

低红外发射率陶瓷层/金属层/陶瓷层 复合薄膜高温性能研究

李擎煜^a, 曾鲜^b, 程旭东^a

(武汉理工大学 a.材料复合新技术国家重点实验室, b.材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: **目的** 研究热处理工艺对陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜低红外发射性能的影响, 并分析复合薄膜的有效工作温度。**方法** 采用多弧离子镀方法在 Ni 基 K424 合金基底上制备了 AlCrN/Cr/AlCrN 和 AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 两种复合薄膜, 分别在 700~800 °C 和 800~900 °C 大气环境下对样品进行了热处理。利用 X 射线衍射仪、场发射高分辨率透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、电子探针显微分析仪、辉光放电质谱仪和傅里叶变换红外光谱仪, 对样品的微观结构、化学组成和表面辐射特性进行了分析。通过建模计算了两种样品在不同温度下的氧化活化能和扩散系数, 对比了其抗氧化性能和抗扩散性能。**结果** 样品中的陶瓷层呈纳米晶-非晶结构特征, AlCrN 和 AlCrSiN 陶瓷层中的纳米晶分别为 hcp-Cr₂N 和 hcp-AlN。非晶 AlCrN 介质会在 750 °C 结晶形成面心立方相的 Cr(Al)N, 加入 Si 元素可以将其结晶温度提高至 850 °C。在氧化初期, 由于纳米晶的不同, AlCrN 和 AlCrSiN 陶瓷层的表面分别形成富 Cr 和富 Al 的氧化层, 而由于 fcc-Cr(Al)N 的形成, 以及氧化铬和氧化铝之间极高的溶解度, 最终样品表面会形成铝、铬混合的氧化层。当非晶 AlCrN 介质结晶后, O 元素通过晶界深入样品内部导致样品的红外发射率急剧增大, 使其低发射特性失效。同时, 结晶后的复合薄膜中陶瓷层的氧化活化能降低, Ni 元素的扩散系数增大。**结论** 纳米晶-非晶结构的陶瓷层具有更优异的抗氧化性能和抗扩散性能, 加入 Si 元素可以提高样品的抗氧化性能, AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 复合薄膜可应用于 850 °C 以下的低红外发射率应用。

关键词: 多弧离子镀; 复合薄膜; 红外发射率; AlCrN; Ni 基 K424 合金; 抗氧化性能; 抗扩散性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0299-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.036

Study on Thermal Properties of Ceramic Layer/Metal Layer/Ceramic Layer Composite Coating with Low Infrared Emissivity

LI Qing-yu^a, ZENG Xian^b, CHENG Xu-dong^a

(a.State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

收稿日期: 2019-07-08; 修订日期: 2019-11-09

Received: 2019-07-08; Revised: 2019-11-09

作者简介: 李擎煜 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 低红外发射率复合薄膜高温性能研究。

Biography: LI Qing-yu (1990—), Male, Doctor, Research focus: study on thermal properties of low infrared emissivity composite coating.

通讯作者: 程旭东 (1954—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向: 表面涂层结构及表面改性基础技术。邮箱: xdcheng54@163.com

Corresponding author: CHENG Xu-dong (1954—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: coating structure and basic technology of surface modification. E-mail: xdcheng54@163.com.

引文格式: 李擎煜, 曾鲜, 程旭东. 低红外发射率陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜高温性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 299-307.

LI Qing-yu, ZENG Xian, CHENG Xu-dong. Study on thermal properties of ceramic layer/metal layer/ceramic layer composite coating with low infrared emissivity[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 299-307.

b.School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, china)

ABSTRACT: This work aims to investigate the effects of annealing duration on low infrared emissivity property of ceramic layer/metallic layer/ceramic layer composite coatings, and analyze its effective operating temperature. The AlCrN/Cr/AlCrN and AlCrSiN/Cr/AlCrSiN composite coatings were prepared by multi-arc ion plating technology on Ni-based K424 alloy substrate. The microstructure, chemical composition and surface radiation characteristics of the samples were analyzed by X-ray diffractometer, field emission high resolution transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer, electron probe microanalyzer, glow discharge mass spectrometer and Fourier transform infrared spectrometer. The oxidation resistance and diffusion resistance of samples were compared by modeling and calculating its oxidation activation energy and diffusion coefficient. The ceramic layer presented a nanocrystalline-amorphous characteristic, and the nanocrystalline in AlCrN and AlCrSiN ceramic layers were hcp-Cr₂N and hcp-AlN, respectively. Amorphous AlCrN matrix would crystallize into face-centered cubic phase Cr(Al)N at 750 °C. The addition of Si elements could increase the crystallization temperature to 850 °C. In the early oxidation stage, Cr rich and Al rich oxides were formed on the surface of AlCrN and AlCrSiN ceramic layer, respectively, which was due to the difference of nanocrystals. Then, a mixed oxide layer of aluminum and chromium was observed on the surface of the sample, which resulted from the formation of fcc-Cr(Al)N and the extremely high solubility between chromium oxide and alumina. When amorphous AlCrN matrix crystallized, the further penetration of O element through crystal boundaries led to a sharp increase in the infrared emissivity, resulting in the failure of its low emissivity property. Meanwhile, after the crystallization of ceramic layer, its oxidation activation energy decreased, and the diffusion coefficient of Ni element increased. Nanocrystalline-amorphous ceramic layer showed more excellent oxidation resistance and diffusion resistance. The addition of Si elements could improve the oxidation resistance of the sample. The AlCrSiN/Cr/AlCrSiN composite coating could be applied for low infrared emissivity applications under the temperature of 850 °C.

