

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180620003

占空比对脉冲电弧离子镀 AlCrSiN 涂层热稳定性和抗氧化性的影响

钟 星, 王启民, 许雨翔, 伍一铭, 莫锦君, 吴正涛

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用脉冲和直流电弧离子镀技术制备 AlCrSiN 涂层, 研究占空比对涂层结构和性能的影响。采用扫描电镜观测涂层的生长形貌和化学成分, 利用 XRD 分析涂层的相组成, 结合光电子能谱技术分析涂层中元素化学键价, 并通过纳米压痕法检测涂层的硬度和弹性模量。此外, 对涂层进行真空退火和氧化处理, 以评价涂层的高温结构和力学稳定性以及抗氧化性。结果表明: AlCrSiN 涂层均为非晶 Si_3N_4 包裹纳米晶 (Al, Cr)N 的纳米复合结构; 脉冲电弧沉积可以改善涂层的表面质量、提高组织致密性和硬度。占空比为 1% 时, AlCrSiN 涂层具有最小的表面粗糙度 (47 nm) 和最高的硬度 (31.5 GPa)。AlCrSiN 涂层具有良好的热稳定性, 950 °C 退火后其硬度仍高于 30 GPa。AlCrSiN 涂层的抗氧化温度超过 1000 °C; 占空比的增加涂层的抗氧化性略有提升。

关键词: AlCrSiN; 占空比; 硬度; 热稳定性; 抗氧化性

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0099-09

Effects of Duty Cycle on Thermal Stability and Oxidation Resistance of AlCrSiN Coatings Deposited by Pulsed Arc Ion Plating

ZHONG Xing, WANG Qimin, XU Yuxiang, WU Yiming, MO Jinjun, WU Zhengtao

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: AlCrSiN coatings were deposited using pulsed and DC arc ion plating, respectively. The effect of the duty cycle on the structure and properties of the coating were investigated. The growth morphology and chemical composition of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy. Phase composition and chemical bond valence were further examined by XRD and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. The hardness and elastic modulus of the coatings were derived from nanoindentation. In addition, AlCrSiN coatings were vacuum annealed and oxidized to evaluate their high-temperature structural/mechanical stability and oxidation resistance, respectively. All AlCrSiN coatings exhibit a nanocomposite structure with nanocrystalline (Al, Cr)N enveloped by amorphous Si_3N_4 . Pulsed arc deposition can improve the surface quality and increase the compactness and hardness of the coatings. With a duty cycle of 1%, the AlCrSiN coating has the smallest surface roughness (47 nm) and the highest hardness (31.5 GPa). Moreover, the AlCrSiN coatings have good thermal stability and can remain a hardness above 30 GPa after annealing at 950 °C. The oxidation resistance of AlCrSiN coatings exceeds 1000 °C, and the oxidation resistance is slightly improved with the increase of the duty cycle

Keywords: AlCrSiN; duty cycle; hardness; thermal stability; oxidation resistance

收稿日期: 2018-06-20; 修回日期: 2018-09-11

网络出版日期: 2018-09-25 17:20; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180925.1720.002.html>

通信作者: 许雨翔 (1988—), 男 (汉), 讲师, 博士; 研究方向: 先进 PVD 刀具涂层; **E-mail:** xyx6523849@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51522502, 51875109, 51801032); 广州市科技计划 (201704030129)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51522502, 51875109, 51801032) and Science and Technology Plan of Guangzhou City (201704030129)

引用格式: 钟星, 王启民, 许雨翔, 等. 占空比对脉冲电弧离子镀 AlCrSiN 涂层热稳定性和抗氧化性的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 99-107.
ZHONG X, WANG Q M, XU Y X, et al. Effects of duty cycle on thermal stability and oxidation resistance of AlCrSiN coatings deposited by pulsed arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 99-107.

0 引言

AlCrN 涂层具有良好的耐磨性和优异的抗氧化性,被广泛用作刀具上的防护层以提高其使用性能和延长服役寿命^[1-2]。但 AlCrN 涂层在高温作用下容易发生相分解,使力学性能快速降低^[3-4]。为了提高 AlCrN 涂层的力学和高温性能,通过添加 Si 合金元素形成纳米复合结构的 (Al,Cr)/Si₃N₄ 涂层受到越来越多的关注和研究^[5-7]。Polcar 等^[8-9]比较研究了 CrAlN 和 AlCrSiN 涂层的耐磨性和硬度以及抗氧化性,结果表明 AlCrSiN 具有比 CrAlN 涂层更好的力学性能、高温热稳定性和抗氧化性能。然而,随着先进切削技术的发展与运用,涂层刀具面临的工况愈加恶劣^[10]。尤其在高速切削一些难加工材料(如钛合金和高强度钢),刀具刃口温度甚至可达 1000 ℃ 以上。则要求新型刀具涂层需具有优异的力学和高温性能,还需具备良好的表面质量、较低的摩擦因数等。

阴极电弧离子技术具有沉积速率高、绕射性好,沉积涂层组织致密、膜基结合强度高等优势,常被用于刀具硬质涂层的制备。但阴极电弧的缺点是容易引起靶材“宏观颗粒(Macro particles)”的蒸发,产生“液滴(Droplet)”。“液滴”跟随蒸发的靶材粒子一起沉积在涂层中成为缺陷,并残留在涂层表面,增大了表面粗糙度。“液滴”缺陷的存在降低了涂层的致密度,在高温环境下,“液滴”上生长的晶粒与完整涂层晶粒间的晶界还可能为基体元素的扩散提供通道,从而加速涂层的失效^[11]。另外,摩擦磨损过程中,“液滴”诱导的裂纹或者“液滴”本身的磨损还会加快涂层的磨损^[12]。为了减少电弧蒸发沉积涂层中的“液滴”缺陷,研究者们采用施加基体偏压^[13]、设置中间挡板^[14]、加装磁性过滤器^[15]等方式来提高涂层的质量。但是这些改进措施都存在着一定的缺陷,如过滤电弧沉积在去除“液滴”缺陷的同时会导致沉积离子能量损失,从而降低沉积速率、影响生产效率。脉冲电弧离子镀^[16]是另一种有望改善涂层表面质量的方法,其工作的具体方式是在直流电流基础上叠加脉冲电流。如图 1 所示,在一个脉冲周期 T 内,脉冲电弧电流由基极直流 ($I_{\min}$) 和叠加脉冲电流 ($I_{\max}$) 之间脉冲式输出。而脉冲电弧占空比 (D) 为 $I_{\max}$ 的持续时间 (t_p) 占一个脉冲周期 (T_p) 的百分比: $D=t_p/T_p \times 100\%$ (如图 1 所示)。其中频率

