

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180503005

低 Si 含量 WSiN 涂层的结构和摩擦学行为

李 科^{1,2}, 邵 涛², 葛芳芳², 黄 峰², 冯 庆¹

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201)

摘 要: 利用反应磁控溅射法制备 W₂N 和 WSiN 涂层, 利用 XRD, SEM 和 AFM 研究涂层的显微结构, 利用纳米压痕仪测试涂层的力学性能, 利用摩擦磨损仪表征涂层的摩擦磨损行为。结果表明, 原子数分数 2.4% Si 掺杂没有引起 W₂N 涂层相结构和力学性能的明显变化, 但降低了涂层的表面粗糙度 (从 10.56 nm 到 8.35 nm)。不锈钢基底、W₂N 涂层、WSiN 涂层与 Al₂O₃ 对偶球的摩擦因数分别为 0.62、0.42 和 0.35, 对应的磨损率分别为 4.2×10^{-14} 、 3.8×10^{-16} 和 3×10^{-16} m³/N·m。不锈钢基底、W₂N 涂层、WSiN 涂层与 GCr15 对偶球的摩擦因数分别为 0.56、0.47 和 0.49, 对应的磨损率分别为 5.9×10^{-15} 、 2.8×10^{-16} 和 3.2×10^{-16} m³/N·m。在上述两种对偶球情况下, W₂N 涂层、WSiN 涂层均能够降低不锈钢的摩擦因数 10%~40% 和磨损率 1~2 个量级。W₂N 涂层和 WSiN 涂层具有较好的润滑抗磨性, 能给不锈钢基底提供保护作用, 且 WSiN 涂层的防护效果更佳。

关键词: WSiN 涂层; 磁控溅射; 摩擦学行为

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0108-10

Structure and Tribological Behavior of WSiN Coatings with Low Content of Si

LI Ke^{1,2}, SHAO Tao², GE Fangfang², HUANG Feng², FENG Qing¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: W₂N coating and WSiN coating (with 2.4% Si) were prepared by magnetron sputtering. Microstructure of the coatings was investigated by XRD, SEM, and AFM. Mechanical properties of the coatings were measured by nanoindentation. The tribological behavior of the coatings was evaluated by pin-on-disk tribo-tests. The results show that the two coatings have similar phase structures and mechanical properties, however, the WSiN coating have a smoother surface, with the average surface roughness of about 8.35 nm, lower than that of the W₂N coating (about 10.56 nm). During the tribo-tests against the Al₂O₃ counterpart, the friction coefficients of the stainless steel substrate, the W₂N coating, and the WSiN coating are 0.62, 0.42, and 0.35, respectively. The corresponding wear rates are 4.2×10^{-14} m³/N·m, 3.8×10^{-16} m³/N·m, and 3×10^{-16} m³/N·m, respectively. During the tribo-tests against the GCr15 counterpart, the friction coefficients of the stainless steel substrate, the W₂N, and the WSiN coating are 0.56, 0.47, and 0.49, respectively. The corresponding wear rates are 5.9×10^{-15} m³/N·m, 2.8×10^{-16} m³/N·m, and 3.2×10^{-16} m³/N·m, respectively. The friction coefficients of the substrate decrease by 10%~40%, and the wear rates of the substrate decrease by 1~2 orders of magnitude. With the lubrication effect and the high wear resistance, the W₂N coating and the WSiN coating can provide the protection for the stainless steel substrate. Furthermore, the protective capability of the WSiN coating is relatively higher than that of the W₂N coating.

Keywords: WSiN coatings; magnetron sputtering; tribological behavior

收稿日期: 2018-05-03; 修回日期: 2018-08-10

网络出版日期: 2018-09-18 10:09; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180918.1009.002.html>

通信作者: 冯庆 (1978—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 半导体功能材料; E-mail: fengq_126@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (61274128); 重庆市自然科学基金 (CSTC2013JCYJA0731)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (61274128) and Natural Science Foundation of Chongqing (CSTC2013JCYJA0731)

引用格式: 李科, 邵涛, 葛芳芳, 等. 低 Si 含量 WSiN 涂层的结构和摩擦学行为[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 108-117.

LI K, SHAO T, GE F F, et al. Structure and tribological behavior of WSiN coatings with low content of Si[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 108-117.

0 引 言

TM-Si-N 是指在过渡金属氮化物 TM-N (TM= Ti, Cr, Zr, V, W) 中掺杂硅 (Si) 元素形成的三元体系。作为主流的硬质防护涂层之一, TM-Si-N 涂层受到表面工程研究者的青睐, 部分涂层样品已经应用在实际生产中。我国青岛化工学院李世值教授首次用化学气相沉积 (CVD) 方法制备 Ti-Si-N 涂层, 发现 Si 掺杂可以使 TiN 涂层的硬度从 26 GPa 提高到 62 GPa^[1]。随后, 研究者们在其他过渡金属氮化物体系中也发现了 Si 掺杂的超硬效应。除超硬效应外, Si 掺杂还能大幅度提高涂层的热稳定、高温抗氧化、耐磨损等性能。微观结构研究表明, Si 掺杂能减少涂层的晶粒尺寸, 降低涂层的表面粗糙度, 呈现出细晶效应; 并且, 在合适的热力学和动力学条件下, TM-Si-N 三元体系能够形成 SiN_x非晶包裹 TM-N 纳米晶的纳米复合结构^[2-4]。

TM-Si-N 涂层的硬度与涂层微观结构紧密相关。随着 Si 含量增加, 涂层由典型的柱状晶结构逐渐演变为致密的纳米复合结构, 硬度提高 60%^[5]。随着 Si 含量进一步增加 (通常原子数分数<10%), 硬度出现极大值; 但如继续增加 Si 含量, 硬度值则会缓慢回落^[6-8]。相比较而言, 热稳定性和抗高温氧化性则需要 Si 含量较高。在 1 100 K 高温下, ZrN 的氧化反应常数接近 50, 而含 10% Si 的 ZrSiN 涂层的氧化反应常数却仅有 0.3, 反应常数降低了两个数量级^[9]。Cr-Si-N 涂层表现出良好的耐蚀和耐磨性能。在人造海水中 (3.5% NaCl), Cr-Si-N 涂层腐蚀电位为-150 mV, 比 316 L 的腐蚀电位-270 mV 高 120 mV。同时, 在海水中的磨损率也降低一个量级^[10]。随着 Si 含量的增加, 磨道上易形成包含 Si(OH)₂ 润滑相的钝化层, 能够降低摩擦因数, 并能起一定隔离腐蚀媒质的作用。综合 VN 润滑性和非晶包裹纳米晶复合结构的优势, 课题组在前期工作中开发了 V-Si-N 耐磨涂层。与 M2 高速钢相比, V-Si-N 涂层的硬度提高 2 倍, 摩擦因数降低了 70%、磨损率降低了 2~3 个数量级^[11]。Si 掺杂形成的纳米复合结构能提高晶界强度, 抑制柱状晶结构的晶间开裂; 摩擦化学反应产生氧化物则能降低摩擦因数^[12]。结合成分和结构的优势, 获得了涂层耐磨能力的大幅度提高。

