

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210705001

# 超硬 TiSiCN 纳米复合涂层在多环境下的摩擦学性能

李永胜<sup>1,2</sup> 陈蕴博<sup>1</sup> 陆晓刚<sup>1</sup> 左玲立<sup>1</sup> 欧伊翔<sup>1</sup> 王浩琦<sup>1</sup>  
潘 鹏<sup>1</sup> 孙 川<sup>1</sup> 张宝燕<sup>2</sup> 陈 茹<sup>2</sup>

(1. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司 北京 100083;

2. 山东天瑞重工有限公司 潍坊 261061)

**摘要:** TiSiCN 硬质纳米复合涂层因其优异的力学性能和摩擦学性能而被广泛应用于各类机械零部件表面的防护涂层,但是超硬耐磨 TiSiCN 纳米复合涂层的可控制备技术仍然有待进一步研究。采用高功率脉冲磁控溅射技术,微脉冲振荡开启时间  $\tau_{on} = 50 \mu s$ , 平均靶功率 4~8 kW, 在 AISI 316L 不锈钢和 Si(100) 单晶硅表面沉积了一系列不同成分的 TiSiCN 纳米复合涂层。通过 XRD、FESEM、TEM、Raman 表征了涂层的结构和成分,采用纳米压痕仪和显微硬度计表征涂层的硬度和断裂韧性  $K_{IC}$ 。通过摩擦磨损试验机表征了涂层在不同介质环境下的摩擦学性能,利用表面轮廓仪和光学显微镜对磨痕形貌进行进一步分析。分析结果表明 TiSiCN 涂层由非晶包覆晶粒尺寸为 4~11 nm 的 TiCN 纳米晶构成。随着靶功率的增加,涂层的硬度从 32.6 GPa 增至 41.3 GPa,膜-基结合力等级均为 HF2~HF1。8 kW 制备的 TiSiCN 涂层在干摩擦、酸、碱、油溶液环境下的磨损率分别为  $5.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、 $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、 $9.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  和  $1.28 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。研究成果表明采用高功率脉冲磁控溅射技术制备的 TiSiCN 纳米复合涂层在酸、碱、油溶液环境下均具有优异的耐磨摩擦学性能,在各类腐蚀环境中具有优异的应用前景。

**关键词:** 高功率脉冲磁控溅射; TiSiCN; 纳米复合涂层; 摩擦学性能

中图分类号: TG156; TB114

## Tribological Properties of Superhard TiSiCN Nanocomposite Coating in Multiple Environments

LI Yongsheng<sup>1,2</sup> CHEN Yunbo<sup>1</sup> LU Xiaogang<sup>1</sup> ZUO Lingli<sup>1</sup> OU Yixiang<sup>1</sup>  
WANG Haoqi<sup>1</sup> PAN Peng<sup>1</sup> SUN Chuan<sup>1</sup> ZHANG Baoyan<sup>2</sup> CHEN Ru<sup>2</sup>

(1. Beijing National Innovation Institute of Lightweight Ltd, Beijing 100083, China;

2. Shandong Tianrui Heavy Industry Co. Ltd, Weifang 261061, China)

**Abstract:** Hard TiSiCN nanocomposite coatings are widely used as protective coatings deposited on various mechanical components due to their excellent mechanical and tribological properties. However, the controllable preparation of superhard TiSiCN nanocomposite coatings is still needed to be further studied. Herein, TiSiCN nanocomposite coatings are deposited on AISI 316L stainless steel and Si(100) by high power impulse magnetron sputtering with the micro-pulse oscillation time of 50  $\mu s$  and average target power of 4~8 kW. The structure and chemical composition of TiSiCN coatings are characterized by XRD, FESEM, TEM and Raman. The hardness, fracture toughness and tribological behaviors are studied by nanoindentation tester, microhardness tester, wear tester, surface profiler and optical microscope, respectively. TiSiCN coatings consist of amorphous coated TiCN nanocrystals with grain size of 4-11 nm. The hardness of TiSiCN coatings increase from 32.6 to 41.3 GPa with the average target power increasing from 4 to 8 kW, meanwhile the coatings show excellent adhesion of above HF2. The specific wear rates of TiSiCN coatings deposited at 8 kW in dry friction, acid, alkali and oil solution are  $5.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $9.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  and  $1.28 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , respectively. Research results show that TiSiCN nanocomposite coatings prepared by high power impulse magnetron sputtering have excellent tribological properties in acid, alkali and oil solutions, which exhibit promising applications in various corrosive environments.

