

活塞环表面 CrAlN 涂层的微观组织与抗高温氧化性能*

蔡志海, 底月兰, 张 平

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用多弧离子镀在 65Mn 钢基体上制备了不同 Al 含量的 CrAlN 复合涂层, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、纳米硬度仪和高温氧化炉, 系统分析了 CrAlN 复合涂层的成分、相结构、表面形貌、纳米硬度和抗高温氧化性能。研究表明: 添加 Al 后, CrN 涂层的择优取向由(111)转变为(200), 随着 Al 含量的增大, 衍射峰向右偏移, 晶格常数逐渐减小, 涂层的表面粗糙度增大, 纳米硬度值增加。与 CrN 涂层相比, CrAlN 复合涂层具有较好的抗高温氧化性能, 且随 Al 含量的增加, 抗高温氧化性能增强, 其原因是涂层表面形成了铬铝氧化物, 减小了高温条件下氧向涂层内部的扩散能力。

关键词: CrAlN 复合涂层; 微观组织; 高温氧化

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)06-0015-05

Microstructure and Oxidation Resistance of CrAlN Composite Coatings on Piston Rings

CAI Zhi-hai, DI Yue-lan, ZHANG Ping

(Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: In this paper, CrAlN composite coatings with different Al content were deposited on 65Mn steel substrates by multi-ion plating technology. The structure, surface morphology, composition, nano hardness and oxidation resistance of CrAlN composite coatings were tested by XRD, EDS, SEM, Nano hardness tester and oxidation furnace, respectively. The experimental results indicated that the preferential growth orientation of the coatings was changed from CrN (111) to CrN (200) after the addition of Al element. With the increasing Al content, the diffraction peak shifted rightwards, which means the crystal lattice constant reduced gradually. Roughness and nano-hardness of CrAlN coatings increase gradually with the increasing Al content. Compared with CrN coatings, the CrAlN composite coatings appeared much better oxidation resistance. And the oxidation resistance ability will enhanced with increasing Al content because Al and Cr oxide formed after oxidation in high temperature condition which reducing the diffusivity ability of oxygen.

Key words: CrAlN composite coatings; microstructure; oxidation resistance

0 引 言

近年来, 发动机不断向高功率、高转速和长寿命的方向发展, 这对活塞环的抗高温氧化和抗高温磨损性能都提出了更高要求。传统的电镀铬活塞环已经远远不能满足未来高功率密度发动机的设计要求, 且电镀 Cr 排放的 Cr^{6+} 离子对水污染非常严重, 促使活塞环的表面处理技术需要不断地发展^[1-3]。

CrN 薄膜因具有高的硬度、优良的耐磨性以及耐蚀

性而引起人们的重视, 具有代替电镀 Cr 的潜力。但 CrN 的抗氧化温度最高只有 650℃, 对于活塞环的高温环境工况, 进一步提高其热稳定性就显得尤为重要^[4,5]。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。

文中通过多弧离子镀制备了一系列不同 Al 含量的 CrAlN 涂层, 研究 Al 含量对 CrAlN 涂层的微结构、力学性能和高温抗氧化性能的影响, 为 CrAlN 涂层的制备及在活塞环表面的应用提供基础试验数据。

收稿日期: 2010-06-14; 修回日期: 2010-07-05

基金项目: *重点实验室基金项目(9140C8502071006)

作者简介: 蔡志海(1979—), 男(汉), 浙江瑞安人, 讲师, 博士。

1 试验方法

CrAlN 涂层由自行改造的多弧离子镀设备进行制备, 一个阴极弧源上安装纯 Cr 靶 (99.9 %), 另一个安装纯 Al 靶 (99.9 %)。试验选用坦克发动机活塞环材料 65Mn 钢作为基体, 尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm, 经机械抛光后用金属清洗剂清洗干净, 并用 1.5 % 的磷酸活化 5 s 后在丙酮中超声波清洗两次 (每次 15 min), 经无水乙醇脱水并烘干后装入真空室。沉积 CrAlN 镀层的工艺过程包括: 气体放电离子溅射清洗 30 min; 沉积厚约 0.2 μm 金属 Cr 层打底; 沉积 Cr-Cr_xN 渐变过渡层; 沉积 CrN-CrAlN 界面过渡层; 制备 CrAlN 涂层。沉积条件为: 本底真空优于 2×10⁻³ Pa, 采用质量流量控制器控制 N₂ 与 Ar 气流量, 保持工作真空度为 0.5 Pa, 烘烤温度为 300 ℃, Cr 靶弧电流保持为 60 A, 采用不同的 Al 靶弧电流共制备了 5 种 Al 含量不同的 CrAlN 涂层, 沉积时间均为 2 h, 涂层厚度约为 2 μm。