KEY WORDS: CAIP; composite coating; AlCrN; Ni-based K424 alloy; infrared emissivity; oxidation resistance; diffusion resistance

低发射率材料已广泛应用于航空航天领域,被用来降低高温部件对低温部件的热辐射^[1-2]。由于镍基 K424 高温合金在高温条件下具有优良的力学性能,其被作为航空航天上常用的成型材料^[3]。然而,在高温情况下,高温部件表面形成的氧化物会影响其表面辐射特性,导致其向低温部件热辐射传导增多^[4]。因此,制备具有良好热稳定性能的低发射率材料对保护低温部件至关重要。近年来, Pt 和 Au 等单层金属薄膜被用作低发射率材料,并应用于高温部件的热辐射控制^[5-7]。然而,在高温环境下,其表面形成的氧化物和基体元素扩散会使这种单层结构薄膜的红外发射率值急剧增加。为了解决这一问题,需要制备一种耐高温且具有低红外发射性能的复合薄膜,在高温部件运行的情况下能减少其向外的红外辐射。

通常,采用陶瓷层/金属层/陶瓷层结构的复合薄膜具有低红外辐射性能,且具有机械强度高和化学性能稳定的特点^[8]。其中,金属层对红外辐射具有很高的反射率,使复合薄膜具有低红外发射率,而陶瓷层作为氧化和扩散阻碍层,能保护复合薄膜不受化学和机械损伤。AlCrN 陶瓷在抗高温应用中有着广阔的应用前景。高温下,陶瓷层表面能形成结构致密的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 层,可以阻挡氧元素向内层扩散^[9-10]。此外,在 AlCrN 陶瓷层中添加第四组元 Si,可以进一步提高样品在高温下的抗氧化性能和热稳定性能^[11]。然

而,几乎没有文献将这种氮化物陶瓷层运用于低红外发射率复合薄膜的高温性能研究。同时,关于复合薄膜低红外发射性能的失效机制尚不明确,其有效工作温度多靠经验估算。因此,开展热处理工艺影响陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜低红外发射性能的研究,可以分析陶瓷层的抗氧化性能和抗扩散性能,有利于探索复合薄膜的高温失效机制,从而确定复合薄膜的有效工作温度。

针对以上问题,本文采用多弧离子镀方法在 Ni 基 K424 合金基底上制备了低红外发射率 AlCrN/Cr/AlCrN 和 AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 两种复合薄膜,分别在 700~800 °C 和 800~900 °C 大气环境下对样品进行了热处理。同时,通过对其微观结构、化学组成和红外发射率进行表征和分析,研究了两种样品的抗氧化性能和抗扩散性能,研究结果对于制备耐高温的低红外发射率材料具有重要意义。

1 实验

1.1 陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜的制备

本文采用武汉大学自行设计组装的 HPARC-I 型多弧离子镀设备,分别在硅片基体和 K424 镍基高温合金基底(尺寸 4 cm×3 cm,表面均方根粗糙度 RMS=

55.68 nm) 上制备了 AlCrN/Cr/AlCrN 和 AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 两种低红外发射率复合薄膜, K424 镍基高温合金成分如表 1 所示。在制备样品之前, 分别将基体材料放入丙酮溶液和酒精溶液中超声清洗 10~20 min, 然后把基体材料放入烘干箱内烘干备用。预处理主要是为了清理基体材料表面的油污、油渍和氧化物等污染物, 有利于制备过程中提高薄膜与基体的结合强

度、致密性和均匀性。随后, 将基体材料放入多弧离子镀设备真空腔室后, 抽真空至 6×10^{-3} Pa, 并通入 Ar 气, 采用-800 V 偏压, 对基体进行预溅射 10 min, 以达到完全清除表面杂质的效果。制备两种复合薄膜的具体工艺参数如表 2 所示, 其中工作气压为 0.5 Pa, 弧电流为 65 A, 基体偏压为-100 V, 占空比为 70%, 沉积温度为 200 ℃。

表 1 K424 镍基合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of K424 Ni-based superalloy substrate

							wt. %
Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	C	Ni
8.5~10.5	12.0~15.0	5.0~5.7	4.2~4.7	1.0~1.8	2.7~3.4	0.14~0.20	Bal.

表 2 复合薄膜的制备工艺参数
Tab.2 Detailed deposition parameters of compositecoatings

Parameters	Ceramic layer	Metallic layer
Target	Al ₇₀ Cr ₃₀ or Al ₆₀ Cr ₃₀ Si ₁₀	Cr
N ₂ flow rate/(L·min ⁻¹)	160	0
Ar flow rate/(L·min ⁻¹)	0	55
Deposition time/min	2	30

1.2 测试与表征

为了探索复合薄膜的高温性能, 采用 SX2-4-10 型马弗炉和 Lindberg/Blue M 型真空管式炉, 分别对样品进行大气和真空环境下热处理, 退火时间为 10 h, 升温速率为 5 ℃/min。根据前期实验研究, K424/AlCrN/Cr/AlCrN 样品的退火温度为 700~800 ℃, K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 样品的退火温度为 800~900 ℃^[12]。采用荷兰帕纳科 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相结构, 测试时采用 Cu 靶 K α 辐射, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 掠入角为 0.2°, 2 θ 角测试范围为 20°~90°。利用日本电子 JEM-2100F 型场发射高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 对样品的微观结构进行表征, 测试时电压为 200 kV。采用美国赛默飞世尔 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品的化学组成进行定性和定量分析, 测试时采用 Al 靶 K α 辐射, 电压为 20 kV 和电流为 15 mA。采用日本电子 JXA-8230 型电子探针显微分析仪 (EPMA) 对样品的微区成分进行分析, 测试时加速电压为 20 kV。对于复合薄膜截面元素分布的表征采用德国 Spectrumba Analytik GmbH 的 GDA750HP 型辉光放电质谱仪 (GDMS), 测试时采用 250 Pa 气压、700 V 电压和 20 W 功率。利用德国布鲁克生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品的红外反射率 $R(\lambda, T)$ (2~2.5 μm) 进行测试, 样品

的红外发射率通过下式积分求得:

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} I_b(\lambda, T)(1 - R(\lambda, T))d\lambda}{\int_{2.5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} I_b(\lambda, T)d\lambda}$$

(1)

式中: λ 为波长; T 为温度(K); $I_b(\lambda, T)$ 为辐射亮度。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对样品物相结构的影响