**Keywords:** high power impulse magnetron sputtering; TiSiCN; nanocomposite coating; tribological properties

## 0 前言

过渡金属氮化物涂层(CrN、TiN等)具有优异的硬度和韧性特性,广泛地用作各类零部件表面的表面防护涂层<sup>[1-2]</sup>。然而当零部件的服役条件处于磨损、腐蚀等复杂苛刻工况时要求涂层同时具有高硬度、高韧性及优秀的耐腐蚀性能以提高零部件的使用性能,传统的单层CrN、TiN涂层已不能满足工业发展的需求,既往研究表明在CrN、TiN中掺入新元素形成多元涂层,可以显著提高涂层的性能,如Cr、Al、Y、Si等元素掺杂可提高涂层的硬度及抗高温氧化性,Zr、B、V、Hf等元素可提高涂层的摩擦性能<sup>[3-12]</sup>。非晶碳具有优异的化学稳定性,在摩擦过程中 $sp^2$ -C的润滑作用能够明显降低摩擦因数,提高涂层的耐摩擦磨损性能<sup>[13-14]</sup>。此外结构强化也是提高涂层性能的一个重要解决思路<sup>[15-17]</sup>,随着多元化、纳米化等涂层设计理念和先进的涂层制备技术的发展,兼具高硬度和高韧性的多元纳米复合硬质涂层成为前国内外涂层领域的研究热点。

物理气相沉积技术(Physical vapor deposition, PVD)具有沉积速率高、沉积温度低和操作电压低的优点,特别适合大规模工业化生产<sup>[18]</sup>。与PVD技术中常见的磁控溅射或电弧离子镀涂层沉积工艺相比,近年来发展的高功率脉冲磁控溅射技术(High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)<sup>[19]</sup>能够抑制靶离子化过程中的电弧放电现象,实现稳定高功率放电,获得高离子化率和高束流密度等离子体,在宽的成分尺度内实现均匀致密纳米复合涂层的制

备。通过调控HiPIMS沉积过程中的脉冲振荡及工艺参数,有望实现对超硬纳米复合涂层的“剪裁化”设计,获得兼具高硬度、高韧性、优异的耐腐蚀性能及摩擦磨损性能的纳米复合涂层。因此本文采用高功率脉冲磁控溅射技术结合先进的多元纳米复合涂层设计理念制备超硬TiSiCN纳米复合涂层,研究了其在不同环境下的摩擦学性能。

## 1 试验准备

### 1.1 样品制备

所用基体为AISI 316 L不锈钢和(100)单晶硅。其中AISI 316 L不锈钢的尺寸为20 mm×20 mm×3 mm,单面镜面抛光,Si(100)单晶硅厚度为550 μm,尺寸为20 mm×20 mm。基体置入真空室前依此采用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗各15 min以除去表面污染物,干燥氮气吹干后置入真空室内的样品架上,样品架与靶间距为10 cm。

涂层制备过程如下:将清洗后的基体置入真空室内,待真空室本底真空抽至5.0 mPa后,启动气体离子源(Gas ion source, GIS),使用Ar<sup>+</sup>刻蚀基体表面10 min以除去可能残留的表面污染,刻蚀过程中基底负偏压为-800 V,Ar气体流量120 sccm(mL/min)。基体表面溅射程序结束后,利用高功率脉冲磁控溅射Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>靶,在基体表面沉积TiSiC过渡层,沉积负偏压为-60 V;而后逐渐增加N<sub>2</sub>流量至20 sccm,在TiSiC过渡层表面沉积TiSiCN涂层,沉积负偏压为-60 V,占空比90%,沉积过程中具体工艺参数见表1。

表1 沉积过程工艺参数表

Table 1 Details parameters of deposition process

Target average power/kW	Pulse on time/μs	Bias voltage/V	Argon flow rate/(mL/min)	Nitrogen flow rate/(mL/min)	Work pressure/Pa	Substrate temperature/°C
4	50	60	110	23	0.79	198
5	50	60	110	23	0.82	202
6	50	60	110	23	0.80	203
7	50	60	110	23	0.81	201
8	50	60	110	23	0.80	202

### 1.2 结构表征及力学性能测试

采用多种手段表征了TiSiCN纳米复合涂层的结构、成分、力学和摩擦学性能,具体如下。

(1)用多晶X射线衍射仪(Xpert pro MPD, Panalytical)对涂层进行物相分析测试,获得涂层的物相结构,X射线靶为Cu靶,X射线波长 $\lambda = 1.54056$  nm,扫描速率 $1(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ,常规扫描模式。

(2)采用场发射扫描电子显微镜(S-4800, Hitachi)观察纳米复合涂层的截面形貌。在场发射扫描电子显微镜测试前对涂层进行镀Pt处理以提高涂层导电性,镀Pt束流20 mA,时间150 s。

(3)采用拉曼光谱仪(LavRAM Aramis, Horiba Jobin Yvon)表征了纳米复合涂层中碳的存在形式。测试条件选择Ar-Kr激光器激发的532 nm可见光,测量范围 $100 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 。

(4) 采用带有三棱锥形 Berkovich 金刚石压头的纳米硬度测试系统(NanoTest P3, MML)表征了 TiSiCN 纳米复合涂层的硬度( $H$ )和弹性模量( $E$ )。从载荷-位移曲线中得出卸载曲线斜率( $S$ )、残余深度( $h_f$ )、最大载荷( $P_{max}$ )和最大压入深度( $h_{max}$ )。通过 Oliver-Pharr 法<sup>[20]</sup>计算获得涂层的纳米硬度( $H$ )和弹性模量( $E$ )。