$f_p=1/T_p$, 输出的平均电流 $I_{\text{Avg}}=I_{\max} \times D+I_{\min}(1-D)$ 。由于脉冲电弧放电模式,在脉冲期间使用大电流,提供高能量离子以供镀膜,而输出平均电流 I_{Avg} 又比较小,间断的脉冲使液滴来不及形成,脉冲就已经过去,从而大大减小了大液滴出现的几率,提高镀膜质量^[17-19]。与传统直流 (DC) 电弧沉积涂层相比,脉冲电弧工艺仍然是一个需要深入研究的领域。

脉冲电弧占空比在脉冲电弧离子镀沉积涂层过程中是一个很关键的工艺参数,它能够改变沉积离子的能量和离子密度,影响涂层的形核与生长,同时对涂层的表面质量,力学性能,高温性能也有着重要影响^[19-21]。因此,文中研究了脉冲电弧占空比对 AlCrSiN 涂层结构、力学性能和高温氧化性能的影响及机制,以期为脉冲电弧工艺制备纳米复合涂层的研究和应用提供实验数据和理论基础。

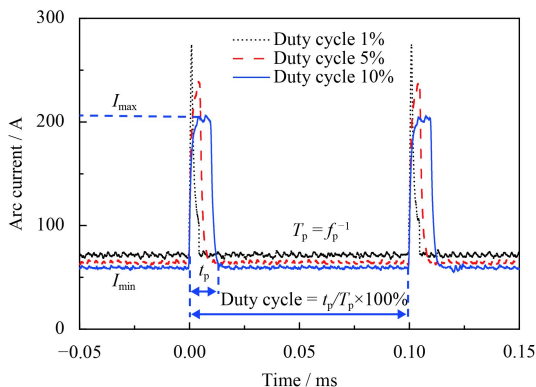


图 1 脉冲电弧沉积中的电源输出波形

Fig.1 Power output waveform of pulsed arc ion plating

1 试验过程

1.1 涂层的制备

选用 YG8 硬质合金块 (16 mm×16 mm×5 mm, 用于相结构分析和力学性能测量)、硬质合金薄片 (40 mm×10 mm×0.1 mm, 用于表面和界面形貌观测以及 XPS 测试)、不锈钢片 (50 mm×10 mm×0.8 mm, 用于残余应力测试)、多晶氧化铝片 (23 mm×10 mm×0.5 mm, 用于热重分析) 和单晶氧化铝片 (20 mm×10 mm×0.5 mm, 用于恒温氧化试验) 作为基体材料。在脉冲电弧涂层设备 (MC800) 上采用纯金属 Cr 靶 (纯度 99.9%, Φ 99.5 mm) 和 AlCrSi 合金靶 (原子比为 63 : 27 : 10,

Φ 99.5 mm) 进行涂层沉积。涂层沉积之前将腔体加热到 450 ℃, 待真空腔室真空度低于 5×10^{-3} Pa 后, 通入 Ar 气和 Kr 气至 0.5 Pa, 开启霍尔离子源在 30 A 电流、-200 V 偏压下对基体刻蚀 45 min, 而后开启电弧 Cr 靶, 在 -600 V 偏压、1 Pa 腔压和 90 A 靶电流下沉积一层 Cr 金属活化层, 沉积时间为 5 min; 之后继续在 -90 V 偏压、1 Pa 腔压和 90 A 靶电流下沉积 CrN 过渡层 (30 min), 用以保证涂层与基体具有良好的结合强度。最后开启 AlCrSi 靶, 沉积 AlCrSiN 涂层, 通过改变脉冲电弧电流的占空比获得 3 组不同的涂层 (占空比分别为 1%、5% 和 10%), 并与常规直流 (DC) 模式的 AlCrSiN 涂层进行对比 (直流电弧靶电流为 75A)。为保证涂层的均匀性, 沉积过程中基体保持二维旋转, 公转转速为 1.5 r/min, 自转转速为 4.5 r/min; 另腔压维持在 1 Pa (纯氮气)、基体偏压为 -100 V、沉积温度 400 ℃、沉积时间为 150 min, 更多具体沉积参数见表 1。

表 1 AlCrSiN 涂层的沉积参数					
Table 1 Deposition parameters of the AlCrSiN coatings					
Coating	Current / A			Frequency / kHz	Duty cycle
	$I_{\min}$	$I_{\max}$	I_{Avg}		
AlCrSiN_DC	75	75	75	N/A	N/A
AlCrSiN_1	73	273	75	10	1%
AlCrSiN_5	66	246	75	10	5%
AlCrSiN_10	60	210	75	10	10%

1.2 涂层表征与分析

采用配备有能量色散 X 射线光谱 (EDS, Oxford X-Max^N) 的扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova NanoSEM 430) 观察涂层的表面和截面形貌, 并测定涂层的化学成分。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE, Cu 靶、加速电压 40 kV、电流 40 mA) 分析涂层物相结构, 扫描步长为 0.02°、停留时间 0.1 s、扫描范围为 20°~80°。采用光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250X) 评估涂层的化学键合状态。测试前用 Ar⁺刻蚀涂层表面 5 min 以除去污染物。采用薄膜应力仪 (SuPro FST150), 基于基片弯曲法测量样品曲率, 通过 Stony 方程计算涂层的残余应力。采用纳米压痕仪 (Anton Paar TTX-NHT²) 测量涂层的硬度与弹性模量, 测量载荷 10 mN、加载速率 20 mN/min,