未处理的 K424/AlCrN/Cr/AlCrN 和 K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 样品的 XRD 图谱如图 1a 所示。两种样品的 XRD 图谱中都显示出了与金属 Cr 层面心立方相 Cr 的 (110) 和 (200) 晶面相关的衍射峰, 且在 (110) 晶面具有择优取向性, 金属 Cr 层的柱状晶结构如图 1b 所示。此外, 两种样品中的氮化物陶瓷层的 XRD 图谱中并没有很强的衍射峰出现, 显示出的是一种纳米晶-非晶结构特征。不同的是, 在 K424/AlCrN/Cr/AlCrN 样品中显示出与纤锌矿型 hcp-Cr₂N 物相结构相关的纳米晶, 而 K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 样品中显示出与纤锌矿型 hcp-AlN 纳米晶 (002) 晶面相关的衍射峰。经过 EPMA 对两种样品的化学成分进行分析后发现, 这种关于纳米晶的物相结构变化与两种样品中的元素原子比相关。如表 3 所示, 单层 AlCrN 和 AlCrSiN 样品中的 Al/Cr 原子数分数之比分别为 1.77 和 2.28, 而 Al 和 Cr 元素形成氮化物固溶体的最大溶解度为 Al/Cr=1.9^[13]。当 Al/Cr 的原子数分数之比小于 1.9 时, 相当于 Cr 元素过量, 就会形成 hcp-Cr₂N; 而当 Al/Cr 的原子数分数之比大于 1.9 后, Al 元素不再固溶于 CrN 中形成 Cr(Al)N 固溶体, 多余的 Al 元素会与 N 元素结合形成 hcp-AlN。通过 XRD 图谱可以确定两种样品氮化物陶瓷层的物相结构为纳米晶-非晶结构, 其中 AlCrN 层为 hcp-Cr₂N 纳米晶均匀分散在非晶 AlCrN 介质中, 而 AlCrSiN 层为 hcp-AlN 纳米晶均匀分散在非晶 AlCrN 介质和 Si₃N₄ 介质中。

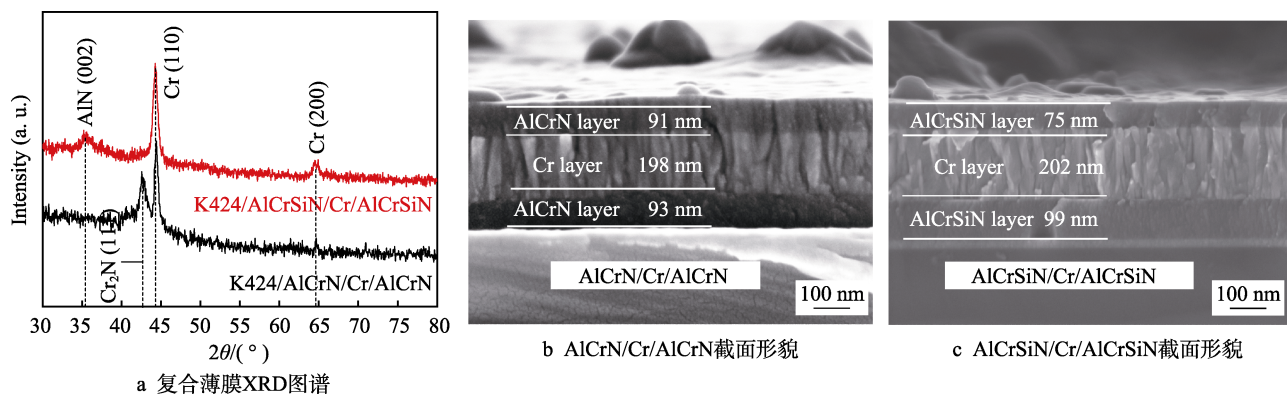


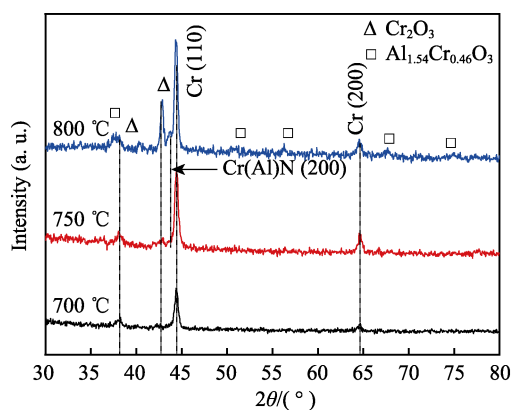
图1 AlCrN/Cr/AlCrN 和 AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 复合薄膜的 XRD 图谱及截面形貌
Fig.1 (a) XRD patterns of AlCrN/Cr/AlCrN and AlCrSiN/Cr/AlCrSiN composite coatings, (b) and (c) cross-sectional morphologies of samples

表3 单层 AlCrN 和 AlCrSiN 的化学成分

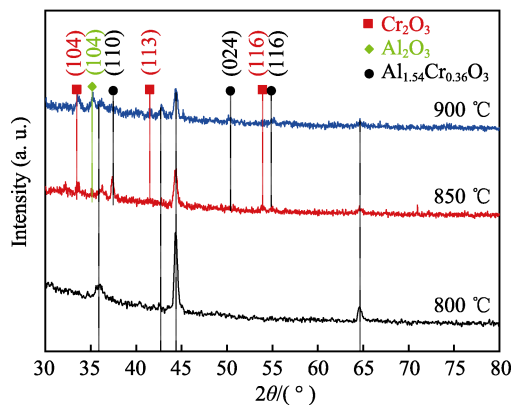
Tab.3 Chemical composition of single AlCrN and AlCrSiN layers at. %

Samples	Al	Cr	Si	N	Al/Cr
AlCrN	37.33	21.10		41.57	1.77
AlCrSiN	38.92	17.08	5.78	38.22	2.28

热处理后的 K424/AlCrN/Cr/AlCrN 和 K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 在经过 750 °C 热处理后, 采用 AlCrN



a K424/AlCrN/Cr/AlCrN



b K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

图2 不同温度热处理后复合薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of composite coatings after annealing at different temperatures: (a) K424/AlCrN/Cr/AlCrN, (b) K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