(5) 采用显微硬度计的维氏压头在 0.5 N 的压入力条件下计算涂层的断裂韧性  $K_{IC}$ 。

(6) 采用具有三电极式原位电化学附件的往复式摩擦磨损试验机(MFT-EC4000, HUAHUI)测试了涂层在不同环境中的摩擦学性能。采用直线往复式进行摩擦磨损测试,测试过程相关参数如下:对磨球为直径 6 mm 的  $Si_3N_4$  陶瓷球,摩擦长度 5 mm,摩擦频率为 1 Hz,摩擦过程中载荷为 1 N 和 5 N。采用带有 CCD 相机的光学显微镜表征了涂层的磨痕形貌。

(7) 采用洛氏压痕法对 TiSiCN 纳米复合涂层的结合力进行分析。测试过程中采用 Rockwell 压头,压入力 1 470 N (150 kg)。参照洛氏压痕法评估结合力标准,通过压痕的形貌与标准图<sup>[21]</sup>分级对比评估涂层的结合力(HF1~HF6)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HiPIMS 靶功率对涂层结构的影响

采用多晶 X 射线衍射仪表征了 TiSiCN 涂层的晶体结构,测试结果见图 1。

图 1 为 HiPIMS 在不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 XRD 衍射图谱。其中位于  $43.62^\circ$ 、 $50.70^\circ$  和  $60.29^\circ$  处的 XRD 峰源于 AISI 316 L 不锈钢基体。此外还有两组宽的衍射峰分别位于  $35.3^\circ$  和  $42^\circ$  附近,该组峰位于 TiN (PDF#87-0629) 和 TiC (PDF#71-0298) 峰位之间。由于碳原子和氮原子的原子半径相似,且均为面心立方结构,晶格常数接近,能够

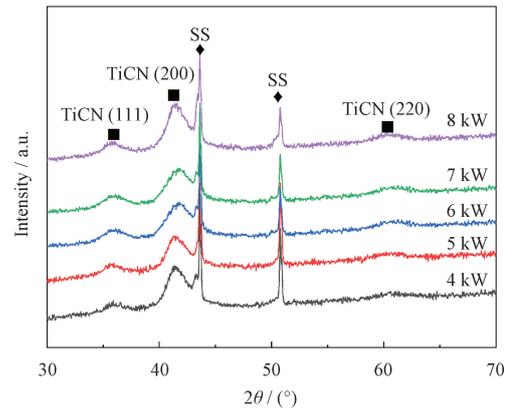


图 1 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 XRD 衍射图谱  
Fig. 1 XRD patterns of TiSiCN coatings deposited at different target powers

形成无限固溶的固溶体,因此标记为 TiCN 相。同时 XRD 衍射图谱中未发现 SiC、 $Si_3N_4$  和 TiSi 的衍射峰,说明 Si 很可能以非晶碳化硅(a-SiC)和氮化硅( $Si_3N_4$ )存在,即涂层中晶体相主要为 TiCN 相, Si 元素主要以非晶相形式存在。不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层中 TiCN 的衍射峰宽化明显,表明涂层中 TiCN 晶粒尺寸细小,根据最强的 XRD 衍射峰数据,采用 Debye-Scherrer 公式计算涂层中 TiCN 纳米晶的尺寸:

$$D = K\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

式中, $K$  为 Scherrer 常数, $D$  为垂直于晶面方向的平均厚度, $B$  为实测样品衍射峰半高宽, $\theta$  为布拉格角, $\lambda$  为 X 射线波长。计算依据为最强的衍射峰。结果表明在不同靶功率条件下制备的 TiSiCN 涂层中 TiCN 纳米晶的尺寸为 4~11 nm。

图 2 为利用 HiPIMS 在不同靶功率下在 Si(100) 单晶硅基体上制备的 TiSiCN 纳米复合涂层的截面形貌。截面形貌取材于单晶硅 Si(100) 基体样品的新鲜解理面。随着靶功率从 4 kW 上升到 8 kW, TiSiCN 涂层的总厚度从 4 kW 的  $2.34 \mu m$  上升至 6 kW 的

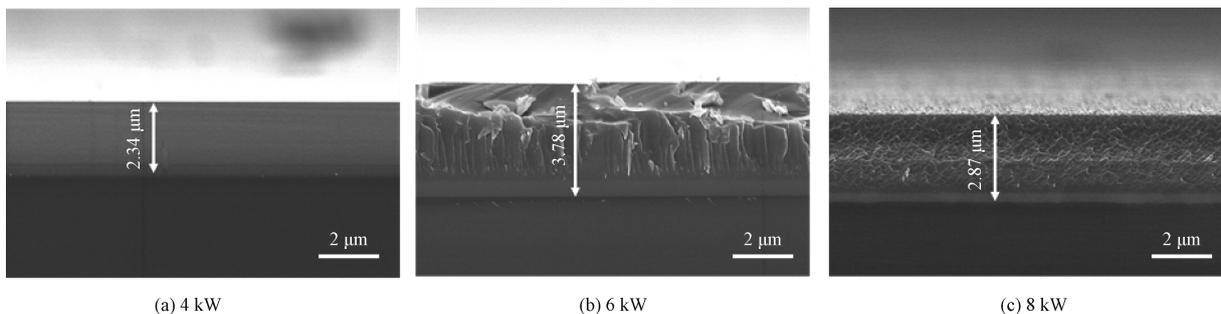


图 2 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphologies of TiSiCN coatings deposited at different target powers

