

磁控溅射-热处理两步法制备 Cr_2AlC 涂层及力学性能^{*}

刘 培^{1,2}, 王振玉², 柯培玲², 李晓伟², 吴晓春¹, 汪爱英²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要: Cr_2AlC 属于三元层状化合物 MAX 相, 其兼具金属和陶瓷的综合性能, 如金属的导热、导电、可加工性, 陶瓷的抗氧化、耐腐蚀等性能。利用直流磁控溅射技术和后续退火工艺在高速钢基体上制备了 Cr_2AlC 涂层, 采用 XRD、SEM 等研究了气体流量及热处理工艺对涂层成分和物相组成的影响。结果表明: 气体流量和退火温度对 Cr_2AlC 相的形成至关重要, 气体流量比过大和退火温度过高均不利于 Cr_2AlC 的形成。不同气体流量下沉积态涂层主要由 Cr-C 化合物、非晶或者纳米晶等组成, 均没有发现 Cr_2AlC 相; 涂层经 750 °C 退火后不同气体流量比涂层均有一定量 Cr_2AlC 相形成; 且 Cr_2AlC 相形成的温度范围随 CH_4/Ar 气体流量比增加而变窄。含 Cr_2AlC MAX 相涂层的硬度为 10.6 ~ 17.6 GPa, 弹性模量为 255.3 ~ 323.4 GPa。

关键词: 直流磁控溅射; Cr_2AlC 涂层; 高温退火; 力学性能; 相结构

中图分类号: TG 174.444; TG 113.25

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)01-0064-09

Mechanical Properties of Cr_2AlC Coatings Prepared by DC Magnetron Sputtering and Heat Treatment

LIU Pei^{1,2}, WANG Zhen-yu², KE Pei-ling², LI Xiao-wei², WU Xiao-chun¹, WANG Ai-ying²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072; 2a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 2b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

Abstract: Ternary layered carbide Cr_2AlC is a typical MAX phase. This compound possesses a unique combination of the merits of both metals and ceramics, such as good thermal conductivity, conductive, easy machinability, good corrosion and excellent oxidation resistance. Cr_2AlC coatings were prepared on high speed steel substrate by DC magnetron sputtering method combined with heat post-treatment in this study. The influence of gas flow rates and heat treatment-temperature on the composition and phase in the coatings were also characterized with XRD and SEM. The results show that: the gas flow rate and heat treatment temperature play key roles on the formation of Cr_2AlC MAX phase. The formation of Cr_2AlC phase is suppressed by the increment of CH_4/Ar gas flow rates and the enhancement of annealing temperature. The as-deposited coatings mainly consist of Cr-C compound and amorphous, however, Cr_2AlC phases can be acquired after being annealed at 750 °C for coatings with different gas flow rate. The temperature range of Cr_2AlC phase formation can decrease with increasing CH_4/Ar flow rate ratio. The nano-hardness and elastic modulus of coatings contain Cr_2AlC MAX phase are 10.6-17.6 GPa and 255.3-323.4 GPa.

Keywords: DC magnetron sputtering; Cr_2AlC coating; annealing; mechanical properties; phase structure

收稿日期: 2015-08-28; **修回日期:** 2015-11-06; **基金项目:** * 国家重大科技专项(2015ZX06004-001); 宁波市国际合作项目(2014D10014); 宁波市重点科技项目(2014B10032)

通讯作者: 柯培玲(1979-), 女(汉), 研究员, 博士; **研究方向:** PVD 新型减摩耐磨防护涂层材料; **Tel:** (0574) 8669 4790; **E-mail:** Kepl@nimte.ac.cn

网络出版日期: 2016-01-30 17:47; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1747.020.html>

引文格式: 刘培, 王振玉, 柯培玲, 等. 磁控溅射-热处理两步法制备 Cr_2AlC 涂层及力学性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 64-72. LIU P, WANG Z Y, KE P L, et al. Mechanical properties of Cr_2AlC coatings prepared by DC magnetron sputtering and heat treatment[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 64-72.

0 引 言

过渡族金属(Cr, Ti 等)氮化物和碳化物涂层因具有硬度高、化学性能稳定、耐热抗氧化等优点,是常用的硬质涂层。其中, Cr-C 化合物涂层由于其较高的硬度,优异的耐腐蚀性能等,作为保护涂层可以提高基体构件的综合性能^[1-3]。进一步研究发现,在 Cr-C 化合物涂层中添加 Al 能有效改善涂层的耐磨性能等^[4-5],特别是调控 Cr-Al-C 体系化合物结构,可使其形成一种三元相的 Cr_2AlC 涂层材料,呈现出更加优异的抗高温氧化和抗腐蚀性能^[6]。

Cr_2AlC 相是六方层状(空间群 $\text{P6}_3/\text{mmc}$)结构,属于 MAX 相。其晶体结构中 C 原子填充于 Cr 原子形成的八面体空隙中, Cr_2C 层与 Al 原子平面层交替排列。Cr 和 C 原子主要以强共价键和离子键结合; Cr 原子和 Al 原子以金属键结合,这使得 Cr_2AlC 兼具金属和陶瓷的综合性能,如金属的导热、导电、可加工性,陶瓷的抗氧化性和耐磨性等^[6]。由于其独特的性能,近期人们对 Cr_2AlC 块体材料的制备及性能进行了广泛研究, Tian 等^[7]采用热压法,以 Cr、Al 和 C 粉按一定的化学计量比,成功地制备了 Cr_2AlC 。Lin^[8-9]等利用热压法获得 Cr_2AlC 相,经 800~1 300 °C 的高温氧化试验后发现 Cr_2AlC 在 1 300 °C 氧化 20 h 仍具有优异的抗高温氧化性能; Cr_2AlC 对熔融 Na_2SO_4 盐也展现出良好的抗热腐蚀性能。因此, Cr_2AlC 涂层作为一种高温防护涂层在核电等领域具有潜在的应用前景。