陶瓷层样品的表面出现了与 Cr₂O₃ (ICDD-PDF: 38-1497) 和 Al_{1.54}Cr_{0.46}O₃ (ICDD-PDF: 77-2188) 相关的衍射峰, 而采用 AlCrSiN 陶瓷层的样品直到 850 °C 才出现与氧化物结晶相相关的衍射峰, 这也说明 Si 元素的加入可以提高复合薄膜的抗氧化性能。值得一提的是, Al_{1.54}Cr_{0.46}O₃ 相的形成只是说明样品表面有 (Al,Cr)₂O₃ 混合氧化物形成, 而具体的 Al 和 Cr 元素比例难以确认, 这是由于 Cr₂O₃ 在 Al₂O₃ 中具有较高的溶解性^[14]。通过样品的 XRD 图谱可以得知, 在 750 °C (含 AlCrN 样品) 和 850 °C (含 AlCrSiN 样品) 温度以下, 样品表面只是形成一层厚度很薄的氧化膜, 由于含量较少, 其在 XRD 图谱中并没有显现出对应的衍射峰。而当超过这两个温度后, 样品中的陶瓷层开始氧化, 氮化物被氧化物取代并形成了一定厚度的氧化层, 样品中显示出与氧化物相关的衍射峰。

为了探究两种样品分别在 750 °C 和 850 °C 热处理后微观结构的变化, 采用 TEM 对真空热处理的单层 AlCrN 和 AlCrSiN 进行表征, 其结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 未经热处理样品的 SAED 图显示出与非晶结构相关的光晕 (图 3a、b)。AlCrN 样品中可以观察到与纳米晶 hcp-Cr₂N(111)、(211)、(113)晶面相关的衍射环 (图 3a), 对应的晶面间距分别为 0.212、0.149、0.127 nm。而 AlCrSiN 样品中没有发现与 XRD 图谱中发现的 hcp-AlN 纳米晶相关的信息 (图 3b), 可能是由于 Si₃N₄ 的形成起到了细化晶粒的效果, 削弱了样品的晶体结构特征^[15]。此外, 从样品的 TEM 微观形貌图 (图 3a、b) 可以看出, 未经热处理的样品大部分显示为非晶结构特征 (无晶格条纹显示), 这也与 XRD 分析结果一致, 确定了陶瓷层的纳米晶-非晶结构特征。然而, 当经过 750 °C 真空热处理后 (图 3c), AlCrN 层的 SAED 图显示出与 fcc-Cr(Al)N 的 (200)、(220)、(222)、(400)晶面相关的衍射环, 晶面间距经计算后分别为 0.205、0.146、0.119、0.103 nm, 各晶面所对应的间距都处在 fcc-CrN (ICDD-PDF: 11-0065) 和 fcc-AlN (ICDD-PDF: 25-1495) 之间。同时, 经过 850 °C 热处理后, AlCrSiN