3.78  $\mu\text{m}$ ,随着靶功率进一步上升至 8 kW,涂层的总厚度略有下降,下降至 2.87  $\mu\text{m}$ 。场发射扫描电子显微镜下涂层的截面形貌显示,在不同靶功率下制备的 TiSiCN 涂层的截面中均未发现柱状晶结构存在,其截面形貌均匀致密,无孔隙等微缺陷结构。

图 3 所示为利用 HiPIMS 技术在 7 kW 靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 HRTEM 形貌及 SEAD 衍射图谱。图 3 中插入的选区电子衍射图谱中呈现出面心立方(fcc)结构的 TiCN (111)、TiCN (200) 和 TiCN (220) 衍射环图像。连续的衍射环而非衍射点阵说明 TiSiCN 涂层中存在纳米尺度的 TiCN 多晶结构。HRTEM 图像显示 TiSiCN 涂层中存在非晶-纳米晶包覆复合结构,具有(111)和(200)取向的 nc-TiCN 镶嵌在非晶结构中,TiCN 的晶粒尺寸范围为 4~11 nm。

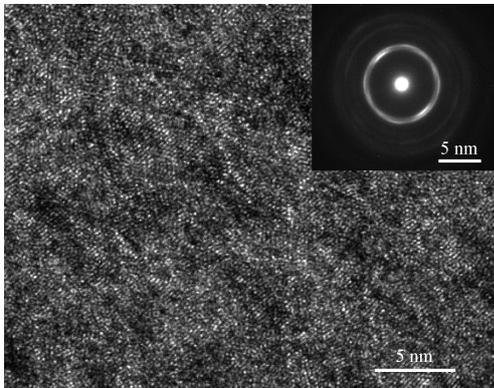


图 3 7 kW 靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 HRTEM 形貌及 SEAD 衍射图谱

Fig. 3 HRTEM morphology and SEAD patterns of TiSiCN coatings deposited at 7 kW target power

图 4 为不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 Raman 图谱,从图中可见在 1 120~1 750  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的鼓包结构,为典型非晶碳结构的特征峰,表明在不同靶功率下制备的 TiSiCN 涂层中存在部分非晶碳结构。位于 1 120~1 750  $\text{cm}^{-1}$  的非晶碳鼓包由非晶碳的 D 峰和 G 峰组合而成。其中 G 峰源于石墨的中心振动模式,是  $\text{sp}^2$ -C 杂化键的象征;D 峰源于布里渊区边界的声子散射,对应于高度无序的石墨结构。

## 2.2 HiPIMS 靶功率对涂层结合力的影响

结合力是评价硬质涂层性能的重要指标,直接影响涂层的摩擦学性能,通过标准 Rockwell C 方法,采用顶角为 120°的圆锥形压头,在 1 470 N 载荷下研究了 AISI 316 L 不锈钢基体上沉积的 TiSiCN 纳米复合涂层的膜-基结合力。图 5a~5e 所示为 4~8 kW 功率下沉积的 TiSiCN 涂层的洛氏压痕 FESEM 形貌。在 4 kW 靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层洛氏压

痕边缘出现了明显的分层和径向裂纹结构,通过与标准图的对比可知该样品具有 HF 2 级别结合力。在 5~8 kW 下沉积的 TiSiCN 涂层洛氏压痕边缘无分层、脱落和径向裂纹结构,结合力分级为 HF 1。洛氏压痕数据表明,随着靶功率的上升,TiSiCN 涂层的膜-基结合力上升至最高级别 HF1,且结合力最差为 HF2。

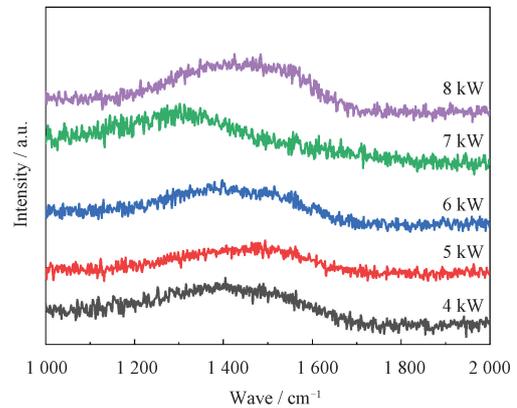


图 4 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的 Raman 图谱  
Fig. 4 Raman patterns of TiSiCN coatings deposited at different target powers

## 2.3 HiPIMS 靶功率对涂层硬度和断裂韧性的影响

图 6 为 HiPIMS 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 纳米复合涂层的硬度、弹性模量、 $H/E^*$ 、 $H^3/E^{*2}$  和 HRC 压痕形貌。如图 6a 所示,HiPIMS 靶功率在 4 kW 时,由于低靶功率获得的沉积离子束流密度低,在沉积过程中离子轰击作用弱,导致涂层的沉积速率较慢,致密程度相对较小。因此其硬度和弹性模量较低,为 32.6 GPa 和 325 GPa。随着 HiPIMS 靶功率增加,靶材原子的离子束流提高,离子轰击作用增强,涂层的致密度在高密度低能离子轰击作用下改善。TiSiCN 涂层的  $H$  和  $E^*$  明显提高,靶功率为 8 kW 时,涂层硬度高达 41.3 GPa,弹性模量为 359 GPa。TiSiCN 涂层的硬度和弹性模量随靶功率的上升而增加,这得益于致密纳米复合结构和硬质纳米晶的共同作用。

