

反应磁控溅射制备 CrN 涂层的热稳定性

金玉花¹, 程融^{1,2}, 柴利强², 张学希², 王鹏²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: **目的** 研究了真空、大气 2 种环境下 CrN 涂层的热稳定性与氧化行为。**方法** 采用反应磁控溅射技术在 (100) 取向的 P 型单晶硅基底上制备了 CrN 涂层。利用真空热脱附谱 (TDS)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 以及加装的能谱仪 (EDS) 等表征方法, 研究了在不同温度下涂层的热稳定性与氧化行为。**结果** 在真空退火时, TDS 结果表明 CrN 涂层中的 N 在 664 °C 左右开始释放, 在温度达到 1 000 °C 时释放结束。而在温度高于 900 °C 时释放速率和释放量开始迅速上升, 在温度达到 930 °C 时达到峰值。在加热过程中, 涂层中的 CrN 相部分转变为 Cr₂N 相, 在温度达到 1 000 °C 时, 完全转变为 CrSi₂ 相。在大气环境中, 当温度达到 700 °C 时, 涂层开始被氧化, 涂层表面生成了一层约 136 nm 厚的致密氧化层, 同时在氧化层下方生成了一层 CrO_xN_{1-x} 的过渡层, 并且涂层也出现了 Cr₂O₃ 的拉曼峰。当温度达到 800 °C 时, Cr₂O₃ 氧化物拉曼峰和衍射峰的数量和强度显著增加, 说明涂层表面生成的氧化物的结构由简单变为复杂, 并且结晶性增强。此外, 氧化物颗粒逐渐长大, 氧化层厚度增加, 在温度达到 850 °C 时, 氧化层厚度达到 429 nm。当温度高于 700 °C 时, CrN 涂层沿着厚度方向的元素扩散行为是 O 元素的向内扩散和 N、Cr 元素的向外扩散, 并且释放的 N 在氧化层下方富集, 并没有释放出去。**结论** CrN 涂层在真空中的热稳定性在 900 °C 左右, 在大气中的热稳定性在 700 °C 左右。在大气中致密的 Cr₂O₃ 氧化层的形成对 O 元素的向内扩散和 N、Cr 元素的向外扩散具有很好的阻挡作用。氧化层的这种阻挡作用对涂层的内部起到保护作用, 延缓了涂层进一步的氧化和分解, 这是 CrN 涂层热稳定性较好的原因。

关键词: CrN 涂层; 反应磁控溅射; 热稳定性; 氧化行为; 释放; 扩散阻挡

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)12-0082-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.007

收稿日期: 2021-09-07; 修订日期: 2022-04-27

Received: 2021-09-07; Revised: 2022-04-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51865028); 国家自然科学基金青年项目 (52005483)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51865028); National Natural Science Foundation of China Youth Project (52005483)

作者简介: 金玉花 (1971—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为有色金属及其合金的摩擦焊连接技术。

Biography: JIN Yu-hua (1971-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: friction welding technology for non-ferrous metals and their alloys.

通讯作者: 王鹏 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为辐照环境下润滑与防护材料服役行为。

Corresponding author: WANG Peng (1978-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: service behavior of lubricating and protective materials under irradiation environment.

引文格式: 金玉花, 程融, 柴利强, 等. 反应磁控溅射制备 CrN 涂层的热稳定性[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 82-90.

JIN Yu-hua, CHENG Rong, CHAI Li-qiang, et al. Thermal Stability of CrN Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 82-90.

Thermal Stability of CrN Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering

JIN Yu-hua¹, CHENG Rong^{1,2}, CHAI Li-qiang², ZHANG Xue-xi², WANG Peng²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Non-ferrous Metals Jointly Established by the Ministry and Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: In this work, the thermal stability and oxidation behavior of CrN coating were studied in vacuum and atmosphere. The composition and structure changes of CrN coating in different environments at high temperature were investigated. Then, the influence of such composition and structure changes on the performance of the coating was study. These results can provide experimental and theoretical basis for the development of multiple coatings with higher thermal stability in the future, and ultimately improve the performance of CrN coating at high temperature. The CrN coatings were prepared by reactive magnetron sputtering on (100) oriented P-type monocrystalline silicon substrate. The vacuum thermal desorption spectroscopy (TDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy (Raman), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to characterize the thermal stability and oxidation behavior of the CrN coating at different temperatures. The release of N from CrN coating begins at about 664 °C and that ends at about 1 000 °C. Once the temperature is higher than 900 °C, the release rate of N increases rapidly and that increases to maximum when the temperature rises to 930 °C. During the heating process, the crystal structure of the coating partially changes from CrN to Cr₂N. It should be noted that it completely transforms into CrSi₂ phase when the temperature reaches 1 000 °C. The formation of CrSi₂ can be attributed to the release of N, leading to the coating loose. Further, a lot of vacancies generates in the coating, which provide a diffusion channel for the element of Si in the substrate. Thus, the Si in the substrate diffuses to the inside of the coating under the thermal driving effect, and forms a CrSi₂ phase by bonding with Cr in the coating. In the atmosphere, the coating begins to oxidize when the temperature increases to 700 °C, and a dense oxide layer with a thickness of 136 nm is formed on the coating surface. Besides, a transition layer of CrO_xN_{1-x} is formed below the oxide layer, and the peak of Cr₂O₃ appears in the Raman spectra. When the temperature reaches 800 °C, the number and intensity of Raman and diffraction peaks of Cr₂O₃ oxide increase significantly, which means that there are lots of oxide formed on the coating surface and the crystallinity of coating increase. In addition, the oxide particles gradually grow and the oxide layer thickness increases with the increase of temperature. The thickness of oxide layer increases to 429 nm at 850 °C. When the temperature is higher than 700 °C, the element diffusion behavior of CrN coating along the thickness direction is the inward diffusion of O element and the outward diffusion of N and Cr element. Note that the released N is enriched below the oxide layer and that not released from the coating. The CrN coating is stable when the temperature is lower than 900 °C in vacuum, and that is stable when the temperature is lower than 700 °C in atmosphere. The formation of dense Cr₂O₃ oxide layer in the atmosphere has a diffusion blocking effect for the inward diffusion of O elements and the outward diffusion of N and Cr elements. This blocking effect of the oxide layer protects the interior of the coating and delays the further oxidation of the coating during heating. This is the mean reason for the better thermal stability of CrN coating. The density of Cr₂O₃ oxide layer formed at high temperature is very important for improving the thermal stability of inner nitride coatings and the oxidation resistance. So, it is possible to further improve the thermal stability and oxidation resistance of binary nitride coatings by adding elements such as chromium, giving rise to a dense oxide layer formed in the binary nitride coatings.