样品的 SAED 图中出现了更完整的 fcc-Cr(Al)N 衍射环信息, 在其 FFT 图(图 3d)中发现了与 fcc-Cr(Al)N

的 (200) 晶面和 hcp-AlN 的 (100) 晶面对应的晶格条纹, 其对应的晶面间距分别为 0.207 nm 和 0.267 nm。

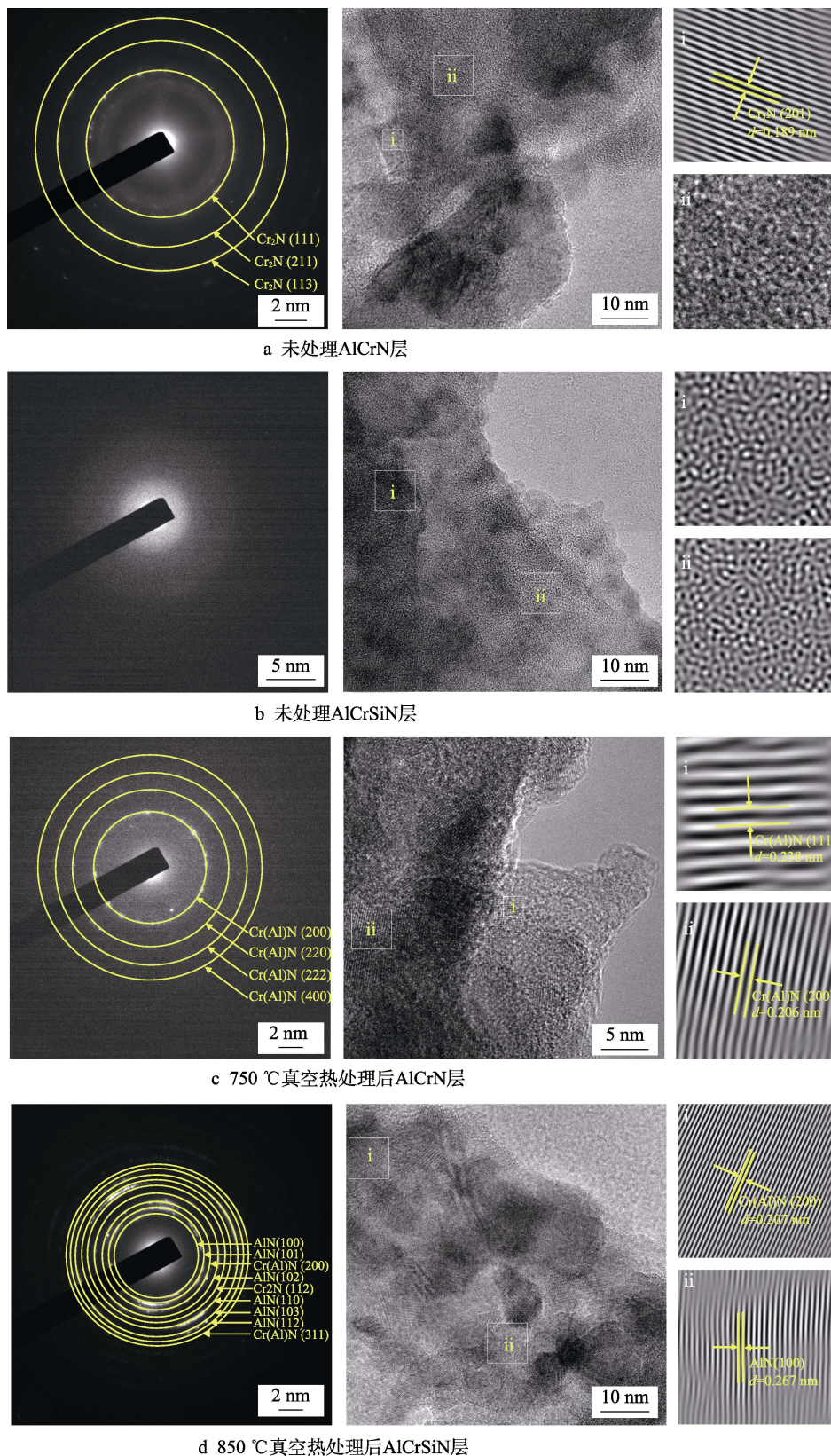


图 3 真空热处理前后样品的 SAED 图、TEM 微观形貌图和 FFT 图

Fig.3 Corresponding SAED patterns, HR-TEM microstructure images and FFT images of samples before and after vacuum annealing: (a) as-deposited AlCrN layer, (b) as-deposited AlCrSiN layer, (c) AlCrN layer annealed in vacuum at 750 °C, (d) AlCrSiN layer annealed in vacuum at 850 °C

通过 TEM 测试结果可知,在 750 °C 和 850 °C 温度条件下,AlCrN 和 AlCrSiN 层中的非晶 AlCrN 介质会结晶形成面心立方结构的 Cr(Al)N 固溶体。AlCrSiN 层中较高的结晶温度是由于 Si₃N₄ 均匀分布于非晶 AlCrN 介质中,样品的非晶无序化特征增强。而两种样品之所以会在 750 °C (含 AlCrN 层复合薄膜)与 850 °C (含 AlCrSiN 层复合薄膜)出现与氧化物相关的衍射峰(图 2),正是由于 fcc-Cr(Al)N 结晶相的形成,形成的大量晶界会被作为扩散通道,使 O 元素能够深入复合薄膜内部,氧化反应能够深入进行并形成了具有一定厚度的氧化层。

2.2 退火温度对样品化学组成的影响

为了确认热处理工艺对两种样品表面化学组成的影响,采用 XPS 测试对大气热处理后 K424/AlCrN/Cr/AlCrN 和 K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 样品表面的化学态进行了表征,其 O1s 光电子能谱如图 4 所示。通过分峰拟合后发现,位于 530.5 eV 和 531.4 eV 的特征峰分别对应于 Cr—O (Cr₂O₃) 和 Al—O (Al₂O₃)

键^[16]。如图 4 所示,在氧化初期,含 AlCrN 层复合薄膜(700 °C)表面形成的是一种富 Cr 氧化层,而含 AlCrSiN 层复合薄膜(800 °C)表面形成的是一种富 Al 氧化层。这是由于 O 元素会优先与样品中的纳米晶反应,而 AlCrN 和 AlCrSiN 层中的纳米晶分别为 hcp-Cr₂N 和 hcp-AlN,所以热处理前期样品表面会形成不同的氧化层。然而,当非晶 AlCrN 介质结晶形成 fcc-Cr(Al)N 后,O 元素会通过晶界向复合薄膜内部扩散,同时 Cr 和 Al 元素也会向外扩散,fcc-Cr(Al)N 也会与 O 元素结合形成氧化物。由于氧化铬和氧化铝之间极高的溶解度,最终样品表面会形成一种 Cr 和 Al 元素混合的氧化层。在氧化过程中,样品表面发生的化学反应可以表示为:

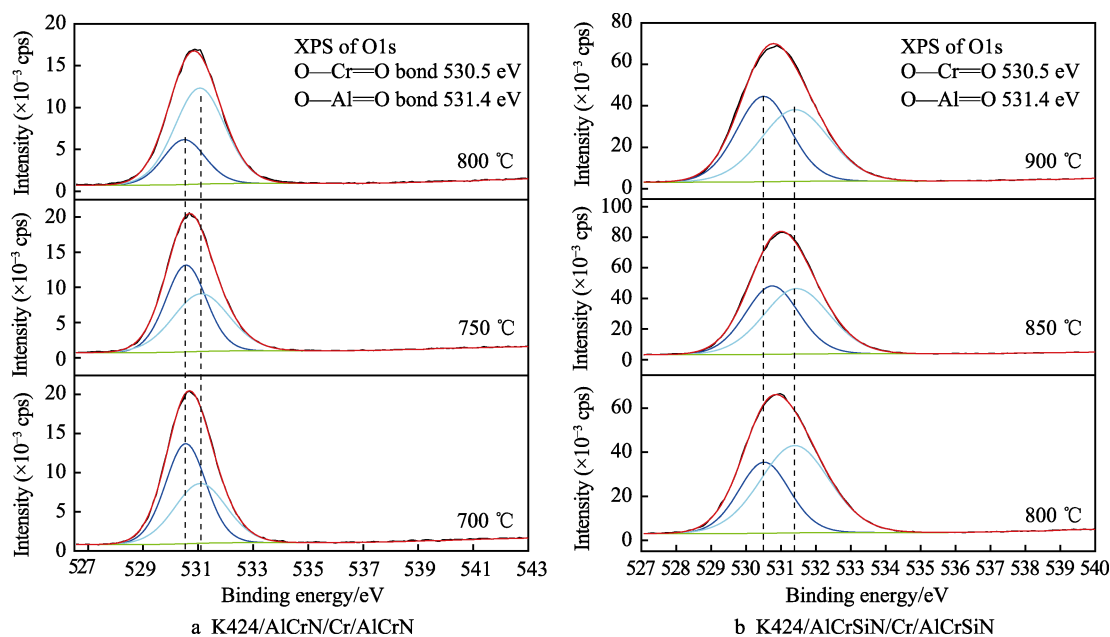
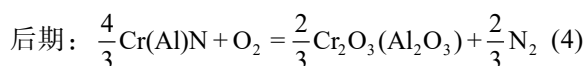
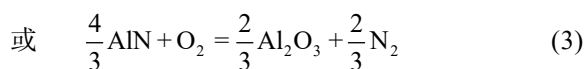
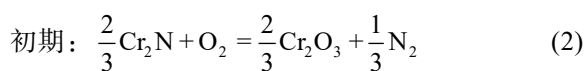


