

# 高功率脉冲和脉冲直流磁控共溅射 CrAlN 薄膜的研究

郭玉焱, 王铁钢, 李柏松, 刘艳梅, 蒙德强, 许人仁

(天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222)

**摘要:** **目的** 通过掺杂适量 Al 元素来固溶强化 CrN 薄膜, 从而提高薄膜的抗氧化性能和热稳定性。**方法** 采用高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合镀膜技术制备了 CrAlN 薄膜, 利用 XRD、纳米压痕仪、应力仪、摩擦磨损试验机系统地研究了不同基体偏压对 CrAlN 涂层结构和力学性能的影响。**结果** 所有 CrAlN 涂层均以 fcc-(Cr,Al)N 相为主, 且随着基体偏压的增加, 沿 (111) 晶面生长的衍射峰逐渐减弱, 并向小角度偏移; 薄膜压应力显著增加, 最大值为 -2.68 GPa; 薄膜硬度先上升后下降, 在基体偏压为 -30 V 时, 硬度达到最大值 22.3 GPa;  $H/E$  值和  $H^3/E^2$  值随着基体偏压的增加, 近似线性增大, 当偏压为 -120 V 时, 均达最大值 0.11、0.21 GPa, 同时摩擦系数和磨损率逐渐减小。**结论** 当基体偏压为 -120 V 时, CrAlN 薄膜具有最佳的耐磨性能,  $H/E$  和  $H^3/E^2$  在一定程度上可评价涂层的耐磨性。

**关键词:** 高功率脉冲磁控溅射; 脉冲直流磁控溅射; CrAlN 薄膜; 力学性能; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0137-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.020

## CrAlN Coatings Prepared by HiPIMS/Pulsed-DC Co-sputtering

GUO Yu-yao, WANG Tie-gang, LI Bai-song, LIU Yan-mei, MENG De-qiang, XU Ren-ren

(Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Manufacturing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

**ABSTRACT:** The work aims to strengthen CrN film through solid solution by doping appropriate amount of Al, so as to improve the oxidation resistance and thermal stability of the film. High power impulse magnetron sputtering and pulsed direct current magnetron sputtering were adopted to deposit Cr-Al-N films and the influence of different substrate biases on the structure and mechanical properties of the coating was studied by XRD, indentation tester, film stress tester and friction tests. All CrAlN coatings exhibited a face-centered cubic (Cr,Al)N solid solution phase. As the substrate bias increased, the diffraction peaks growing along the (111) plane gradually weakened and shifted toward a small angle; the compressive stress of the film increased remarkably; the hardness of the film

收稿日期: 2018-12-14; 修订日期: 2019-02-21

**Received:** 2018-12-14; **Revised:** 2019-02-21

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (51301181, 51875555); 天津市科技重大专项项目 (18ZXJMTG00050); 中青年骨干创新人才培养计划项目 (RC180203); 天津职业技术师范大学校级科研项目 (KJ1812); 研究生创新基金项目 (YC18-02)

**Fund:** Supported by the National Nature Science Foundation of China (51301181, 51875555), Tianjin Major Science and Technology Project (18ZXJMTG00050), The Young and Middle-aged Backbone Innovative Talents Training Project (RC180203), Research Project of Tianjin University of Technology and Education (KJ1812), Graduate Innovation Fund in Tianjin University of Education and Technology (YC18-02)

**作者简介:** 郭玉焱 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硬质薄膜与刀具涂层。

**Biography:** GUO Yu-yao (1993—), Male, Master, Research focus: hard films and cutting tool coatings.

**通讯作者:** 王铁钢 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为硬质薄膜与刀具涂层。邮箱: sytgwang@163.com

**Corresponding author:** WANG Tie-gang (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hard films and cutting tool coatings. E-mail: sytgwang@163.com

rose first and then decreased, and the hardness reached a maximum value of 22.3 GPa when the substrate bias was -30 V. The  $H/E$  value and the  $H^3/E^{*2}$  value increased approximately linearly with the increase of the substrate bias voltage, and the maximum values were 0.11 and 0.21 at -120 V, respectively, and the friction coefficient and wear rate were gradually reduced. When the substrate bias is -120 V, the CrAlN film has the best wear resistance;  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  can be used to evaluate the wear resistance of the coating.