KEY WORDS: CrN coating; reactive magnetron sputtering; thermal stability; oxidation behavior; release; diffusion barrier

过渡金属氮化物由于具有硬度高、熔点高、化学稳定性好等优点,而被用作硬质保护涂层^[1-8]。CrN 作为其中的一种,因其具有优异的耐磨性、良好的抗氧化性和耐腐蚀性,被广泛应用于刀具、模具等工业

领域^[3]。然而,对于刀具,随着加工需求的增加,由于高速干式摩擦会产生大量的摩擦热,这使得刀具的刃口部位暴露在 1 000 °C 甚至更高的温度下^[9-11]。在这种环境下,刀具表面的涂层将变得不稳定,经常发

生相变、分解、重结晶、氮和杂质元素的扩散、本征残余应力的松弛、界面反应和氧化等变化^[12-13]。这些变化将影响涂层的力学性能和高温摩擦学性能,导致涂层迅速失效,使刀具过早磨损,缩短其使用寿命,使零件加工精度不能满足要求^[14-15]。因此,通过研究 CrN 涂层的热稳定性可以了解 CrN 涂层的失效机理,预测和控制涂层的使用条件和寿命,为开发具有更高热稳定性的多元氮化物硬质涂层提供理论基础^[15]。Che 等^[15-17]研究了可控气氛中 CrN 涂层的分解,发现 CrN 在 900~950 °C 范围内通过 Cr₂N 中间相释放氮,生成纯 Cr。Huber 等^[18-21]研究了 CrN 涂层的氧化动力学以及氧化行为,发现氧化前期氧化速率呈现抛物线规律,并且涂层的氧化以金属元素的向外扩散为主。然而有关 CrN 涂层在真空和大气环境下的热稳定性相结合的研究很少有报道。因此,本文研究了 CrN 涂层在真空和大气环境下的热稳定性。

1 试验

1.1 涂层的制备

采用反应磁控溅射技术在氩气和氮气的混合气氛中在 P 型(100)取向的硅片上沉积了 CrN 涂层。溅射沉积时使用对称靶进行溅射,所用靶材为由莱研科技生产的金属 Cr 靶材,其纯度为 99.9%,规格为 300 mm×75 mm×6 mm。溅射电源采用由沈阳科学仪器股份有限公司生产的中频磁控溅射电源。硅基底使用无水乙醇和丙酮分别超声清洗 15 min,并风干。在沉积之前,真空室被抽至 1.5×10^{-3} Pa,通入 40 mL/min 的氩气,然后在基板上施加 500 V 的负偏置电压,对样品表面进行 20 min 的溅射清洗,其目的是除去样品表面吸附的杂质,增加膜基结合力。为了提高涂层的纯度,在沉积涂层之前关闭靶挡板,对靶材进行 15 min 预溅射,除去靶材表面的氧化层。在开始沉积时,打开靶挡板,使用一个单独的旋转夹具,使样品在靶面前不断转动,以提高涂层均匀性和致密性,其最小靶基距为 90 mm。为增强 CrN 涂层与硅基底之间的附着力,首先沉积约 200 nm 厚的金属过渡层,然后再通入氮气沉积 CrN 涂层。CrN 涂层沉积参数:靶材施加的电流 4 A,电压 450 V,占空比 60%,频率 24 kHz,工作气压 0.75 Pa,基底温度 200 °C,基底负偏置电压 200 V,总气体流量为 100 mL/min,氮气与氩气的流量比为 3:2,沉积时间为 2 h。

1.2 涂层的热稳定性研究方法

为了研究 CrN 涂层在真空环境中的热稳定性,将样品置于超高真空热脱附系统中,系统真空度被抽至低于 1×10^{-5} Pa,然后以 10 °C/min 的加热速率从室温分别加热到 500、600、700、800、900、1 000 °C,然后保温 30 min,最后随炉冷却。此外,在对样品开

始加热的同时用四极质谱仪(QMS)检测系统中产生的挥发性物质,并且利用多重离子检测模式记录了相对原子或分子质量为 4、14、17、18、28、30、40、44 的信号,其中部分信号如 30、40、44 用来检测热脱附过程中背底真空的变化,而其他信号用来检测其他种类的挥发性物质。其中与 N 有关的信号为 14(N 原子)和 28(N₂分子)。但是相对原子质量为 28 的信号也可能是由吸附在涂层表面的 CO 提供,因此选择相对原子质量为 14 的信号作为涂层中 N 释放的标准^[22]。

为了研究 CrN 涂层在大气中的热稳定性,样品被放置在一个两端开口的石英管中,在大气环境中将样品以 10 °C/min 的升温速率从室温分别加热到 600、700、750、800、850 °C,保温 1 h 后,样品随炉冷却。

1.3 涂层的表征

利用真空热脱附谱考察了在真空环境中不同温度下涂层中 N 的释放行为。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6701F, Japan)观察氧化前后涂层的表面和断面形貌的变化。用拉曼光谱(Raman)表征涂层氧化后表面化学状态的变化。用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu, Japan)分别检测涂层在高温真空和大气环境中晶体结构的演变,其测试参数是:扫描步长 0.02°,扫描范围 10°~80°,扫描速度 5 (°)/min。用能谱仪(EDS)表征了涂层氧化后沿着断面元素的扩散行为。

