

$\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的微结构和抗氧化性能研究

钟春良,董师润,喻利花,许俊华

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

[摘要] 采用磁控反应溅射法制备了一系列不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,通过能谱仪(EDS)测试涂层的成分,X射线衍射仪(XRD)表征涂层的微结构,扫描电镜(SEM)观察涂层的表面形貌,研究了 Al 含量对涂层的微结构和高温抗氧化性能的影响。结果表明,涂层取 CrN 的面心立方结构生长,且呈(111)择优取向。随着 Al 含量增加,涂层的晶格常数减小,涂层的高温抗氧化性能显著提高。 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层随着氧化温度的升高,表面的 Al 含量略为上升,在 900℃ 涂层产生裂纹失效。

[关键词] 磁控溅射; $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层;微结构;抗氧化

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0012-03

The Study on Microstructure and Oxidation Resistance for $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Coating

ZHONG Chun-liang, DONG Shi-run, YU Li-hua, XU Jun-hua

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University
of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

[Abstract] A series of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings were deposited by reactive magnetron sputtering. The content, microstructure, surface morphology of the coatings were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of Al content on the microstructure and oxidation resistance was studied. It was found that the coatings take the fcc-CrN structure with a (111) preferential orientation. The lattice constant of the coatings gradually decreases, and the oxidation resistance obviously improves with the increase of Al content, Al content on the surface of $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ coatings increases slightly with oxidation temperature raising, and the coatings fail with crack inducing at 900℃.

[Key words] Magnetron sputtering; $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings; Microstructure; Oxidation resistance

0 引言

过渡金属氮化物,例如 TiN,由于具有高的硬度和耐磨性,且耐腐蚀性优良,不但可作为耐磨涂层用于工模具和切削工具的表面强化,而且在表面防腐和装饰等许多工业领域也有重要用途^[1-3]。随着制造技术的高速发展,特别是高速切削、干切削等工艺的出现,对刀具的切削性能提出了更高要求。TiN 涂层的抗氧化温度约为 600℃,在高温性能方面表现出不足,难以满足这一特殊要求。据报道,在 TiN 中加入一些其它元素,如 Al、Cr、V 等,可提高涂层的抗氧化性、硬度等性能。TiAlN 涂层在高温抗氧化方面表现出了卓越的性能,其抗氧化温度可达 750℃ 左右^[4-5]。但 TiAlN 由于高的摩擦因数,涂层性能没有得到很大的提高^[6]。与 TiN 一样,在刀具切割和机械加工等方面,CrN 也一直用作耐磨涂层和保护涂层用于提高刀模具的使用寿命^[7-10]。CrN 的优点是摩擦因数小,内应力低,在不同基底上涂层厚度可达 40μm。而 TiN 由于内应力较高,涂层厚度只能达到近 10μm。但据报道,CrN 涂层的抗氧化温度约为 650℃,难以满

足特殊要求的需要。为了进一步提高 CrN 的抗氧化性能,可以在 CrN 涂层中加入一些 Al 元素,以提高涂层的抗氧化性能。本文通过磁控溅射制备了一系列不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,研究 Al 含量对 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的微结构和高温抗氧化性能的影响。

1 试验

试验中, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层采用分离靶反应磁控溅射制备。在射频阴极(rf)上分别安装纯 Cr 靶(含 Cr 99.9%)、Al 靶(含 Al 99.9%)作为溅射材料,基体为不锈钢和单晶 Si 基片,基片用丙酮和无水酒精超声清洗 10min 并烘干后装入真空室。背底真空优于 5.0×10^{-4} Pa 后,通入纯 Ar(99.99%)、 N_2 (99.99%)的混合气体,同时反应溅射 Cr、Al 靶,共沉积 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,其中 Ar、 N_2 流量分别为 10、5cm³/s,溅射总气压为 0.45Pa。Cr 靶的溅射功率保持为 250W,Al 的溅射功率为 50、100、150、200、250W,共制备了 5 种 Al 含量不同的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层,沉积时间均为 3h,涂层厚度约为 3μm。溅射 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层之前,首先在基片上沉积约为 100nm 的 Cr 层以提高膜基界面的结合力。涂层的抗氧化性试验分别在 500~900℃ 的空气气氛中进行,保温时间 4h,炉冷。