目前,大部分 Cr_2AlC 涂层研究主要集中于单晶涂层的制备,以及有关形核特征和生长物理机制的探索^[10-13],其制备方法一般都采用磁控溅射技术外延生长 Cr_2AlC 涂层。然而,上述方法存在一些不足,如沉积温度相对较高,对基材要求苛刻(单晶),且涂层沉积厚度较薄,一般小于 1 μm ,从而限制了其广泛应用。

为解决上述问题, Li J J 等^[14]采用 Cr_2AlC 靶,通过阴极电弧低温沉积,再经后续退火的方法在钢基底上制备了厚度达微米级的 Cr_2AlC MAX 相涂层。Rolf 等^[15]利用多个单元素靶交替沉积单元素层,再结合快速退火的方法也获得了 Cr_2AlC 涂层。然而,由于 Cr_2AlC 复合靶制备困难,多个单元素靶又使沉积工艺相对复杂,这对涂层大面积均匀的可控制备是一挑战。

为避免涂层高温沉积过程中对基底的限制,同时便于大面积均匀制备,文中选用易于成分分配控制的 Cr_2Al 合金靶,利用直流磁控溅射技术,在高速钢基底上首先低温沉积了 Cr-Al-C 涂层,再经真空退火处理,制备含 Cr_2AlC 相的 MAX 相涂层,重点研究了气体流量及热处理工艺对 Cr_2AlC 相结构形成的影响,探索 Cr_2AlC 相的形成条件,并对涂层的硬度及弹性模量进行了分析。

1 试验与方法

1.1 涂层制备

采用自主研制的 P600-1 型磁过滤阴极真空电弧复合溅射沉积设备进行涂层制备,沉积设备示意图见图 1。

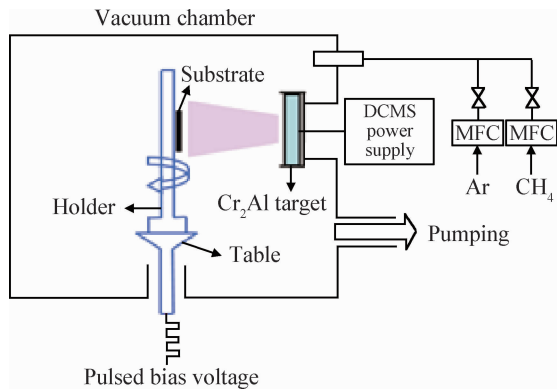


图 1 直流磁控溅射沉积系统示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of the direct current magnetron sputtering (DCMS) deposition system^[16]

基底材料分别选用 P(100)型单晶硅和尺寸 15 mm×15 mm×3 mm 的精抛高速钢片。靶材选用纯度为 99.9% 的 Cr-Al 合金靶(原子比, Cr : Al=67 : 33)。沉积涂层前分别用丙酮和酒精对基底材料超声清洗,再竖直粘在基架上且正对靶材中央,待腔室真空抽至 3.0×10^{-3} Pa 开始试验。首先通入一定量 Ar 气,使腔体压力控制在 1.1 Pa,基底施加脉冲负偏压 -300 V,通过 Ar 离子辉光放电对基底刻蚀 30 min,去除基片表面污染物,之后进行涂层沉积,涂层制备工艺参数如表 1 所示。

为研究退火温度对 Cr_2AlC 相涂层形成的影响,采用真空气氛管式电炉,待真空度在 2.0×10^{-2} Pa 以下时,以 5 K/min 升温速率使涂层分别在 700、750、800 和 850 °C 下退火 1.5 h。其

中,5 K/min 升温速度是为避免涂层中热裂纹的产生,而真空度主要为考虑实际条件和达到真空度的时间,且真空度对退火后涂层中物相变化的影响不大。

表 1 Cr-Al-C 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the Cr-Al-C coatings	
Parameters	Values
Target power of Cr ₂ Al/kW	1.3
Negative bias voltage/V	-200
Flow rate ratio of CH ₄ /Ar	7/93, 14/86, 16/84, 18/82, 20/80
Pressure/Pa	0.52
Deposition time/min	180

1.2 涂层的结构及性能表征

采用 FEI Quanta 250FEG 场发射扫描电镜观察涂层微观形貌,加速电压 20 kV。采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析涂层物相组成,入射 X 射线采用 Cu 靶的 K α 特征谱线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描角度范围为 10 $^{\circ}\sim$ 90 $^{\circ}$,步长 0.01 $^{\circ}$ 。

利用拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex)分析涂层内物质的分子结构,选用 Ar⁺ 激光光源,波长为 532 nm。利用辉光放电发射光谱仪(GDA-750PH)分析涂层成分,测试波长范围为 119~800 nm。

利用 Nano G200 纳米压痕仪测试涂层的纳米硬度及弹性模量,采用动态实时加卸载模式,压入深度为 500 nm,加载时间 15 s,为了降低误差,取 4 个测点的平均值。

采用绝热法计算涂层中各物相的质量分数(W_j),其公式如下^[17]:

$$W_j = \frac{I_j}{k_i^j \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{I_i}{k_i^j} \right)} \tag{1}$$