**KEY WORDS:** HiPIMS; pulsed-DC magnetron sputtering; CrAlN coating; mechanical properties; friction

随着加工制造业的快速发展,具有硬度高、韧性好、耐磨损及热稳定性优良的涂层在刀具切削中的作用日益突出,使得涂层刀具能够适用于超硬切削、干式切削和高速切削等工况<sup>[1-2]</sup>。CrN 薄膜因其高硬度和高耐磨性等优点,被广泛应用于刀具和机械零件表面,大大提高了刀具的切削寿命以及工件的加工质量<sup>[3-4]</sup>。制备薄膜的技术有很多种,如 PVD、CVD 和 PECVD。目前,常用 PVD 技术制备 CrN 薄膜,其中直流磁控溅射技术得到了研究人员的广泛关注。Ren 等<sup>[5]</sup>利用直流磁控溅射技术研究了  $N_2$  流量对 CrN 薄膜微观结构和摩擦性能的影响。研究表明,随着氮气流量的增加,薄膜表面粗糙度先减小后增大,在  $N_2=30\text{ cm}^3/\text{min}$  时,涂层的硬度最大,摩擦系数和磨损率最小,表现出优异的耐磨性。齐冬丽等<sup>[6]</sup>分析了沉积温度对 CrN 薄膜性能的影响,发现随基体温度的增加,涂层生长方向由 (111) 晶面向 (200) 晶面改变,且磨损率逐渐降低。硬度和结合力在最高温度为 300 °C 时,均达到最大,但温度较高时耐磨性能较差。

尽管 CrN 薄膜有诸多优点,但该薄膜热稳定性较差,切削加工时,其抗氧化温度低于 600 °C (高速切削工况下切削温度能达到 1000 °C 左右),无法满足高速切削的要求,故需要研制出性能更高的涂层材料<sup>[7-8]</sup>。研究显示,通过掺杂适量的 Al 元素,在高温条件下能够形成致密的  $Al_2O_3$  保护层,降低外界氧向涂层内的扩散速率,提高薄膜的抗氧化能力和热稳定性,从而达到固溶强化 CrN 薄膜的目的<sup>[9-10]</sup>。Willmann 等人<sup>[11]</sup>通过在空气中加热 (20~1450 °C),研究了 CrAlN 薄膜的热稳定性。结果显示,1140 °C 退火温度下有 fcc-CrAlN 相出现,涂层无明显脱落,表明 Al 对 Cr—N 键起到了稳定作用;在 1450 °C 时,涂层结构发生改变,主要由 bcc-Cr 相和 w-AlN 相组成,还有少量的 hex-Cr<sub>2</sub>N 相,说明 CrAlN 涂层能够满足现代高速切削的要求。Honfinna 等<sup>[12]</sup>对比分析了 CrAlN 和 CrN 涂层的抗氧化能力。分析表明,CrAlN 涂层的抗氧化性是 CrN 涂层的 5 倍。Lin 等<sup>[13]</sup>利用非平衡磁控溅射技术沉积了 CrN 和 CrAlN 涂层,并对两种涂层的氧化性进行了对比分析。结果表明,CrN 涂层在 600 °C 就开始氧化,涂层结构由 fcc-CrN 相向 h-Cr<sub>2</sub>N 相转变,900 °C 完全分解为 Cr 单质和  $N_2$ ,而 Al 加入后,CrAlN 涂层结构一直为 fcc-CrAlN,1000 °C 以后才出现 h-AlN,表现出高的抗氧化性和热稳定性。

近年来,高 Al 含量的 CrAlN 涂层引起人们的广泛关注,这是因为高温条件下 CrAlN 涂层能够形成  $(Cr,Al)_2O_3$  保护层,降低外界氧向涂层内的扩散速率,使其适用于高速运转的刀具表面<sup>[14]</sup>。然而,利用高功率脉冲和脉冲直流共溅射沉积高 Al 含量的 CrAlN 薄膜研究较少,尤其是基体偏压对共溅射 CrAlN 薄膜生长结构和组织性能的影响尚无系统的研究。尽管已有结果表明基体偏压对沉积离子的能量和涂层内部应力有较大影响,但由于 HiPIMS 具有较高的离化率,沉积过程中也会对沉积离子的动能造成很大影响,使涂层的组织结构和性能发生变化,故基体偏压的作用还需进一步研究。因此,文中采用高功率脉冲和脉冲直流磁控溅射复合镀膜技术制备了 CrAlN 薄膜,研究了不同基体偏压对 CrAlN 薄膜化学组成和性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 薄膜沉积