[收稿日期] 2007-07-27

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50574044)

[作者简介] 钟春良(1979-),男,湖南邵阳人,在读硕士,从事薄膜材料方面的研究。

涂层的成分在 INCA 型能谱仪 (EDS) 上测定。采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的微结构和氧化前后的相结构进行分析, 采用 Cu K α 线。用 JSM-6480 型扫描电镜 SEM 对涂层氧化前后的表面形貌进行观察。

2 试验结果与讨论

2.1 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 Al 含量分析

图 1 示出了涂层中 Al 含量随 Al 靶溅射的变化关系。由图 1 可见, 采用分离靶反应溅射沉积的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层中, Al 的含量随 Al 靶的溅射功率几乎呈线性增加, Al 含量分别为 3.44%、17.37%、27.07%、36.44%、42.04%。随着溅射功率的提高, 溅射粒子能量增加, 溅射产额增加, Al 含量增加。

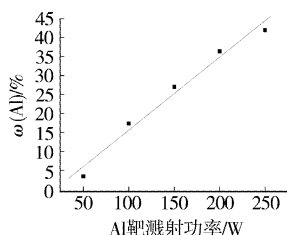


图 1 Al 含量和 Al 靶溅射功率的关系

Figure 1 Variation of Al content versus Al deposited power

2.2 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的微结构

图 2 为不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 XRD 谱。从图中可以明显看出, 没有密排六方 AlN (hcp) 的衍射峰, 出现 CrN 面心立方结构 (fcc) 的 (111) 和 (222) 衍射峰, 其余为基片 Si (100) 和过渡层 Cr (100) 衍射峰, 说明 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层取 CrN 的面心

立方结构生长, 且呈 (111) 择优取向。随着 Al 含量的增加, (111) 峰的位置向右逐渐偏移。根据布拉格公式: $2d\sin\theta = n\lambda$, 经计算得到 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的晶格常数随 Al 含量的变化关系, 如图 3 所示。可以看出, 随着 Al 含量的增加, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的衍射峰逐渐向右偏移, 晶格常数减小。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的结构与 TiAlN 涂层相似^[11-12], 是由 Al 原子取代 CrN 面心位置的部分 Cr 原子而形成。当 Al 原子取代 Cr 原子时, 由于 $r_{\text{Al}} < r_{\text{Cr}}$ (r 为原子半径), 为了减小体系的能量, 因而在原子力的作用下, fcc 晶胞内各原子振动的平衡位置向里偏移, 晶格常数减小。随着 Al 含量增加, 这种畸变逐渐增大, 晶格常数逐渐减小, 衍射峰向右偏移。

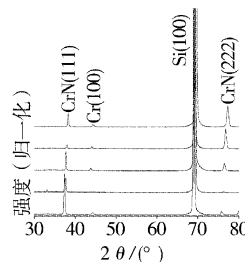


图 2 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 XRD 谱

Figure 2 XRD spectra of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings

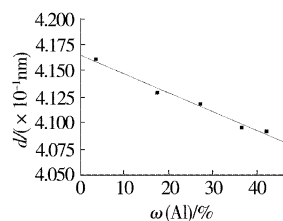


图 3 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的晶格常数随 Al 含量的变化关系

Figure 3 Variation of the lattice constant of CrAlN versus Al content

2.3 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的抗氧化性

图 4 为不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在氧化前后的 XRD 谱, 图谱示出了不同 Al 含量的涂层在不同温度下的氧化情况, 图中 RT 代表室温。Al 含量为 3.44% 时 (如图 4a), 涂层的 XRD 谱在 600℃ 出现了明显的 Cr_2O_3 衍射峰, 涂层发生氧化。随着 Al 含量的增加, 涂层的抗氧化性能显著提高。当涂层的 Al 含