式中, I_j 表示物相 i 的衍射强度, k_i^j 为常数,可通过 PDF 卡片获得。

2 结果与讨论

2.1 涂层的成分

鉴于 EDS 对 C 等轻元素无法准确检测,为

更精确获得涂层中元素成分变化,利用辉光放电光谱仪对沉积态的 5 种不同 CH₄/Ar 流量比下制备的涂层元素含量进行分析。

表 2 为涂层沿深度方向各元素的平均原子数分数。结果表明:气体流量变化对沉积态涂层中的成分影响显著;随 CH₄/Ar 流量比增加,涂层中 C 含量明显增加,而 Cr 含量降低,Al 含量有一定程度波动。CH₄/Ar 流量比低于 16/84 时,涂层中 Cr 与 Al 的原子数分数相较于靶材原子的 2:1 有一定的偏离。

表 2 不同 CH₄/Ar 流量下 Cr-Al-C 涂层的化学成分

Table 2 Chemical composition of Cr-Al-C coatings with different flow rates of CH ₄ /Ar (a/%)			
Flow rate ratio of CH ₄ /Ar	Cr	Al	C
7/93	63.54	27.60	8.86
13/87	60.13	25.42	14.45
16/84	58.96	23.06	17.98
18/82	53.77	27.52	18.71
20/80	52.92	26.64	20.44

一方面,通过溅射得到与靶材成分相同的涂层要求靶材溅射已经达到稳态,且靶材内的元素扩散系数有限,由于没有足够的证据来证明靶材在溅射的过程中达到了上述条件,所以无法排除上述因素的影响^[18]。其次,这可能与腔体中较多的 Ar 离子导致的 Al 元素反溅射加剧有关。

2.2 涂层的物相

图 2 为不同气体流量与退火温度条件下涂层的 XRD 图谱。由图 2(a)可知:沉积态涂层中均未发现 Cr₂AlC MAX 相,而主要以 Cr₇C₃ 化合物、非晶或纳米晶等形式存在。这主要由于涂层沉积温度太低($\sim$ 50 $^{\circ}\text{C}$)造成的。在涂层制备过程中,影响 Cr₂AlC MAX 相形核及生长的因素主要有两个:一是 MAX 相自身结构的复杂性。由于 MAX 相晶胞结构复杂,C 轴较长,这使得原子在 MAX 相形成过程中扩散距离较长,需要的扩散激活能大,因而 MAX 相形成温度高。二是原子之间的键能。键能越大,需要的扩散激活能越高^[18]。在 Cr-Al-C 体系中,Cr-C 键的键能较强,阻碍了 Cr、C 原子的扩散,有利于促进 Cr-C 等陶瓷相的形成,而抑制了 Cr₂AlC MAX 相的形成。