2 结果与讨论

2.1 涂层中 N 的释放行为

图 1 为当保温温度为 800 °C 时 CrN 涂层的热脱附谱图,其中蓝色曲线代表加热温度随时间的变化曲线,对应右侧温度轴。图 2 为对 CrN 涂层在真空中不同温度下退火过程中的热脱附谱图。通过图 1 可以确定 N 的释放信号开始上升的温度为 664 °C 左右,达到保温温度后开始急剧下降。但是从图 2 中观察到继续加热至 700 °C 没有明显的 N 释放。当温度达到 800 °C 时可以看到较明显的 N 释放信号的上升,但其释放量和释放速率仍然较低,少量 N 的脱附可能是表面吸附的 N 发生解吸或表面 Cr—N 键断裂所致。随着温度继续升高到 900 °C,涂层中的 N 释放量和释放速率开始显著增加。在温度继续升高到 1 000 °C 的过程中, N 的释放信号在 900~930 °C 之间急剧上升,这是由于大量的 Cr—N 键在热效应的作用下迅速断裂,导致大量的 N 发生释放^[22]。当温度高于 930 °C 时, N 的释放信号急剧下降,在温度达到 1 000 °C 时, N 的释放结束。根据之前的报道,磁控溅射沉积的 CrN 涂层中 N 释放的峰中心位置位于 960 °C 左右,而图 2 中 N 释放的峰中心位置位于 930 °C

左右, 形成这种差异的原因可能是由于加热速率和膜厚的不同造成的^[15,22], 也可能是由于涂层的结构不同导致的, 例如生长缺陷和空隙晶界为氮提供快速扩散通道^[15]。为了研究 CrN 涂层在真空环境下退火后晶体结构的变化, 对真空退火的样品进行 XRD 表征。

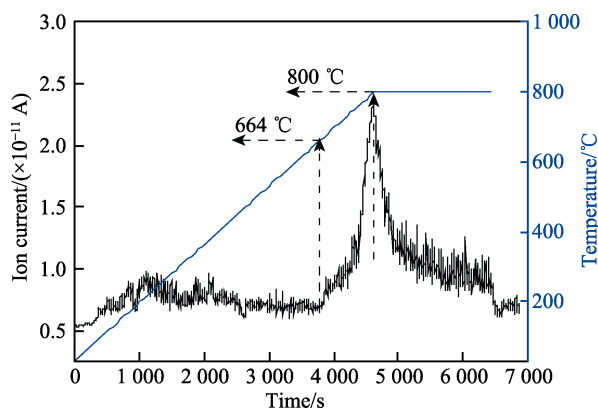


图 1 CrN 涂层在真空中 800 °C 下退火过程中的热脱附谱

Fig.1 Thermal desorption spectra of CrN coatings during annealing at 800 °C in vacuum

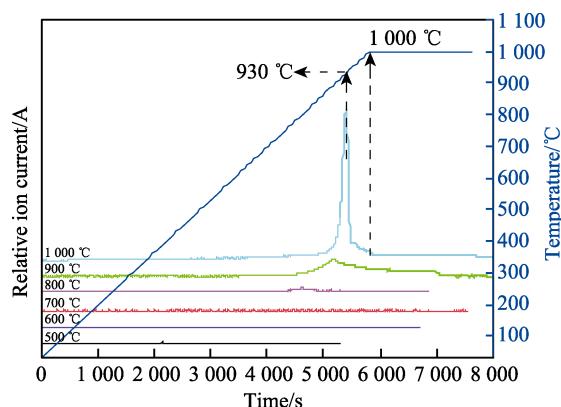


图 2 CrN 涂层在真空中不同温度下退火过程中的热脱附谱

Fig.2 Thermal desorption spectra of CrN coatings during annealing at different temperatures in vacuum

2.2 真空退火后结构的变化

图 3 为样品在不同温度下真空退火后的 XRD 图。由于部分温度的样品发生了剥落, 所以只检测了图示几个温度晶体结构的变化。如图 3 所示, 沉积态 CrN 涂层有 3 个衍射峰, 分别为 37.28° (110)、44.44° (200) 和 63° (211) (JCPDS No. 03-1157)。当温度达到 500 °C 时, 涂层中没有出现 Cr₂N 相, 但涂层的择优取向由 (200) 变为 (110), 这可能是涂层在加热过程中残余应力释放导致。而在 600 °C 时, 在 40.8° 处出现了 Cr₂N 衍射峰, 但此时 N 并没有发生释放, 所以该峰的出现不是由于 CrN 分解导致的。根据已有的文献, 在 500~650 °C 的低温范围内 CrN 涂层的应力释放达到 52%, 因此在该温度下 Cr₂N 相的出现是由于涂层

中残余压应力明显松弛诱导的^[16-17]。当温度达到 700 °C 及以上时, Cr₂N 衍射峰的出现可归因于涂层中 N 的释放所致。而在 50° 位置处 Cr₂O₃ 衍射峰的出现可能是由于在沉积涂层时腔室中残余的氧存在于薄膜中或者吸附于涂层表面的氧, 导致在真空加热时发生氧化所致。当温度达到 900 °C 时, 在 37.5° 处 CrN 的衍射峰强度明显增加, 通过 TDS 结果可知, 此时涂层发生了更加明显的 N 释放, 因此该衍射峰增强的原因可能是 N 释放生成的 Cr₂N 和未分解的 CrN 的叠加峰, 因为通过比对 PDF 卡片可知这 2 种物质衍射峰的位置比较接近。在 43° 位置处存在 2 个重叠峰, 低角度的为未分解的 CrN 的衍射峰, 高角度的是 Cr₂N 的衍射峰, Cr₂N 衍射峰向高角度偏移是因为随着 N 的释放, 涂层中 Cr₂N 的晶面间距变小所致。当温度低于 900 °C 时, 涂层中以 CrN 的衍射峰为主, 说明在该温度以下涂层一直比较稳定, 涂层中的 N 并没有发生大量的释放。当退火温度达到 1000 °C 时, 涂层中的 CrN 和 Cr₂N 的衍射峰消失, 其晶体结构主要为 CrSi₂ 相 (JCPDS No. 72-1325)。通过 TDS 分析可知, 在保温温度为 1000 °C 的热脱附曲线中可以观察到, 在温度达到 930 °C 时, 涂层中的 N 几乎完全释放, 说明此时涂层中 CrN 和 Cr₂N 相已经消失, 而随着温度继续升高到 1000 °C 并保温 30 min 的过程中, 由于 CrN 涂层中 N 释放后形成了疏松多孔的结构, 这种结构为基底中的 Si 向涂层内部的扩散提供了路径或通道, 因此基底中的 Si 在这种持续升温 and 保温的热驱动作用下向涂层内部发生扩散, Si 与涂层中的 Cr 成键形成 CrSi₂ 相。通过以上分析可以得到 CrN 涂层在真空环境中在 900 °C 以下是热稳定的。当温度高于 900 °C 时, 涂层中的 Cr—N 键就会迅速发生断裂, 导致大量的 N 释放, 涂层的热稳定性急剧下降。