与 VN 相似, W₂N 的氧化物 (WO₃) 具有自润滑特性。基于前期涂层设计思路, 文中将重点考察 WSiN 涂层的摩擦磨损行为, 评估该涂层体系的润滑耐磨能力。目前, WSiN 涂层体系研究相对较少, 主要包括 WSiN 涂层的热稳定性^[13]、抗高温摩擦性能^[14]、抗腐蚀性能^[15]以及微振行为^[16]等。采用反应磁控溅射技术制备 WSiN 涂层, 在表征涂层的结构和力学性能基础上, 较系统地研究该涂层的摩擦磨损行为。

1 材料与方法

1.1 样品制备

采用双靶反应磁控溅射系统 (MS 450) 制备 WSiN 涂层, 系统布局示意图可参见文献^[5]。左靶为 Si 靶, 右靶为 W 靶 (直径 100 mm, 纯度 99.95%), 驱动电源为中频电源 (AE Pinnacle Plus+5/5), 具体参数见表 1。试验采用 3 种不同基底: (100) 硅片、石英和 304 不锈钢 (SS304)。保持其它沉积参数不变, 通过调节 Si 靶电源电压, 获得 W₂N 和 WSiN 涂层。

表 1 WSiN 和 W ₂ N 涂层的沉积条件		
Table 1 Deposition conditions of the WSiN and the W ₂ N coatings		
Parameters	W ₂ N	WSiN
Si target power (MF)	0	300 V
	0	100 kHz
	0	0% duty
W target power (MF)	400 W, 100 kHz, 20% duty	
Auxiliary magnetron (RF) / W	300	
Substrate bias voltage (DC) / V	-30	
Deposition temperature / K	773	
Substrate holder rotation/(r·min ⁻¹)	12	
Base pressure / Pa	3.7×10 ⁻⁵	
Procoess pressure/ Pa	1.0	
N ₂ partial pressure/ Pa	0.3	
N ₂ /Ar gas flow rate / (mL·min ⁻¹)	24/32	

1.2 涂层表征

利用 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8 Advance), 场发射扫描电镜 (SEM, Hitachi S4800) 和原子力显微镜 (AFM, AIST-NT SmartSPMTM) 对涂层进行结构形貌表征。利用 Axis ULTRA DLD XPS 检测涂层的成分, 光源为单色 Al K α , 工作气压低于 6.7×10⁻⁷ Pa。试验前用 2 keV Ar⁺刻蚀涂层表面

5 min。利用 $C1s=284.8\text{ eV}$ 进行标定, 分析过程用 Shirley 背底, 及适当的 Gaussian/Lorentzian 比例。采用 MTS NANO G200 纳米压痕仪测量涂层的力学参数, 其中压头为 Berkovich 金刚石, 压入深度设为膜厚的 10% (300 nm)。根据 Oliver-Pharr 方法分析加载-卸载曲线, 获得涂层的硬度和杨氏模量值。

利用 Rtec 摩擦磨损试验机对涂层进行室温摩擦磨损试验。对偶球是直径均为 6 mm 的 Al_2O_3 球和 GCr15 轴承钢球。加载力为 5 N, 滑行模式为往复模式, 滑行频率为 2 Hz, 滑行时间为 120 min。摩擦磨损试验后, 采用 KLA-Tencor Alpha-step IQ 表面轮廓仪测量磨道的截面轮廓, 再根据截面面积计算获得磨损率。每次摩擦磨损试验均重复 3 次, 再计算平均摩擦因数和平均磨损率。且采用 SEM 观察磨道形貌。

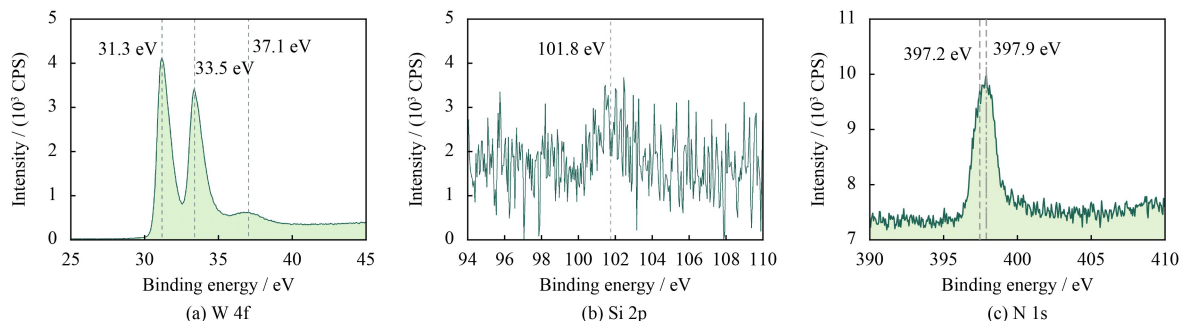


图 1 WSiN 涂层中不同元素的 XPS 图谱

Fig.1 XPS spectra of different elements in the WSiN coating

的化学键是 Si—N 键。由此, 可以推测在 WSiN 涂层中形成了低含量的 Si_3N_4 相。图 1(c) 显示 N 1s 结合能有两个峰 (397.2 eV 和 397.9 eV), 分别对应 W_2N 的 W—N 键和 Si_3N_4 的 Si—N 键, 这与 Zhao^[15] 和 Ju^[14] 报道的结论相似。前者发现 WSiN 涂层的 N 1s 图谱中, 396.9 eV 与 W—N 键对应; 后者发现 397.2 eV 与 W—N 键对应, 而 397.6 eV 与 Si_3N_4 中 Si—N 对应。由此, 推测该 WSiN 涂层主要包含 W—N 键、Si—N 键。

图 2 为 W_2N 和 WSiN 涂层的 XRD 衍射图谱。两种涂层显示出几乎相同的图谱, 主要衍射峰位于 37.2° 、 42.9° 和 62.6° , 分别对应为 W_2N 的 (111)、(200) 和 (220)。其中, (200) 衍射峰强度最大, 说明两种涂层均以 (200) 取向为主。立方相 (200) 面是表面能最低且最致密的晶面, 当沉积粒子扩散充分, 接近热力学平衡时才能获得 (002)