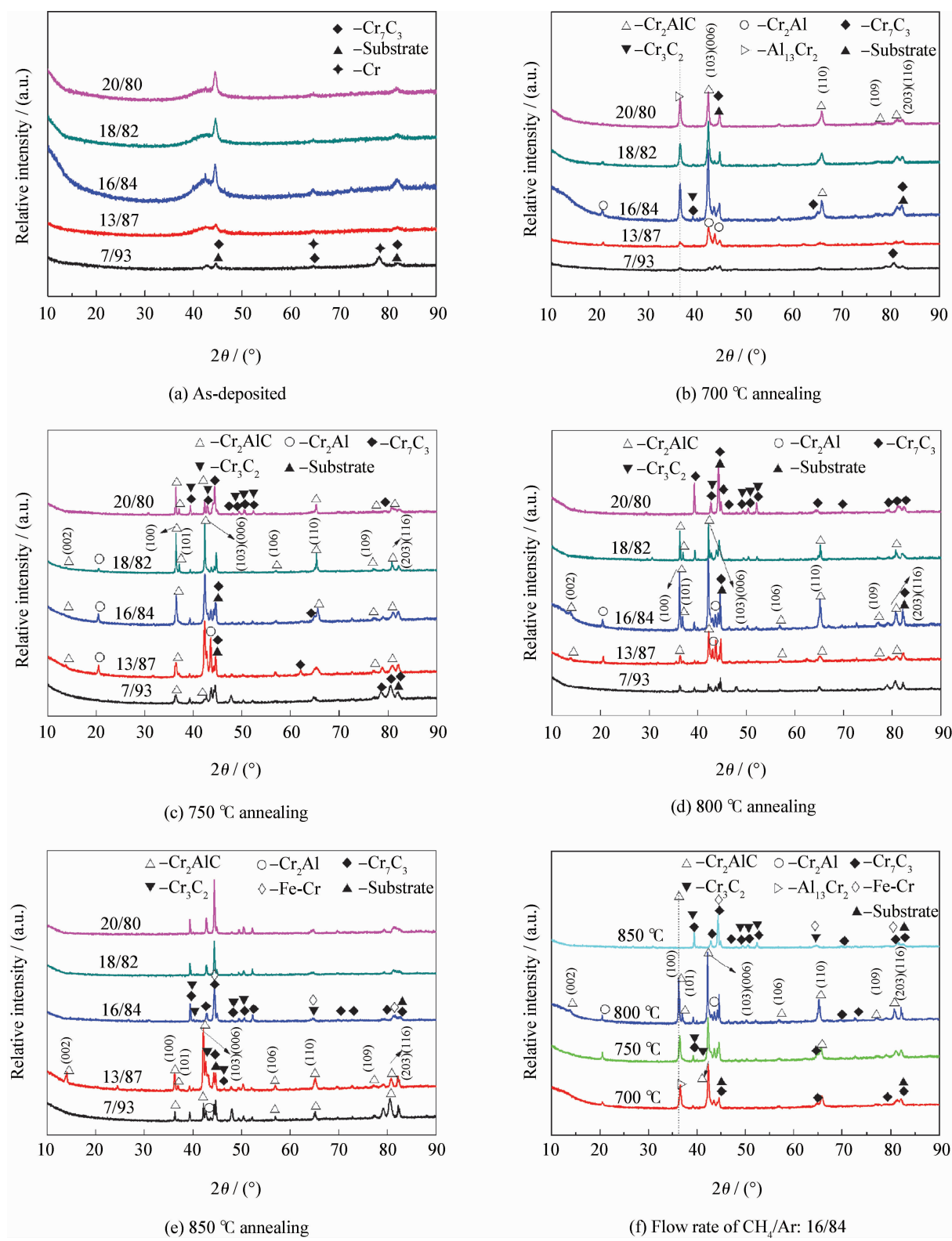


图 2 不同气体流量及退火温度下涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the coatings with different gas flow rates and annealed temperatures

图 2(b)为 700 °C 退火后不同 CH_4/Ar 流量比下涂层的 XRD 图谱。当 CH_4/Ar 流量比低于 16/84 时,涂层主要由 $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ 、 Cr_2Al 、 Cr_7C_3 等物相组成,未出现 Cr_2AlC 相。这是由于涂层中碳

含量较少(小于 17.98%),使得形成 Cr_2AlC 相过程中的 C 空位较多,需要涂层中更多远距离的 C 原子进行补充,C 原子扩散距离增加,所需的能量更高,所以 Cr_2AlC 相的生成可能需要进一步提高退火温度;流量比大于 16/84 时,涂层中碳含量增加,形成 Cr_2AlC 相过程中的 C 空位相对变少,涂层中出现 Cr_2AlC 相。

不同流量比下的涂层在 750 ℃退火后,均有一定量 Cr_2AlC 相生成。如图 2(c)所示,气体流量比低于 16/84 时,涂层中碳含量较少,所以伴随一定量的 Cr_2Al 化合物生成;当流量比达到 16/84~18/82 时,涂层主要由 Cr_2AlC 相组成,其相对含量达 80%以上;然而流量比进一步增加达到 20/80 时,涂层中 Cr_2Al 化合物相消失,形成的 Cr-C 化合物大幅增加,其含量接近 40%。这是由于 C 含量升高,涂层中 Cr-C 化合物增多,Al 元素很难插入键能较强的 Cr-C 化合物中,因此较多的 Cr-C 化合物,在一定程度上也抑制了 Cr_2AlC MAX 相的形成。表 3 为具体通过绝热法计算获得的 750 ℃退火后涂层中各物相的质量分数。

表 3 不同 CH_4/Ar 流量比下涂层在 750 ℃退火后各物相的质量分数

Table 3 Mass friction of the Cr-Al-C coatings with different flow rates of CH_4/Ar annealed at 750 ℃ ($\omega/\%$)

Flow rate ratio of CH_4/Ar	Cr_2AlC	Cr_2Al	Cr-C
7/93	20.6	38.9	40.5
13/87	66.7	16.7	16.6
16/84	81.4	8.1	10.5
18/82	82.1	7.2	10.7
20/80	60.6	0	39.4

800 ℃退火后(图 2(d)),不同流量比下涂层的衍射峰强度增强,结晶性改善。但流量比为 20/80 时,涂层中更倾向于形成 Cr-C 化合物,导致 Cr_2AlC 相完全消失。这是由于当退火温度升高时,涂层中形成更多稳定的 Cr-C 化合物,进而抑制了 Cr_2AlC 相的形成。退火温度进一步升高,850 ℃退火,涂层中 Al 元素向基底扩散和挥发作用加剧,导致涂层中 Al 元素缺失更为严重(<8.7%),而基底中 Fe 元素明显向涂层方向扩

散(图 6(e))。涂层中 Cr-C 化合物增加,且出现 Fe-Cr 化合物衍射峰。当流量比低于 16/84 时,由于涂层中 C 含量较低(<14.45%),此时形成的 Cr-C 化合物相对较少,尽管存在 Al 元素的缺失,仍有少量的 Cr_2AlC 相存在;而流量比大于 16/84 时,涂层中 C 含量相对较高(>17.98%),Cr-C 化合物增多,抑制了 Cr_2AlC MAX 相的形成, Cr_2AlC 相完全消失,涂层主要由 Cr-C、Fe-Cr 化合物组成(图 2(e)),少量的 Al 元素仅可能以固溶或者晶界偏析等形式分布于 Cr-C、Fe-Cr 化合物晶粒间。

上述结果表明: CH_4/Ar 流量比为 16/84~18/82,750~800 ℃退火能获得较高纯度的 Cr_2AlC MAX 相涂层。为进一步分析退火温度对 Cr_2AlC 形成的影响。气体流量比为 16/84 的涂层不同温度退火后的物相进行分析,如图 2(f)所示。700 ℃退火后,涂层由 $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ 、 Cr_2Al 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 和 Cr_2AlC 等物相组成。较多 Cr-Al 化合物的存在表明涂层中原子扩散尚未充分进行,生成更多 Cr_2AlC 需进一步提高退火温度或延长反应时间。750~800 ℃退火, $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ 相消失, Cr_2AlC 等物相衍射峰增强, Cr_2Al 衍射峰减弱。表明反应较为充分进行。850 ℃退火后,涂层中 Cr_2AlC 相完全消失,涂层由 Cr-C 化合物,Fe-Cr 化合物的形式存在。因此,对于流量比 16/84 涂层,700~800 ℃内退火,温度的升高利于 Cr_2AlC 相的形成,而 850 ℃退火,由于 Al 元素的挥发和向基底扩散行为导致涂层中贫 Al 严重, Cr_2AlC 相完全消失。