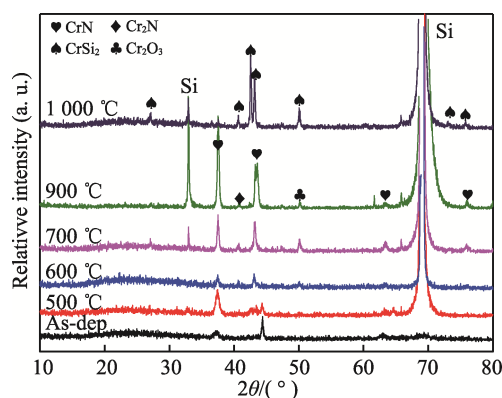


图 3 在真空中不同温度退火后 CrN 涂层的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of CrN thin coatings annealed at different temperatures in vacuum

2.3 氧化后涂层表面和断面形貌变化

图 4 显示了在大气中不同温度下退火 1 h 后 CrN

涂层表面形貌变化。图 4a 是沉积态涂层的表面形貌, 可以看到表面较均匀致密, 无明显的缺陷。随着温度继续升高, 在 700 °C 退火后, 涂层表面的颜色由银灰色变为浅黄色, 说明涂层已经发生氧化。随着温度进一步升高, 涂层颜色逐渐转变为绿松石色。当退火温度达到 750 °C 时, 如图 4d 插图所示, 在涂层的低倍表面形貌中可以观察到大量裂纹, 裂纹的产生可能是由于涂层中热失配应力的作用所致^[17]。当温度达到 800 °C 时, 如图 4e 所示氧化物颗粒明显长大, 这是

由于晶粒聚结效应所致^[23]。当温度达到 850 °C 时, 如图 4f 所示氧化物晶粒普遍增大并呈现多面体结构^[20,23], 说明氧化物颗粒在更高的温度下进一步生长, 涂层氧化程度加深。

图 5 显示了在大气中不同温度退火 1 h 后 CrN 涂层断面形貌变化。通过图 5a 可以观察到沉积态涂层呈现柱状方式生长, 并且膜厚均匀, 厚度为 2.4 μm 左右。当温度达到 600 °C 时, 涂层断面形貌没有明显的变化, 厚度轻微增厚。当温度达到 700 °C 时, 涂层

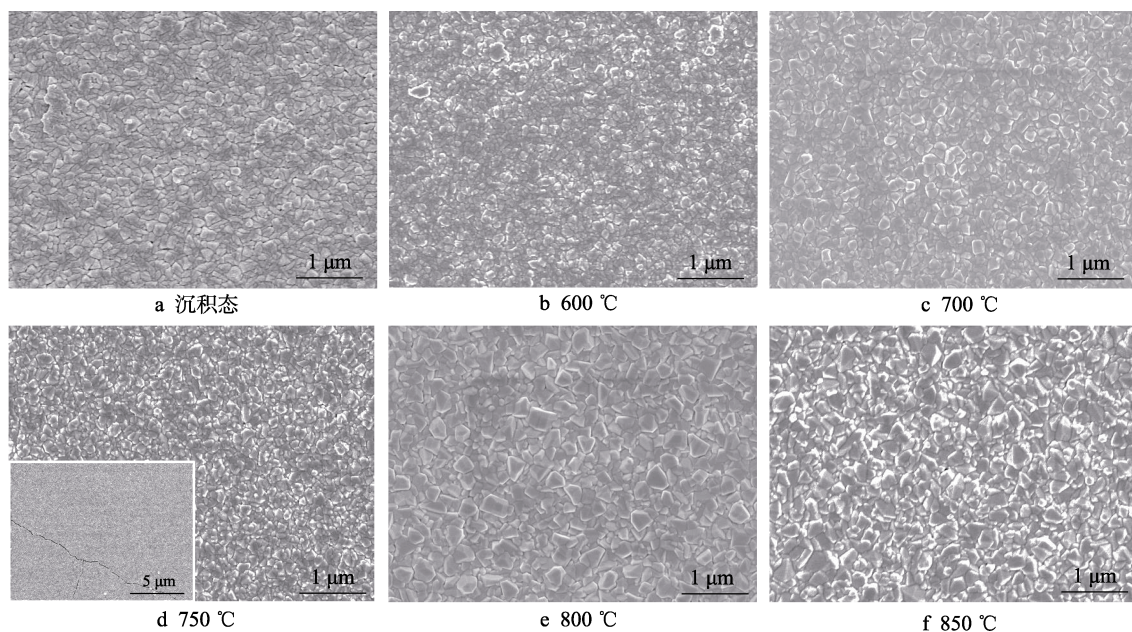


图 4 在大气中不同温度下退火后 CrN 涂层的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of CrN coatings annealed at different temperatures in air: a) as-dep; b) 600 °C; c) 700 °C; d) 750 °C; e) 800 °C; f) 850 °C