利用 HiPIMS610/610 型 HiPIMS 和 Pulsed DC 复合磁控溅射系统分别在抛光后的 Si 片、304 不锈钢和硬质合金基体上沉积 CrAlN 薄膜。HiPIMS 电源和 Pulsed DC 电源分别连接 Cr 靶和 Al 靶,在炉腔内相对安装,靶基距均为 50 mm,镀膜时靶材布局如图 1 所示。所有基片分别在脱脂剂、超纯水、酒精中超声清洗 30 min,然后烘干装炉。先将真空抽至  $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,再加热试样至 300 °C,并通入氩气 200 mL/min,通过控制节流阀保持工作压力为 1.4 Pa,施加 -800 V 偏

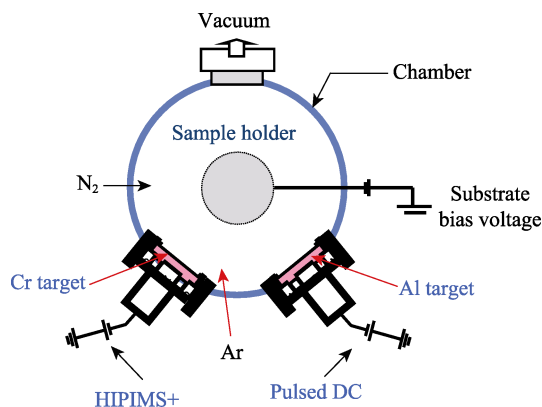


图 1 高功率脉冲与脉冲直流磁控溅射系统示意图  
Fig.1 Schematic diagram of HiPIMS & pulsed DC sputtering system

压, 辉光清洗 15 min, 以去除基体表面杂质。之后开启 Cr 靶, 保持偏压-800 V 不变, 再轰击清洗试样 10 min。将氩气调至 140 mL/min, 调节节流阀使工作压强保持在 0.65 Pa, 沉积 Cr 过渡层 15 min, 厚度约 250 nm。最后将氩气调至 100 mL/min, 通入 40 mL/min 氮气, 开启 Al 靶, 分别在 0、-30、-60、-90、-120 V 的偏压下沉积 CrAlN 涂层, 沉积时间均为 180 min, 其中在 0 V 偏压下沉积 CrAlN 涂层时, 样品接地。具体沉积参数如表 1 所示。

表 1 HiPIMS 和 Pulsed DC 共溅射 Cr-Al-N 薄膜的沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of the Cr-Al-N films co-sputtered by HiPIMS and Pulsed DC

| Parameter   | Value                  |
|---|------------------------|
| Base pressure/Pa                                      | $2.0\times10^{-3}$     |
| Working pressure/Pa                                   | $6.5\times10^{-1}$     |
| Bias voltage/V  | 0, -30, -60, -90, -120 |
| N <sub>2</sub> /Ar flow ratio/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 40/100                 |
| Pulsed DC average power/kW, Al target current/A       | 0.6, 2.6               |
| HiPIMS average power/kW, Cr target current/A          | 0.8, 1.6               |
| Voltage/V, pulse width/μs, frequency of HiPIMS/Hz     | 580, 160, 160          |
| Deposition temperature/°C                             | 300                    |
| Substrate rotation speed/(r·min <sup>-1</sup> )       | 2                      |
| Distance between target and substrate/mm              | 50                     |
| Deposition time/min                                   | 180                    |