综上所述,采用固相反应方法可以在一个很宽的成分范围内获得含 Cr_2AlC 相涂层。由于固相反应过程不可避免地伴随一定 Al 元素的损耗;在较高退火温度(>750 ℃)和 C 含量(>18.71%)时,涂层更易向 Cr-C 化合物相发生转变;且退火温度越高,向 Cr-C 化合物相发生转变涂层中所需的碳含量越低。而 Cr-C 化合物键能较强,很难打断,Al 元素难以插入 Cr-C 化合物薄层中,进而抑制了 Cr_2AlC 相的形成。已有研究表明 X 位置上的空位有利于 MAX 相的形成^[18]。因此,生成稳定含 Cr_2AlC MAX 相涂层所需的 C 含量随退火温度的升高而降低;退火温度随 C 含量的增加而减小。

Cr_2AlC 含有较难形成的 Cr-Al 键,而且

Cr₂AlC 的六方结构中,Al 原子规则有序排列在每两层 Cr,C 八面体之间。所以涂层再结晶形成 Cr₂AlC 相显然需要很高的能量,相应需要很高的退火温度。研究表明:CH₄/Ar 流量比为 16/84~18/82,退火温度为 750~800 ℃ 时可获得主要由 Cr₂AlC MAX 相组成的涂层。

为了进一步验证涂层物相组成,对 CH₄/Ar 流量 16/84 的沉积态涂层、750 ℃ 和 800 ℃ 退火后的涂层进行拉曼光谱分析,结果见图 3。研究

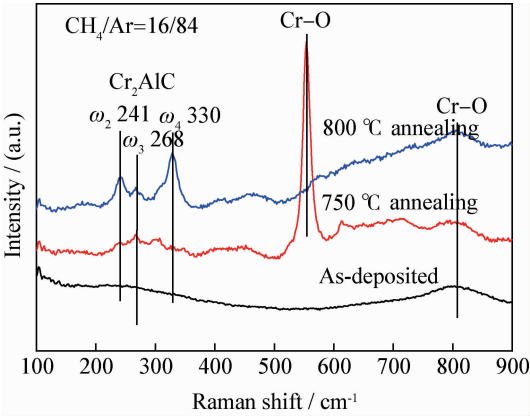
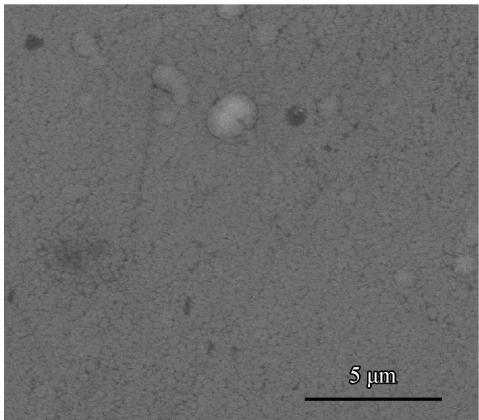


图 3 流量比 16/84 下沉积态、750 ℃ 和 800 ℃ 退火涂层的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of the as-deposited, 750 ℃ and 800 ℃ annealed coatings with CH₄/Ar of 16/84

发现:沉积态涂层主要存在 Cr-C 化合物拉曼峰;750 ℃ 退火后,出现了 Cr₂AlC 3 种振动模式(ω_2 , ω_3 和 ω_4)^[19-20]及 Cr-O 化合物拉曼峰。

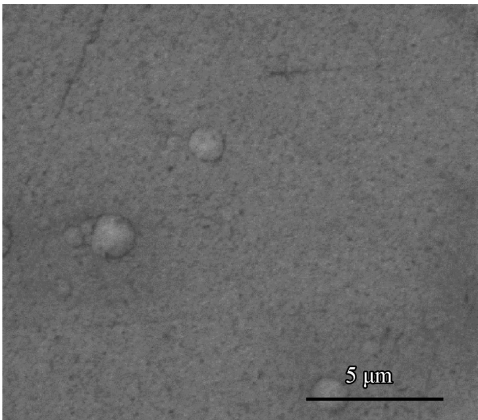


(a) As-deposited

由于 X 射线探测深度较深,涂层表面 Cr-O 化物很薄,故在 XRD 中并未发现 Cr-O 化物。800 ℃ 退火后,Cr₂AlC MAX 相拉曼特征峰强度进一步增强,Cr-O 化物拉曼峰消失,可能由于温度升高,涂层表面 Cr-O 化物分解或挥发,其含量超出拉曼探测下限。