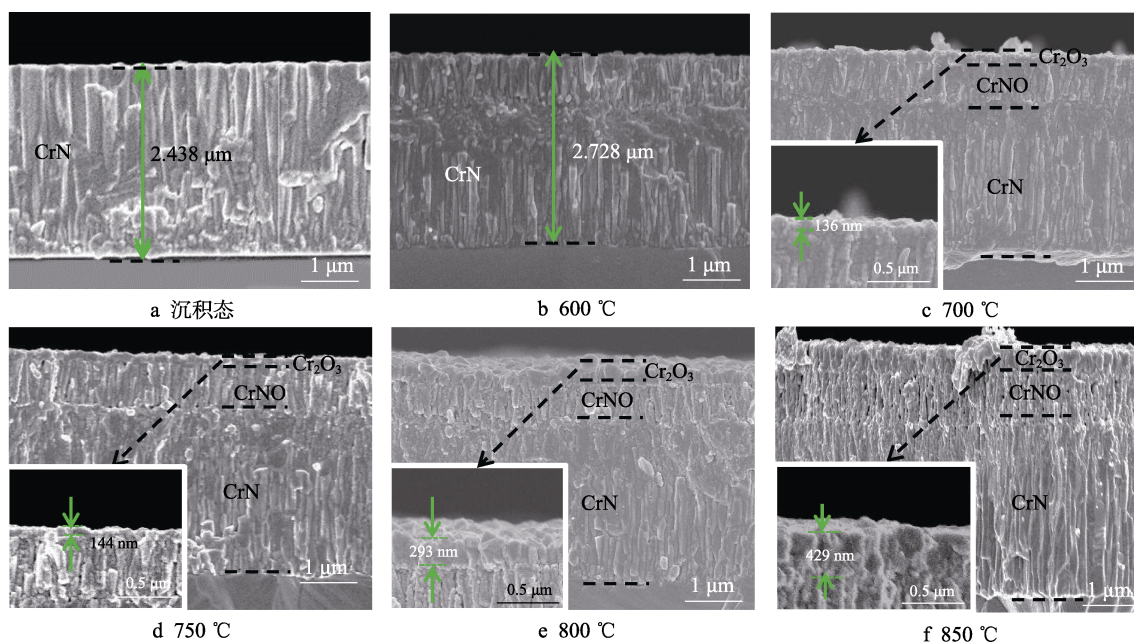


图 5 在大气中不同温度下退火后 CrN 涂层的断面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of CrN coatings annealed at different temperatures in air: a) as-dep; b) 600 °C; c) 700 °C; d) 750 °C; e) 800 °C; f) 850 °C

的断面呈现出 3 种不同的形貌, 在最表层形成了一层很薄但相对致密的氧化层, 厚度大约为 136 nm。在氧化层下方的一层为 $\text{CrO}_x\text{N}_{1-x}$ 的复合层, 因为随着温度的升高, 少部分氧会继续扩散到氧化层下方的 CrN 层, 与 CrN 结合形成一个中间过渡层。最底层为未反应的 CrN 层。随着温度继续升高到 850 °C, 涂层的总厚度从沉积态的 2.4 μm 左右逐渐增加到 3.4 μm 左右, 氧化层的厚度从 700 °C 的 136 nm 左右逐渐增加到 429 nm 左右。并且在氧化物层下方的 $\text{CrO}_x\text{N}_{1-x}$ 层出现一些孔洞, 变得疏松多孔。这种疏松多孔的结构可能是由于温度的升高, N 向外扩散时形成的气孔^[4,19]。

2.4 氧化后表面化学结构变化

为了研究涂层退火后化学结构的变化, 采用拉曼散射法分析了不同温度下退火后 CrN 涂层的表面化学结构。图 6 为大气中不同温度下退火后 CrN 涂层拉曼位移的变化。通过图 6 可以看出, 在沉积态的涂层中未检测到任何拉曼峰。在 600 °C 退火后也没有出现有关氧化物的峰。当涂层经过 700 °C 退火后, 在 548 cm^{-1} 处出现 1 个氧化物峰^[20], 说明涂层已经开始氧化。当加热温度达到 750 °C 时, 在 300 cm^{-1} 和 343 cm^{-1} 处出现了 2 个峰强较弱的新的氧化物峰^[21]。在 800 °C 时出现了 5 个明显的 Cr_2O_3 的特征峰, 分别位于 300、343、527、548、613 cm^{-1} ^[20-21]。5 个特征峰的出现表明, 在 800 °C 时, CrN 涂层发生显著氧化。在 850 °C 时, 在 692 cm^{-1} 位置出现了 1 个新的峰, 该峰有可能是更高价态的 Cr 的氧化物的峰或者氮氧化物的峰。

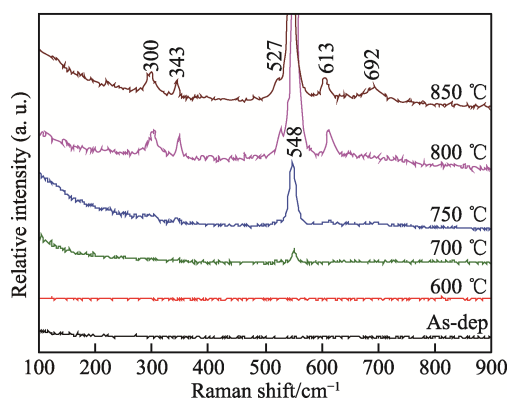


图 6 在大气中不同温度退火后

CrN 涂层的拉曼谱图

Fig.6 Raman spectra of CrN coatings annealed at different temperatures in air

2.5 氧化后晶体结构变化

为了进一步研究涂层退火后在更厚度上晶体结构的变化, 采用 X 射线衍射 (XRD) 表征涂层的晶体结构, 图 7 为在大气中不同温度退火 1 h 后 CrN 涂层晶体结构的演变。当氧化温度达到 600 °C 时, 在