CrAlN 涂层的表面形貌观察在 Quanta200 型扫描电子显微镜上完成, 涂层的成分在能谱仪(EDS)上测定。其纳米硬度测量在 nanotest 600 多功能纳米测试仪上进行; 相结构采用 X 射线衍射分析, 型号为 Advance 8; 抗氧化试验在箱式电阻炉中进行, 氧化温度为 900 ℃, 保温时间为 20 h, 炉冷。

2 试验结果与讨论

2.1 沉积速率

图 1 为 CrAlN 涂层的沉积速率随 Al 靶弧流的变化关系。从图中可以看出, 涂层的沉积速率随着 Al 靶弧电流的增加而增加。当 Al 靶弧电流为 60 A 时, 沉积速率达到 62 nm/min 左右。

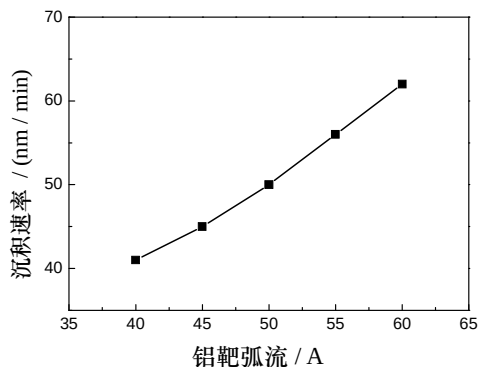


图 1 CrAlN 涂层沉积速率随 Al 靶弧流的变化
Fig.1 Deposition velocity of CrAlN coatings changing with Al target current

2.2 涂层的成分

表 1 为不同 Al 靶弧电流下沉积的 CrAlN 复合涂层的元素成分, O 元素含量忽略不计。从表中可以看出, 涂层中 N 的成分基本保持不变, 并且 N 原子数和 Cr、Al 的原子数之和的比值大约为 1:1。由于涂层基本符合化学计量比, 其化学式可表示 Cr_{1-x}Al_xN, 其中所确定的 x 值列于表 1 中。

表 1 不同 Al 靶弧电流的 Cr_{1-x}Al_xN 涂层的成分 (原子数分数 / %)

Table 1 Composition of Cr_{1-x}Al_xN coatings with different Al target current (x / %)

Al 靶弧流 / A	40	45	50	55	60
Al	10.7	14.3	18.6	21.7	24.4
Cr	40.1	36.9	33.1	29.8	27.6
N	49.2	48.8	48.3	48.5	48.0
x=Al/(Cr+Al)	0.21	0.28	0.36	0.42	0.47

由表 1 可知, 随着 Al 靶弧电流的增大, 涂层中 Cr 的相对含量减小, 而涂层中 Al 的相对含量明显增大, 即通过调节 Al 靶的弧流大小, 可以有效地调节涂层的元素百分含量, 使得涂层中 Al 的百分含量从 10.7 % 提高到 24.4 %。

图 2 为 CrAlN 涂层的成分剖面 AES 分析图。从图中可看出, 在基体和 CrAlN 涂层之间存在一个成分渐变的 CrN 过渡层区域, 厚度约 1 μm, 与涂层设计相符合。该过渡层的存在有利于提高 CrAlN 涂层与基体的结合强度。