2.3 涂层的形貌

图 4 为气体流量比 16/84 下沉积态涂层与 750 ℃ 退火后涂层的表面形貌。由图可知:沉积态涂层与退火后涂层表面均未发现裂纹等缺陷,但沉积态涂层表面相对退火后较为光滑。图 5 为气体流量比 16/84 沉积态涂层及不同温度退火后涂层的截面背散射形貌,图 6 为对应的 EDS 能谱分析图。退火后,涂层与基底界面处存在一定厚度的热扩散层,这主要是由于退火过程中原子的活性提高,在膜基界面处易向基底或涂层中发生热扩散。低于 800 ℃ 内退火,涂层中 Cr/Al 原子数分数无明显改变,相比于沉积态,退火后涂层 Cr/Al 比有一定增加,这与 Al(熔点 660 ℃)在高温下退火存在一定的挥发和向基底方向扩散有关。在 850 ℃ 退火后涂层中 Al 元素明显减少,且存在大量 Fe 元素,这主要是由于温度升高,Al 元素挥发作用加剧,且向基底有一定的扩散行为,而基底中的 Fe 元素向涂层方向发生明显扩散。退火前后涂层截面均未观察到明显的微观裂纹等缺陷,表明涂层完整性较好。



(b) 750 ℃ annealing

图 4 流量比 16/84 下沉积态涂层和 750 ℃ 退火后涂层的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of the as-deposited and 750 ℃ annealed coatings with CH₄/Ar of 16/84

2.4 涂层的力学性能

不同 CH₄/Ar 流量下沉积态和 750 ℃ 退火后涂层的硬度和弹性模量如图 7 所示。对于沉

积态涂层,随 CH₄/Ar 流量比增加,纳米硬度与弹性模量呈上升趋势,这是由于随着流量比增加,涂层中的碳含量增加,以 Cr-C 键结合的碳

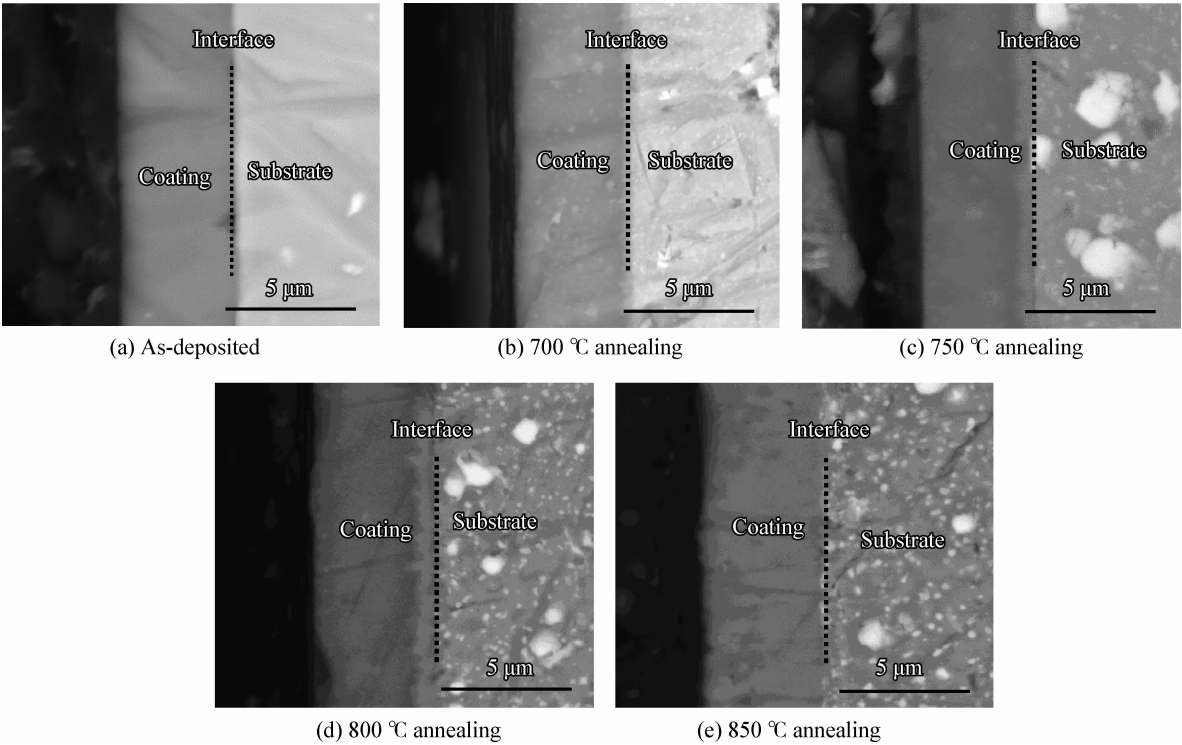


图 5 流量比 16/84 下沉积态、700、750、800 和 850 °C 退火涂层的截面形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of the as-deposited, 700, 750, 800 and 850 °C annealed coatings with CH₄/Ar of 16/84

