

# CrWN 涂层中 W 元素含量对涂层 纳米硬度和热稳定性的影响

王力涛<sup>1</sup>, 燕峰<sup>1</sup>, 黄新放<sup>1</sup>, 魏兴泽<sup>1</sup>, 王锋<sup>1</sup>, 胡素影<sup>1</sup>,  
高旭<sup>1</sup>, 冯永军<sup>1</sup>, 解志文<sup>1</sup>, 崔录<sup>2</sup>

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051; 2. 鞍山技师学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘要:** **目的** 探究氮气退火环境下不同 W 含量 CrWN 涂层微结构、纳米硬度及热稳定性能的演变规律。**方法** 采用等离子增强磁控溅射技术, 制备不同 W 含量的 CrWN 涂层, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、纳米压痕、原子力显微镜 (AFM) 等分析方法, 系统研究退火前后涂层的微结构、表面质量、尺寸精度、纳米力学与热稳定性能。**结果** CrWN 涂层由面心立方结构的 CrN+W<sub>2</sub>N 相组成, CrN 层与 W<sub>2</sub>N 层交替沉积, 并具有典型共格生长。随涂层中 W 含量的增加, 涂层硬度从 12.9 GPa 增加至 15.5 GPa, 表面粗糙度降低, 并趋于稳定。经过氮气环境退火后, 随涂层中 W 含量的增加, 与气氛中的微量杂质气体反应加剧, 涂层硬度由 13.5 GPa 降低至 5.2 GPa, 表面氧化层 WO<sub>3</sub> 厚度增加, 并导致涂层表面粗糙度和厚度增加。**结论** CrWN 涂层具有优异的表面质量及纳米力学性能, 氮气退火过程中, 氧化侵蚀反应导致 CrWN 涂层表面粗化、体积膨胀和力学降解。随涂层中 W 含量的增加, 退火涂层表面微结构损伤与性能退化效应加剧, 氧化损伤是 CrWN 涂层玻璃精密模压成形应用中需考虑的关键因素之一。因此, CrWN 涂层作为光学玻璃精密模压成形模具涂层使用时, 应在高真空度或高纯惰性气体环境下工作。

**关键词:** CrWN 涂层; 光学玻璃精密模压; 等离子增强磁控溅射; 热稳定性能

**中图分类号:** TG156.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0372-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.037

## Effect of W Content on the Nano-hardness and Thermal Stability of the CrWN Coating

WANG Li-tao<sup>1</sup>, YAN Feng<sup>1</sup>, HUANG Xin-fang<sup>1</sup>, WEI Xing-ze<sup>1</sup>, WANG Feng<sup>1</sup>,  
HU Su-ying<sup>1</sup>, GAO Xu<sup>1</sup>, FENG Yong-jun<sup>1</sup>, XIE Zhi-wen<sup>1</sup>, CUI Lu<sup>2</sup>

(1. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Anshan Technician College, Anshan 114051, China)

**ABSTRACT:** This paper aims to investigate the evolution of microstructure, nano-hardness and thermal stability of the CrWN

收稿日期: 2021-03-06; 修订日期: 2021-05-07

**Received:** 2021-03-06; **Revised:** 2021-05-07

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51771087); 辽宁科技大学创新训练项目 (202010146012); 辽宁科技大学教学改革项目 (XJGBZ202014)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771087), Innovation Training Program of University of Science and Technology Liaoning (202010146012), Teaching Reform Project of University of Science and Technology Liaoning (XJGBZ202014)

**通讯作者:** 燕峰 (1965—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为机械工程材料、表面技术处理。

**Corresponding author:** YAN Feng (1965—), Female, Master, Associate professor, Research focus: mechanical engineering materials, surface technology treatment.

**引文格式:** 王力涛, 燕峰, 黄新放, 等. CrWN 涂层中 W 元素含量对涂层纳米硬度和热稳定性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 372-380.  
WANG Li-tao, YAN Feng, HUANG Xin-fang, et al. Effect of W content on the nano-hardness and thermal stability of the CrWN coating[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 372-380.

coating with different W content under the  $N_2$  annealing atmosphere. The CrWN coatings with different W contents were synthesized by the plasma enhanced magnetron sputtering technique. The microstructure, surface quality, dimensional accuracy, nano-mechanical property and thermal stability of the as-deposited and annealed CrWN coatings were investigated by the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), nanoindentation and atomic force microscopy (AFM). The CrWN coating was composed of the face-centered cubic CrN+W<sub>2</sub>N phases, the CrN and W<sub>2</sub>N sublayers were deposited alternately, and showed a typical coherent growth. With the increase of W content, the nano-hardness of this coating increased from 12.9 GPa to 15.5 GPa, and its roughness decreased and tended to be stable. After the annealing treatment in nitrogen atmosphere, the reaction with the trace impurity gases in the atmosphere intensifies, the hardness of the CrWN coating decreased significantly with the increase of W content, from 13.5 GPa down to 5.2 GPa. Meanwhile, the WO<sub>3</sub> phase in the oxide layer increased obviously with the increase of W content, which consequently resulted in the significant increase in surface roughness and thickness of the coating. The CrWN coating exhibited excellent surface quality and nano mechanical property, but suffered from the severe surface coarsening, volume expansion and mechanical degradation after the  $N_2$  environment annealing because of the oxidation erosion. The microstructure damage and performance degradation of the annealed coating were aggravated with the increase of the W content. The current results confirmed that the oxidation damage was a key factor to be considered in the glass precision molding application of the CrWN coating. Therefore, when CrWN coating is used as a coating for optical glass precision molding molds, it should work in a high vacuum or high purity inert gas environment.