50.2°附近出现 1 个 Cr_2O_3 氧化物峰^[17,21]。在 40.66°附近出现了 Cr_2N 的峰 (JCPDS No. 03-1191)。根据先前的报道, 在低温下 CrN 的这种相变是由于涂层中热诱导的残余应力的松弛引起的^[16,24]。CrN 在 44.44°处的 (200) 峰向低角度移动了 1 个小角度, 这可能是残余应力释放引起的晶格畸变的结果。当温度低于 800 °C 时, 没有出现新的 Cr_2O_3 衍射峰, 说明在 600~800 °C 的温度区间内涂层中 Cr_2O_3 氧化物的晶体结构变化并不大, 只是 Cr_2O_3 氧化层厚度的缓慢增加。而在 800 °C 及以上的温度下出现了新的 Cr_2O_3 衍射峰, 表明涂层表层的 Cr_2O_3 形成了更加复杂的多晶结构。在 800 °C 处 Cr_2N 衍射峰的再次出现可归因于涂层中 N 的释放。当温度达到 850 °C 时, 涂层各衍射峰的强度显著增加, 表明随着温度的升高, 涂层中氧化物和氮化物的结晶性均增强, 氧化程度加深。

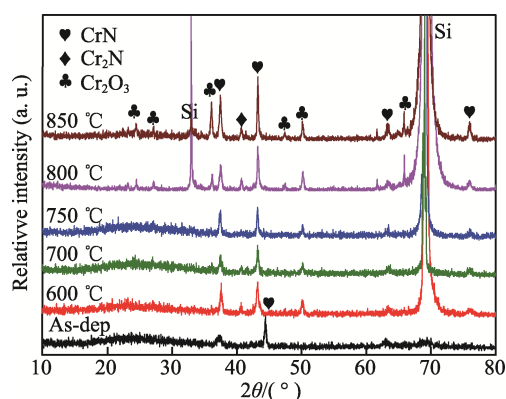


图 7 在大气中不同温度退火后 CrN 涂层的 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns of CrN thin coatings annealed at different temperatures in air

2.6 涂层的氧化机制

为了进一步研究 CrN 涂层在大气中退火时的氧化行为, 对不同温度退火后样品的断面进行了 EDS 线扫描和面扫描分析。图 8 为 CrN 涂层在大气中不同温度退火后得到的涂层的断面形貌图和相应的元素线分布图。从图 8 中不同温度退火后断面的线分布图可以观察到沉积态涂层中的元素分布均匀。在温度升高到 700 °C 时, N 元素发生轻微的扩散, 并且表层发生轻微氧化。而随着温度升高到 750 °C 及以上温度, 涂层表面的氧化程度加重, 并且涂层内部元素扩散越剧烈, 可以观察到 N 元素的峰位于 O 元素的峰右侧, 这说明 N 在表层富集而不是扩散出去。这是因为在扩散过程中生成了一定厚度的致密的 Cr_2O_3 氧化层, 而氧化层的存在对 N 元素的向外扩散起到了阻挡作用^[4,15,19,25-26]。此外, 与沉积态涂层的 Cr 元素变化相比较, 700 °C 以上涂层表层的铬元素含量明显高于涂层内部, 说明内部的铬原子在氧化过程中向涂层表面扩散, 导致表层 Cr 含量较高。为了进一步验证涂层内部元素的扩散行为, 对断面进行了面扫描。