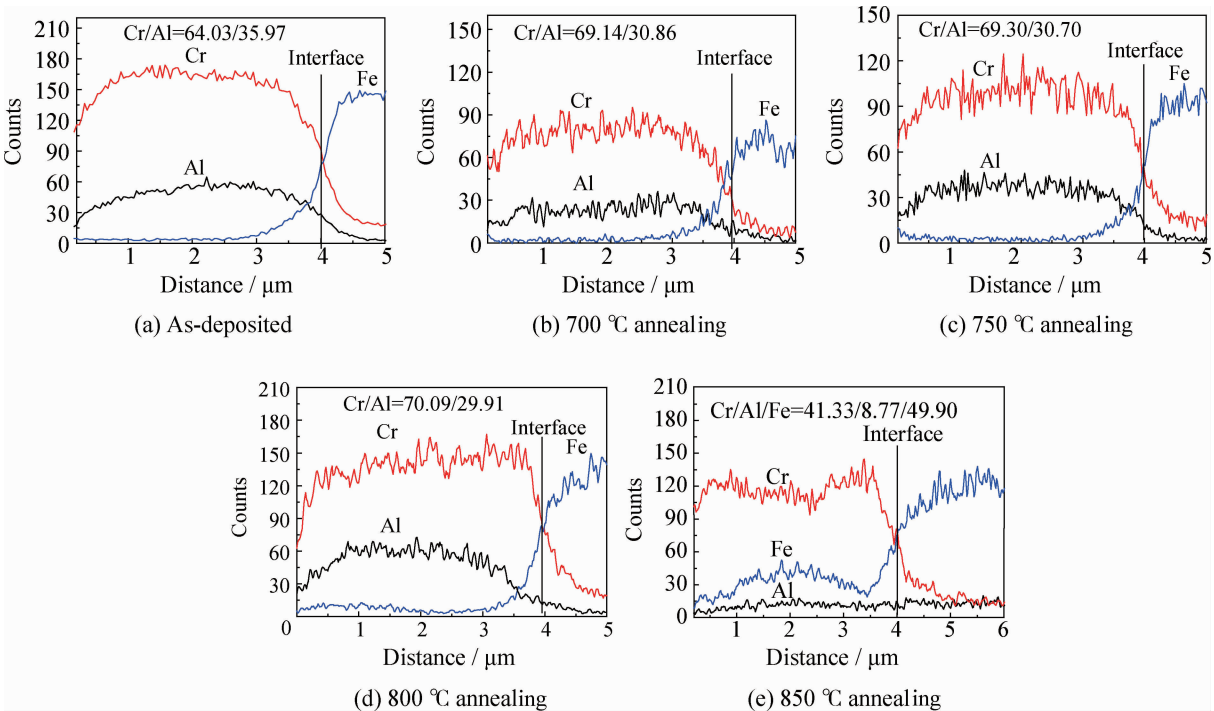


图 6 流量比 16/84 下沉积态、700、750、800 和 850 °C 退火涂层的截面 EDS 能谱

Fig. 6 Cross section element analysis of the as-deposited, 700, 750, 800 and 850 °C annealed coatings with CH₄/Ar of 16/84

化铬陶瓷硬质相增加。750 °C 退火后,涂层纳米硬度和弹性模量相较于沉积态明显增加,这归因于退火过程中涂层发生物相转变,形成 Cr₂Al、Cr₂AlC 和 Cr₇C₃ 等物相。当流量比在 7/93 ~

13/87 内增加时,涂层中形成的 Cr₂Al 金属间化合物减少,Cr₂AlC 相增加,涂层硬度及弹性模量增加;流量比为 20/80 时,涂层中 Cr-C 碳化物显著增加,涂层硬度及弹性模量最大。而 Cr₂AlC

纯度相对较高的 CH₄/Ar 流量比为 16/84 和 18/82 的涂层,其纳米硬度分别为(14.1±0.5) GPa 和(16.2±1.0) GPa,弹性模量分别为(305.3±13.2) GPa 和(309.2±8.8) GPa。

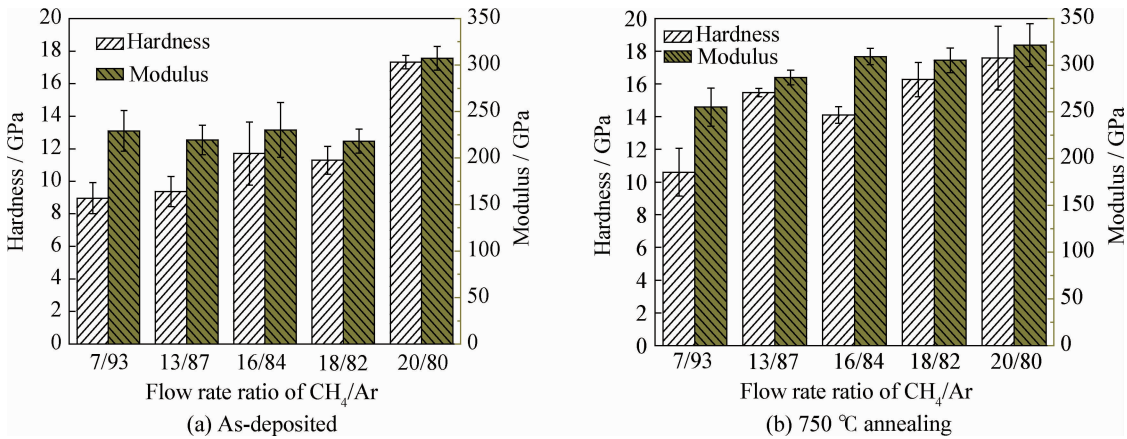


图 7 不同气体流量比下沉积态和 750 °C 退火涂层的硬度与弹性模量

Fig. 7 Hardness and elastic modulus of the as-deposited and 750 °C annealed coatings with different gas flow rates

3 结 论

(1) 采用低温直流磁控溅射技术在高速钢基底上沉积了 Cr-Al-C 涂层,再通过后续退火,实现了 Cr₂AlC MAX 相涂层的可控制备。

(2) 沉积态涂层中没有发现 Cr₂AlC MAX 相,涂层由 Cr₇C₃、Cr₃C₂ 及非晶或纳米晶组成。涂层中碳元素含量以及退火温度对 Cr₂AlC 相的形成起到了至关重要的作用;碳元素含量过高不利于 Cr₂AlC 的形成,一定量的碳空位和提高退火温度有利于 Cr₂AlC 相的生成。当 CH₄/Ar 流量比为 16/84~18/82,退火温度为 750~800 °C 时可获得主要含 Cr₂AlC MAX 相涂层。

(3) 与沉积态相比,涂层 750 °C 退火后,硬度和弹性模量显著增加。含 Cr₂AlC MAX 相涂层的硬度为 10.6~17.6 GPa,弹性模量为 255.3~323.4 GPa。

参考文献

[1] JELLAD A, LABDI S, MALIBERT C, et al. Nanomechanical and nanowear properties of Cr₃C₂ thin films deposited by RF sputtering[J]. Wear, 2008, 264(9/10): 893-898.