1.2 结构表征及力学性能测试

采用凹坑仪 (Compact Calotest, Anton Paar, Switzerland) 测量涂层厚度, 钢球直径为 20 mm, 转速为 6280 r/min。采用 X 射线衍射仪 (D8-Discovery, Cu Kα, 40 kV, 40 Ma, Bruker, Billerica, MA, USA) 分析涂层的相组成。采用纳米压痕仪 (TTX-NHT, CSM Instruments, Peuseux, Switzerland) 在动态连续加载卸载模式下, 测试涂层的硬度及弹性模量, 取压入深度为涂层厚度 1/10 处的 10 个测点的平均值<sup>[15]</sup>。采用摩擦机 (Anton Paar THT, CSM InstrumentsAnton Paar THT) 在常温下测试 Cr-Al-N 涂层与直径为 6 mm 的硬质合金球对磨后的摩擦系数, 法向载荷为 5 N, 采用往复式运动, 线速度为 7.8 cm/min, 滑动距离 100 m, 磨痕长度 5 mm, 循环次数 10 000 Laps。采用光学显微镜表征涂层及摩擦副磨痕表面形貌。采用轮廓仪 (D500 Stylus Profilometer) 测量涂层的横截面积和磨痕深度, 根据公式  $W=A/(F\times n)$  ( $A$  为磨痕横截面积,  $F$  为载荷,  $n$  为摩擦圈数), 计算 CrAlN 薄膜磨损率。采用 SuPro Instruments 的 Film Stress tester FST-150 型薄膜应力仪测量涂层残余应力。

2 试验结果与讨论

2.1 薄膜厚度和成分

图 2 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层厚度。从图中可以看出, 随着基体负偏压的增加, 涂层厚度呈现先增加后减小的趋势。未施加偏压时, 涂层厚度最小约为 1.46 μm, 此时溅射粒子未经偏压电场加速, 具有较低的速度和较小的能量, 沉积速率较慢。随着基体偏压的增加, 涂层厚度逐渐增加, 当基体偏压为-60 V 时, 涂层最厚, 约为 1.59 μm。当偏压超过-60 V 时, 涂层厚度又开始下降。这是由于高能离子对薄膜表面轰击作用的增强, 会对已沉积薄膜产生反溅射作用, 导致薄膜厚度降低。

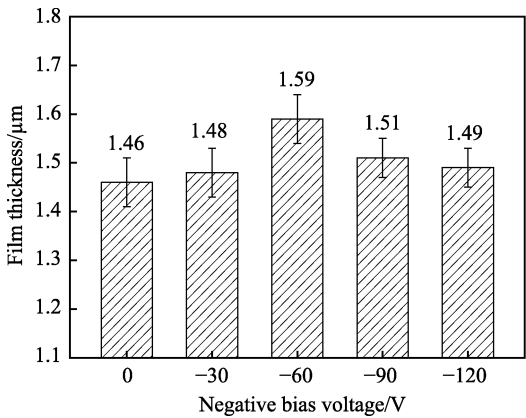


图 2 不同偏压下沉积的 CrAlN 涂层厚度  
Fig.2 Thickness of the CrAlN coatings prepared at different biases

表 2 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层中各元素含量。从表中可见, 涂层内 Cr 元素含量明显高于 Al 元素含量, 约是其 4 倍, N 元素含量在 43.1%~45.9%之间变化。随着基体负偏压的增加, 涂层中元素 Cr、Al、N 含量未发生明显变化, 几乎保持恒定, 表明基体偏压对涂层成分无明显影响。

表 2 不同偏压沉积的 CrAlN 涂层的化学成分  
Tab.2 Chemical compositions of the Cr-Al-N coatings deposited at different biases

| Bias/V | Cr/% | Al/% | N/%  |
|--------|------|------|------|
| 0      | 45.1 | 11.4 | 43.5 |
| -30    | 43.0 | 12.8 | 44.2 |
| -60    | 45.1 | 11.8 | 43.1 |
| -90    | 43.9 | 11.4 | 44.7 |
| -120   | 41.9 | 12.2 | 45.9 |

2.2 组织结构

图 3 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层的 XRD 图谱。可见, 所有 CrAlN 涂层均以 B<sub>1</sub>-NaCl 面