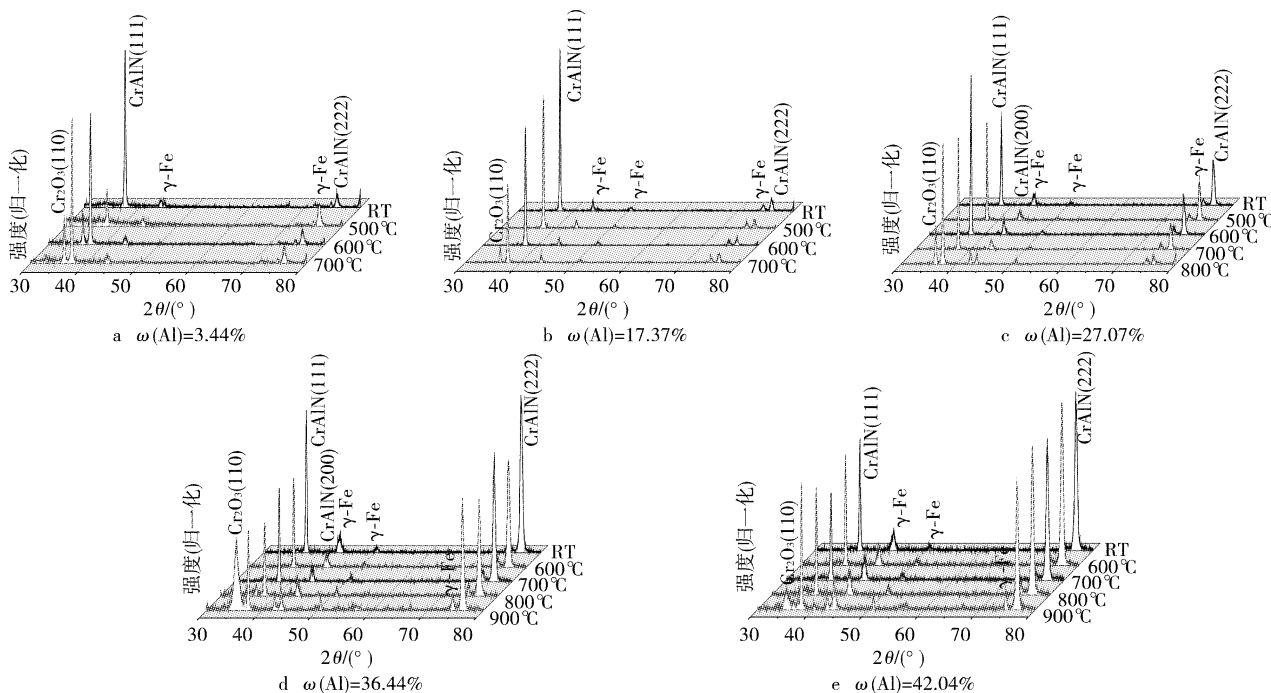


图 4 氧化前后 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 XRD 物相分析

Figure 4 XRD spectra of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings before and after Oxidization

量上升为 17.37% (如图 4b), 温度升高到 700℃ 时, 出现氧化物相 Cr_2O_3 , 涂层发生氧化。Al 含量进一步上升为 27.07% 时 (如图 4c), 在 800℃ 出现 Cr_2O_3 相, 发生氧化。Al 含量为 36.44%、42.04% 时 (如图 4d、图 4e), 在 800℃ 高温, 涂层中未出现明显的氧化物相, 这说明涂层在 800℃ 时仍具有较好的高温稳定性, 900℃ 发生氧化。比较这 2 种涂层在 900℃ 的氧化情况, 可以看出, 前者 Cr_2O_3 相的衍射峰强, 氧化物的成分较后者多。因此, 随着 Al 含量的增加, 涂层的抗氧化性能显著提高。Al 含量为 36.44%、42.04% 时, 涂层在 800℃ 仍具有较好的高温稳定性。