2 结果与讨论

2.1 成分与结构

图 1(a)~(c) 分别为 WSiN 涂层的 W 4f、Si 2p 和 N 1s 的 XPS 图谱。XPS 测试结果显示 WSiN 涂层中的 Si 含量 (原子数分数, 下同) 为 2.4%。如图 1(a) 所示, W 4f 结合能有 3 个峰: 两个峰位于 31.3 eV 和 33.5 eV, 分别对应 W—N 的 W 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}; 第三个峰位于 37.1 eV, 对应 W—O 键, 这可能因为涂层长期暴露在大气环境中其表/亚面被氧化所致。如 Vomiero^[17] 发现, 沉积态和退火后的 WSiN 涂层, 暴露在大气环境中, W 被氧化而形成 W—O 键。图 1(b) 的 Si 2p 图谱中, 在 101.8 eV 处观察到一个较微弱的峰, 和文献[18]报道的含 8.8% Si 的 Ti—Mo—Si—N 涂层一致, 101.8 eV 与 Si_3N_4 中 Si—N 键对应。可认为文中 101.8 eV 对应

面^[19]。由此可见少量 Si (2.4%) 掺杂并没有引起 W_2N 涂层相结构的明显改变。已报道的研究表明, 一定含量的 Si 掺杂能够减少晶粒尺寸, 呈现出细晶效应。Chang^[20] 发现未掺杂的 TiN 涂层晶粒

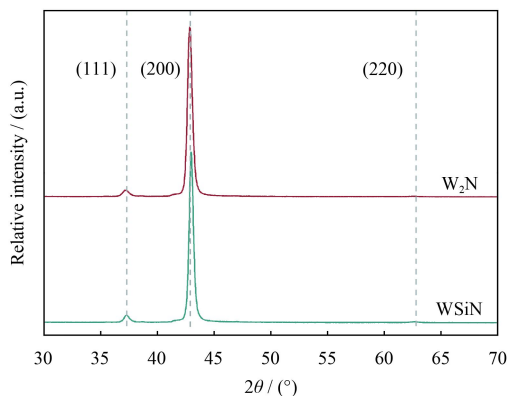


图 2 W_2N 和 WSiN 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the W_2N coating and the WSiN coating

尺寸为 44 nm, 掺杂 6.4% Si 后涂层的晶粒尺寸减小到 14 nm。Sheng^[21]发现, Si 含量从 3.3% 增加到 6.0%, 晶粒尺寸减小 50%。

图 3 为 W₂N 和 WSiN 涂层的截面形貌 (SEM 图) 和表面形貌 (AFM 图)。如图 3(a) 所示, W₂N 涂层为致密的柱状生长结构: 柱状晶紧密堆积, 沿着生长方向延伸。如图 3(b) 所示, WSiN 涂层也为致密的柱状晶结构, 但晶柱尺寸较均匀、晶柱边界略显模糊。从涂层表面形貌来看, W₂N 涂层 (如图 3(c) 所示) 的表面粗糙度 $Ra \approx 8.13$ nm;

WSiN 涂层 (如图 3(d) 所示) 的表面粗糙度 $Ra \approx 6.60$ nm, 比 W₂N 的 Ra 降低约 20%。根据 AFM 测试结果, 进一步绘制了两种涂层的高度-高度相关函数 (HHCF) 曲线, 并列出了 3 参数值 (如图 4 和表 2 所示), 其中 σ 为表面宽度、 ζ 为横向相关长度、 α 为分形维数^[22-24]。 σ 常用来描述表面的粗糙程度和表面高度的标准偏差, ζ 表示超过表面高度部分的晶柱宽度, α 表示表面织构的不规则程度^[25-26]。比较这两种涂层的 3 个参数值, σ 、 ζ 分别降低了 10%、25%, α 增加了 25%。这说明 2.4%Si 掺

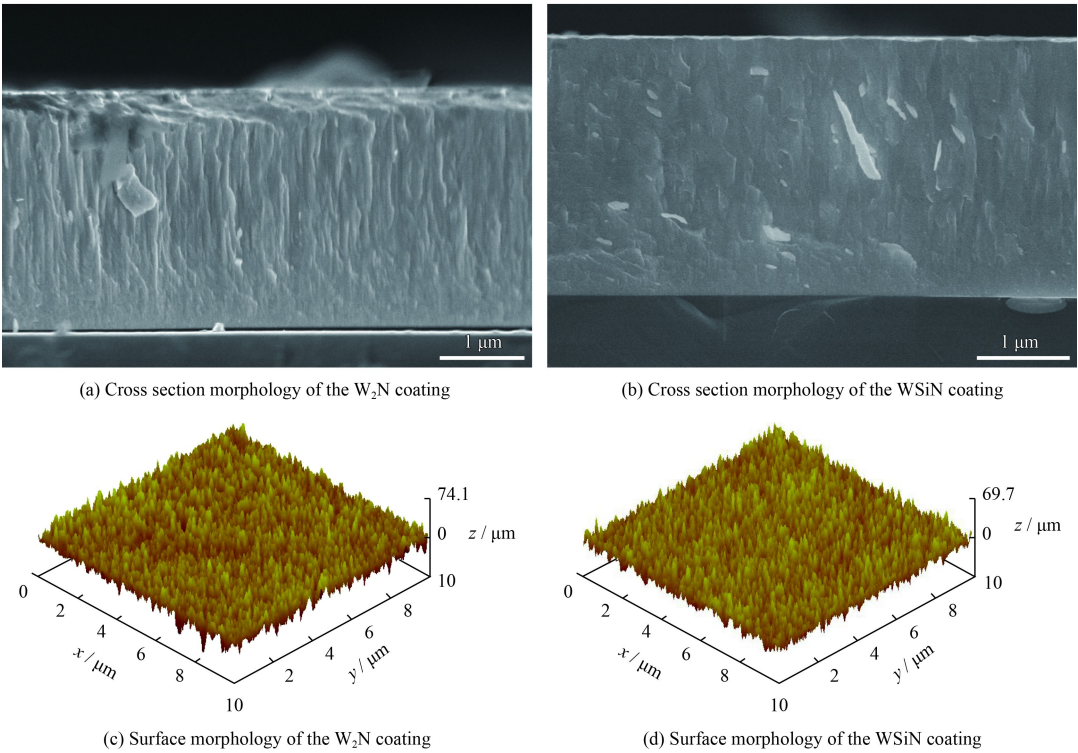


图 3 W₂N 和 WSiN 涂层的截面和表面形貌

Fig.3 Cross section and surface morphologies of the W₂N coating and the WSiN coating