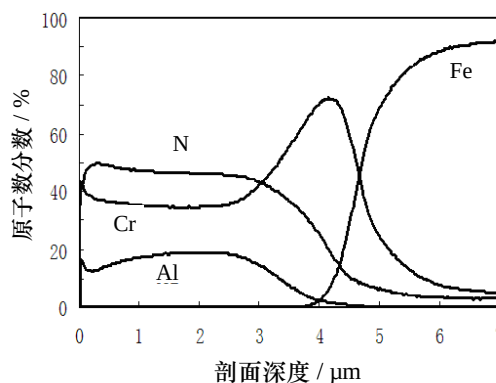


图 2 CrAlN 涂层的成分剖面分析图
Fig.2 Composition analysis of the section of CrAlN coatings

2.3 CrAlN 复合涂层的相结构

图 3 为不同 Al 含量的 Cr_{1-x}Al_xN 涂层的 XRD 谱。从图中可以明显看出, 在不同 Al 含量条件下沉积的涂层都具有 B1 (NaCl) 结构, 其衍射峰都

可以标定为 CrN; $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层取 CrN 的面心立方结构生长, 且呈(200)择优取向。Makino 等^[6]的研究结果表明, AlN 在 CrN 中具有很高的固溶度, 直到其摩尔含量达到 77 % 时, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的结构才发生 CrN 向 AlN 的转变。而文中研究 AlN 的最大固溶度仅为 45 %。和纯 CrN 涂层相比, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的 (200) 衍射峰明显向大角度偏移, 且偏移程度随着涂层中 Al 含量的增加而增加。Uchida 等^[7]发现往 CrN 中固溶 V 也可以导致 CrN 的衍射峰向大角度偏移。同时, 可以看到 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的衍射峰半高宽值 (FWMH) 呈增加趋势, 表明随着 Al 含量的增加, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的结晶晶粒尺寸在呈减小趋势。

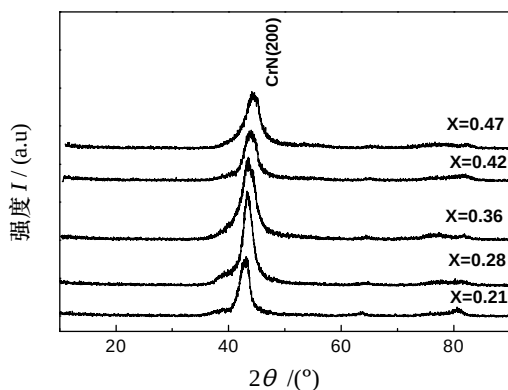


图 3 不同 Al 含量的 CrAlN 涂层的 XRD 谱

Fig.3 XRD analysis of CrAlN coating with different Al content

根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$, 经计算得到 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的晶格常数随 Al 含量的变化关系(见图 4)。由图可得, 随着 Al 含量的增加, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层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, 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, 为减小体系的能量, 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。

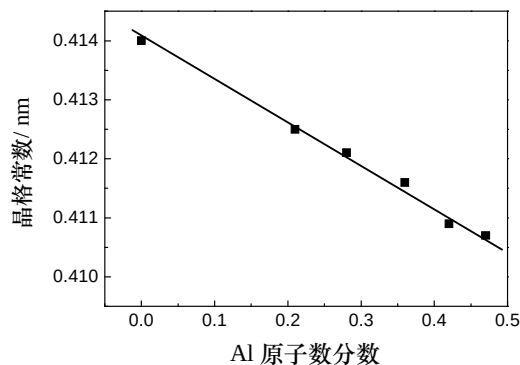


图 4 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的晶格常数随 x 值的变化

Fig.4 Crystal lattice constant of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings with different Al content