图 5 为 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层在不同温度氧化后, 涂层表面的 Al 含量变化曲线。由图 5 可看出, 随着氧化温度的升高, 涂层表面的 Al 相对含量略为上升。与 TiAlN 相似, 当氧化在高温发生时, 涂层中氧原子向涂层内部扩散, 同时由于 Al_2O_3 的自由能低于 Cr_2O_3 的自由能 ($\text{Al}_2\text{O}_3: \Delta G^0 = -1588.44\text{J/mol}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3: \Delta G^0 = -1062.18\text{J/mol}$)^[13], 涂层中铝原子向涂层表层的扩散作用也较为明显, 并且与氧原子结合。由于 CrAlN 的体密度为 6.62g/cm^3 , Cr_2O_3 的体密度为 5.22g/cm^3 , Al_2O_3 的体密度为 3.99g/cm^3 , CrAlN 涂层氧化后 (见图 6), Cr 、 Al 氧化物单胞的体密度大大降低, 氧化层产生极大的体积膨胀, 并在表面氧化层中形成压应力, 使得氧化层组织致密, 可以闭合表面的任何裂纹, 从而阻止内部进一步氧化^[8]。由于 Al_2O_3 比 Cr_2O_3 具有更好的抗氧化性^[14], 所以, 随着 Al 含量的增加, 涂层的抗氧化性得到提高。

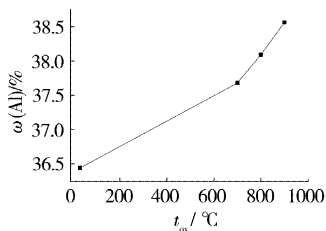


图 5 不同氧化温度下 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层表面的 Al 含量变化关系

Figure 5 Variation of Al content of $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ at different t_{ox}

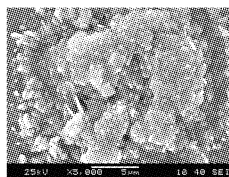


图 6 Cr 、 Al 氧化物涂层的 SEM 形貌

Figure 6 The SEM morphology of the oxidation of Cr and Al

图 7 为 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层在不同温度下氧化后的 SEM 形貌。由图可见, 直到 800℃, 氧化层表面外观变化都不大。对于 900℃ 下的氧化层, 由于热应力作用产生的拉应力足够抵消 CrAlN 涂层氧化过程中产生的压应力, 使涂层开裂, 产生了裂纹 (图 7e)。还发现在裂纹间有白色晶体析出, EDS 分析表明除 Cr 、 Al 、 O 外, 这些晶体内还含有 Fe 等基体元素 (图 8), 说明裂纹深及涂层/基体界面, 氧化沿裂纹深入涂层内部, 导致涂层氧化严重, 几乎完全失效。

3 结 论

1) 采用分离靶磁控溅射制备 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层, 涂层取面心立方 CrN 的结构生长, 并呈 (111) 面择优取向。

2) 随着 Al 靶溅射功率的增加, 涂层中的 Al 含量增加, 涂层的晶格常数减小, 抗氧化性能迅速提高。

3) $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层随着氧化温度的升高, 表面的 Al 含

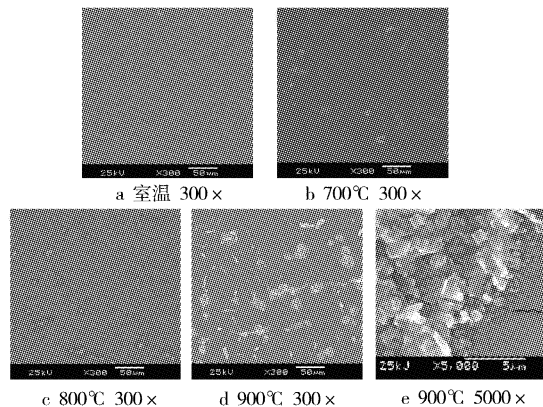


图 7 不同温度下 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层氧化层的 SEM 形貌

Figure 7 The SEM morphology of the oxide layer of $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ coating at different t_{ox}