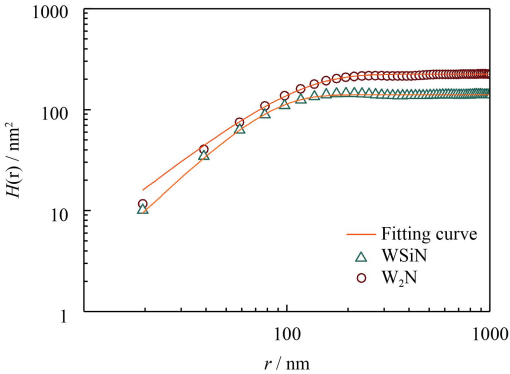


图 4 W₂N 和 WSiN 涂层的平面形貌的高度-高度相关函数
Fig.4 Height-height correlation function derived from the surface morphology of the W₂N coating and the WSiN coating

表 2 图 4 计算出的三参数值

Table 2 Three parameters calculated from Fig. 4		
Paremers	W ₂ N	WSiN
RMS roughness, σ / mm	10.56±0.01	8.35±0.01
Correlation length, ζ / nm	102.58±2.33	76.75±1.84
Roughness exponent, α	0.78±0.04	0.97±0.06

杂能降低 W₂N 涂层的表面粗糙度, 使表面更加光滑, 这种现象也曾被其他研究者报道^[22-23, 27-28]。Jiang^[22]发现, TiN 涂层的 σ 、 ζ 和 α 值分别是 42.3、82.5 和 0.89 nm。当 Si 含量增加到 14% 时, σ 、 ζ 分别为 1.1 和 61.3 nm, α 为 0.91。 σ 、 ζ 分别降低

了 95%、25%, α 增加了 6%。Zhang^[23]报道, Si 成分掺杂能使 TiN 涂层 σ 、 ζ 和 α 值分别由 18.4 nm 降低至 6.7 nm(下降 65%)、128.5 nm 降低至 55.4 nm(下降 55%)、0.78 增加至 0.95(上升 20%)。

2.2 力学性能

图 5 为 W₂N 涂层和 WSiN 涂层的硬度和压入模量。WSiN 涂层和 W₂N 涂层的硬度均为 37 GPa, 2.4%Si 掺杂并没有引起 W₂N 涂层的硬度明显提高。W₂N 涂层的硬度比块体 W₂N^[29]的硬度(24 GPa)高 13 GPa, 比 Islam^[30]报道的 W₂N 涂层(16 GPa)高 20 GPa, 这可能与涂层的结构致密度或者残余应力等因素有关。文献报道^[30]的 W₂N 和 WSiN 涂层 SEM 图显示出晶柱之间存在明显的空隙; 而文中两种涂层均表现为致密的柱状晶结构。W₂N 的压入模量为 436 GPa, 而 WSiN 涂层的压入模量为 428 GPa。模量减少现象在高 Si 掺杂涂层中更加明显^[31-32]。如 Lin^[32]对 CrSiN 涂层研

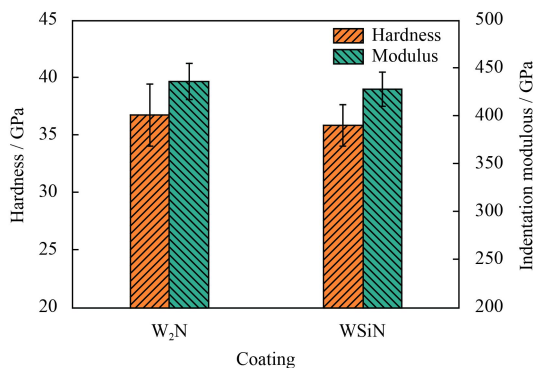
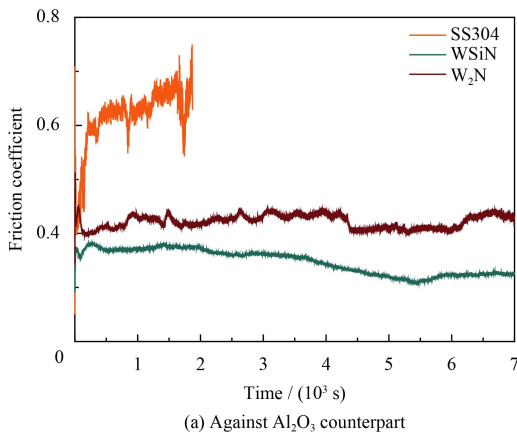


图 5 W₂N 和 WSiN 涂层的硬度和压入模量

Fig.5 Hardness and indentation modulus of the W₂N coating and the WSiN coating



究中发现: 随着 Si 含量增加(6%~20%), 涂层的杨氏模量从 400 GPa 下降到 200 GPa。Si 掺杂模量减少可能是因为 Si 与部分 N 形成 Si—N 键(键能小), 减少了原来 TM—N 键(键能大)的密度。

2.3 摩擦学性能

图 6 为纯 SS304 基片(无涂层)、W₂N 涂层和 WSiN 涂层在两种不同对偶球的摩擦磨损试验结果, 包括摩擦因数随时间的变化和平均磨损率。如图 6(a) 所示, 当对偶球为 Al₂O₃ 时, 不锈钢基底的平均摩擦因数为 0.62。W₂N 涂层和 WSiN 涂层的摩擦因数在整个摩擦过程(7200 s)中均较稳定。W₂N 涂层的平均摩擦因数为 0.42; WSiN 涂层的摩擦因数随着滑行时间略有降低, 平均摩擦因数 0.35。相对于 W₂N 涂层, WSiN 涂层具有较低的摩擦因数, 表现出更佳的润滑性。假设成分差异较少, 涂层表面粗糙度是这两种涂层润滑性能差异的一个主要原因。AFM 测试结果(图 3(c)、图 3(d))显示 WSiN 涂层的 Ra 比 W₂N 涂层的 Ra 降低了 20%。同时, 不锈钢基底和两种涂层的平均磨损率(如图 7 所示)分别为 4.2×10^{-14} 、 3.8×10^{-16} 和 3×10^{-16} m³/N·m。W₂N 涂层和 WSiN 涂层的平均磨损率均比不锈钢的磨损率降低了两个数量级。Ju^[14]等报道 WSiN(含 23.5% Si)涂层的磨损率为 8.7×10^{-15} m³/N·m(对偶球为直径 9 mm 的 Al₂O₃, 载荷为 3 N, 滑行速度为 50 r/min), 比 W₂N 涂层和 WSiN 涂层磨损率要高一个数量级。