图 4 热处理前后复合薄膜中 O 元素 1s 电子轨道 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of O 1s in composite coatings before and after annealing:
(a) K424/AlCrN/Cr/AlCrN, (b) K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

2.3 热处理工艺对样品红外发射率的影响

为了观察样品的表面辐射特性,采用 FTIR 技术对大气热处理前后的复合薄膜的反射率进行测试,并通过式(1)对其全法向发射率进行计算,其在 2.5~25 μm 波段的反射曲线和对应的红外发射率如图 5 所示。其中,4.0~4.5 μm 和 13.0~16.0 μm 范围内的吸收峰与大气中 CO₂ 吸收相关,而 5.8~7 μm 范围内的吸收峰则是由于 H₂O 的吸收造成的^[17]。从图 5 中可以看出,含有 AlCrN 层的复合薄膜的红外发射率相对

较高。这是由于 Si 元素的加入增加了陶瓷层的电子浓度,其费米能级会向导带移动,吸收谱和反射谱的位置会向左移动^[18]。

当热处理温度分别为 700 °C 和 800 °C 时,K424/AlCrN/Cr/AlCrN 和 K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 两种样品的红外发射率基本保持稳定,其值分别为 0.122 和 0.083。在这两个温度以上进行热处理,两种样品的红外发射率上升到了 0.140 (AlCrN, 800 °C) 和 0.1206 (AlCrSiN, 900 °C)。通过前文 TEM 和 XRD 测试结果和分析可知,陶瓷层中的非晶 AlCrN 介质会在

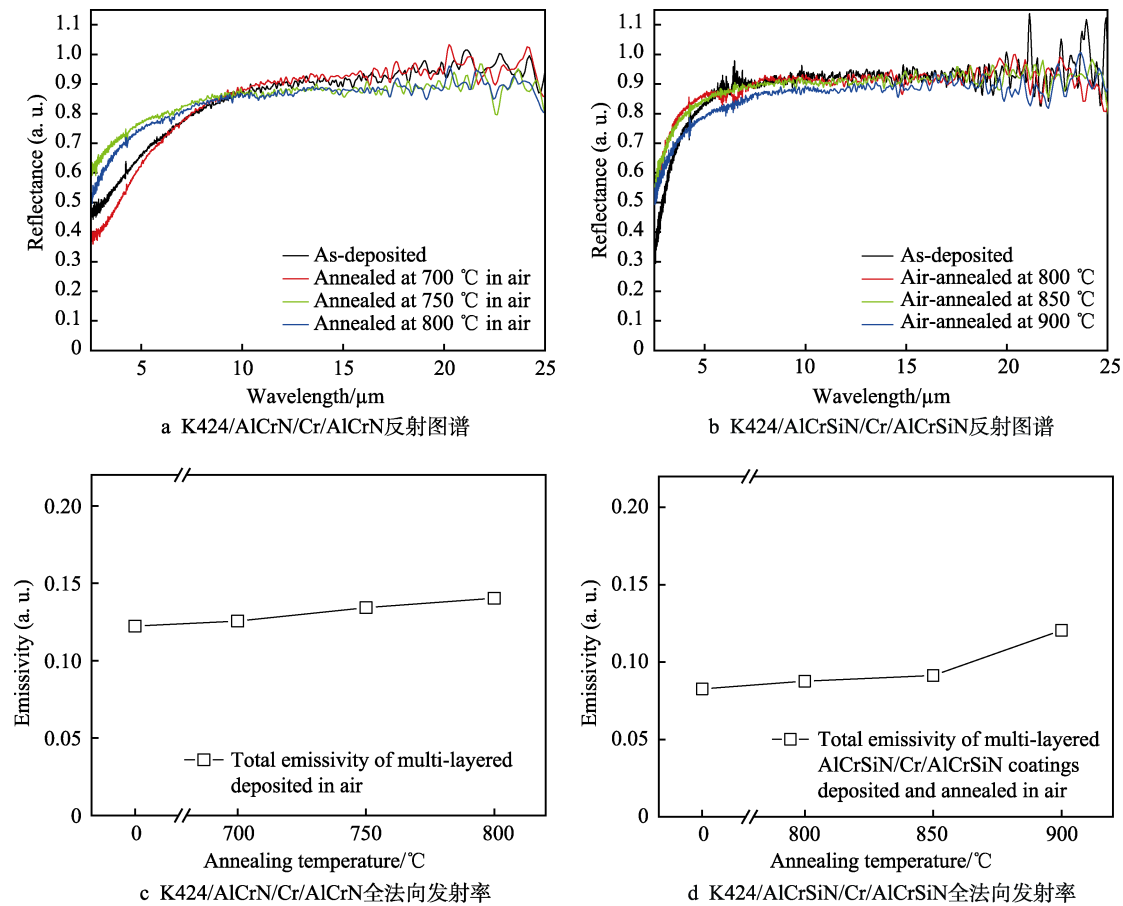


图 5 热处理前后复合薄膜反射图谱和全法向发射率

Fig.5 Reflectance spectra and total emissivity of the composite coatings before and after annealing: (a) (c) K424/AlCrN/Cr/AlCrN, (b) (d) K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

750 °C 或 850 °C 以上结晶为 NaCl 型 fcc-Cr(Al)N。这个阶段 O 元素会通过晶界向内扩散使氧化反应深入陶瓷层内部进行, 这时样品中会有更多的氧化物形成, 从而造成红外发射率持续升高。这也从侧面说明非晶结构比结晶结构的陶瓷层具有更好的抗氧化性能, 而 Si 元素的加入可以进一步提高复合薄膜的抗氧化温度。

2.4 样品抗氧化性能和抗扩散性能分析

由于复合薄膜的总厚度在 400 nm 左右, 达不到常规 EDS 线扫描模式的最小厚度要求, 故采用 GDMS 对样品截面元素分布进行表征, 其中两种样品中 O 和 Ni 元素的相对摩尔比深度分布如图 6 所示。在氧化初期, 两种样品中 O 和 Ni 元素的渗透距离并没有产生很大的变化。但是, 在非晶 AlCrN 介质结晶形成 fcc-Cr(Al)N 后, 大量晶界被作为扩散通道, 大气中 O 元素和基体中 Ni 元素的渗透距离会加深。为了对比不同样品的抗氧化性能和抗扩散性能, 可以通过建模计算样品氧化活化能和扩散系数来评价。