**KEY WORDS:** CrWN coating; glass precision molding; plasma enhanced magnetron sputtering; thermal stability

光学玻璃具有良好的热稳定性、优异的透光率以及高化学惰性,在国防军工、光电工业、医疗设备、摄影摄像等领域均有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。随着科技水平的提高,对非球面和自由曲面光学透镜的表面质量、面形精度和光学性能的要求越来越高。传统的加工方法主要以去除材料方式为主(如超精密车削、磨削、研磨抛光等),难以加工复杂微小曲面或精细微纳结构的光学玻璃元件,加工效率与制造成本也无法满足规模化生产需求<sup>[3-5]</sup>。超精密玻璃模压成形技术有效解决了这一难题,其通过将玻璃加热到黏弹态转变后,采用净成形的加工方式实现一次加工成形,无需后续研磨、抛光等工序,在提高加工效率的同时,也改善了玻璃元件的光学质量<sup>[6]</sup>。然而,在模压过程中,玻璃与模具间易出现高温摩擦损伤及粘着反应,导致玻璃元件表面质量降低及成形模具损坏<sup>[7-8]</sup>。如何抑制玻璃与模具间的摩擦损伤及粘着反应,是光学玻璃精密模压成形领域亟待解决的关键技术难题之一。

在模具表面制备保护涂层是一种使用广泛且效果显著的措施。通过涂层成分的优化设计,可有效抑制玻璃元件与模具表面间的化学亲和力,同时提高模具的耐高温、抗氧化及耐磨损性能<sup>[9-11]</sup>。由于贵金属涂层具有良好的化学惰性及抗氧化能力,是当前应用最广泛的玻璃模压模具保护涂层(如 PtIr、ReIr 等),均具有良好的模压成形效果<sup>[12-13]</sup>,但由于其成本高,难以进行大规模的工业应用,从而限制了玻璃模压技术的进一步发展。CrWN 涂层具有良好的力学及摩擦学性能,引起了学者的广泛关注。Lin Tainan 等人<sup>[14]</sup>发现 CrWN 涂层在 400 °C 的空气气氛中表现出

了良好的热稳定性和防粘性能,但涂层在 650 °C 的温度下发生了严重的氧化损伤。T. H. Hsieh 等人<sup>[15]</sup>指出, CrWN 涂层可降低刀具的表面粗糙度,减缓切削过程中的磨损。对于玻璃模压模具表面涂层,涂层的强韧性能及热稳定性能是非常重要的参数。为了减少氧化损伤的发生,超精密玻璃模压通常在无氧的真空环境或惰性气体(氮气)气氛下进行<sup>[16]</sup>。因此,涂层在氮气气氛下的高温热稳定性能是决定其是否适用于玻璃模压涂层的关键因素。

本文采用等离子增强磁控溅射工艺在 WC-8%Co 基体表面制备 3 种不同 W 含量的 CrWN 涂层,利用先进微尺度分析技术系统分析了不同 W 含量对 CrWN 涂层微结构、物相组成及表面质量的影响规律。针对以氮气为气氛的玻璃模压环境,探究了 CrWN 涂层中的 W 含量对涂层纳米力学和热稳定性能的影响机制。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

采用等离子增强磁控溅射工艺制备 CrWN 涂层。所用 Cr 靶纯度为 99.6%, W 靶纯度为 99.9%。以 WC-8%Co ( $\phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ) 和硅片 ( $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ) 为基体。在涂层沉积之前,将基体依次置于去离子水、丙酮、无水乙醇中超声清洗 20 min。为去除基体表面的氧化层及油污,采用  $Ar^+$  对表面进行溅射清洗。在沉积涂层过程中,基体绕转架台中轴匀速转动,速度为 2 r/min,靶基距为 240 mm,真空度为 0.4 Pa,温

度为 300 ℃, 偏压为 50 V。同时向真空室内通入高纯氮气和氩气, 流量均为 100 mL/min。通过控制 Cr 靶及 W 靶的功率, 调节涂层成分, 具体参数见表 1。

表 1 CrWN 涂层制备参数  
Tab.1 Synthesis parameters of the CrWN coating

No.	Cr target power /W	W target power /W	Deposition time /min
W1	5000	4000	65
W2	2700	4000	100
W3	1600	5100	100

## 1.2 性能测试及组织观察

采用 X 射线衍射技术 (XRD, X'Pert Powder) 分析涂层的物相结构, 其中掠射角为 1°, 扫描角度为 20°~90°。涂层元素的结合价态采用 X 射线光电子能谱技术 (XPS, Thermo Fisher, K-Alpha+) 进行测试, 首先使用 Ar<sup>+</sup>对表面进行刻蚀清洗, 时间为 30 s, 以去除表面污染物和氧化物, 然后分别对 Cr2p、W4f、N1s 的结合价态进行深入分析。采用扫描电子显微镜 (FE-SEM, Zeiss Σ IGMA HD) 分析表征涂层的表面、断面形貌及沉积厚度, 并使用其配备的能谱仪进行元素分析。为进一步分析涂层物相结构与组织特征, 采用聚焦离子束技术 (FIB, FEI Scios) 对涂层断面组织进行精细微纳切割加工, 并利用透射电镜 (TEM, FEI Titan Cubed Themis G2 300) 对涂层断面组织结构与形态进行微尺度分析表征。采用原子力显微镜 (AFM, Oxford MFP-3DInfinity) 对涂层表面粗糙度进行测量, 测量区域为 2 μm×2 μm。涂层硬度采用纳米压痕仪 (Hyston TI950) 进行测量, 检测模式为连续刚度模式 (CSM)。为保证数据准确, 选择涂

层厚度为 1/10 处为计算值, 并测量 5 个不同的位置, 取平均值。涂层硬度和弹性模量的计算遵循 Oliver-Pharr 定律。涂层的热稳定性测试在管式石英炉 (KGL-1100D) 中进行, 在热处理过程中, 向炉内持续充入氮气, 纯度为 99.9%, 加热温度为 650 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 保温 300 min。试验完成后, 样品随炉冷却至室温后取出。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层成分及微结构

CrWN 涂层的化学成分见表 2。研究结果表明, 随 Cr 靶功率由 5000 W 降低至 1600 W, 涂层中的 Cr 元素含量 (原子数分数) 由 34.45%降低至 15.72%, W 元素含量由 20.94%增加至 44.94%, N 元素含量保持在 44.61%~38.68%。通过观察 3 种不同 W 含量的 CrWN 涂层表面形貌 (如图 1 所示) 可知, 涂层表面呈现团簇状结构。W1 涂层表面结构较为疏松, 含有较多孔洞和裂纹。随 W 含量的升高, 涂层结构更加致密, 表面孔洞减少, 团簇尺寸增加。这是由于在涂层沉积过程中, W 原子的迁移率高于 Cr 原子, 当 W 含量增加, CrWN 涂层整体的迁移能增加, 使其更易形成稳定的岛状团簇组织, 使得涂层缺陷减少。