如图 6(b) 所示, 当对偶球为 GCr15 时, 纯不锈钢的平均摩擦因数为 0.56。W₂N 涂层在整个摩擦过程(7200 s)的摩擦曲线波动较大: 0~1000 s,

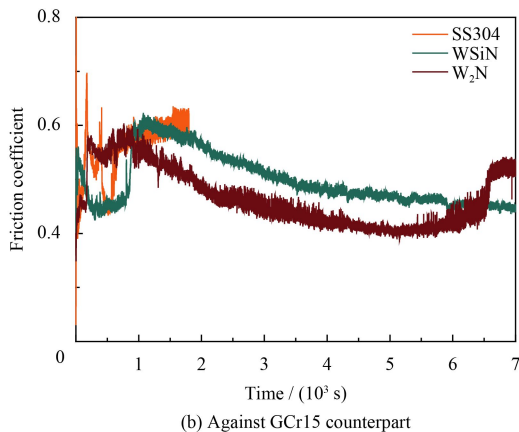


图 6 不锈钢基底、W₂N 涂层和 WSiN 涂层同 Al₂O₃ 球和 GCr15 钢球对磨的摩擦因数

Fig.6 Friction coefficient of 304SS substrate, W₂N coating, and WSiN coating against Al₂O₃ counterpart and GCr15 counterpart

摩擦因数在 0.4~0.6 间变化; 1000~7200 s, 摩擦因数逐渐下降, 在 0.4~0.5 间波动。WSiN 涂层的摩擦因数波动则相对较小: 0~1000 s, 摩擦因数先从 0.6 减小到 0.4, 再回升到 0.6; 摩擦时间为 1000~7200 s, 摩擦因数逐渐下降, 从 0.6 下降到 0.4。W₂N、WSiN 涂层和 GCr15 对偶球的平均摩擦因数均低于不锈钢的平均摩擦因数值 (0.56)。另外, 不锈钢基底和两种涂层的平均磨损率 (见图 7) 分别为 5.9×10^{-15} 、 2.8×10^{-16} 和 3.2×10^{-16} m³/N·m。W₂N 涂层和 WSiN 涂层的平均磨损率均比不锈钢的磨损率降低了一个数量级。上述数据显示 W₂N 和 WSiN 涂层均具有减摩耐磨性。

图 8 为 W₂N 涂层和 WSiN 涂层分别与 GCr15

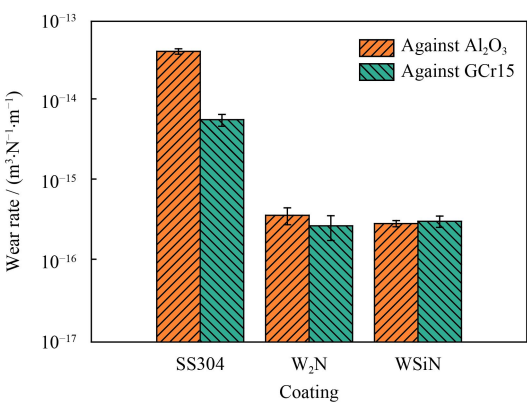
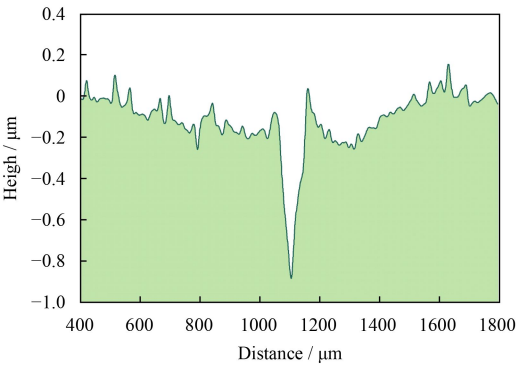
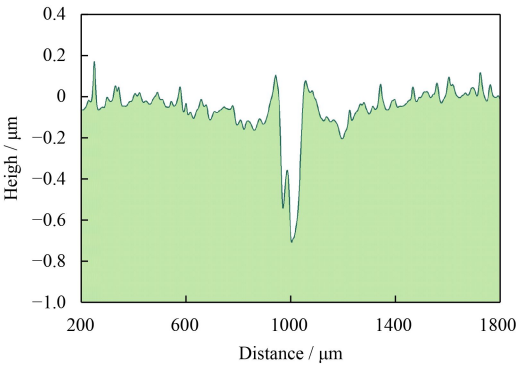


图 7 不锈钢基底、W₂N 和 WSiN 涂层同 Al₂O₃ 球和 GCr15 钢球对摩的磨损率

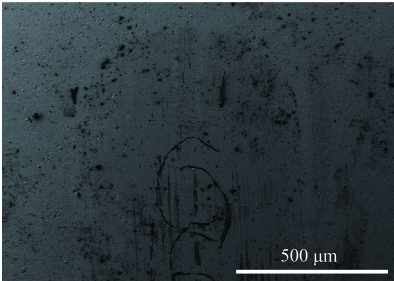
Fig.7 Wear rate of the 304SS substrate, the W₂N coating, and the WSiN coating against Al₂O₃ counterpart and GCr15 counterpart



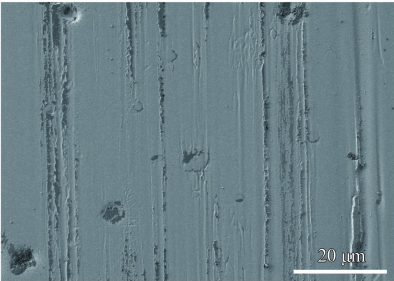
(a) Profile of the wear track on the W₂N coating



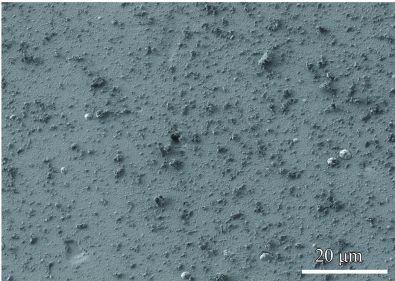
(b) Profile of the wear track on the WSiN coating



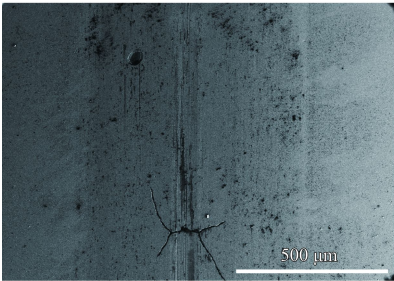
(c) SEM image of the wear track on the W₂N coating