心立方结构的(Cr,Al)N 相为主, 在  $2\theta=37.8^\circ$  和  $43.9^\circ$  处, 均检测到了(Cr,Al)N 相衍射峰, 分别对应 (111) 和 (200) 晶面, 且局部伴有衍射峰宽化现象。未施加基体偏压时, CrAlN 涂层的 (111) 衍射峰谱线较强且尖锐, 涂层沿该晶面择优生长, 说明此时涂层内部晶粒尺寸较大。随着基体偏压从 -30 V 增加到 -90 V 时, 沿 (111) 晶面生长的衍射峰逐渐减弱, 而沿 (200) 晶面衍射峰逐渐增强, 这是由于 (200) 晶向具有较低的表面能, 随着偏压增大, 离子轰击作用增强, 增加了离子的表面迁移率, 涂层易沿 (200) 晶面生长<sup>[16]</sup>。当基体偏压为 -90 V 时, (111) 晶面衍射峰出现宽化现象, 这是晶粒细化造成的。进一步增加基体偏压至 -120 V 时, 沿 (111) 晶面衍射峰反而增强, 这是由于偏压过大, 导致基体温度会明显升高, 促进表面吸附原子迁移率加快, 使得涂层二次形核和晶粒继续生长<sup>[17]</sup>, 半高宽减小, 衍射峰再次增强, 这间接表明了基体偏压的多少对涂层晶粒尺寸有很大影响。从图中还可以看出, 随着基体偏压的增加, (111) 晶面衍射峰整体向小角度偏移。一方面是由于 Al 原子半径大于 Cr 原子半径, 少量 Al 原子固溶于 CrN 晶格中, 引起晶格畸变, 使得衍射峰整体向小角度偏移<sup>[18-19]</sup>; 另一方面是由于基体偏压增加, 离子轰击作用增强, 改变了涂层内的应力状态, 导致衍射峰向小角度偏移<sup>[20]</sup>。

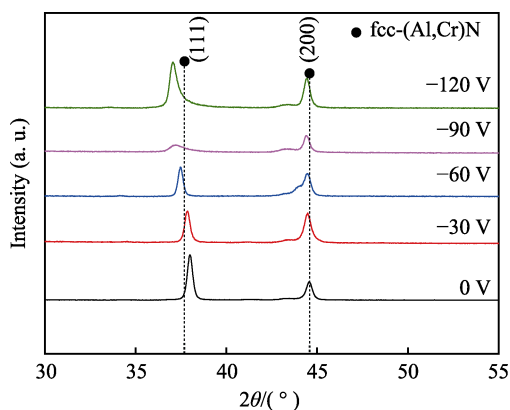


图3 不同基体偏压下沉积的 CrAlN 薄膜的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD spectra of the CrAlN coatings deposited at different biases

## 2.3 硬度及弹性模量

图 4 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层的硬度及弹性模量。由图可知, 当偏压从 0 V 增加到 -30 V 时, CrAlN 涂层的硬度从 13.9 GPa 快速地增加到最大值 22.3 GPa。这是由于基体偏压增加, 使沉积离子具有较高的动能, 在单位时间内轰击薄膜表面的离子增多, 薄膜缺陷密度降低、组织更加致密, 导致薄膜硬度增大。同时, 少量 Al 原子固溶于 CrN 晶格中引起晶格畸变也会提高薄膜硬度<sup>[21]</sup>。进一步增加基体偏压, 薄膜硬度又逐渐下降, 当增加到 -120 V 时,

薄膜硬度最低, 约为 19 GPa。这是由于偏压过大, 离子能量过大, 对基体表面的轰击作用加强, 使得薄膜内部晶粒再生长, 形成位错和孔隙等缺陷, 导致薄膜硬度下降。从图中还可以看出, 薄膜的弹性模量与硬度变化趋势相同, 当基体偏压为 -30 V 时, 达到最大值 232.7 GPa, 而增加偏压至 -120 V 时, 弹性模量又下降至 188.3 GPa。这是由于未施加基体偏压时, 涂层内存在较多缺陷, 组织结构疏松, 导致弹性模量较低。随着基体偏压增加, 溅射粒子获得更高的能量, 沉积时轰击作用增强, 使涂层结构变得致密, 缺陷密度较低, 故偏压为 -30 V 时涂层弹性模量最大。进一步增加偏压后, 弹性模量逐渐降低, 当偏压为 -120 V 时弹性模量最小, 这是由于基体偏压过大, 溅射粒子对已沉积的薄膜形成强烈轰击, 存在反溅射效应, 同时薄膜内晶粒再生长, 形成位错和孔隙等缺陷, 导致弹性模量降低。

