速率, 涂层的致密度提高, 贯穿涂层厚度的纳米柱状晶被打断, 趋向形成纳米等轴晶结构, 即使在平均功率高达 4 kW 的条件下, 涂层的晶粒尺寸仍保持 100 nm 不变, 而在相同条件下, 直流磁控溅射沉积涂层晶粒已长大至微米量级。Alami 等^[22]研究了峰值电流与 HPPMS 沉积 CrN 涂层形貌之间的关系, 随着峰值电流增加, 等离子体中靶材离子比例增加, 涂层更致密光滑, 典型的柱状晶结构逐渐消失, 晶粒细化。

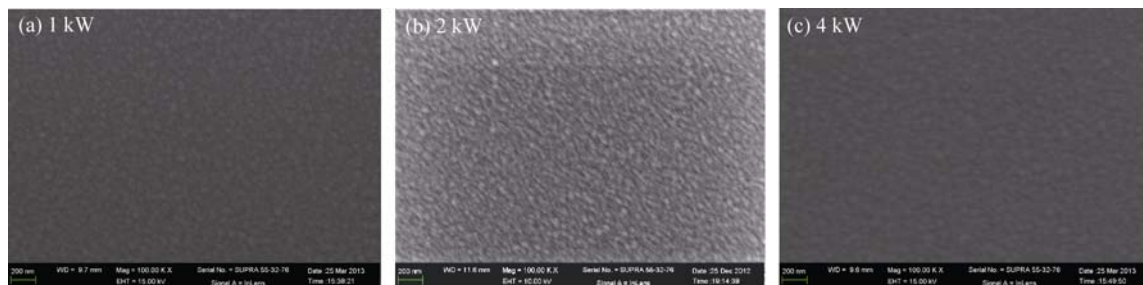


图 5 高功率调制脉冲磁控溅射 TiAlSiN 涂层表面扫描电镜照片

Fig. 5 FESEM images of TiAlSiN coatings deposited by MPPMS dependent on P_a (a) 1 kW, (b) 2 kW, and (c) 4 kW

涂层生长过程主要受溅射材料的表面扩散和体扩散行为控制, 而基片温度与涂层材料熔点的比值(T_s/T_m)、溅射靶材离子能量和束流是影响两种扩散的主要因素, 最终影响涂层的密度、晶粒尺寸、取向和形态等微结构特征。传统磁控溅射为低温沉积工艺, T_s/T_m 比值通常小于 0.3, 溅射等离子体中存在大量溅射气体离子, 而溅射离子与中性原子的比值通常 $<1\%$, 溅射粒子在沉积过程中以表面扩散为主。由于不同取向晶粒具有不同扩散系数, 导致晶粒竞争生长, 呈现出 V 形, 形成具有择优取向的柱状晶结构(Zone T)。高功率调制脉冲磁控溅射等离子体随着溅射平均功率的提高, 金属离子离子化率和电离程度增加。溅射离子轰击涂层表面将产生原子尺度加热效应, 随着溅射平均功率提高, 将产生高度离化的金属离子, 增强离子轰击基体和涂层表面产生原子尺度加热效应, 促进涂层调幅分解而产生非晶/纳米晶相分离。Musil^[23]报道了类似结果, 在离子增强物理气相沉积过程中, 载能粒子轰击涂层, 可在较低基体温度条件下获得结构区域模型中 Zone T(过渡区域)涂层结构。等离子体能谱分析证明高功率调制脉冲磁控溅射产生的等离子体中溅射金属离子通量远高于直流和脉冲直流磁控溅射, 而离子能量约为 1~2 eV^[24]。大量低能离子的存在提高了溅射粒子在基体沉积时的迁移能力, 增加了形核位置, 进而使涂层中空位减少, 致密度提高, 晶粒尺寸变小。同时高束流低能离子对基体的持续轰击作用中断了柱状晶的连续生长, 不断重新形核再生长, 因而形成的柱状晶是交错分布而不是贯穿整个膜层的, 同样的结构也出现在高功率脉冲磁控溅射沉积的氮化铬涂层中^[14]。

2.2 TiAlSiN 涂层性能

表 3 给出不同 Al 含量和不同功率条件下 nc-TiAlN/a-Si₃N₄ 纳米复合涂层纳米硬度、杨氏模量和磨损率。在 $x=0.25\sim0.67$ 范围内, 涂层硬度与弹性模量随着 Al 含量的增加先增大后减小, 当 $x=0.5$ 时, 涂层中 Al: Ti 接近 1, nc-TiAlN/Si₃N₄ 纳米复合涂层最高硬度达到 28.7 GPa。在溅射功率为 1 kW 条件