表 2 CrWN 涂层化学成分  
Tab.2 Chemical composition of the CrWN coating at. %

No.	Cr	W	N
W1	34.45	20.94	44.61
W2	28.03	33.29	38.68
W3	15.72	44.94	39.34

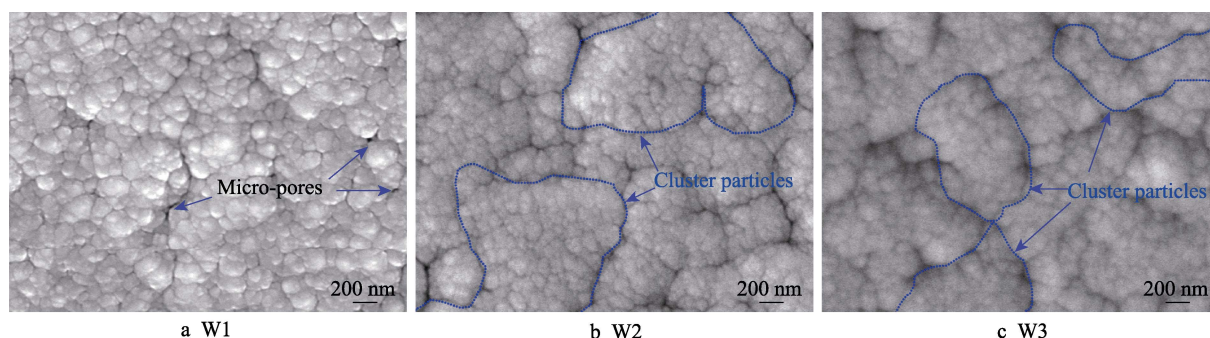


图 1 不同 W 含量 CrWN 涂层的表面 SEM 形貌

Fig.1 Surface SEM morphologies of the CrWN coatings with different W contents

从电子显微镜的表面形貌图上观察到 W 含量高的 CrWN 涂层 (W2、W3) 表面的岛状团簇组织尺寸较大, 但从图 2 可知, 随 W 含量的升高, CrWN 涂层表面团簇的波峰与波谷间距离呈降低趋势, 并最终趋于稳定, 其中 W1 涂层表面团簇波峰与波谷间的距离为 97 nm, W2 涂层的为 36 nm, W3 涂层的为 37 nm,

3 种涂层表面均呈现微小的岛状突起, W1 涂层表面 (见图 2a) 的团簇突起尺寸较大, 其表面粗糙度值也较高, 为 10.80 nm。W2 和 W3 涂层中的 W 含量较高, 表面团簇组织主要以原子迁移能为主而形成, 减少了表面缺陷和空洞的产生, 因此使结构更加致密, 粗糙度大幅下降, 分别为 2.96 nm 和 2.98 nm。



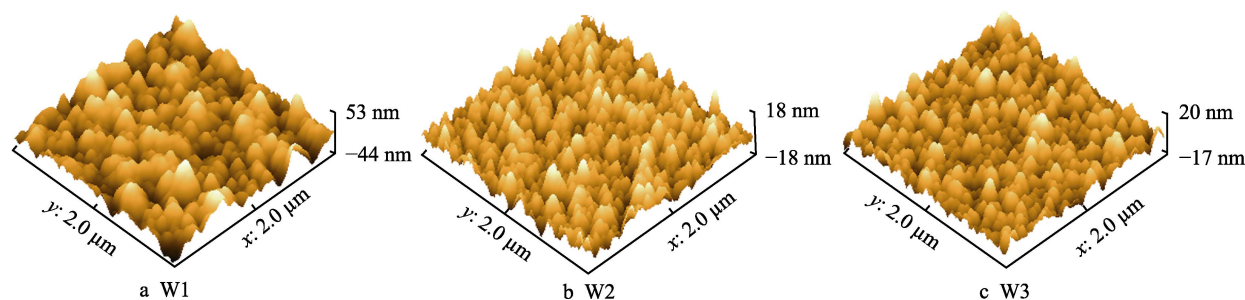


图 2 不同 W 含量 CrWN 涂层的表面 AFM 形貌

Fig.2 AFM morphologies of the CrWN coatings with different W contents

不同 W 含量 CrWN 涂层断面的 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3 中可知,涂层与基体结合紧密,无明显的裂纹及孔洞,涂层以柱状晶体结构方式生长,涂层内部致密、无缺陷。W1、W2、W3 涂层的厚度依次为 1969、1822、1810 nm。为了进一步分析涂层的生长方式,采用透射显微镜观察 W2 涂层的断面结构,如图 4 所示。通过选区衍射电子花样(图 4a)可知,涂层由立方结构的 CrN+W<sub>2</sub>N 相构成,以柱状方式生

长。由图 4b 可以看到,每个柱状晶体内部均由层状 CrN 及 W<sub>2</sub>N 交替沉积而成,其中较亮的为 W<sub>2</sub>N 层,较暗的为 CrN 层。通过高分辨图像(图 4c)可知,由于 W<sub>2</sub>N 与 CrN 结构的晶格尺寸非常相近,导致 W<sub>2</sub>N 层与 CrN 层界面之间呈现典型共格生长,并在界面处存在少量原子混合。这种连接方式可提高涂层的强韧性和内聚力,对改善涂层的热稳定性能及结合力有明显的促进作用<sup>[17-18]</sup>。

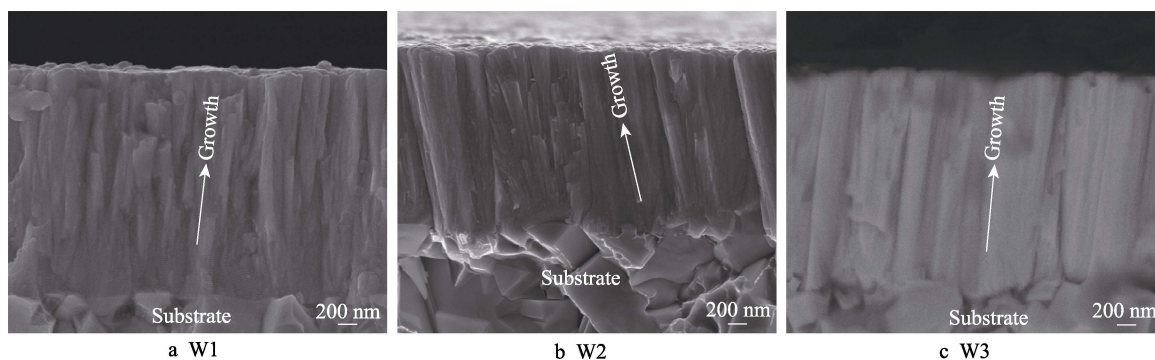


图 3 不同 W 含量 CrWN 涂层的断面 SEM 形貌

Fig.3 Cross section SEM morphologies of the CrWN coatings with different W contents