采用维氏压头,在压载力 0.5 N,通过显微压痕法计算了涂层的韧性。计算式<sup>[22]</sup>为:

$$K_{\text{IC}} = \frac{0.016 \cdot P}{c^{1.5}} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \quad (2)$$

式中, $P$  为压载力, $E$  为涂层弹性模量, $H$  为涂层硬度, $c$  为平均裂纹长度。图 7 所示为不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的断裂韧性  $K_{\text{IC}}$  和弹性恢复  $W_e$ 。4 kW 靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层, $K_{\text{IC}}$  为 0.74  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,弹性恢复系数为 32.4%,靶功率增

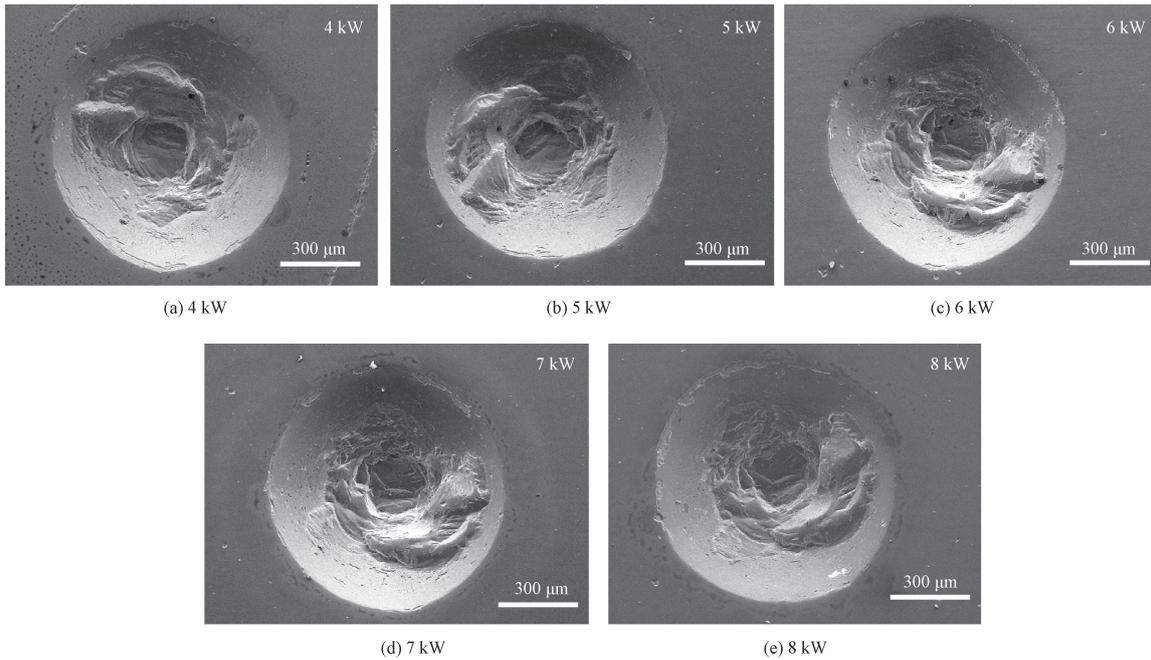


图 5 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的涂层结合力

Fig. 5 Adhesion of TiSiCN coatings deposited at different target powers

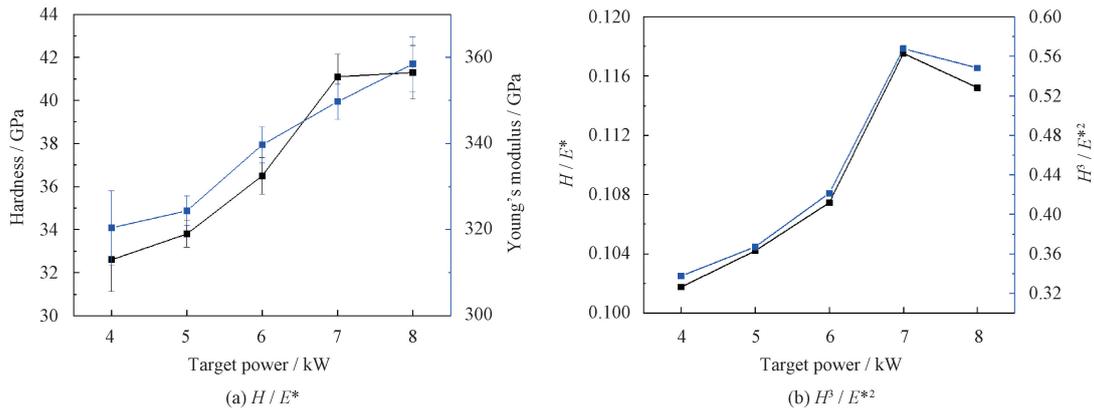


图 6 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的硬度、弹性模量、 $H/E^*$ 、 $H^3/E^{*2}$