重复测量 15 次, 压入深度约为 130 nm。使用白光干涉仪 (Bruker Nano Inc Contour GT-X3) 测量涂层表面的粗糙度。该仪器利用光的干涉原理 (即光程差相等时即产生干涉条纹), 通过马达驱动从而改变镜头与待测涂层样品之间的距离, 从而产生相位偏移, 带动干涉条纹的移动, 达到对涂层样品扫描的目的, 最终得到涂层的表面粗糙度值 Ra。使用高温高真空钎焊炉 (TYQH-48) 对涂层进行 800、950 和 1100 ℃ 退火处理, 真空度 10^{-3} Pa, 以 10 ℃/min 的升温速率, 保温 2 h 后随炉冷却, 退火处理完成后, 测试涂层的组织结构和力学性能。使用热重分析仪 (TGA, SETARAM SETSYS EVO 18) 检测涂层在合成空气 (体积分数为 80% 的 N₂ 和 20% 的 O₂) 中的质量变化, 其升温速率为 10 ℃/min, 加热到 1450 ℃ 后立即以 50 ℃/min 的速率冷却到室温。使用箱式高温烧结炉 (KSL-1200X) 在空气中对部分涂层进行恒温氧化实验 (800、900、1000 和 1100 ℃), 升温速率为 10 ℃/min, 保温 2 h 后以 10 ℃/min 的冷却速度冷却到 500 ℃ 后再随炉冷却。恒温氧化后, 采用 SEM 和 EDS 观测和分析涂层氧化后的断口截面形貌和成分。

2 结果与讨论

2.1 涂层的表面和截面形貌

图 2 为不同占空比 AlCrSiN 涂层的表面和截面形貌。从图 2 中可见, 各个涂层表面均随机分布着一定量的大颗粒“液滴”缺陷, 这是阴极电弧离子镀该技术本身存在的缺点。然而, 相比于直流电弧, 脉冲电弧模式下制备的涂层具有更好的表面质量。并且, 随着占空比的降低, 涂层表面的大颗粒缺陷明显减少。采用白光干涉仪测得的涂层表面粗糙度 (见表 2) 也表明, 脉冲电弧制备的 AlCrSiN 涂层具有相对较小的表面粗糙度, 且随占空比的减小, 表面粗糙度 Ra 也逐渐减小。占空比最小的 AlCrSiN_1 涂层具有最小的粗糙度 Ra 为 47 nm。涂层表面质量的提升是由于在脉冲大电流下, 靶材具有更强的弧斑运动和更高的离子化率, 弧斑在靶材表面停留时间也更短, 可有效抑制大颗粒的产生并改善薄膜质量和表面性能^[22]。此外, 由图 2 可知, 所有涂层都与硬质合金基体良好结合, 并呈现致密、光滑、无特征的生长形貌^[23]。通过选取不同的观测视场, 在 SEM

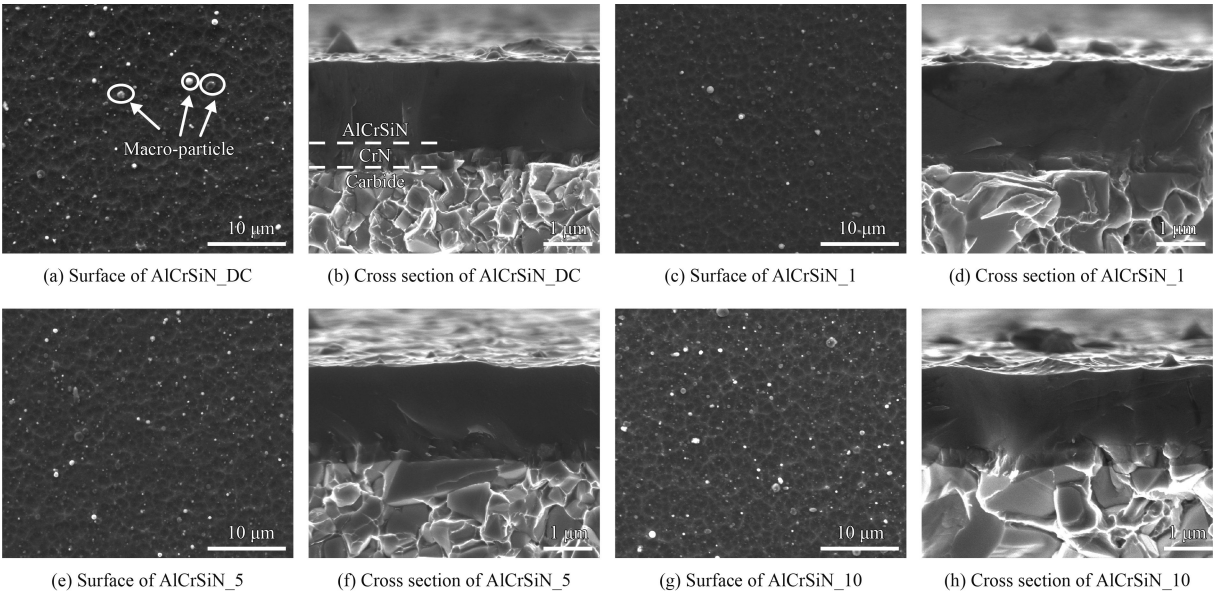


图2 不同占空比 AlCrSiN 涂层的表面和截面形貌

Fig.2 Surface and cross sectional morphologies of the AlCrSiN coatings deposited at different duty cycle

表 2 制备的 AlCrSiN 涂层的粗糙度、厚度、成分、残余应力、硬度和弹性模量

Table 2 Roughness, thickness, composition, residual stress, hardness, and elastic modulus of deposited AlCrSiN coatings