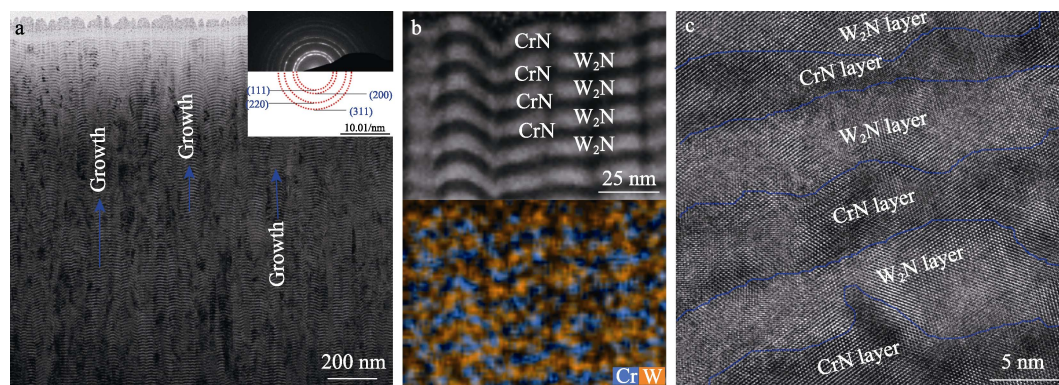


图 4 CrWN (W2)涂层的 TEM 图像

Fig.4 TEM image of the CrWN (W2) coating

不同 W 含量 CrWN 涂层的 XRD 图谱如图 5 所示。研究发现, CrWN 涂层由立方面心结构的 CrN 相 (PDF#65-2899) 和 W<sub>2</sub>N (PDF#65-2898) 相组成,这一结果与选区衍射电子花样一致。随涂层中 W 含量的升高,所有衍射峰均向低角度偏移。这是由于在

涂层形成过程中, W 原子取代了 CrN 晶体结构中的 Cr 原子,形成了 Cr(W)N 置换固溶体。当 W 原子含量增加时,更多的 W 原子参与置换反应,加剧了晶格畸变程度。由于 W 原子半径大于 Cr 原子,因此造成了严重的晶格膨胀,导致衍射峰偏移。

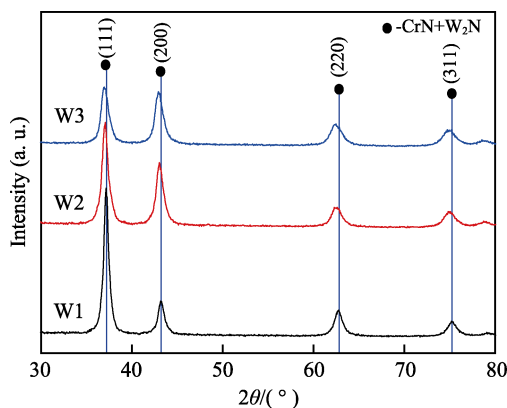
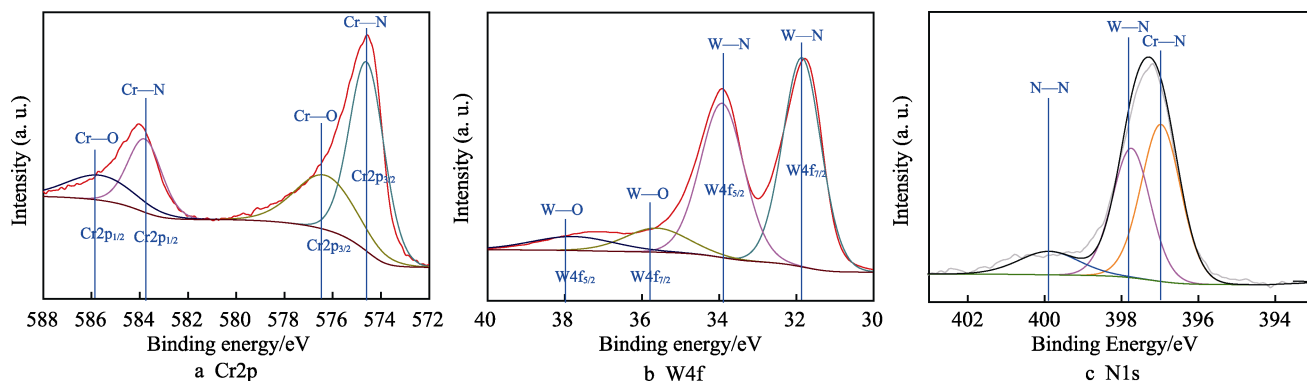


图5 不同W含量CrWN涂层的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of the CrWN coatings with different W contents

图6 CrWN涂层(W2)的XPS图谱  
Fig.6 XPS spectra of the CrWN coating (W2)

## 2.2 热稳定性

CrWN涂层在氮气环境下退火 300 min 后的 XRD 图谱如图 7 所示。研究表明,经高温退火处理后,W1 涂层依然保持  $\text{CrN}+\text{W}_2\text{N}$  物相结构,而 W2 涂层发生严重的氧化反应,除  $\text{CrN}+\text{W}_2\text{N}$  物相峰外,还出现了  $\text{WO}_3$  和  $\text{CrWO}_4$  物相峰。相比之下,W3 涂层中的  $\text{CrN}+\text{W}_2\text{N}$  物相峰弱化消失,只存在  $\text{WO}_3$  和  $\text{CrWO}_4$  物相峰,证实其表面形成了一层较厚的氧化物层。此

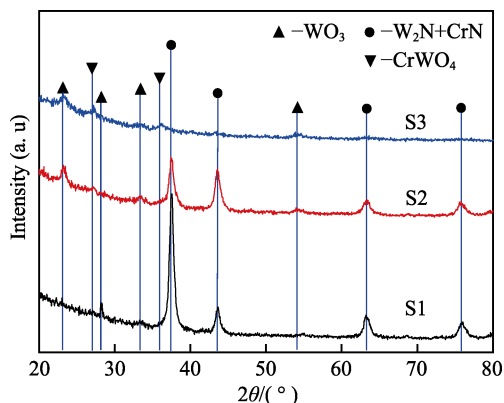


图7 氮气环境退火后CrWN涂层的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of the CrWN coatings after the annealing in  $\text{N}_2$  gas environment