Fig. 6 Hardness, Young's modulus,  $H/E^*$  and  $H^3/E^{*2}$  of TiSiCN coatings deposited at different target powers

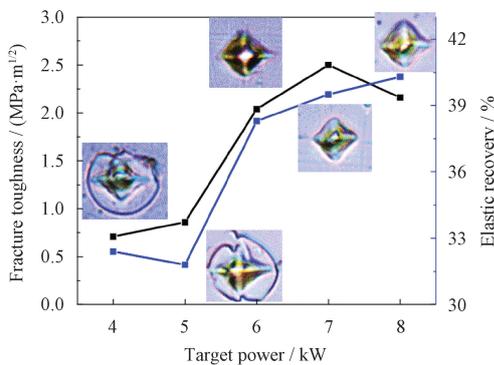


图 7 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层的断裂韧性  $K_{IC}$

Fig. 7 Fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of TiSiCN coatings deposited at different target powers

至 5 kW,  $K_{IC}$  增加至  $0.81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 弹性恢复系数略有下降至 31.8%; 随着靶功率进一步增加至

7 kW,  $K_{IC}$  增加至  $2.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 此时弹性恢复系数为 39.5%; 靶功率 8 kW 时,  $K_{IC}$  略有下降至  $2.01 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 弹性恢复系数为 40.3%。涂层断裂韧性  $K_{IC}$  与涂层的  $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  呈现显著的关联性, 随着涂层的  $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  上升, 涂层的  $K_{IC}$  显著增加, 涂层显微压痕中环状裂纹消失, 6~8 kW 靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层在压痕下没有出现裂痕的萌生和拓展, 展现出高韧性,  $K_{IC}$  在 7 kW 时最高, 为  $2.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。  $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  的增加, 可以有效提高薄膜的断裂韧性和摩擦学性能。

#### 2.4 HiPIMS 靶功率对涂层干摩擦学性能的影响

图 8a 为 HiPIMS 不同靶功率下沉积的 TiSiCN 涂层和 AISI 316L 不锈钢在空气氛围下与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对磨球组成的摩擦副的摩擦因数变化图, 摩擦过程为

往复循环摩擦, 载荷 1 N, 摩擦频率 1 Hz, 磨痕长度 5 mm。0~10 min 为摩擦过程的磨合阶段, 涂层表面的凸起、氧化物黏附导致摩擦因数变化。10~40 min 为摩擦过程中的稳定磨损阶段, AISI 316 L 不锈钢的稳定摩擦因数为 0.56 左右, 在稳定磨损阶段, 摩擦因数稳定。靶功率为 4、6 和 8 kW 时, 磨合阶段结束后, 涂层的稳定摩擦因数基本不变, 分别为 0.22、0.21 和 0.17, 涂层摩擦因数随时间延长而略有增加, 这与磨痕犁沟加深导致的摩擦接触面积增大有关。靶功率增加到 5 kW 时, 10~20 min 阶段内

摩擦因数增大至 0.34, 并呈现大幅振荡。靶功率进一步增加到 7 kW, 磨合阶段结束后, 摩擦因数稳定为 0.32, 并在稳定磨损阶段呈现小幅振荡趋势。随着靶功率上升, 涂层的磨损率略有上升后逐渐下降, 在 5 kW 靶功率下沉积的涂层磨痕深度最大, 磨损率为  $18.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ; 随着靶功率进一步增加 8 kW 靶功率下沉积的涂层磨损率降低至  $5.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 在硬度最高的 7 kW 靶功率下沉积的涂层磨损率为  $6.8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , TiSiCN 涂层的平均摩擦因数和比磨损率图见图 8b。

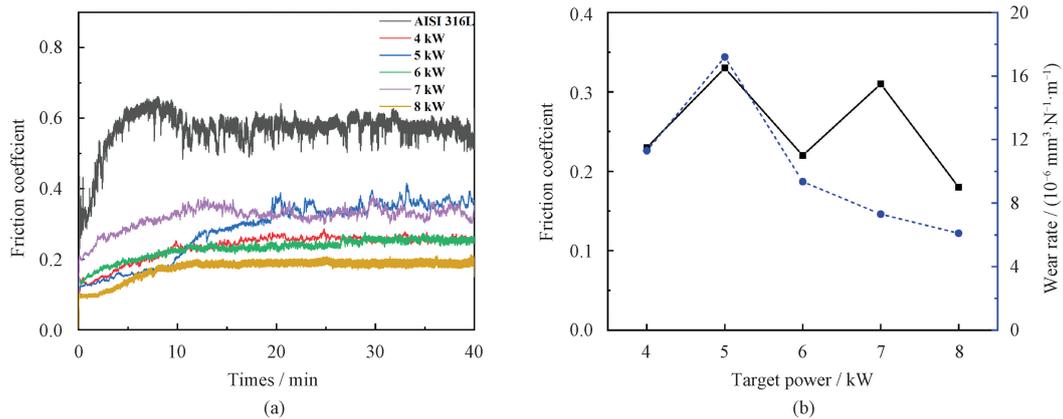


图 8 不同靶功率下 TiSiCN 涂层和 AISI 316L 不锈钢在空气介质中的摩擦因数和磨损率

Fig. 8 Friction coefficient and wear rate of TiSiCN coatings deposited at different target power and AISI 316L stainless steel in air