[2] WU S J, FEI Y L, GUO B, et al. Corrosion of Cr₂₃C₆ coated Q235 steel in wet atmospheres containing Na₂SO₄ at 750 °C[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 306-310.

[3] WANG H C, SHEU H H, LU C E, et al. Preparation of

corrosion-resistant and conductive trivalent Cr-C coatings on 304 stainless steel for use as bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells by electrodeposition[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 475-483.

[4] FU T C, LI G W. Effect of Al content on the properties of Cr_{1-x}Al_xC films prepared by RF reactive magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(3): 1260-1264.

[5] YANG Y S, CHOU J H, HUANG W, et al. An artificial neural network for predicting the friction coefficient of deposited Cr_{1-x}Al_xC films[J]. Applied Soft Computing, 2013, 13(1): 109-115.

[6] BARSOUM M W, MILADIN R. Elastic and mechanical properties of the MAX phases[J]. Annual Review of Materials Research, 2011, 41(1): 195-227.

[7] TIAN W B, WANG P L, KANA Y M, et al. Phase formation sequence of Cr₂AlC ceramics starting from Cr-Al-C powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 443(12): 229-234.

[8] LIN Z J, ZHOU Y C, LI M S, et al. In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of bulk Cr₂AlC [J]. Zeitschrift Für Metallkunde, 2005, 96(3): 291-296.

[9] LIN Z J, LI M S, WANG J Y, et al. High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr₂AlC[J]. Acta Materialia, 2007, 55(18): 6182-6191.

[10] MERTENS R, SUN Z M, MUSIC D, et al. Effect of the composition on the structure of Cr-Al-C investigated by combinatorial thin film synthesis and ab initio calculations [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(11): 903-907.

[11] ABDULKADHIM A, BABEN M, TAKAHASHI T, et al. Crystallization kinetics of amorphous Cr₂AlC thin films

[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(4): 599-603.

[12] SCHNEIDER J M, SUN Z, MERTENS R, et al. Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr₂AlC[J]. Solid State Communications, 2004, 130(7): 445-449.

[13] SCHNEIDER J M, SIGUMONRONG D P, MUSIC D, et al. Elastic properties of Cr₂AlC thin films probed by nanoindentation and ab initio molecular dynamics [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(12): 1137-1140.

[14] LI J J, QIAN Y H, NIU D, et al. Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr₂AlC coating after heat treatment[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 457-464.

[15] GRIESELER R, HÄHNLEIN B, STUBENRAUCH M, et al. Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr₂AlC MAX phase thin films[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 997-1001.

[16] WANG Z Y, ZHANG D, KE P L, et al. Influence of substrate negative bias on structure and properties of TiN coatings prepared by a hybrid HIPIMS method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(1): 37-42.

[17] 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射: 实验原理、方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.

HUANG J W, LI Z. X-ray diffraction by polycrystalline materials: experiment principle, method and application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012 (in Chinese).

[18] EKLUND P, BECKERS M, JANSSEN U, et al. The M_{N+1}AX_N phases: materials science and thin-film processing[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 1851-1878.

[19] VISHNYAKOV V, CRISAN O, DOBROSZ P, et al. Ion sputter-deposition and in-air crystallisation of Cr₂AlC films[J]. Vacuum, 2014, 100: 61-65.

[20] SPANIER J E, GUPTA S, AMER M, et al. Vibrational behavior of the M_{n+1}AX_n phases from first-order Raman scattering(M=Ti, V, Cr, A=Si, X=C, N)[J]. Physical Review B, 2005, 71: 012103.

(责任编辑: 黄艳斐)



• 本刊讯 •

版权转让声明

根据《中华人民共和国著作权法》等法规要求和国内有影响的期刊对著作权保护的做法,自 2007 年起,凡向本刊所投稿件应为原创作品,无一稿多投且不涉及保密问题及其他与著作权有关的侵权问题。全体作者需在投稿时签署《论文著作权转让书》,将该论文的复制权、发行权、翻译权、汇编权、信息网络传播权(包含优先数字出版权)等权利在全世界范围内转让给本刊;且授权中国科技期刊开放获取平台(COAJ)进行开放获取全文。本刊入编《中文核心期刊要目总览》,系中国期刊方阵“双效”期刊,并被中国知网、中国学术期刊综合评价数据库、中国科学引文数据库收录,被 EI Compendex、美国《化学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等国外数据库收录;凡被本刊录用的稿件将视为同意通过网络进行出版或提供信息服务。稿件一经刊用,将一次性支付作者著作权使用报酬(即稿费)。

著作权许可声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行和信息网络传播本刊全文。作者向本刊所投文章即视为同意在中国学术期刊(光盘版)电子杂志社出版。所付稿酬包括该著作权使用费。

《中国表面工程》编辑部
2016 年 01 月