为了进一步确定 CrWN 涂层的元素结合价态,采用 X 射线光电子能谱技术对 W2 涂层进行分析,如图 6 所示。图 6a 为 Cr2p 的 XPS 图谱,在 574.5 eV 和 583.4 eV 处分别存在 Cr2p3/2 和 Cr2p1/2 峰,均为 Cr—N 键<sup>[19-20]</sup>;在 576.5 eV 处和 585.6 eV 处分别存在 Cr—O 键<sup>[21]</sup>,这是由于在涂层制备过程中,Cr 原子与少量的 O 原子结合,生成了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物。图 6b 为 W4f 的 XPS 图谱,在 31.8 eV 和 33.98 eV 处分别存在 W4f7/2 和 W4f5/2 峰,表明 W 原子以 W—N 键的结合方式存在<sup>[22-23]</sup>。同时,在 36.9 eV 处存在金属 W 的化学键<sup>[24]</sup>,表明涂层中有微量的未结合的 W 单质生成。图 6c 为 N1s 的 XPS 图谱,在 396.9 eV 处存在 N—Cr 键<sup>[19]</sup>,在 397.9 eV 处存在 W—N 键<sup>[25]</sup>,在 399.8 eV 处存在微弱的 N—N 键<sup>[26]</sup>。

外,研究发现,W3 涂层表面氧化峰的绝对强度较低,这与设备参数、样品表面质量有很大关系,但氧化峰的相对强度基本保持一致,表明退火过程中涂层表面发生了严重的氧化侵蚀损伤。基于退火前后 XRD 涂层分析结果,可以发现,涂层中的 W 元素含量与其表面氧化侵蚀反应密切相关。当 W 元素含量较高时,CrWN 涂层表现出明显的氧化反应倾向,氧化物成分主要为  $\text{WO}_3$ 。然而,退火后的涂层中,没有检测到  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  衍射峰,这是由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生成温度在 650~750  $^{\circ}\text{C}$ ,而本实验的退火环境不足以形成大量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物。

退火后,不同 W 含量 CrWN 涂层表面的 SEM 形貌和 EDS 图谱如图 8 所示。由图 8a 可以看出,退火处理的 W1 涂层保持着退火前的疏松形貌特征,晶界处存在大量微孔洞。EDS 能谱分析表明,涂层表面 O 含量增加,N 含量略微降低,证实退火过程中涂层表面发生了轻微氧化侵蚀。图 8b 中,退火处理的 W2 涂层表面的团簇状组织形态仍清晰可见,同时伴有大量白色纳米尺寸微小颗粒生成。由 EDS 能谱分析可知,涂层表面 O 含量进一步增加,表明退火过程中涂层表面氧化侵蚀反应加剧。退火处理的 W3 涂层表面,团簇形貌特征弱化,并趋近消失,如图 8c 所示。



表面生成大量氧化颗粒,并伴随形成清晰的微裂纹。EDS 图谱分析表明,退火后,W3 涂层表面 O 含量急剧增加,氮含量显著降低,说明退火过程中涂层表层发生严重氧化侵蚀损伤。基于 XRD 和 SEM 分析结果,

可以发现,涂层中 W 含量对退火过程中涂层表面的抗氧化能力产生了重要影响。随着 W 含量的增加,CrWN 涂层中 CrN+W<sub>2</sub>N 物相峰弱化,而 WO<sub>3</sub> 和 CrWO<sub>4</sub> 氧化物峰增强,涂层表面氧化损伤效应加剧。