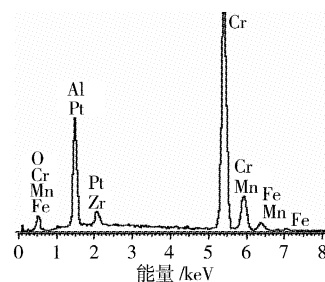


图 8 氧化温度 900℃ 时 $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ 涂层的 EDS

Figure 8 The EDS of $\text{Cr}_{0.6356}\text{Al}_{0.3644}\text{N}$ coating at t_{ox} 900℃

量略为上升。涂层在 900℃ 产生裂纹失效, 在 800℃ 仍具有较好的性能。

[参 考 文 献]

- [1] Otani Y, Hofmann S. Arc evaporated Ti-N films with reduced macroparticle contamination[J]. Thin Solid Films, 1996, 287(1): 202-207
- [2] 李钦虎, 王军. 磁控反应溅射沉积 CrN 薄膜的抗氧化性研究[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 40-44
- [3] Sang Yul Lee, Sung Dae Kim, Yeh Sun Hong. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(3): 266-271
- [4] Peter Panjan, Boris Navinsek, Miha Cekada. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature[J]. Vacuum, 1999, 53(1): 127-131
- [5] 王永康, 雷廷权, 夏立芳. $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 涂层的抗高温氧化行为[J]. 材料工程, 2001, (1): 12-14
- [6] Hsieh J H, Liang C, Yu C H. Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109(2): 132-137
- [7] Günter B, Christoph F, Erhard B, et al. Development of chromium nitride coatings substituting titanium nitride[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87(1): 184-191

(下转第 24 页)

熔化时,表面熔覆材料本身熔化,母材未熔化,此时熔化了涂层材料冷却时,在表面张力的作用下凝固成颗粒,分布在基体表面上,在宏观上熔覆层表面呈现局部起球、孔洞等外观形貌,呈现不连续的泪滴状表面,不能形成冶金结合。熔覆的宽度主要受光斑尺寸控制,功率对其影响不大,此时深宽比减少,当其比值减少到一定的值时,熔化的深度低于涂层的厚度,涂层与基体不能实现冶金结合,结合强度也就相当于喷涂层,不能满足实际应用的要求。当功率较高时,光束与材料的交互作用时间增大,涂层吸收的能量增大,此时激光不仅将涂层熔化,而且基体熔化较为严重,导致稀释率急剧增大,这样将会使得基材成分迅速上浮,熔化了涂层材料被基体稀释后,性能发生较大的改变,达不到激光熔覆的目的。当输出功率过大时,熔覆材料产生过热现象,熔融金属出现蒸发或烧穿,表面呈现裂纹,熔覆层不平整度增加,且基材对熔覆层的稀释率将大大增高,熔覆层的组织成分发生较大的改变,硬度显著下降,抗磨性能下降。