Coating	Roughness / nm	Thickness / μm	Elemental composition, a/%				Residual stress / GP	Hardness / GPa	Elastic / GPa
			Al	Cr	Si	N			
AlCrSiN_DC	83±3.3	2.1±0.1	25.49	15.34	4.27	54.90	-4.05±0.12	27.55±0.51	371.7±6.7
AlCrSiN_1	47±0.8	2.4±0.1	25.68	14.51	4.40	55.41	-4.95±0.10	31.45±0.51	366.6±7.9
AlCrSiN_5	68±1.5	2.3±0.1	26.06	14.68	4.45	54.81	-4.35±0.12	30.71±0.55	367.1±4.0
AlCrSiN_10	70±2.5	2.1±0.1	25.72	14.55	4.56	55.17	-4.26±0.08	28.96±0.37	347.8±4.3

下测量得到的 4 种涂层的平均厚度为 2.1~2.4 μm (具体的数值列于表 2)。

2.2 涂层的成分、结构及力学性能

EDX 测量得到 4 种涂层的化学成分列于表 2。脉冲电弧沉积的涂层中 Si 含量略高于直流电弧涂层。此外，占空比的变化对涂层的成分无显著影响。

图 3 为沉积在硬质合金基体上 AlCrSiN 涂层的 X 射线衍射图谱。4 种 AlCrSiN 涂层都表现为单相面心立方 (fcc) 结构特征 (排除基体相)。相对于 fcc-CrN(或 fcc-AlN) 的标准衍射峰位置，AlCrSiN 涂层的衍射峰位均偏向于小角度方向，这是由于涂层中的残余压应力引起的^[24]。从 XRD 图中并未观察到 Si 的单质或者化合物的衍射峰，表明 Si 以固溶或非晶的形式存在于涂层中。为此，进一步采用 XPS 确定 Si 元素的存在形式，相应的结果如图 4 所示。以 101.8 eV 拟合的 Si 2p

谱被鉴定为 Si-N 键^[25]，表明存在 Si₃N₄ 相。此外，在较低结合能处 (98.3 和 94.6 eV) 有两个子峰，可能是对应于 Me-Si 键 (Me=Si, Al, Cr)^[9, 23, 26]。因此，结合光滑的断面形貌 (涂层晶粒细小)，可推断文中制备的 AlCrSiN 涂层具有纳米复合结构，由 (Al, Cr)N 固溶体相和非晶的 Si₃N₄ 组成。综上，电弧放电模式及占空比的变化对涂层的物相结构无明显影响。

不同的沉积模式会影响 AlCrSiN 涂层的力学性能。如表 2 所示，沉积的 4 种涂层都表现为典型的残余压应力。并且，脉冲模式下制备的涂层的残余应力略大于直流模式的 AlCrSiN 涂层。涂层的残余应力包括由于膜基热膨胀系数差异引起的热应力以及沉积过程中缺陷的产生引起的生长应力。生长应力与沉积时离子对涂层的轰击密切相关。脉冲模式下由于瞬时峰值电流的存在产生更强的轰击作用，因此涂层的应力有所上升。此外，随着占空比的增加，AlCrSiN 涂层的

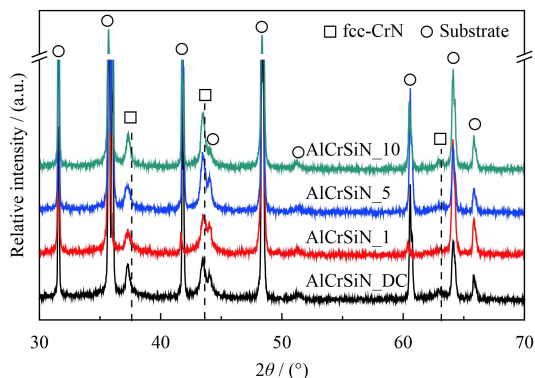
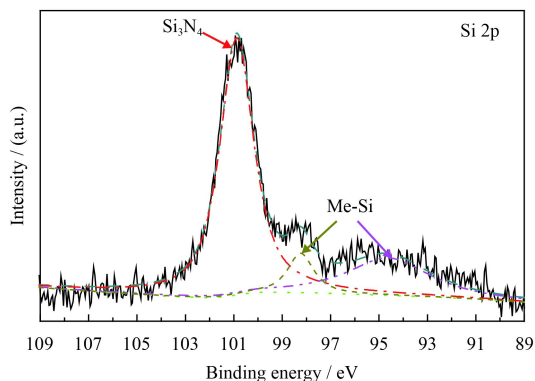


图3 不同占空比 AlCrSiN 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AlCrSiN coatings deposited at different duty cycle

图4 AlCrSiN₁₀ 涂层的 Si 2p 键附近的 XPS 图谱Fig.4 XPS spectra with near binding energy of Si 2p in the AlCrSiN₁₀

残余应力由 1% 时的 -4.95 GPa, 依次降低到 10% 的 -4.26 GPa。

占空比的变化也会对涂层的硬度和弹性模量产生影响, 并呈现出与残余应力相似的变化规律。AlCrSiN_{DC} 涂层的硬度为 27.55 GPa; 对于脉冲电弧沉积的 AlCrSiN 涂层, 随占空比的减小, 硬度逐渐增高。当占空比为 1% 时, AlCrSiN₁ 具有最大的硬度值, 31.5 GPa。脉冲电弧模式下可提高靶材料的离化率, 沉积的涂层具有更好的致密性, 从而具有更高的硬度^[18]。且随着占空比的降低, 输出的平均电流 I_{Avg} 相等情况下, 叠加脉冲电流 I_{max} 增大, 产生更强更高密度的等离子体, 到达基体表面的离子能力升高, 轰击衬底效果更强, 有利于形核, 从而具有更高的致密度^[18, 20]。另外, AlCrSiN 涂层的弹性模量同样随着占空比的减小而有所提升, 但是脉冲模式下的弹性模量均略低于直流电弧制备的 AlCrSiN_{DC} (见表 2)。弹性模量的降低可归因于脉冲电弧 AlCrSiN 涂层