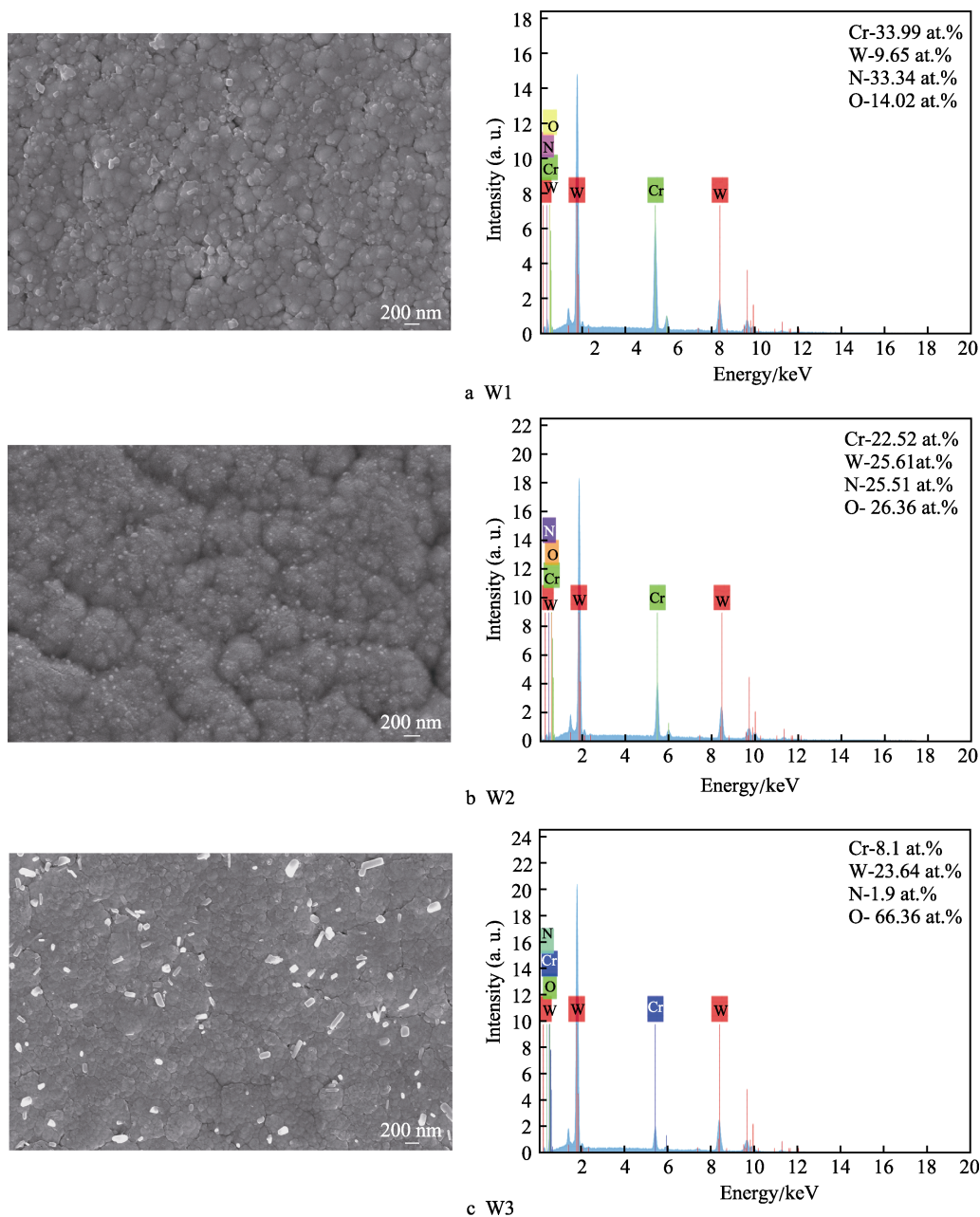


图 8 氮气环境退火后 CrWN 涂层的表面 SEM 形貌和 EDS 图谱

Fig.8 Surface SEM morphologies and EDS spectra of the CrWN coatings after the annealing in N<sub>2</sub> environment

在氮气气氛中退火后,CrWN 涂层表面的 AFM 形貌和表面粗糙度如图 9 所示。研究发现,退火后,3 种不同 W 含量的 CrWN 涂层表面均出现不同程度的粗化现象,粗糙度均有不同程度的提高。退火处理的 W1 涂层,表面粗糙度由 10.80 nm 升至 11.48 nm;W2 涂层的表面粗糙度由 2.96 nm 提高至 4.34 nm,表面未出现明显沟壑起伏;W3 涂层表面粗糙度呈现大幅度增加,由 2.98 nm 提高至 25.01 nm,同时表面伴

随生成较大尺寸的颗粒物和明显沟壑。

在氮气气氛中退火后,CrWN 涂层断面的 SEM 形貌及厚度如图 10 所示。测试结果表明,退火处理的 W1 涂层保持疏松柱状结构形貌,表面未形成明显的氧化层,退火处理前后涂层的厚度基本保持稳定,分别为 1895 nm 和 1974 nm。W2 涂层仍保持原有的柱状组织结构形貌,但表面形成了一层较薄的氧化层,退火前涂层厚度约为 1822 nm,而退火后增加至

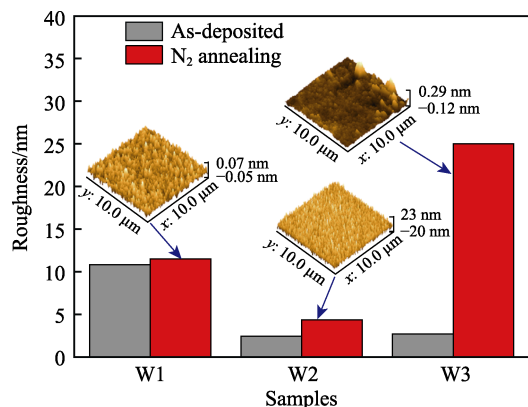


图9 未退火与退火 CrWN 涂层的 AFM 形貌和表面粗糙度  
Fig.9 AFM morphologies and roughnesses of the as-deposited and annealed CrWN coatings

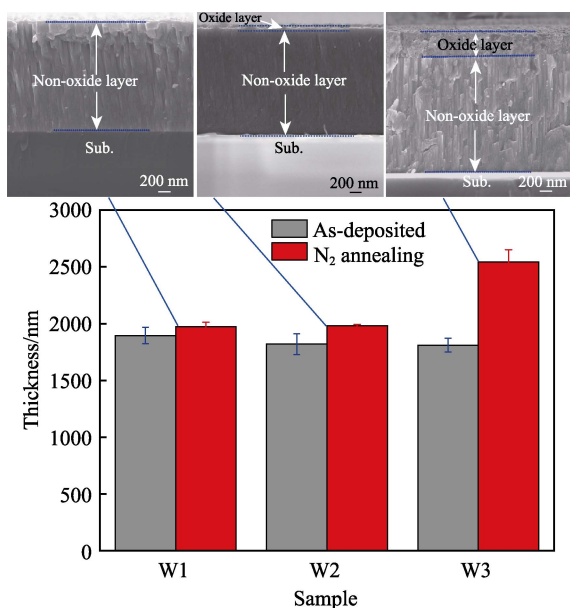


图10 氮气环境退火后 CrWN 涂层的断面 SEM 形貌及厚度  
Fig.10 Cross section SEM morphologies and thicknesses of the CrWN coatings after the annealing in nitrogen environment

1982 nm。相比之下,退火处理的 W3 涂层,表面发生了严重的氧化反应,形成了较厚的氧化层,并导致涂层厚度增加,由退火前的 1810 nm 增至 2544 nm。基于退火前后 CrWN 涂层的 XRD、SEM 和 AFM 分析表征结果,可以发现,涂层中 W 含量对其表面抗氧化性能、表面质量和尺寸精度具有重要影响。先前的研究报道,氧化铬具有致密微结构<sup>[27]</sup>,而氧化钨具有疏松多孔微结构<sup>[28]</sup>,两种氧化物结构特征的差异,最终导致不同 W 含量 CrWN 涂层的抗氧化性能差异。其中, W1 涂层 Cr 含量高, W 含量低,退火后, CrWN 涂层表面瞬间氧化形成的微量致密氧化铬能有效阻止氧化侵蚀反应,同时也可抑制氧化钨的形成与体积膨胀,因而表面氧化侵蚀轻微,氧化物峰几乎检测不到,涂层表面粗化和体积膨胀也十分轻微。然而,随着涂层中 Cr 含量降低及 W 含量增加,退火过程中涂层表面形成的氧化铬含量降低,而氧化钨含量急剧增