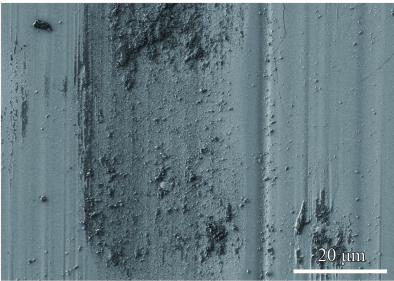
(d) Middle region of the wear track on the W₂N coating



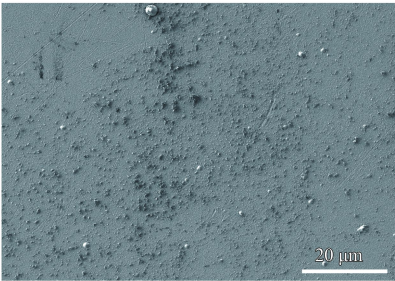
(e) Wear debris of the W₂N coating



(f) SEM image of the wear track on the WSiN coating



(g) Middle region of the wear track on the WSiN coating



(h) Wear debris of the WSiN coating

图 8 W₂N 和 WSiN 涂层和 GCr15 对摩试验后磨道的轮廓和平面形貌 SEM 图

Fig.8 Profiles and SEM images of the wear tracks on the W₂N and the WSiN coatings after the tribo-tests against GCr15 counterpart and Al₂O₃ counterpart

对偶球和 Al_2O_3 对偶球摩擦后的磨道截面轮廓、磨损区域形貌以及典型磨损产物形貌。

比较 4 组摩擦实验结果，可以发现在同一种对偶球下两种涂层有类似的磨损表面。当对偶球为 GCr15 时，如截面轮廓图 8(a) 和 8(b) 所示，两种涂层磨道的截面轮廓都是细长的“V”型凹槽。磨道整体宽而光滑 (图 8(c) 和图 8(f))，中间有局部的碎裂，同时出现细小的犁沟 (图 8(d) 和图 8(g))，并且在磨道两旁有大量磨屑堆积 (图 8(e) 和图 8(h))，代表着磨粒磨损机制。由于 GCr15 对偶球硬度远小于 W_2N 和 WSiN 涂层硬度，摩擦过程中 GCr15 球磨损严重，随着磨损周期增加，摩擦接触面积越来越大，磨痕表面变宽 (图 8(c) 和图 8(f)^[33]。磨

屑 (图 8(e) 和图 8(h)) 主要由 GCr15 球产生，同时磨屑被填充到细小的犁沟中^[34]。 W_2N 和 WSiN 涂层磨道中部均出现一条犁沟 (图 8(a) 和图 8(b))，这可能是摩擦初期 GCr15 对偶球与涂层的接触面较小，载荷相对集中而产生的裂纹。

当对偶球为 Al_2O_3 时，如截面轮廓图 9(a) 和图 9(b) 所示，两种磨道截面轮廓都是较宽的“类 U”型凹槽，凹槽顶部两侧凸起，凹槽内部两侧比较光滑，底部有轻微凸起现象。Benkahoul^[35]观察到塑性变形的 CrN 涂层有类似现象。如图 9(c) 和图 9(f) 所示，磨道中间整体光滑，局部出现裂纹和碎裂现象。在光滑部分 (图 9(d) 和图 9(g)) 可以观察到平行于滑行方向的犁沟，这可能是 Al_2O_3