下沉积的涂层硬度为 16.5 GPa, 随着溅射功率的增大, 涂层硬度不断升高, 这是由于溅射功率增大会导致等离子体离子化率提高, 高度离化溅射离子具有更高的势能, 轰击生长涂层表面在原子尺度内将引起加热效应, 促进涂层中纳米复合结构的形成, 有利于涂层硬度提高与残余应力释放。Bobzin 等^[25]采用高功率脉冲磁控溅射制备得到了硬度为 29 GPa 的 TiAlSiN 纳米复合涂层($x=0.45$), 刀具切削寿命相对 TiAlN 涂层提高近 1 倍, 表明高束流离子轰击可加速纳米复合涂层的 Spinodal 调幅分解, 有利于形成两相分离的纳米晶/非晶复合结构, 硬度和韧性同步改善。纳米复合涂层硬化机制存在纳米晶/非晶复合强化^[10]和纳米晶共格强化^[11]两种机制, 基于高分辨透射电镜分析结果, 高功率调制脉冲磁控溅射沉积的 TiAlSiN 涂层硬度提高主要归因于涂层中形成了 nc-TiAlN/a-Si₃N₄/AlN 纳米复合结构, Si 和 Al 的含量均可影响纳米晶尺寸与非晶相含量, 进而改变纳米晶/非晶复合结构, 在 $x=0.5$ 时获得具有最高硬度的涂层结构。

nc-TiAlN/a-Si₃N₄ 纳米复合涂层的磨损率随着靶材中 Al 原子比 x 由 0.25 增至 0.67, 涂层中 Al/Ti 比例逐渐增加, TiAlN 相结构由面心立方 TiN 转变为六方 AlN, 涂层韧性增加, 硬度有一定程度降低, 但涂层抵抗因弹塑性变形导致的剥落减少, 磨损率逐渐降低, 耐磨性能进一步提高。溅射功率为 1~4 kW 时, 涂层磨损率为 $(0.13\sim6.25) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 均具有很好的耐磨性能, 溅射功率为 2 kW 时具有最优的耐磨性能, 表明硬度提高可增加涂层的耐磨性, 但并不是完全线性变化。Philippon 等^[16]研究发现 Si 含量的增加提高了 TiAlSiN 纳米复合涂层中非晶相的含量, 降低了涂层中残余应力, 抑制了因裂纹迅速扩张引起的涂层剥落, 减小了磨损率, 涂层寿命增加。高功率调制脉冲磁控溅射沉积的 TiAlSiN 涂层中非晶相的含量随 Al、Si 含量的增加而提高, 硬度虽略有降低, 但涂层的韧性得到改善, 最终提高了涂层的耐磨性能。

表 3 MPPMS 沉积 TiAlSiN 涂层硬度与杨氏模量以及磨损率
Table 3 Nanohardness, Young's Modulus, and wear rates of TiAlSiN coatings deposited by MPPMS

x	P_a/kW	Hardness/GPa	SD	Young's modulus/GPa	SD	Wear rate $/(\times 10^{-5}, \text{mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$
0.25	2	21.8	1.3	262.3	18.5	6.3
0.50	2	28.7	3.3	329.1	46.4	4.2
0.67	2	18.0	0.2	216.5	3.8	0.6
0.67	4	21.3	1.1	228.2	10.7	1.3
0.67	1	16.5	0.7	193.3	11.2	4.8

SD: Standard deviation

高功率调制脉冲磁控溅射可在高于常规磁控溅射功率密度的条件下沉积具有高密度、表面光滑和晶粒细小等优点的纳米复合涂层,有助于改善涂层的力学和磨损性能。

3 结论

1) 采用高功率调制脉冲磁控溅射 Al/(Al+Ti)原子比(x)为 0.25、0.5 和 0.67 的 TiAlSi 合金靶材沉积 TiAlSiN 涂层,涂层中氮含量保持在 52at%~56.7at% 之间,涂层的 Al/Ti 原子比随 x 增加而提高,逐步析出类非晶 AlN 相,形成了 nc-TiAlN/a-Si₃N₄/AlN 纳米复合涂层。纳米复合涂层硬度主要受 TiAlN 晶粒尺寸与结构影响,随着 x 升高,涂层硬度先升高后降低,当 $x=0.5$ 时,硬度最高可达 28.7 GPa。