加。正如图 7 中 XRD 结果所示,退火处理的 W2 涂层表面出现强  $\text{WO}_3$  和  $\text{CrWO}_4$  峰,大量疏松的  $\text{WO}_3$  相形成,将会诱发涂层表面氧化层的体积膨胀和表面粗化,并导致涂层表面粗糙度和厚度增加。W3 涂层含有更低的 Cr 含量和更高的 W 含量,退火过程中表面氧化层中  $\text{WO}_3$  相的体积分数更大,因此涂层表面粗糙度大幅增加,涂层体积出现严重膨胀。

未退火与退火 CrWN 涂层的纳米硬度如图 11 所示。测试结果表明,退火处理的 W1 涂层的硬度略有升高,由 12.9 GPa 提高至 13.5 GPa。然而,退火处理后的 W2 和 W3 涂层发生严重的力学性能降解,其中 W2 涂层硬度由退火前的 13.7 GPa 下降至退火后的 6.1 GPa, W3 涂层硬度由 13.5 GPa 下降至 5.2 GPa。有研究者指出,高温真空退火处理会驱动多元氮化物涂层的相分离与元素扩散,局域固溶强化效应突出,并赋予了涂层高强韧性<sup>[29-31]</sup>。根据退火前后 CrWN 涂层的 XRD、SEM、AFM 和纳米力学性能的分析表征结果,退火处理的 W1 涂层表面发生轻微氧化,且未形成完整的氧化层,涂层物相结构和形貌保持稳定,但高温退火过程驱动涂层元素扩散和相分离,有效缓解了晶界应力,并提升了固溶强化效应,晶界塑性变形抗力增强,最终导致涂层硬度升高。随着涂层中 W 含量的增加,涂层表面氧化侵蚀损伤效应加剧,退火处理的 W2 和 W3 涂层表面均形成了不同厚度的氧化层,氧化侵蚀反应将极大弱化涂层的晶界固溶强化效应,并最终导致涂层的硬度大幅降低。

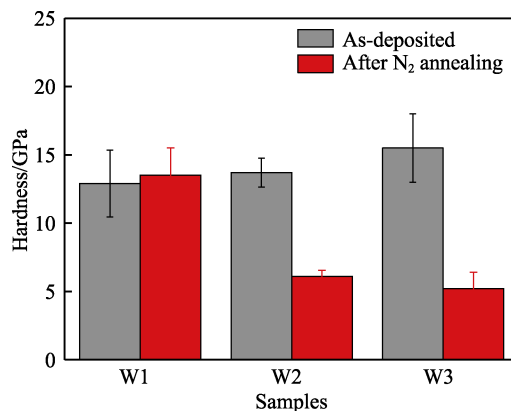


图11 未退火与退火 CrWN 涂层的纳米硬度  
Fig.11 Nano-hardness of the as-deposited and annealed CrWN coatings

总之, CrWN 涂层具有良好的表面质量和纳米力学性能,是目前极具应用潜质的抗粘附磨玻璃模具涂层材料之一,但涂层中 W 含量是决定其微结构和纳米力学性能的关键因素之一。当涂层中的 W 含量较少时,涂层由粗大的柱状晶构成,组织内部存在较多微孔洞等缺陷,涂层的表面粗糙度大,硬度较低,韧性较差。随着涂层中 W 含量的增加,沉积过程中 W 原子的迁移率低,导致涂层表面形成团簇结构,抑制

微观缺陷产生,提高了涂层的表面质量,改善了涂层硬度及韧性。然而,面向光学玻璃超精密模压成形过程中氮气工艺气氛, CrWN 涂层中的 W 含量也是决定其热稳定性及抗氧化性的关键因素。当涂层中的 W 含量较少时,退火过程中涂层表面氧化侵蚀反应、表面粗化和体积膨胀十分轻微,热驱动效应也导致涂层的硬度略有提升。随着涂层中 W 含量的增加,涂层表面的氧化损伤效应加剧,氧化物层中  $\text{WO}_3$  和  $\text{CrWO}_4$  相的体积分数也逐渐增大,并最终导致涂层表面粗化和体积膨胀逐步加剧,力学性能降解现象突出。本研究结果表明, CrWN 涂层中 W 含量与其表面抗氧化侵蚀能力密切相关,而氧化侵蚀也是导致模压涂层表面粗化、体积膨胀和力学降解的重要诱因之一。因此,从玻璃元件形性调控与模具涂层长寿命服役考虑,有效抑制氮气气氛模压环境“微量氧化侵蚀”是光学玻璃超精密模压成形制造领域亟待解决的关键技术之一。

### 3 总结

本文采用等离子增强磁控溅射工艺,制备了不同 W 含量的 CrWN 涂层,利用先进微尺度分析技术,系统探究了 W 含量对涂层热纳米力学性能及高温热稳定性的影响,得出以下主要结论:

1) CrWN 涂层由 fcc-CrN 和 fcc- $\text{W}_2\text{N}$  相构成,随着 W 含量的升高,硬度逐渐增加,表面粗糙下降,并趋于稳定。

2) 当 W 含量较低时,退火的 CrWN 涂层表面氧化侵蚀反应、表面粗化和体积膨胀轻微,表面硬度略有提升。随着 W 含量的升高,退火的 CrWN 涂层与气氛中的杂质气体反应加剧,导致表面氧化侵蚀严重,氧化层厚度增加,其表面粗化、体积膨胀和力学降解严重。

3) CrWN 涂层作为光学玻璃精密模压成形模具表面涂层时,应在高真空度或高纯惰性气体环境下工作,避免发生严重的氧化反应,导致摩擦及粘着损伤。

4) CrWN 涂层中的 W 元素含量是决定其纳米力学性质及热稳定性的关键因素。

### 参考文献:

- [1] 姜敬陆, 李攀, 徐华峰, 等. 氟磷酸盐光学玻璃漏料管设计及流量控制的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2019, 47(2): 1-5.  
JIANG Jing-lu, LI Pan, XU Hua-feng, et al. Design of drain pipe for fluorophosphate optical glass production and glass flow control[J]. Glass & enamel, 2019, 47(2): 1-5.
- [2] 周天丰, 解加庆, 梁志强, 等. 光学微透镜阵列模压成