假设氧化膜成分均匀, 且各界面已达到热力学平衡。根据 Wagner 氧化理论, 形成的氧化膜厚度 d 与氧化时间 t 之间具有抛物线型关系^[19]:

$$d = 2\sqrt{tK_T} \quad (5)$$

式中: K_T 为速度常数, 它与氧化物种类、性质、缺陷和氧分压等因素之间存在定量关系。根据 Arrhenius 定律, 抛物线速率常数 K_T 与温度 T 之间存在指数规律, 即^[20]:

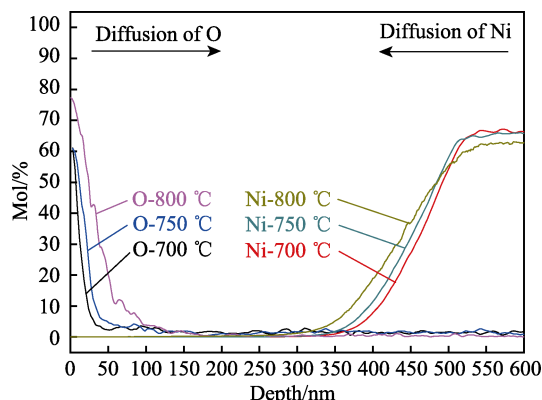
$$\ln K_T = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

式中: K_0 为指前因子; E_a 为氧化活化能; R 为摩尔气体常数。利用式(6)中的关系, 可以利用最小二乘法对 $\ln K_T$ 和 $1/T$ 的线性关系进行拟合, 通过其斜率可以计算出氧化活化能的大小, 其结果如表 4 所示。可以发现, 纳米晶-非晶结构具有比结晶结构陶瓷层更高的氧化活化能, 这也说明结晶形成的大量晶界会造成复合薄膜的抗氧化性能下降, 从而导致样品红外发射率的增大。

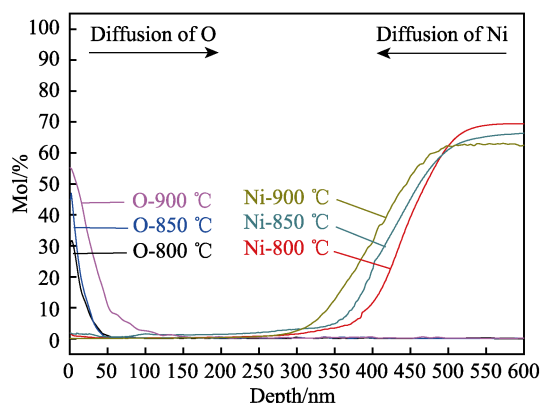
对于扩散系数的计算, 采用一维无穷长物体的扩散模型, 以基体/陶瓷层界面为扩散起始点, 扩散成分 C 以扩散系数 D 沿扩散方向随时间 t 变化, 其扩散方程可以表示为^[21]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

求解可得:



a K424/AlCrN/Cr/AlCrN



b K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

图6 样品中O和Ni元素深度分布图

Fig.6 Depth-profiles of O and Ni elements: (a) K424/AlCrN/Cr/AlCrN, (b) K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN

表4 样品氧化活化能

Tab.4 Oxidation activation energy of samples

K424/AlCrN/Cr/AlCrN		K424/AlCrSiN/Cr/AlCrSiN	
Temperature/ °C	Activation energy/(kJ·mol ⁻¹)	Temperature /°C	Activation energy/(kJ·mol ⁻¹)
700~750	383.34	800~850	393.71
750~800	185.30	850~900	192.54

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \text{erf}(\beta) = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8)$$

式中： C_0 为扩散界面元素浓度； $\text{erf}(\beta)$ 为误差函数，其值可通过查表得出；扩散距离 $x=5\times 10^{-8}$ m（图6中450 nm处），扩散时间 $t=3.6\times 10^4$ s，计算结果如表5所示。在其他条件一定时，扩散系数 D 与温度 T 的关系应服从指数规律^[21]。也就是说当复合薄膜的非晶-纳米晶结构不发生变化的情况下，那么 AlCrN 和 AlCrSiN 陶瓷层在 750 °C 和 850 °C 温度条件下，Ni 元素的扩散系数应为 12.74×10^{-12} m²/s 和 25.81×10^{-12} m²/s，而实际计算所得的 D 值远高于理论值，说明结晶结构中的大量晶界促进了基体中 Ni 元素的扩散。在纳米晶-非晶结构中，无晶界提供扩散通道，可以提高样品的扩散阻挡能力^[22]。

表5 Ni元素扩散相关参数

Tab.5 Relevant parameters of Ni diffusion

Samples	Temperature/°C	C_0	C	$\text{erf}(\beta)$	$D/(\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
AlCrN	700	0.56	0.27	0.5179	6.94
	750	0.56	0.31	0.4464	9.84
	800	0.62	0.39	0.3710	15.02
AlCrSiN	800	0.69	0.39	0.4348	10.33
	850	0.68	0.45	0.3382	18.07
	900	0.62	0.51	0.1774	67.82

3 结论

1) 样品中的陶瓷层呈纳米晶-非晶结构特征，AlCrN 陶瓷层中为 hcp-Cr₂N 纳米晶均匀分布于非晶 AlCrN 介质中，AlCrSiN 陶瓷层中为 hcp-AlN 纳米晶均匀分布于非晶 AlCrN 和 Si₃N₄ 介质中。非晶 AlCrN 介质会在 750 °C 结晶形成面心立方相的 Cr(Al)N，加入 Si 元素可以将其结晶温度提高至 850 °C。

2) 纳米晶-非晶结构的陶瓷层比结晶结构的陶瓷层具有更优异的抗氧化性能和抗扩散性能，这是由于结晶形成的大量晶界会被作为扩散通道，加深了氧化程度和基体中 Ni 元素的扩散深度。