2) 溅射功率升高会提高溅射等离子体中金属离子化程度,促进涂层中调幅分解反应,形成界面清晰的非晶包裹纳米晶结构,且纳米晶粒尺寸基本保持不变。溅射功率由 1 kW 上升到 4 kW 时,硬度由 16.4 GPa 升至 21.3 GPa。

3) 不同靶材成分和溅射功率条件下沉积的 TiAlSiN 涂层均为纳米晶/非晶复合结构,磨损率为 $(0.13\sim6.25)\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,具有优良的耐磨性能,当 x 为 0.67,溅射功率 2 kW 时,nc-TiAlN/a-Si₃N₄ 纳米复合涂层具有最优耐磨性能。

参考文献:

- [1] PARLINSKA-WOJTAN M, KARIMI A, CSELLE T, *et al.* Conventional and high resolution TEM investigation of the microstructure of compositionally graded TiAlSiN thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **177-178(1)**: 376-381.
- [2] HOLUBAR P, JILEK M, SIMA M. Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **133-134(1)**: 145-151.
- [3] FAGER H, ANDERSSON J M, LU J, *et al.* Growth of hard amorphous Ti-Al-Si-N thin films by cathodic arc evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **235(1)**: 376-382.
- [4] PENG XIAO, ZHU LIHUI, KUMAR VINEET, *et al.* Recent progress in physical vapor deposited TiAlSiN coatings. *Materials Review*, 2014, **28(2)**: 42-44, 72.
- [5] KONG MING, YUE JIAN-LING, LI GE-YANG. Research development of hard ceramic nano-multilayer films. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(2)**: 113-119.
- [6] ZOU C W, ZHANG J, XIE W, *et al.* Characterization and properties Ti-Al-Si-N nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257(24)**: 10372-10738.
- [7] HARISH C B, MOUMITA G, SHASHIDHARA A, *et al.* Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256(21)**: 6420-6426.
- [8] RIBEIRO E, MALCZYK A, CARVALHO S, *et al.* Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **151-152(1)**: 515-520.
- [9] XUE ZENG-HUI, LI WEI, LIU PING, *et al.* Influence of VN 2-D inserted layers thickness on microstructure and mechanical property of TiSiN nanocomposite film. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(10)**: 1082-1086.
- [10] VEPREK S, REIPRICH S, LI SHI-ZI. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si₃N₄ system. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66(20)**: 2640-2642.
- [11] KONG MING, ZHAO WEN-JI, WU XIAO-YAN, *et al.* Microstructure and mechanical properties of TiN/Si₃N₄ nanocomposite films. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(3)**: 539-544.
- [12] KOUZNETOSOV V, MACAK K, SCHNEIDER J M, *et al.* A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **122(2/3)**: 290-293.
- [13] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, *et al.* High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2012, **30(3)**: 030801-030835.
- [14] LIN J, SPROUL W D, MOORE J J, *et al.* Recent advances in modulated pulsed power magnetron sputtering for surface engineering. *JOM*, 2011, **63(6)**: 48-58.
- [15] WU ZHI-LI, ZHU XIAO-PENG, LEI MING-KAI. Progress in deposition principle and process characteristics of high power pulse magnetron sputtering. *China Surface Engineering*, 2012, **25(5)**: 15-20.
- [16] PHILIPPON D, GODINHO V, NAGY P M, *et al.* Endurance of TiAlSiN coatings: effect of Si and bias on wear and adhesion. *Wear*, 2011, **270(7/8)**: 541-549.
- [17] KIM GWANG-SEOK, KIM BOM-SOK, LEE SANG-YUL, *et al.* Effect of Si content on the properties of Ti-Al-Si-N films deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources. *Thin Solid Films*, 2006, **506-507(1)**: 128-132.
- [18] CHEB TIAN, XIE ZHI-WEN, GONG FENG, *et al.* Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **314(1)**: 735-745.
- [19] MUSIL J, ZEMAN P, DOHNAL P. Ti-Si-N Films with a high content of Si. *Plasma Process. Polym.*, 2007, **4(2)**: S574-S578.
- [20] MUSIL J, HRUBY H. Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, **365(1)**: 104-109.
- [21] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, *et al.* Modulated pulse power sputtered chromium coatings. *Thin Solid Films*, 2009, **518(2)**: 1566-1570.
- [22] ALAMI J, SARAKINOS K, USLU F, *et al.* On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42(1)**: 015304.
- [23] MUSIL J. Low-pressure magnetron sputtering. *Vacuum*, 1998, **50(3-4)**: 363-372.
- [24] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, *et al.* Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203(24)**: 3676-3685.
- [25] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, *et al.* Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology. *J. Mater. Process. Tech.*, 2009, **209(1)**: 165-170.