中较高的 Si 含量。由于 Si 以非晶的形式存在于 AlCrSiN 涂层中, 较多的非晶相使得涂层的弹性模量减小。这与 TiSiN 涂层^[27]中的情况类似, Si 含量的提升可促进纳米复合结构的形成, 一定程度上提高涂层的硬度, 但弹性模量会随着 Si 含量的增加而显著降低。

2.3 涂层的热稳定性

图 5 为 AlCrSiN 涂层在 800、950 和 1100 °C 真空退火后的 XRD 图谱。800 °C 退火后, 涂层均能保持初始的单相立方结构, 仅仅发生了回复与再结晶 (如应力的弛豫和缺陷的愈合)。残余压应力的减少使得涂层的衍射峰往高角度偏移 (相比于沉积态), 接近 fcc-CrN 的标准衍射峰位, 见图 5(a)。当退火温度升高到 900 °C, AlCrSiN 涂层开始发生分解, 出现少量的六方 *h*-AlN。*h*-AlN 的析出可能具有 (002) 的择优取向 ($2\theta=36.04^\circ$)^[23], 与硬质合金基体的衍射峰重叠, 以致 XRD 图谱中不能很好的分辨出。此外, XRD 图谱中还能检测到 *h*-Cr₂N ($2\theta=37$ 和 43°) 和体心立方 (bcc)Cr ($2\theta=44.4^\circ$) 的衍射峰, 见图 5(b)。高温下, Cr-N 键不稳定会发生键的断裂, 生成 *h*-Cr₂N, 同时伴随着 N₂ 的溢出。随着 Cr-N 分解的持续进行, *h*-Cr₂N 会进一步转变为 bcc-Cr^[28]。而在 1100 °C 退火 2 h 后, 所制备的 AlCrSiN 涂层都已完全分解, XRD 图谱中不能检测到 (Al, Cr)N 相的衍射峰。随着分解的进一步进行, *h*-AlN 相含量的增多及晶粒长大, 使得在 $2\theta=33.2^\circ$ 和 37.9° 的位置也能检测到明显的衍射信号 (见图 5(c))。此外, 1100 °C 下 Cr-N 键断裂生成的 bcc-Cr 与 Si₃N₄ 发生固相反应, 生成了 Cr₃Si (空间群: Pm $\bar{3}$ n, ICDD 00-07-0186) 和 CrSi₂ (空间群: P6₂22, ICDD 00-35-0781)^[7, 29]。通过上述相结构分析可知, 不同占空比以及直流模式下的 AlCrSiN 涂层具有相似的相分解过程。

为建立涂层高温下结构和性能的相关性, 进一步采用纳米压痕方法测定了退火态涂层的力学性能。图 6 为不同的 AlCrSiN 涂层经真空退火处理后硬度和弹性模量的变化趋势。AlCrSiN_{DC} 涂层 800 °C 退火后, 硬度由 27.6 GPa 提高到 32.4 GPa, 见图 6(a)。其他脉冲沉积的 AlCrSiN 涂层在 800 °C 退火后, 硬度也有不同程度的提高, 只是增幅都小于 AlCrSiN_{DC} 涂层, 并且随着占空比的减小, 涂层硬度的增幅减小。从上述的 XRD 分析可

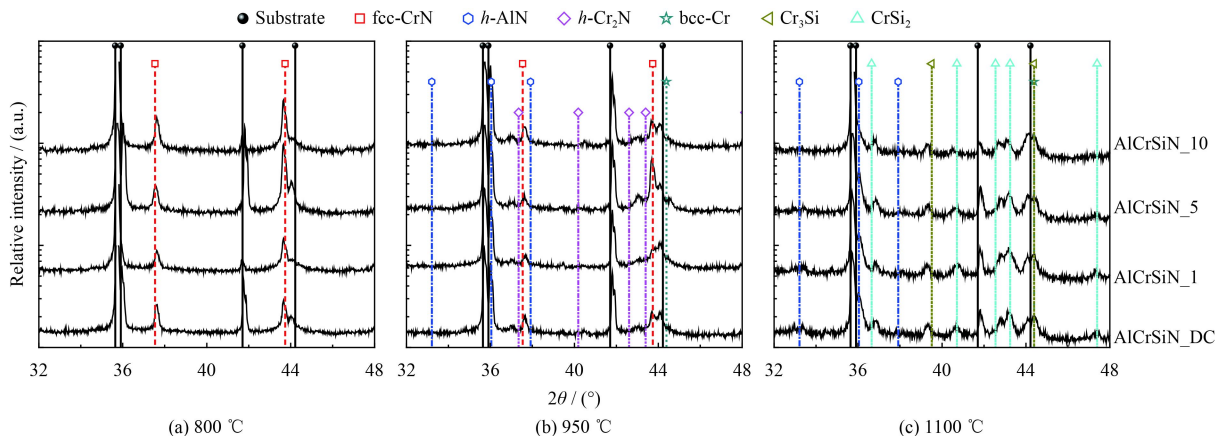


图 5 AlCrSiN 涂层在不同温度下真空退火 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of AlCrSiN coatings onto cemented carbides after vacuum annealing at various temperature for 2 h