## 2.5 8 kW 靶功率条件下沉积的 TiSiCN 涂层在不同环境下的摩擦学性能

图 9 所示为靶功率 8 kW 下沉积的 TiSiCN 涂层在 HCl+CuSO<sub>4</sub> 水溶液、扩散泵油、NaOH 水溶液中的摩擦因数和磨痕形貌。其中 HCl+CuSO<sub>4</sub> 水溶液中 HCl 浓度为 1 mol/L, CuSO<sub>4</sub> 浓度为 0.5 mol/L, NaOH 水溶液中 NaOH 浓度为 1 mol/L。摩擦过程中载荷为 5 N, 频率为 0.5 Hz, 对磨副为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氮化硅球。由图 9 可知: TiSiCN 涂层在酸性盐溶液环境下的摩擦因数约 0.29, 磨损机制为磨粒磨损; 在扩

散泵油的润滑作用下, TiSiCN 涂层的摩擦因数保持稳定, 约 0.08, 磨损机制为微磨损; TiSiCN 涂层在强腐蚀性的 NaOH 水溶液中的摩擦因数呈现明显的波动性变化, 摩擦因数约 0.37, 磨痕形貌可以发现大量的深犁沟, 表明其磨损机制为磨粒磨损。TiSiCN 涂层在 HCl+CuSO<sub>4</sub> 水溶液中的磨损率为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 在扩散泵油中的磨损率为  $1.28 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 在 NaOH 水溶液中的磨损率为  $9.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。这表明 TiSiCN 涂层在酸和碱溶液环境中均具有优异的耐磨损性能。

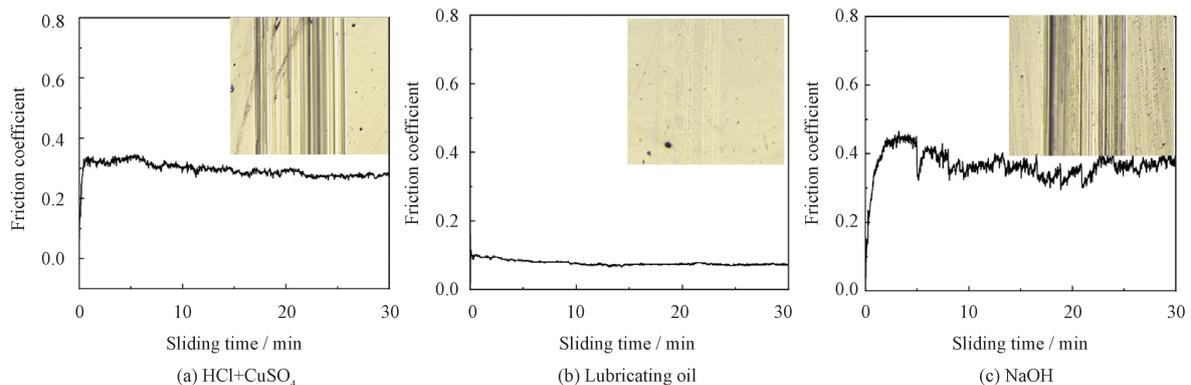


图 9 靶功率 8 kW 下制备的 TiSiCN 涂层在不同环境下的摩擦学性能

Fig. 9 Tribological properties of tiscn coatings prepared at 7 kW target power in different environments

### 3 结论

采用高功率脉冲磁控溅射技术,通过调节靶功率制备了一系列 TiSiCN 纳米复合涂层,并研究了靶功率对涂层结构、力学性能和不同环境下摩擦学性能的影响,得到的主要结论如下:

(1) 高功率脉冲磁控溅射沉积所制备的 TiSiCN 纳米复合涂层,由于靶功率增加,低能离子束轰击效应增强,涂层致密度上升的同时硬度和弹性模量显著提高,在 7 kW 和 8 kW 时涂层的纳米硬度高达 41.1~41.3 GPa。

(2) 高功率脉冲磁控溅射沉积过程中离子束轰击作用下所制备的涂层具有致密、低缺陷的结构,各过渡界面结合力良好,因此在不同靶功率条件下制备的 TiSiCN 纳米复合涂层均具有 HF2 以上级别的结合力。