2.4 CrAlN 复合涂层的表面形貌分析

图 5 为 CrN 涂层及不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

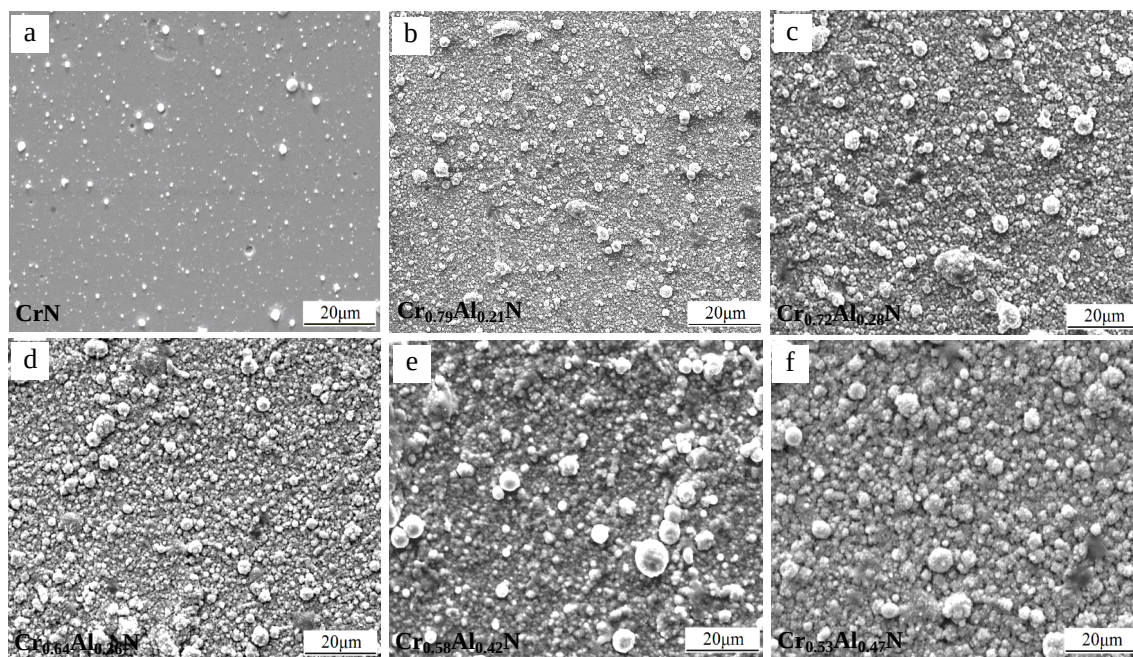


图 5 不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings with different Al content

涂层的表面形貌。从图中可以看出,与 CrN 涂层相比, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的表面粗糙度相对较大。且随着 Al 含量增加,涂层表面的颗粒呈增多增大趋势。这是由于 Al 的熔点较低,为 $660.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,容易产生较大的液滴,使得 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层表面的颗粒尺寸增大。随着 Al 含量的增大,大液滴数量会增多,导致涂层的表面粗糙度也呈增大趋势。

2.5 纳米硬度和弹性模量分析

图 6 所示为不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的纳米硬度和弹性模量。从图中可以看出,随着 Al 含量的增加,涂层的硬度增加。硬度增加的原因是由于 Al 原子取代 CrN 结构中的 Cr 原子,引起了晶格畸变。随着 Al 含量的增加,Al 原子在 CrN 结构中的固溶度增加,晶格畸变就会变大。晶格畸变的增加最终导致涂层的残余应力增大,使涂层硬度值升高。同时, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的弹性模量也随 Al 含量的增加而增加,与纳米硬度的变化趋势相同。

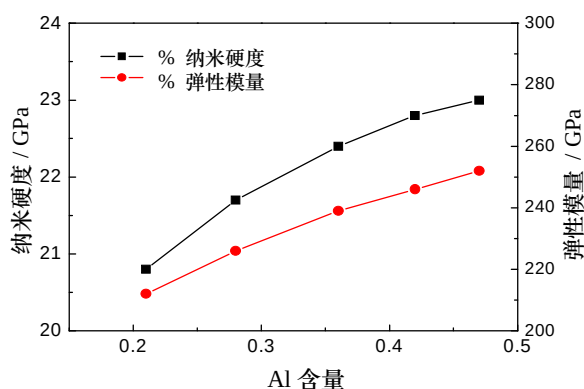


图 6 不同 Al 含量下涂层的硬度与弹性模量

Fig.6 Hardness and elasticity modulus of CrAlN coatings with different Al content

2.6 CrAlN 涂层的抗高温氧化性能

图 7 为不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的恒温氧化动力学曲线。从图中可以看出, CrN 及不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的氧化增重变化规律也基本上遵循了抛物线形式的氧化热动力学曲线。与 CrN 相比,添加 Al 元素可以显著提高涂层的抗高温氧化性能。同时,在诸种 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层中,Al 含量的增加,试样的氧化增重量减小。