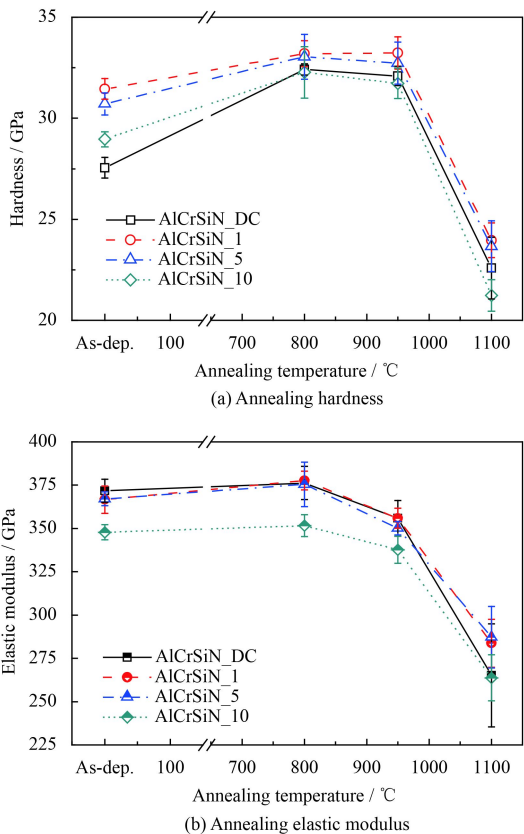


图 6 不同占空比制备的 AlCrSiN 涂层在不同温度下真空退火 2 h 的硬度和弹性模量

Fig.6 Hardness and elastic modulus of AlCrSiN coatings onto cemented carbides after vacuum annealing at given temperatures for 2 h

知, 涂层在 800 °C 退火后均未发生相结构的变化, 仅仅出现应力的弛豫以及缺陷的愈合等回复和再结晶过程。通常情况下, 残余压应力的回复会导致涂层硬度的降低^[30]。然而, Willmann 等^[31]也曾 Al_{0.68}Cr_{0.32}N 涂层的退火过程中观察到硬度

的提升现象, 他们认为晶界处极少量 *h*-AlN 的析出 (低于 XRD 的检测极限) 不仅不会导致力学性能的下降, 反而可以阻碍涂层的塑形变形、提高硬度。对于纳米复合结构的 AlCrSiN 涂层, 低温下的退火可以促使结晶相与非晶相的完全分离, 形成明锐的两相界面结构、增加了涂层的致密性, 因此可以获得一定的硬度提升。由于占空比较小时, AlCrSiN 涂层本身的致密性较高, 所以 800 °C 退火的致密化作用较小, 硬度的增幅随之减小。进一步提高退火温度到 950 °C, AlCrSiN 涂层虽然开始发生少量的分解, 但均能维持较高的硬度。当退火温度升高到 1100 °C, AlCrSiN 涂层完全分解, 硬度急剧下降到小于 25 GPa, 如图 6(a) 所示。对于弹性模量, 在 800 °C 退火后基本保持不变。而在 900 °C 时, 由于相结构的分解引起的原子间键合的变化, 涂层的弹性模量开始降低。退火温度的进一步升高, AlCrSiN 涂层的弹性模量均同样快速下降, 如图 6(b) 所示。

2.4 涂层的抗氧化性能

图 7 为不同占空比的 AlCrSiN 涂层在合成空气气氛下从室温加热到 1450 °C 的 TGA 曲线。根据增重曲线的变化趋势, 可以将涂层的氧化过程分为 4 个阶段。氧化温度低于 1000 °C, 不同的 AlCrSiN 涂层仅有缓慢且轻微的增重。氧化温度超过 1000 °C 时, 涂层的增重速率明显加快, 且占空比的增加, AlCrSiN 涂层的增重较小, 这可能是因为占空比大的涂层具有较高的 Si 含量。当氧化温度升高到 1250 °C, 由于涂层表面致密氧化层的形成, 有效阻碍了涂层的进一步氧化, 涂层

的增重减缓。然而这时未氧化的涂层部分在高温下会发生相分解, Cr-N 键的断裂会导致 N₂ 的释放与溢出, 涂层的质量出现负增长^[32]。随着氧化的进一步进行, 涂层表面的氧化层不足以阻挡氧的扩散, 涂层开始发生剧烈的氧化, 增重急剧上升, 如图 7 所示。

进一步对不同温度下的恒温氧化(保温 2 h)后的 AlCrSiN_5 涂层进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。在 800~1100 ℃ 温度范围内, AlCrSiN_5 涂层均未完全氧化, 始终可以检测到 fcc-(Al, Cr)N 的衍射峰, 并且随着温度的提高, 涂层的峰位向高角度偏移(与真空退火类似), 且晶粒的长大使得涂层的衍射峰的半高宽逐渐减小。此外, 800 ℃ 时, 由于 CrN 过渡层的分解(其分解温度低于 AlCrN), 在 42.6°附近可以检测到 *h*-Cr₂N 的衍射峰。当氧化温度升高到 1000 和 1100 ℃ 时, 开始出现结晶的氧化物 α -Cr₂O₃ 和 α -Al₂O₃, 这与图 7

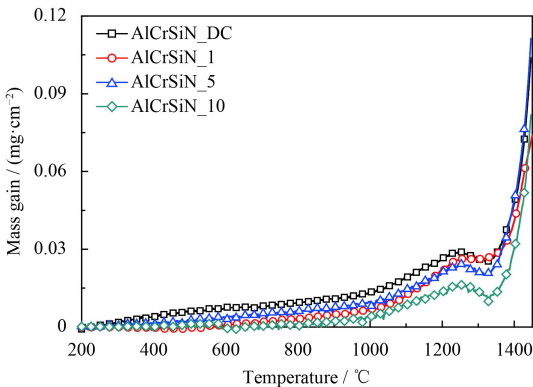


图 7 合成空气气氛下 AlCrSiN 涂层的热重曲线

Fig.7 TGA curves in synthetic air of AlCrSiN coatings on polycrystalline Al₂O₃ sheets