3) 加入 Si 元素可以提高样品的抗氧化性能，AlCrSiN/Cr/AlCrSiN 复合薄膜可应用于 850 °C 以下的低红外发射率应用。

参考文献:

- [1] HUANG Zhi-bin, ZHOU Wan-cheng, TANG Xiu-feng, et al. High-temperature application of the low-emissivity Au/Ni films on alloys[J]. Applied surface science, 2010, 256(22): 6893-6898.
- [2] HU Chen, XU Guo-yue, SHEN Xin-mei, et al. The epoxy-siloxane/Al composite coatings with low infrared emissivity for high temperature applications[J]. Applied surface science, 2010, 256(11): 3459-3463.
- [3] ZHU Dong-mei, LI Kun, LUO Fa, et al. Preparation and infrared emissivity of ZnO:Al (AZO) thin films[J]. Applied surface science, 2009, 255(12): 6145-6148.
- [4] CHEKHOVSKOI V Y, TARASOV V D, GRIGOR'EVA N V. The spectral emissivity of an oxide film of zirconium for wavelengths of 530 and 650 nm in the temperature range from 1450 to 1750 K[J]. Thermophysical properties of materials, 2004, 42(2): 252-258.
- [5] HUANG Zhi-bin, ZHU Dong-mei, LUO Fa, et al. An application of Au thin-film emissivity barrier on Ni alloy[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 2619-2622.
- [6] HUANG Zhi-bin, ZHOU Wan-cheng, TANG Xiu-feng, et al. High-temperature application of the low-emissivity Au/Ni films on alloys[J]. Applied surface science, 2010,

- 256(22): 6893-6898.
- [7] HUANG Zhi-bin, ZHOU Wan-cheng, TANG Xiu-feng. Effects of annealing time on infrared emissivity of the Pt film grown on Ni alloy[J]. Applied surface science, 2010, 256(7): 2025-2030.
- [8] HUANG Jia-mu, XIANG Cheng-jie, LI Shao-hui, et al. Preparation, characterization and performance of $Ti_{1-x}Al_xN/Ag/Ti_{1-x}Al_xN$ low-emissivity films[J]. Applied surface science, 2014, 293: 259-264.
- [9] GANNON P E, TRIPP C T, KNOSPE A K, et al. High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr-Al-N multilayer and/or superlattice coatings [J]. Surface and coatings technology, 2004, 188-189: 55.
- [10] ENDRINO J L, FOX-RABINOVICH G S, REITER A, et al. Oxidation tuning in AlCrN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(8): 4505-4511.
- [11] CHEN Hsien-wei, CHAN Yu-chen, LEE Jyh-wei, et al. Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under long-time heat treatment[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1571-1576.
- [12] LI Qing-yu, CHENG Xu-dong, GONG Dian-qing, et al. Effect of N_2 flow rate on structural and infrared properties of multi-layer AlCrN/Cr/AlCrN coatings deposited by cathodic arc ion plating for low emissivity applications[J]. Thin solid films, 2019, 675: 74-85.
- [13] POLCAR T, CAVALEIRO A. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings—Structure and oxidation[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 129(1-2): 195-201.
- [14] FOX-RABINOVICH G S, WEATHERLEY G C, DOD-ONOV A I, et al. Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications[J]. Surface and coatings technology, 2004, 177-178: 800-811.
- [15] LOCKWOOD D J. Nanostructure science and technology[M]. New York: Springer, 2006.
- [16] ALEXANDER V N, KRAUT-VASS A, STEPHEN W G, et al. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database [EB/OL]. [2019-07-08]. <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [17] BOSTA M M S A, MA K J, CHIEN H H. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy[J]. Infrared physics & technology, 2013, 60: 323-334.
- [18] WINTREBERT-FOUQUET M, BUTCHER K S A, CHEN P P T. In-N grown by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Journal of crystal growth, 2004, 269(1): 134-138.
- [19] MAYRHOFFER P H, WILLMANN H, MITTERER C. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 2001, 146-147: 222-228.
- [20] GUNTHER M, KRAUS T, DIERDORF A, et al. Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(10): 2061-2068.
- [21] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 第 2 版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008.
- ZHANG Lian-meng, HUANG Xue-hui, SONG Xiao-lan. Foundation of materials science[M]. Second edition. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008.
- [22] LI Rong-bin, LI Min-xu, JIANG Chun-xia, et al. Preparation of characterization of AlCrTaTiZrMo-nitride diffusion barrier layer[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 125-129.

(上接第 292 页)

- [14] HSIEH A G, KORKUT S, PUNCKT C, et al. Dispersion stability of functionalized graphene in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions[J]. Langmuir, 2013, 29(48): 14831-14838.
- [15] 张志莲, 张玉林, 陈飞. 氧化石墨烯对 Mg-Li 合金微弧氧化陶瓷层微观结构及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 306-313.
- ZHANG Zhi-lian, ZHANG Yu-lin, CHEN Fei. Effect of graphene oxide on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 306-313.
- [16] KASEEM M, LEE Y H, KO Y G. Incorporation of MoO_2 and ZrO_2 particles into the oxide film formed on 7075Al alloy via micro-arc oxidation[J]. Materials letters, 2016, 182: 260-263.
- [17] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. 二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化封孔的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 12-16.
- CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. Effect of secondary voltage on micro-arc oxidation sealing of AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 12-16.
- [18] YASUDA M, WEINBERG F, TROMANS D. Pitting corrosion of Al and Al-Cu single crystals[J]. Electrochemical society, 1990, 137(12): 3708-3715.
- [19] 汪俊英. 两种铝合金在 3%NaCl 溶液中的腐蚀特性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 41-44.
- WANG Jun-ying. Electrochemical corrosion behaviour of two Al-based alloys in 3%NaCl solution[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(1): 41-44.
- [20] SAHU S C, SAMANTARA A K, SETH M, et al. A facile electrochemical approach for development of highly corrosion protective coatings using graphene nanosheets[J]. Electrochemistry communications, 2013, 32: 22-26.
- [21] DE HEER W A, BERGER C, WU X, et al. Epitaxial graphene[J]. Solid state communications, 2007, 143(1-2): 92-100.