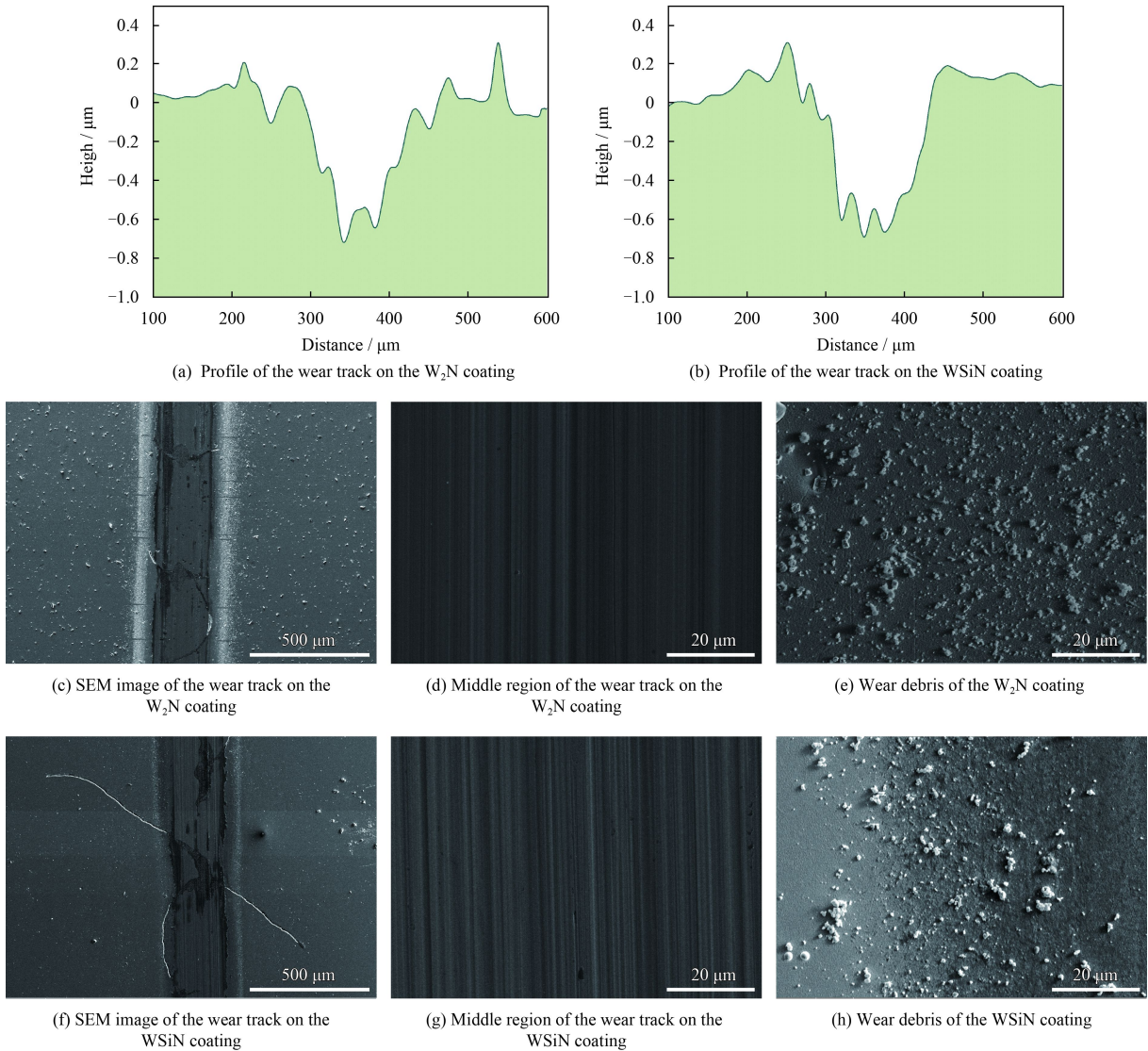


图 9 Al_2O_3 对摩擦试验后磨道的轮廓和平面形貌 SEM 图

Fig.9 Profiles and SEM images of the wear tracks on the W_2N and the WSiN coatings after the tribo-tests against Al_2O_3 counterparty

对偶球硬度较大,形成“三体”磨粒磨损。磨道两边均匀地分散着大量细小的白色磨屑颗粒(图9(e)和图9(h)),这可能是摩擦化学反应形成的氧化物,代表着层层剥离的微量磨损机制^[36]。同时,在某些区域观察到裂纹和脱落等局部失效现象。Fallqvist^[37]等和Pan^[38]等都观察到局部失效点往往优先发生在颗粒等区域,颗粒下方存在明显的空隙,并且颗粒-涂层界面处存在裂纹。Ahn^[39]等证明了“颗粒”下方的空隙边界区会弱化膜基结合力,这可能是涂层在摩擦过程中出现局部碎裂剥落的原因之一。总体来说,W₂N涂层和WSiN涂层以层层剥离的微量磨损为主;裂纹和脱落等现象仅仅局限在某些区域,并没有对两种涂层造成致命性破坏。

上述Al₂O₃和GCr15两种对偶球的摩擦磨损结果均显示,在不锈钢基底上沉积W₂N和WSiN涂层都可以起到润滑耐磨作用。W₂N和WSiN涂层的磨损率低于不锈钢磨损率两个数量级。尤其是WSiN涂层表现出较好的润滑性,与Al₂O₃、GCr15对偶球的摩擦因数分别为0.35和0.49,均小于前期工作中其它硬质涂层的摩擦因数。例如,在基本相近的摩擦磨损试验参数下,VN涂层、CrN涂层、VB₂涂层与Al₂O₃对偶球的摩擦因数分别是0.42、0.47和0.6^[36,40]。Ju^[14]报道的含2.6%Si的WSiN涂层与Al₂O₃对偶球的摩擦因数是0.43。同时,Ju已经报道过WSiN涂层在高温条件下,磨损机制由氧化磨损主导,产生大量的WO₃润滑相可以实现摩擦因数的大幅度降低。WSiN涂层同时兼备润滑性和耐磨性,可以弥补硬质涂层往往摩擦因数较高的缺点,能够应用在某些实际生产中。

研究表明,少量Si掺杂能引起TM-N涂层结构性能的改变。Xu^[41]报道VN涂层掺杂1.3%Si成分,涂层的柱状晶生长结构宽化,由75 nm(VN)变为140 nm(VSiN),同时Benkahoul^[35]等人发现,CrN涂层掺杂2.3%Si成分后,CrSiN涂层的摩擦因数较CrN而言,得到明显降低33%(0.6~0.4)。前期研究发现2.3%Si成分掺杂VN涂层,发现掺杂后VSiN涂层的表面粗糙度2.2 nm,较VN涂层的粗糙度4.1 nm而言降低50%,且进一步增加Si成分,效果更明显^[12]。文中2.4%Si掺杂使涂层表面粗糙度降低20%,并使柱状晶结构致密

化,这可能意味着涂层的结构也发生了变化。在今后的工作中,将进一步提高Si的含量,较系统的研究Si含量对W₂N涂层的结构、力学性能和摩擦磨损行为的影响。优化涂层结构和成分,并更系统研究WSiN涂层在不同工况下的摩擦磨损行为和高Si含量对涂层摩擦磨损行为的影响。

3 结 论

(1) 利用反应磁控溅射技术成功制备W₂N和WSiN涂层,在W₂N涂层中掺杂少量Si(2.4%)成分,没有引起W₂N涂层相结构的明显变化,但使涂层表面更加光滑。WSiN涂层的表面粗糙度比W₂N涂层表面粗糙度低20%。

(2) W₂N和WSiN涂层均有较高的硬度37 GPa,两者的压入模量分别为436和428 GPa。

(3) 当对偶球为Al₂O₃时,WSiN和W₂N涂层磨损率比不锈钢基底低两个数量级,平均摩擦因数分别降低了50%和30%;当对偶球为GCr15时,WSiN和W₂N涂层磨损率比不锈钢基底低一个数量级,平均摩擦因数分别低12%和16%。这4个摩擦磨损过程均是以层层剥离的微量磨损为主。因此,这两种涂层具有良好的润滑耐磨性能,且WSiN涂层的性能更佳。

参考文献

- [1] LI S Z, SHI Y L, PENG H R. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1992, 12(3): 287-297.
- [2] YUAN Y, QIN Z, YU D H, et al. Relationship of microstructure, mechanical properties and hardened steel cutting performance of TiSiN-based nanocomposite coated tool[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, 28: 399-409.
- [3] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHANDRA R. A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti-Si-N thin films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(9-10): 1582-1589.
- [4] PILLOUD D, PIERSON J F, DE LUCAS M M, et al. Study of the structural changes induced by air oxidation in Ti-Si-N hard coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2413-2417.
- [5] HUANG F, GE F F, ZHU P, et al. Superhard V-Si-N coatings (>50 GPa) with the cell-like nanostructure prepared by magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232: 600-605.
- [6] PARK O N, PARK J H, YOON S Y, et al. Tribological be-