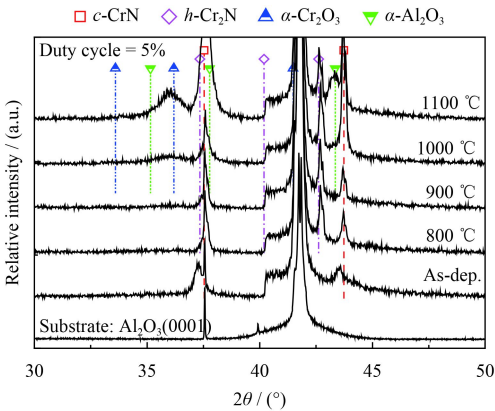


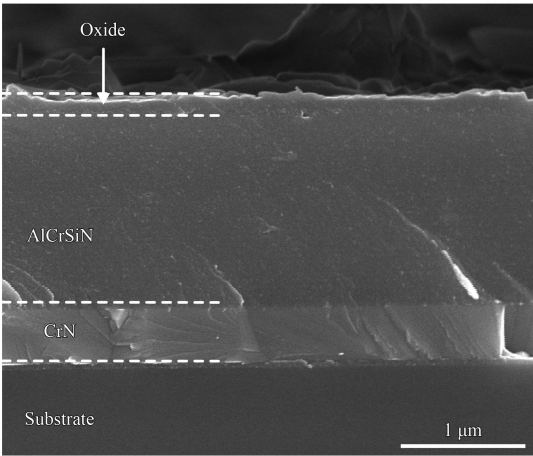
图 8 AlCrSiN_5 涂层在不同温度下氧化 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the AlCrSiN_5 coating after oxidation at different temperatures

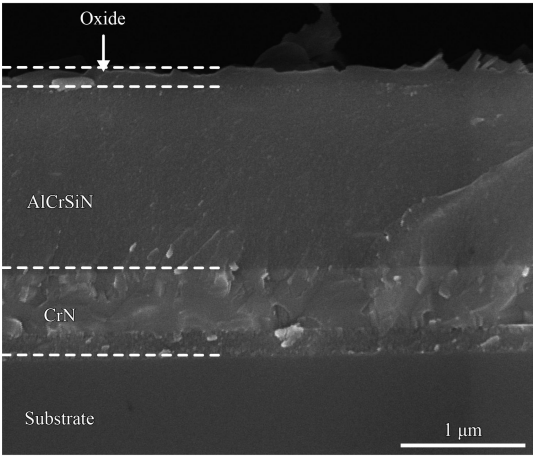
中的 TGA 结果相符。XRD 未能检测出来 SiO₂, 可能是由于 SiO₂ 以非晶氧化物的形式存在^[33]。

图 9 为 AlCrSiN_DC 和 AlCrSiN_5 涂层在 1000 ℃ 氧化 2 h 后的截面断口形貌。两种涂层的表面都被氧化生成一层致密的氧化物, 厚度仅为 120 nm, 见图 9。该连续致密的氧化层能够阻碍氧的向内扩散以及金属阳离子的向涂层外扩散, 有效地减缓了涂层的进一步氧化。

恒温氧化温度升高到 1100 ℃, AlCrSiN 涂层的氧化层厚度随之增加 (~0.5 μm), 但仍能保持连续致密的形貌结构, 见图 10。EDX 线扫描进一步分析表明, 氧化层均匀分布着 Al、Cr 和 Si 元素, 可以推断出由 Al₂O₃、Cr₂O₃ 和 SiO₂ 氧化物组成。这些致密的氧化膜使其在高温下具有很好的抗氧化性能。



(a) AlCrSiN_DC



(b) AlCrSiN_5

图 9 AlCrSiN 涂层在 1000 ℃ 下氧化 2 h 后的断面截面形貌
Fig.9 Cross sectional morphologies of AlCrSiN coatings after oxidation at 1000 ℃ for 2 h

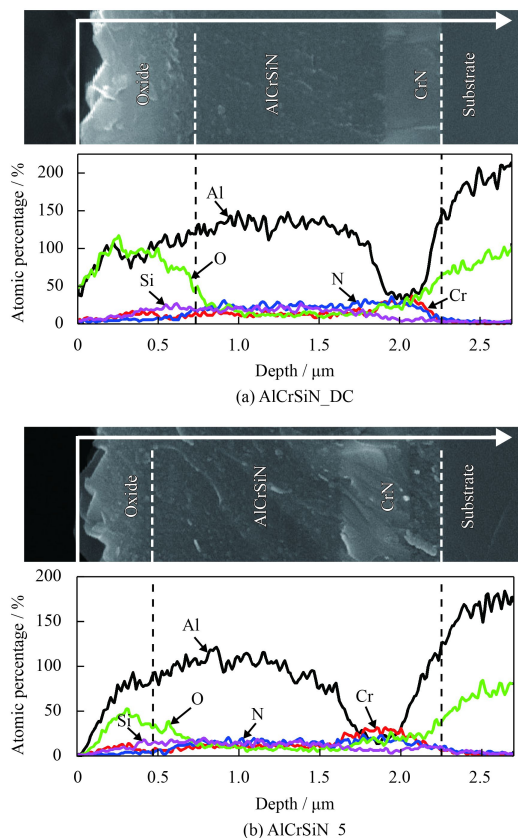


图 10 AlCrSiN 涂层在 1100 °C 下氧化 2 h 后截面形貌和相应的 EDS 线扫描分析

Fig.10 Cross sectional morphologies and corresponding EDS line scan profiles of AlCrSiN coatings after oxidation at 1100 °C for 2 h