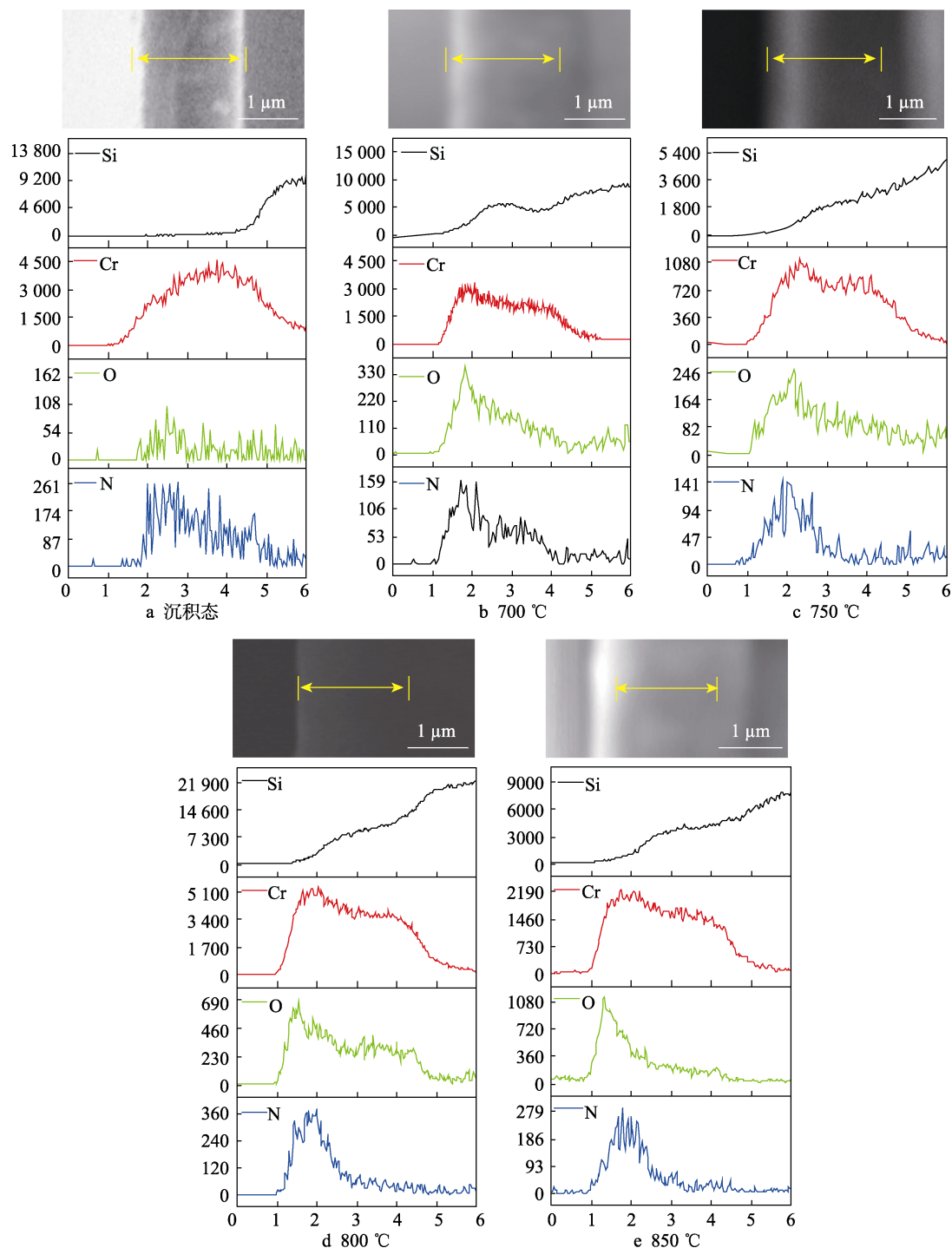


图 8 在大气中不同温度下退火后 CrN 涂层的断面 SEM 图以及对应的元素线分布图

Fig.8 The cross-sectional morphology of CrN coatings annealed at different temperatures and the corresponding element line distribution in air: a) as-dep; b) 700 °C; c) 750 °C; d) 800 °C; e) 850 °C

图 9 为 CrN 涂层在不同温度下退火后的断面形貌图以及对应的元素面分布图。从图 9a 和图 9b 右侧所对应的 N 元素面分布图中绿色虚线标明的位置可以观察到 N 元素富集带较宽，和 Cr 元素的富集带宽度较接近，说明在温度低于 700 °C 时 N 元素没有发生明显的向外扩散。而通过图 9c—e 右侧所对应的 N 元素的面分布图可以得到随着温度升高到 750 °C 及以上时，涂层中的 N 元素逐渐向表面扩散并在表层

形成富集区，N 元素的富集区明显变窄，这与线轮廓图吻合得很好。并且随着氧化程度的加深，涂层表层 O 元素的富集越来越明显。通过对比温度在 750 °C 及以上的面分布图中绿色虚线标明的 N 元素与 O 元素的富集区可以发现，O 元素富集区在 N 元素富集区上方，这进一步说明了致密氧化层的存在对 N 元素的扩散具有明显的阻挡作用。

图 10 为 CrN 涂层在大气退火过程中发生氧化的

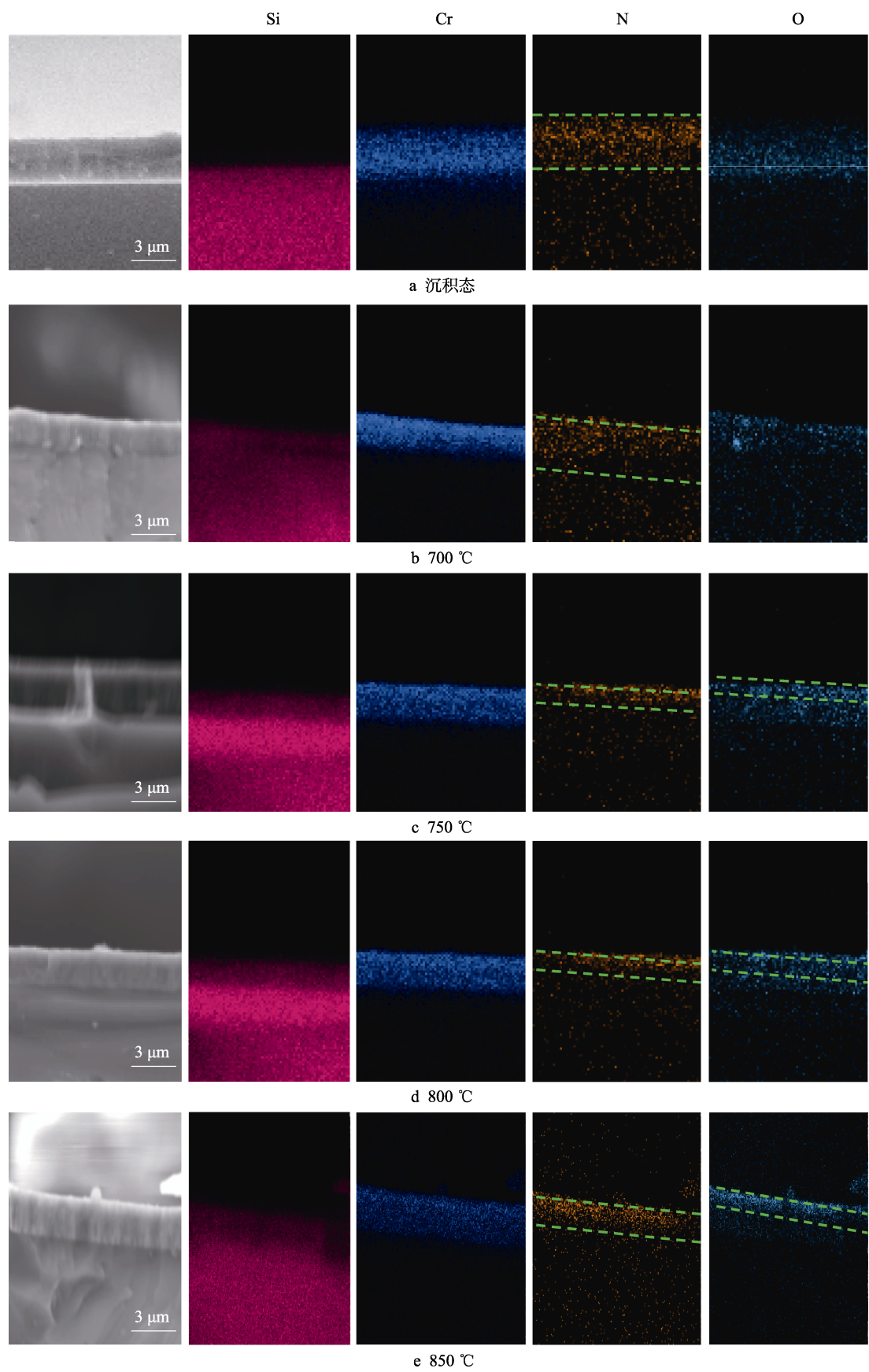


图 9 不同温度下退火后 CrN 涂层断面的形貌以及相应的元素面分布图

Fig.9 The cross-sectional morphology and corresponding element surface distribution of CrN coatings annealed at different temperatures were obtained: a) as-dep; b) 700 °C; c) 750 °C; d) 800 °C; e) 850 °C