(3) 随着靶功率上升,离子束轰击作用增强,涂层硬度上升显著提高了其耐摩擦磨损性能,8 kW 靶功率条件下制备的 TiSiCN 涂层在空气中具有最低的磨损率,仅为  $5.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。得益于其高致密低缺陷的结构,在强酸和强碱溶液环境下仍具有良好的耐摩擦磨损性能。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] SPROUL W D. New routes in the preparation of mechanically hard films[J]. *Science*, 1996, 273(5277): 889-892.
- [ 2 ] 李加林, 赵学书, 宋宏甲, 等. 过渡层 TiAlN 的力学性能与微观结构对 AlCrSiN 涂层宏观力学性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(2): 41-48.
- LI J L, ZHAO X S, SONG H J, et al. Effect of mechanical properties and microstructure of interlayer TiAlN on macroscopic mechanical properties of AlCrSiN coating [J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(2): 41-48. (in Chinese)
- [ 3 ] 贾昆鹏, 王雪, 徐锋, 等. 调制比对 HiPIMS 制备多层 DLC 薄膜耐腐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(2): 35-40.
- JIA K P, WANG X, XU F, et al. Effects of modulation ratio on corrosion resistance of multilayer DLC films prepared by HiPIMS [J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(2): 35-40. (in Chinese)
- [ 4 ] ZHANG S, WANG H L, ONG S E, et al. Hard yet tough nanocomposite coatings-present status and future trends [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(3): 219-228.
- [ 5 ] 张而耕, 陈强. 阴极电弧技术制备 TiAlN 与 TiAlSiN 涂层的性能研究[J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(11): 15-19.
- ZHANG E G, CHEN Q. Research on the performance of TiAlN and TiAlSiN coatings prepared by the cathode arc technology[J]. *China Ceramics*, 2015, 51(11): 15-19. (in Chinese)
- [ 6 ] LIU C B, PEI W, HUANG F, et al. Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution [J]. *Vacuum*, 2016, 125: 180-184.
- [ 7 ] 黄佳木, 徐成俊, 王亚平. 室温磁控溅射制备 (Ti, Zr)N 薄膜及其性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2005(5): 517-520.
- HUANG J M, XU C J, WANG Y P. Deposition and characterization of magnetron sputter (Ti, Zr)N coatings on room temperature[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005(5): 517-520. (in Chinese)
- [ 8 ] 唐美. TiCN、TiVN 薄膜的微结构、力学性能及摩擦磨损性能的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017.
- TANG M. Research on microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN and TiVN films [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of science and technology, 2017. (in Chinese)
- [ 9 ] 肖微, 赵彦辉, 林国强, 等. 脉冲偏压对电弧离子镀 TiNbN 硬质薄膜相结构的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2005(5): 6-9.
- XIAO W, ZHAO Y H, LIN G Q, et al. Effect of pulsed bias on structure of tinbn ternary hard films deposited by arc ion plating [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005(5): 6-9. (in Chinese)
- [ 10 ] 徐向荣, 黄拿灿, 卢国辉, 等. 电弧离子镀 (Ti, Cr)N 涂层的制备与性能研究[J]. *金属热处理*, 2005(7): 40-43.
- XU X R, HUANG N C, LU G H, et al. Research on properties of (Ti, Cr)N coatings prepared by arc ion plating [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005(7): 40-43. (in Chinese)
- [ 11 ] 王秀贤. Ti-Mo-N 纳米结构复合膜的微结构与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011.
- WANG X X. Microstructure and properties of Ti-Mo-N nanostructure composite films [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011. (in Chinese)
- [ 12 ] BAI L, ZHU X, XIAO J, et al. Study on thermal stability of CrTiAlN coating for dry drilling [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9-11): 5257-5260. (in Chinese)
- [ 13 ] WILLIAM A P. Handbook of vacuum arc science and technology [J]. *Handbook of Vacuum Arc Science & Technology*, 1995: 709-736.
- [ 14 ] BOXMAN R L, ZHITOMIRSKY V, ALTERKOP B, et al. Recent progress in filtered vacuum arc deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86: 243-253.
- [ 15 ] ZHANG E G, LIU J J, LI W. Microstructures, mechanical and tribological properties of NbN/MoS<sub>2</sub> nanomultilayered films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2019, 160: 205-209.
- [ 16 ] 谭超, 何卫锋, 曹鑫, 等. 多层梯度结构对 TiAlSiN 涂层摩擦磨损性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(3): 68-76.
- TAN C, HE W F, CAO X, et al. Effects of gradient multilayer structure on tribological property of tialsin coating [J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(3): 68-76. (in Chinese)
- [ 17 ] JIN Q L, WANG H D, LI G L, et al. Microstructures and

- mechanical properties of TiN/CrN multilayer films [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 2857-2862.
- [18] 徐万劲. 磁控溅射技术进展及应用(上)[J]. 现代仪器, 2005, 11(5): 1-5.
- XU W J. Recent developments and applications in magnetron sputtering[J]. Modern Instrument, 2005, 11(5): 1-5. (in Chinese)
- [19] OSKIRKO V O, ZAKHAROV A N, PAVLOV A P, et al. Dual mode of deep oscillation magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 387: 125559.
- [20] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [21] JEHN H, REINERS G, SIEGEL N. Charakterisierung dünner Schichten[J]. DIN Fachbericht, 1993, 39(2): 25-29.
- [22] YAZDI M A P, LOMELLO F, WANG J, et al. Properties of TiSiN coatings deposited by hybrid HiPIMS and pulsed-DC magnetron co-sputtering[J]. Vacuum, 2014, 109: 43-51.
- 
- 作者简介:** 李永胜, 男, 1961 年出生, 俄罗斯工程院外籍院士, 山东天瑞重工董事长。主要研究方向为表面工程。  
E-mail: vita@tianruihi.com
- 陆晓刚(通信作者), 男, 1995 年出生, 硕士。主要研究方向为表面工程。  
E-mail: 13121200806@163.com