3 结 论

采用脉冲电弧离子镀技术制备 AlCrSiN 涂层, 研究了不同脉冲电弧占空比对涂层微观结构、力学性能、热稳定性和抗氧化性的影响。

(1) 相比于直流电弧制备的 AlCrSiN 涂层, 脉冲电弧制备的涂层具有更好的表面质量。占空比为 1% 时 AlCrSiN 涂层的表面粗糙度为 47 nm。

(2) 电弧放电模式及占空比对 AlCrSiN 涂层的相结构和化学组成无显著影响。

(3) 脉冲电弧离子镀显著提高了 AlCrSiN 涂层的硬度, 且随着占空比的降低, 涂层硬度逐渐增高。

(4) AlCrSiN 涂层表现出良好的热稳定性, 在 950 °C 真空退火后仍能维持大于 30 GPa 的高硬度。

(5) AlCrSiN 涂层均具有优异的抗氧化性 (>1000 °C), 脉冲电弧涂层的抗氧化性略高于直流电弧涂层。

综上, 脉冲电弧离子镀沉积的 AlCrSiN 复合涂层具有优异的综合性能, 包括光滑的表面、高

的硬度以及优异的高温稳定性和抗氧化性, 有望用于高强度钢、高温合金的切削。

参考文献

- [1] CHIM Y C, DING X Z, Zeng X T, et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [2] MOHAMMADPOUR E, JIANG Z, ALTARAWNEH M, et al. Predicting high temperature mechanical properties of CrN and CrAlN coatings from in-situ synchrotron radiation X-ray diffraction[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 599: 98-103.
- [3] YANG B, CHEN L, CHANG K K, et al. Thermal and thermo-mechanical properties of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, 35(35): 235-240.
- [4] MAYRHOFER P H, WILLMANN H, REITER A E. Structure and phase evolution of Cr-Al-N coatings during annealing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(20): 4935-4938.
- [5] WANG Y X, ZHANG S, LEE J, et al. Toward hard yet tough CrAlSiN coatings via compositional grading[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 346-352.
- [6] ZHANG S, WANG L, WANG Q, et al. A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by multi-arc ion plating: I. Microstructure and mechanical properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 214: 160-167.
- [7] LIU C B, PEI W, HUANG F, et al. Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution[J]. *Vacuum*, 2016, 125: 180-184.
- [8] POLCAR T, CAVALEIRO A. High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1244-1251.
- [9] 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.
- [10] 王启民, 黄健, 王成勇, 等. 高速切削刀具物理气相沉积涂层研究进展[J]. *航空制造技术*, 2013(14): 78-83.
WANG Q M, HUANG J, WANG C Y, et al. Development of PVD coating for high-speed machining cutting tool[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2013(14): 78-83 (in Chinese).
- [11] HÖRLING A, HULTMAN L, ODÉN M, et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti_{1-x}Al_xN thin films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2002, 20(5): 1815-1823.
- [12] TKADLETZ M, MITTERER C, SARTORY B, et al. The ef-

- fect of droplets in arc evaporated TiAlTaN hard coatings on the wear behavior[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 257: 95-101.
- [13] HUANG M, LIN G, ZHAO Y, et al. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 176(1): 109-114.
- [14] TAKIKAWA H, SHINSAKO K, SAKAKIBARA T. TiN/Ti film formation by vacuum arc deposition with droplet shield plate[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 316(1-2): 73-78.
- [15] MARTIN P J, BENDAVID A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1): 1-14.
- [16] DAI H, LI L, HU Y, et al. Effects of pulsing frequencies on macro-particle contamination during pulsed vacuum arc deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(15): 6545-6549.
- [17] KEUTEL K, FUCHS H, EDELMANN C. The influence of the operation parameters on the properties of thin films produced by a modified pulsed arc process[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, 78(5): 687-690.
- [18] BÜSCHEL M, GRIMM W. Influence of the pulsing of the current of a vacuum arc on rate and droplets[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 142-144: 665-668.
- [19] 樊超, 弥谦. 脉冲电弧离子镀中的放电稳定性[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2005, 18(4): 352-355.
FAN C, MI Q. The discharging stability of the pulsed vacuum arc deposition[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2005, 18(4): 352-355 (in Chinese).
- [20] MA Y, GONG C, TIAN Q, et al. Discharge and Plasma Characteristics of pulse-enhanced vacuum arc evaporation (PEVAE) for Titanium cathode[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2017: 1-7.
- [21] HUANG W C. Cathodic arc deposited CrAlSiN coatings by pulsed current input[C]. *Proceedings of 3rd International Conference on Green Materials and Environmental Engineering (GMEE 2017)*, 2017: 207-211.
- [22] MA Y, GONG C, TIAN X, et al. Imaging and motion of cathode group spots during pulse-enhanced vacuum arc evaporation[J]. *Vacuum*, 2017, 139: 37-43.
- [23] TRITREMME C, DANIEL R, LECHTHALER M, et al. Influence of Al and Si content on structure and mechanical properties of arc evaporated Al-Cr-Si-N thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 534: 403-409.
- [24] BARTOSIK M, DANIEL R, ZHANG Z, et al. Lateral gradients of phases, residual stress and hardness in a laser heated Ti_{0.52}Al_{0.48}N coating on hard metal[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(22): 4502-4510.
- [25] WU W, CHEN W, YANG S, et al. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 803-810.
- [26] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*[M]. Physical Electronics. Inc: Min-nesota, 1995: 238.
- [27] PEI F, XU Y X, CHEN L, et al. Structure, mechanical properties and thermal stability of Ti_{1-x}Si_xN coatings[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15503-15508.
- [28] WILLMANN H, MAYRHOFFER P H, PERSSON P O Å, et al. Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(11): 1847-1851.
- [29] HE L, CHEN L, XU Y. Interfacial structure, mechanical properties and thermal stability of CrAlSiN/CrAlN multilayer coatings[J]. *Materials Characterization*, 2017, 125: 1-6.
- [30] XU Y X, HU C, CHEN L, et al. Effect of V-addition on the thermal stability and oxidation resistance of CrAlN coatings[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 7013-7019.
- [31] WILLMANN H, MAYRHOFFER P H, HULTMAN L, et al. Hardness evolution of Al-Cr-N coatings under thermal load[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(11): 2880-2885.
- [32] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, et al. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3272-3283.
- [33] LEE D B, NGUYEN T D, KIM S K. Air-oxidation of nanomultilayered CrAlSiN thin films between 800 and 1000 °C [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(9): 1199-1204.

(责任编辑: 王文宇)