- havior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 179: 83-88.
- [7] KANG M C, KIM J S, KIM K H. Cutting performance using high reliable device of Ti-Si-N-coated cutting tool for high-speed interrupted machining[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 1939-1944.
- [8] SANDU C S, BENKAHOUL M, SANJINES R, et al. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2897-2903.
- [9] NOSE M, ZHOU M, NAGAE T, et al. Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 132(2-3): 163-168.
- [10] LEI S, ZHANG Y, WANG Y, et al. Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 175-184.
- [11] GE F F, ZHU P, WANG H, et al. Friction and wear behavior of magnetron co-sputtered V-Si-N coatings[J]. *Wear*, 2014, 315(1-2): 17-24.
- [12] GE F F, ZHU P, MENG F, et al. Enhancing the wear resistance of magnetron sputtered VN coating by Si addition[J]. *Wear*, 2016, 354: 32-40.
- [13] MARIAZZI S, MACCHI C, MARCHI E B, et al. Characterization of sputtered W-Si-N thin films by a monoenergetic positron beam[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76(2): 209-212.
- [14] JU H, HE X, YU L, et al. The microstructure and tribological properties at elevated temperatures of tungsten silicon nitride films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 326: 255-263.
- [15] ZHAO H, YE F. Effect of Si-incorporation on the structure, mechanical, tribological and corrosion properties of WSiN coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 958-966.
- [16] GASPAR M C, RAMALHO A, CAVALEIRO A. Effect of the counterface material on the fretting behaviour of sputtered W-Si-N coatings[J]. *Wear*, 2003, 255(1-6): 276-286.
- [17] VOMIERO A, BOSCOLO MARCHI E, QUARANTA A, et al. Structural properties of reactively sputtered W-Si-N thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(3): 1-9.
- [18] XU J, JU H, YU L. Influence of silicon content on the microstructure, mechanical and tribological properties of magnetron sputtered Ti-Mo-Si-N films[J]. *Vacuum*, 2014, 110: 47-53.
- [19] GALL D. Nanostructured transition-metal nitride layers[J]. *Engineering Thin Films and Nanostructures with Ion Beams*, 2005: 431.
- [20] 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(17): 5231-5236.
- [21] YANG S M, CHANG Y Y, WANG D Y, et al. Mechanical properties of nano-structured Ti-Si-N films synthesized by cathodic arc evaporation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 440(1-2): 375-379.
- [22] JIANG N, SHEN Y G, MAI Y W, et al. Nanocomposite Ti-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 106(2): 163-171.
- [23] ZHANG C H, LIU Z J, LI K Y, et al. Microstructure, surface morphology, and mechanical properties of nanocrystalline TiN/amorphous Si₃N₄ composite films synthesized by ion beam assisted deposition[J]. *Journal of applied physics*, 2004, 95(3): 1460-1467.
- [24] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Effect of sputtering target power density on topography and residual stress during growth of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films[J]. *Diamond and related materials*, 2004, 13(10): 1777-1784.
- [25] KOLANEK K, TALLARIDA M, MICHLING M, et al. In situ study of the atomic layer deposition of HfO₂ on Si[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(1): 01A143.
- [26] GREDIG T, SILVERSTEIN E A, BYRNE M P. Height-height correlation function to determine grain size in iron phthalocyanine thin films[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2013, 417(1): 012069.
- [27] KIM K H, CHOI S, YOON S. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 161(2-3): 243-248.
- [28] LI Z, MIYAKE S, KUMAGAI M, et al. Structure and properties of Ti-Si-N films deposited by dc magnetron cosputtering on positively biased substrates[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(12R): 7510.
- [29] MA Y, CUI Q, SHEN L, et al. X-ray diffraction study of nanocrystalline tungsten nitride and tungsten to 31 GPa[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(1): 013525.
- [30] ISLAM A, ANWAR S, ANWAR S. Development of nc-W₂N/a-Si₃N₄ hard coating[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017, 1832(1): 080005.
- [31] CAMPS I, MUHL S, CAMPS E, et al. Tribological properties of TiSiN thin films deposited by laser ablation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 255: 74-78.
- [32] LIN J, WANG B, OU Y, et al. Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modu-

lated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 216: 251-258.

[33] 王海新, 耿中荣, 张广安. CrSiN 纳米复合薄膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 24-30.

WANG H X, GENG Z R, ZHANG G A, et al. Tribological properties of CrSiN nanocomposite films[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(5): 24-30 (in Chinese).

[34] 林乃明, 谢瑞珍, 郭俊文, 等. 表面织构-离子氮化复合处理改善 316 不锈钢的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 58-68.

LIN N M, XIE R Z, GUO J W, et al. Improvement in tribological property of 316 stainless steel via surface texturing-plasma nitriding duplex treatment[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 58-68 (in Chinese).

[35] BENKAHOUL M, ROBIN P, MARTINU L, et al. Tribological properties of duplex Cr-Si-N coatings on SS410 steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(8): 934-940.

[36] GE F F, ZHU P, MENG F P, et al. Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides: The case of magnetron sputtered dense and highly oriented VN coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 248: 81-90.

[37] FALLQVIST M, OLSSON M. The influence of surface defects on the mechanical and tribological properties of VN-based arc-evaporated coatings[J]. Wear, 2013, 297(1-2): 1111-1119.

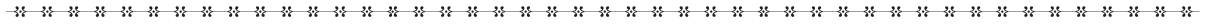
[38] PANJAN P, GSELMAN P, KEK-MERL D, et al. Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 237: 349-356.

[39] AHN S H, LEE J H, KIM J G, et al. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 177: 638-644.

[40] GE F F, CHEN C, SHU R, et al. Hard and wear resistant VB₂ coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2017, 135: 66-72.

[41] XU J, CHEN J, YU L. Influence of Si content on the microstructure and mechanical properties of VSiN films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2016, 131: 51-57.

(责任编辑: 常青)



• 本刊讯 •

2019 年第三届制造技术国际会议 (ICMT 2019) 将在美国旧金山举行

2019 年制造技术国际会议将于 2019 年 1 月 4—6 号在美国旧金山召开。此次会议由南亚科学与工程协会赞助。所有被会议接受的文章将发表在 IOP 论文集上, 并被 EI 核心和 Scopus 检索。

投稿主题包括: 复合材料、微/纳米材料、钢和铁、陶瓷、金属合金材料、高分子材料、光学/电子/磁性材料、材料物理和化学、建筑材料、新能源材料、环境友好材料、生物材料和化学材料、薄膜、抗震结构、材料和设计、智能和智能材料、氢和燃料电池的科学、工程和技术、表面工程/涂料、制造过程的建模、分析和仿真、材料成型,加工、焊接&加入、力学性能和断裂、材料计算机辅助设计、工具测试和评估的材料、微波处理的材料、机械动力学及其应用、机械可靠性理论和工程、振动、噪声分析与控制、高速/精密机械加工和检测技术、激光加工技术、权力和流体机械、能源机械和设备等。

会议官网: <http://www.icmt.org>

(本刊编辑部 供稿)