图 8 为 CrN 及不同 Al 含量的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层氧化后的形貌与成分比较。其中图 8(a)为 CrN 涂层在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化 20 h 后的形貌与成分分析。从图中可

以看出, CrN 涂层表面形成了明显的片状氧化物,与氧化前的小液滴形状迥异,表明生成了新的氧化物。同时,还可看到较大的白色球状颗粒,出现了颗粒长大团聚现象;结合 A 点的 EDS 分析,可以确定这些氧化物主要均为 Cr_2O_3 氧化物,说明 CrN 涂层表面已经基本完全被氧化。由于没有出现 Fe 元素,表明涂层尚未发生微裂纹和剥落。图 8(b)、(c)分别为 $\text{Cr}_{0.79}\text{Al}_{0.21}\text{N}$ 涂层和 $\text{Cr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 涂层在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化 20 h 后的形貌与成分分析。从图中可以看出, $\text{Cr}_{0.79}\text{Al}_{0.21}\text{N}$ 涂层和 $\text{Cr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 涂层氧化后的表面形貌只发生了颗粒长大现象,无新的氧化物形状出现。同时,Al 含量高的 CrAlN 涂层氧化后的表面颗粒长大尺寸相对较小。结合 B 和 C 点的 EDS 分析可以看出, $\text{Cr}_{0.79}\text{Al}_{0.21}\text{N}$ 涂层中氮元素含量约占 10%,而 $\text{Cr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 涂层中氮元素含量约占 14%。

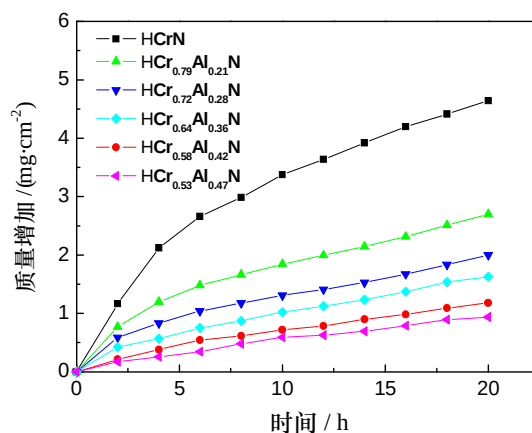
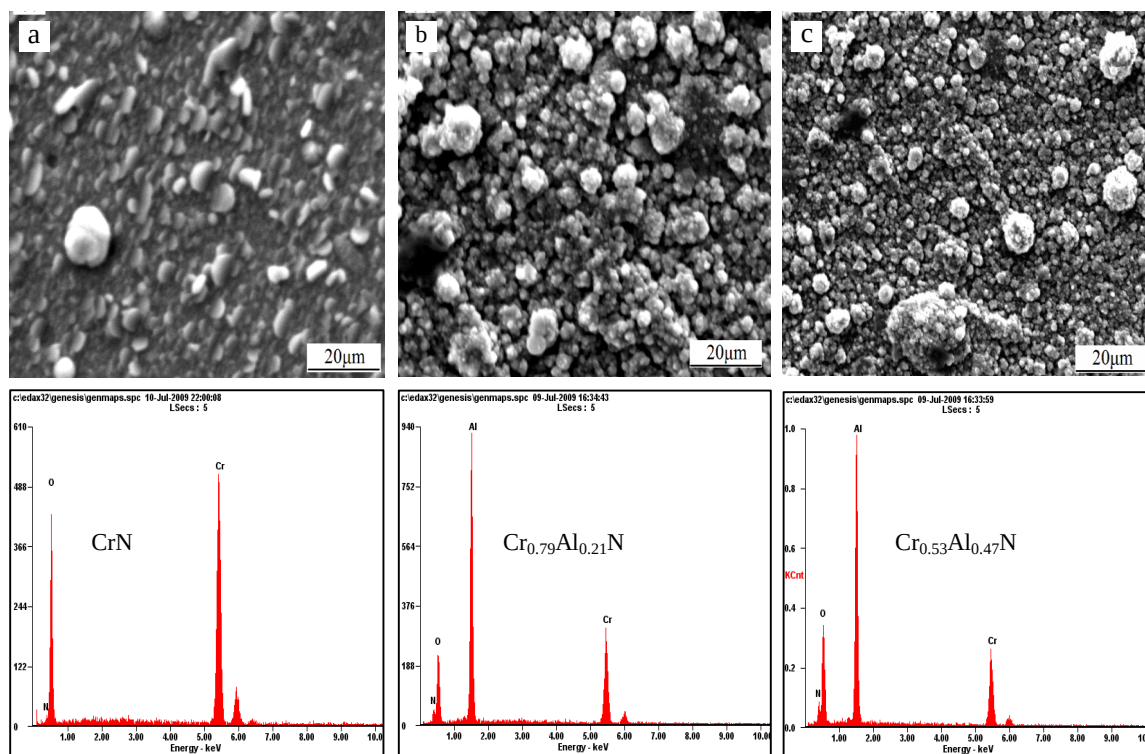