- 形研究进展与展望[J]. 中国光学, 2017, 10(5): 603-618.  
ZHOU Tian-feng, XIE Jia-qing, LIANG Zhi-qiang, et al. Advances and prospects of molding for optical microlens array[J]. Chinese optics, 2017, 10(5): 603-618.
- [3] 朱子俊, 刘顺, 韩冰, 等. 超声振动复合研磨 K9 光学玻璃工艺研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 74-80.  
ZHU Zi-jun, LIU Shun, HAN Bing, et al. Study on hybrid technology of ultrasonic vibration assisted abrasive lapping K9 optical glass[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 74-80.
- [4] 耿其东, 李春燕. 磁力研磨加工 K9 光学玻璃的实验研究[J]. 表面技术, 2018, 47(7): 112-118.  
GENG Qi-dong, LI Chun-yan. Experimental study on magnetic abrasive finishing K9 optical glass[J]. Surface technology, 2018, 47(7): 112-118.
- [5] HE Jian-hua, BARAHIMI V, FARAHNAKIAN M, et al. A new monitor model to detect damages in surface and subsurface during cup grinding process of BK<sub>7</sub> optical glass: A new optimization model for energy damage[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2021, 144(5): 1949-1957.
- [6] 龚峰, 李康森, 闫超. 玻璃精密模压成形的研究进展[J]. 光学精密工程, 2018, 26(6): 1380-1391.  
GONG Feng, LI Kang-sen, YAN Chao. Progress on precision glass molding[J]. Optics and precision engineering, 2018, 26(6): 1380-1391.
- [7] CHAO C L, HUO Cheng-bang, CHOU Wen-chen, et al. Study on the design of precious metal based protective films for glass moulding process[J]. Surface and coatings technology, 2013, 231: 567-572.
- [8] KLOCKE F, DAMBON O, ROHWERDER M, et al. Model of coating wear degradation in precision glass molding[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2016, 87(1-4): 43-49.
- [9] HE Peng, LI Lei, YU Jian-feng, et al. Graphene-coated Si mold for precision glass optics molding[J]. Optics letters, 2013, 38(14): 2625-2628.
- [10] CHEN Y I, KE Yi-en, SUNG M C, et al. Rapid thermal annealing of Cr-Si-N, Ta-Si-N, and Zr-Si-N coatings in glass molding atmospheres[J]. Surface and coatings technology, 2020, 389: 125662-125671.
- [11] CHEN Yi, CHENG Yu-ru, CHANG Li-chun, et al. Chemical inertness of Ta-Si-N coatings in glass molding[J]. Thin solid films, 2015, 584: 66-71.
- [12] KLOCKE F, BOUZAKIS K D, GEORGIADIS K, et al. Adhesive interlayers' effect on the entire structure strength of glass molding tools' Pt-Ir coatings by nano-tests determined[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1867-1872.
- [13] FRIEDRICHS M, PENG Zi-rong, GRUNWALD T, et al. PtIr protective coating system for precision glass molding tools: Design, evaluation and mechanism of degradation[J]. Surface and coatings technology, 2020, 385: 125378.



- [14] LIN Tai-nan, HAN Sheng, WENG K W, et al. Investigation on the structural and mechanical properties of anti-sticking sputtered tungsten chromium nitride films[J]. Thin solid films, 2013, 529: 333-337.
- [15] HSIEH T H, ZHU Y J, YU Z H, et al. Mechanical and tribological properties of CrWN nanostructured hard films[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2017, 17(7): 5031-5036.
- [16] HUANG Xin-fang, XIE Zhi-wen, LI Kang-sen, et al. Effect of annealing environment on the microstructure and mechanical property of CrWN glass molding coating[J]. Surface and coatings technology, 2020, 383: 125281-125291.
- [17] 崔忠国, 魏明真. 金属纳米多层膜热稳定性的研究[J]. 中国金属通报, 2018(11): 267-268.  
CUI Zhong-guo, WEI Ming-zhen. Research on thermal stability of metal nano multilayer film[J]. China metal bulletin, 2018(11): 267-268.
- [18] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta metallurgica, 1980, 28(3): 285-290.
- [19] WU Zhong-zhen, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Micrograph and structure of CrN films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition using HPPMS plasma source[J]. Surface and coatings technology, 2013, 229: 210-216.
- [20] LIPPITZ A, HÜBERT T. XPS investigations of chromium nitride thin films[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200(1-4): 250-253.
- [21] CHANG Yin-yu, HSIAO C Y. High temperature oxidation resistance of multicomponent Cr-Ti-Al-Si-N coatings[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(6-7): 992-996.
- [22] ZHANG X X, WU Y Z, MU B, et al. Thermal stability of tungsten sub-nitride thin film prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of nuclear materials, 2017, 485: 1-7.
- [23] BAKER C C, SHAH S I. Reactive sputter deposition of tungsten nitride thin films[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2002, 20(5): 1699-1703.
- [24] XIE F Y, GONG L, LIU X, et al. XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar<sup>+</sup> bombardment[J]. Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2012, 185(3-4): 112-118.
- [25] WICHER B, CHODUN R, NOWAKOWSKA-LANGIER K, et al. Chemical and structural characterization of tungsten nitride (WN<sub>x</sub>) thin films synthesized via gas injection magnetron sputtering technique[J]. Vacuum, 2019, 165: 266-273.
- [26] GRECZYNSKI G, PRIMETZHOFFER D, LU J, et al. Core-level spectra and binding energies of transition metal nitrides by non-destructive X-ray photoelectron spectroscopy through capping layers[J]. Applied surface science, 2017, 396: 347-358.
- [27] CHANG Yin-yu, HSIAO C Y. High temperature oxidation resistance of multicomponent Cr-Ti-Al-Si-N coatings[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(6-7): 992-996.
- [28] ASGARY S, HANTEHZADEH M R, GHORANNEVISS M. Temperature dependence of copper diffusion in different thickness amorphous tungsten/tungsten nitride layer[J]. Physics of metals and metallography, 2017, 118(11): 1127-1135.
- [29] ZOU H K, CHEN Li, CHANG K K, et al. Enhanced hardness and age-hardening of TiAlN coatings through Ru-addition[J]. Scripta materialia, 2019, 162: 382-386.
- [30] ZHANG J, CHEN L, KONG Y, et al. Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlTaN/TiAlSiN multilayer[J]. Vacuum, 2021, 187: 110138.
- [31] HU C, CHEN L, LOU Y M, et al. Influence of Si content on the microstructure, thermal stability and oxidation resistance of TiAlSiN/CrAlN multilayers[J]. Journal of alloys and compounds, 2021, 855: 157441.