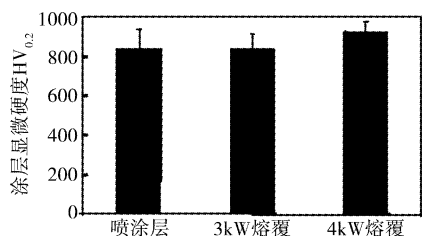


图5 熔覆层与喷涂层硬度比较

Figure 5 Microhardness changes of coatings by post-laser treatment



图6 熔覆层表面磨损痕迹

Figure 6 Micrograph of worn surface of coating

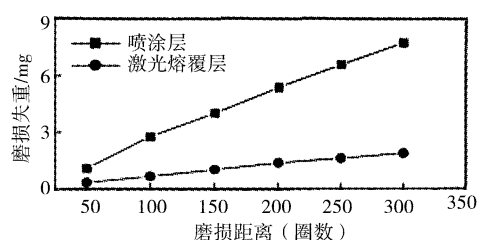


图7 熔覆层与喷涂层耐磨性比较

Figure 7 Wear resistance comparison of cladding coating and spraying coating

4 结论

1) 不同功率和不同光斑尺寸下的激光熔覆宽度与深度不同;激光的输出功率一定时,随着光斑尺寸的增大,熔覆的宽度将增大,熔深将减少。

2) 随着激光输出功率的增加,涂层中球形未完全熔化的NiCrBSi合金粉末开始熔化,涂层孔隙率减少,Wc-12Co金属陶瓷与NiCrBSi合金混合均匀并弥散分布于其中。

3) 激光熔覆层与基体为冶金结合,熔覆层的硬度较喷涂层的硬度有所提高。

4) 激光熔覆层经磨粒磨损试验后,磨痕细小、均匀,无颗粒脱落现象。

在激光熔覆的过程中,材料表面的硬度随着功率的增加经历一个由小到大,再由大到小的过程。不同激光熔覆功率下熔覆层硬度与喷涂层硬度的对比见图5。在熔覆层的组织方面,由图4c可知,虽然激光熔覆层孔隙率减少,涂层中NiCrBSi喷涂粉末颗粒熔化充分,涂层与基体为冶金结合。但是在图5中,激光熔覆层的硬度较喷涂层的硬度提高幅度不大,这主要是因为涂层中WC部分分解的缘故。对4kW激光输出功率制得的熔覆层试样表面进行磨粒磨损试验,在扫描电镜下观察发现:涂层磨痕细小、均匀,无颗粒脱落现象,Wc-12Co金属陶瓷和NiCrBSi合金都出现了较浅的犁沟,NiCrBSi合金局部出现较深的犁沟,Wc-12Co金属陶瓷颗粒起到了硬质点支撑作用,如图6所示。对4kW激光输出功率的熔覆层与喷涂层进行磨粒磨损试验对比,结果见图7。由图7可以看到,涂层磨损量随磨损距离的增加而呈线性增加,激光熔覆层具有良好的抗磨粒磨损性能,其磨损损失远低于喷涂层。

5) 激光熔覆层具有良好的抗磨粒磨损性能,其磨损损失远低于喷涂层。

[参考文献]

(上接第14页)

[8] Cunha L, Andritschky M, Pischow K, et al. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques[J]. Thin Solid Films, 1999, 355/356(3): 465-471

[9] Fan B W, Jeng J L, Jeng G D. Evaluation of the mechanical properties and tribological behavior of the CrN coating deposited on mild steel modified with electroless Ni interlayer[J]. Thin Solid Films, 2000, 377/378(2): 354-359

[10] Mayrhofer P H, Willmann H, Mitterer C. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147(1): 222-228

[1] Chwa S O, Ohmori A, Yang H. Surface modification of plasma sprayed coating by using YAG laser equipped with a kaleidoscope[A]. Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium[C]. Singapore: Christopher C Berndt, 2001. 575-582

[2] 董允, 张廷森, 林晓娉. 现代表面工程技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 301-305

[3] 闫毓禾, 钟敏霖. 高功率激光加工及其应用[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1994. 3-6

[11] 王永康, 熊仁章, 雷廷权, 等. Al含量对Ti_{1-x}Al_xN涂层组织结构的影响[J]. 材料工程, 2002, (8): 24-25

[12] Man B Y, Guzman L, Miotello A, et al. Microstructure, oxidation and H₂-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180/181(1): 9-14

[13] 汪涛, 鲁玉祥, 祝美丽, 等. 颗粒增强金属基原位复合材料的制备技术回顾与展望[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1): 12-17

[14] 王守仁, 张景春, 王砚军. 高温合金中Cr₂O₃氧化膜与Al₂O₃氧化膜的比较[J]. 山东建材, 2002, 22(99): 35-36