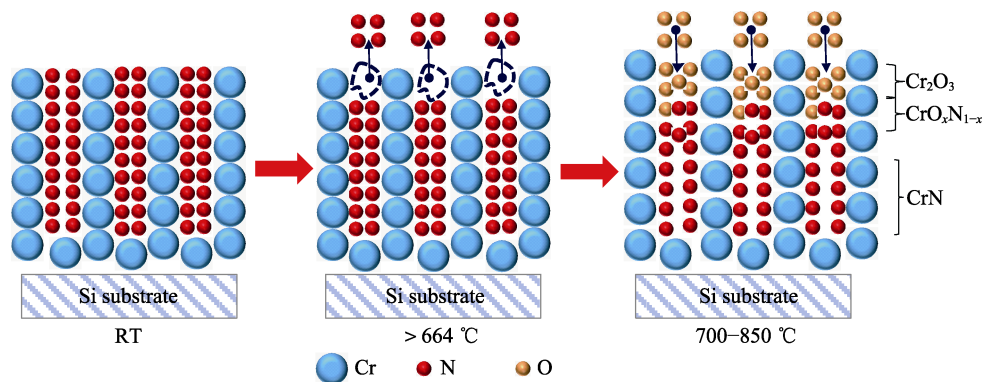


图 10 CrN 涂层氧化机理图
Fig.10 Oxidation mechanism diagram of CrN coating

机理图。通过该图可以说明 CrN 涂层的氧化过程是当温度达到 N 开始释放的温度 (664 °C) 时, 由于涂层表层的氮原子相较于内部的氮原子更容易发生释放, 因此当表层的 N 发生释放后, 会在涂层中形成空位, 它为氧的进入提供了可能。此时, 环境中的氧会迅速进入表层, 填充氮释放形成的空位, 与 Cr 结合形成一层薄而致密的 Cr_2O_3 氧化层, 而氧化层较致密, 会起到扩散阻挡的作用。并且, 随着温度的升高, 涂层变得不稳定, N 的释放更加明显。然而, 由于氧化层的扩散阻挡效应, 继续释放的 N 会在氧化层下方富集。同时发现涂层中的 Cr 也向表面扩散。因此, 在氧化层下方会生成一层富含 N、Cr 的 $\text{CrO}_x\text{N}_{1-x}$ 固溶体层, 该固溶体层对 CrN 涂层的内部也有一定的保护作用^[27]。同时, 致密氧化层对环境中的氧的进入也会产生阻挡作用^[28]。因此, CrN 涂层具有优良的抗氧化性能。

3 结论

1) 在真空环境中, CrN 涂层在 900 °C 以下是热稳定的, 晶体结构以 CrN 为主, 部分 CrN 转变为 Cr_2N 。在 900 °C 以上, 涂层迅速分解, 在 1 000 °C 时分解完全。

2) 在大气环境中, CrN 涂层在 700 °C 及以上发生氧化。当涂层氧化后, 表面生成的 Cr_2O_3 氧化层具有扩散阻挡效应, 导致涂层内部的 N 和 Cr 原子在向表面扩散时受到阻碍, 在氧化层下方富集。同时氧化层还会阻碍大气中氧的进入。因此致密的 Cr_2O_3 氧化层不仅可以提高涂层的热稳定性, 还可以对内部的 CrN 涂层起到保护作用, 防止整个涂层发生氧化, 这是 CrN 涂层热稳定性较好的原因。

参考文献:

[1] MAYRHOFFER P H, RACHBAUER R, HOLEC D, et al. Protective Transition Metal Nitride Coatings[M]. Amster-

dam: Elsevier, 2014: 355-388.

- [2] DU J W. Mechanical Properties, Thermal Stability and Oxidation Resistance of TiN/CrN Multilayer Coatings[J]. Vacuum, 2020, 179: 109468.
- [3] CASTALDI L. Effect of the Oxygen Content on the Structure, Morphology and Oxidation Resistance of Cr-O-N Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 545-549.
- [4] LIU Jun-kai, et al. Oxidation Behavior, Thermal Stability, and the Coating/Substrate Interface Evolution of CRN-Coated Zircaloy under High-Temperature Steam[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109416.
- [5] 宋贵宏, 杜昊, 贺春林. 硬质与超硬涂层: 结构、性能、制备与表征[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- SONG Gui-hong, DU Hao, HE Chun-lin. Hard and Superhard Coatings: Structure, Properties, Preparation and Characterization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [6] LIN J. A Study of the Oxidation Behavior of CrN and CrAlN Thin Films in Air Using DSC and TGA Analyses[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3272-3283.
- [7] VAN STAPPEN M. State of the Art for the Industrial Use of Ceramic PVD Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74-75: 629-633.
- [8] NAVINŠEK B. Industrial Applications of CrN (PVD) Coatings, Deposited at High and Low Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97(1-3): 182-191.
- [9] GEKONDE H O. Tribology of Tool-Chip Interface and Tool Wear Mechanisms[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(2-3): 151-160.
- [10] MITTERER C. PVD and CVD Hard Coatings[J]. Comprehensive Hard Materials, 2014, 2: 449-467.
- [11] NOMURA T, et al. Material Design Method for the Functionally Graded Cemented Carbide Tool[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(6): 397-404.

(下转第 108 页)