图 7 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化动力学曲线

Fig.7 Oxidation dynamics curve of CrAlN coatings at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

通过比较可知, $\text{Cr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 涂层的抗高温氧化性能优于 $\text{Cr}_{0.79}\text{Al}_{0.21}\text{N}$ 涂层。这是因为 CrAlN 涂层在高温氧化时将会优先形成致密的 Al_2O_3 ,且随着涂层中 Al 含量的增加,涂层表面所形成的 Al_2O_3 会更加完整。同时在 CrAlN 涂层中,Al 和 N 以共价键结合,其高的热稳定性能抑制涂层中氮的减少。其次, Al_2O_3 的抵抗涂层继续氧化的能力明显优于 Cr_2O_3 ,这不仅是由于 Al_2O_3 的致密度大大高于 Cr_2O_3 ,更重要的是由于氧在 Al_2O_3 中的扩散温度远低于其在 Cr_2O_3 中的扩散温度,极大地抑制了 CrAlN 涂层内层的氧化,从而提高了涂层的抗氧化能力。

图 8 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层氧化后的形貌与成分分析Fig.8 Surface morphology and composition analysis of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings after oxidation

3 结 论

(1) CrAlN 涂层的沉积速率随着 Al 靶弧电流的增加而增加,当 Al 靶弧电流为 60 A 时,沉积速率达到 62 nm/min 左右。随着 Al 靶弧电流的增大,涂层中 Cr 含量减小,Al 含量明显增大,在基体和 CrAlN 涂层之间存在一个成分渐变的 CrN 过渡层区域,厚度约 1 μm 该过渡层的存在有利于提高 CrAlN 涂层与基体的结合强度。

(2) CrN 涂层中添加 Al 元素,会使涂层表面的粗糙度增大,硬度和弹性模量升高,复合涂层的择优取向由(111)转变为(200),且晶格常数随着 Al 含量的增大而逐渐减小。

(3) 与 CrN 涂层相比, CrAlN 复合涂层具有较好的抗高温氧化性能,且随着 Al 含量的增加,抗高温氧化性能增强。其原因是由于涂层表面形成了铬铝氧化物,减小了高温条件下氧向涂层内部的扩散能力。

参考文献:

[1] 祁三军,陈阳,张萍. 内燃机活塞环表面处理技术的发展趋势 [J]. 机车车辆工艺, 2006, 3(2): 7-9.

[2] 梁超. 汽车发动机活塞环的技术现状与发展 [J]. 汽车与配件, 2006, 4(8): 32-35.

[3] 孙晓楠,冯史勋. 摩托车发动机活塞环复合涂层的研究 [J]. 材料导报, 2004, 18(8): 279-283.

[4] 莫继良,朱昱昊. AlCrN 涂层的滑动摩擦学特性研究 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(3): 12-16.

[5] 朱张校,陈爱国,刘千喜. 用于活塞环的多元多层纳米膜的耐磨性研究 [J]. 汽车技术, 2006, 4(1): 33-35.

[6] Makino Y, Nogi K. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method [J]. Surf. Coat. Technol, 1998, 98(3): 1008-1012.

[7] Uchida M, Nihira N, Mitsuo A. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method [J]. Surf. Coat. Technol, 2004, 177-178(1): 627-630.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号

100072

装甲兵工程学院装备再制造工程系

Tel: (010) 6671 9249

E-mail: caizhihai2052@163.com