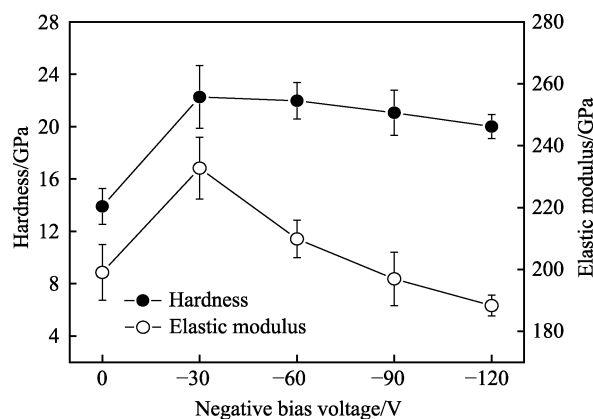


图4 不同基体负偏压下沉积的 CrAlN 涂层的硬度和弹性模量

Fig.4 Hardness and elastic modulus of the CrAlN coatings deposited at different substrate biases

## 2.4 $H/E$ 和 $H^3/E^{*2}$

图 5 为根据不同基体负偏压制备的 CrAlN 涂层的硬度和弹性模量, 计算得出的  $H/E$  值和  $H^3/E^{*2}$  值。通常  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  分别表征涂层的弹性变形和塑性变形的能力。可见, 随基体负偏压的增加, CrAlN 涂层的  $H/E$  值和  $H^3/E^{*2}$  值均逐渐增加, 基体负偏压为 -120 V 时,  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  均达最大值, 分别为 0.11、0.21 GPa, 此时 CrAlN 涂层具有较高的抗弹性变形和抗塑性变形能力。Guo 等人<sup>[22]</sup>沉积了 AlCuN 薄膜, 系统地研究了不同 Cu 含量对薄膜的影响。研究表明, Cu 含量 (质量分数计) 在 0.053%~0.124% 的范围内时, Al-Cu-N 涂层结构最致密, 硬度最大, 并且磨损率最低, 为  $10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N}\cdot\mu\text{m})$ 。同时, 基体偏压大于 30 V 后,  $E$  值由 232.7 GPa 降至 188.3 GPa (图 4), 但  $H/E$  值和  $H^3/E^{*2}$  值逐渐增加, 在 -120 V 时薄膜具有最佳的韧性和耐磨性, 表明  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  值在一定程度上反映了薄膜的耐磨性能。

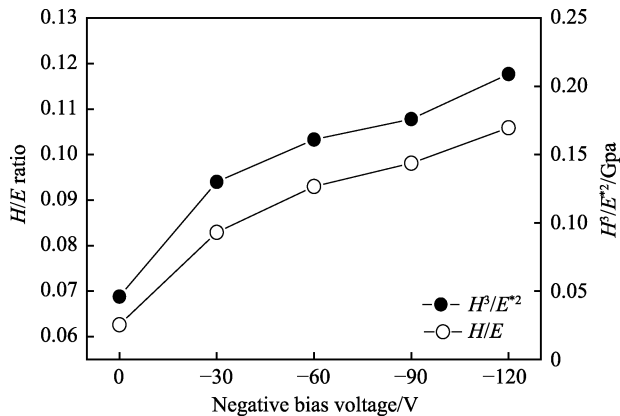


图 5 不同偏压沉积的 CrAlN 涂层的  $H/E$  值和  $H^3/E^{*2}$  值  
Fig.5 Values of  $H/E$  and  $H^3/E^{*2}$  for the CrAlN coatings deposited at different biases

## 2.5 残余应力

图 6 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层的残余应力。可以看出,未施加基体偏压时涂层内部存在拉应力,随着偏压的引入,涂层内应力由拉应力向压应力转变,且随着偏压的增加, CrAlN 涂层内部压应力逐渐增加,在 -120 V 时达到最大,为 -2.68 GPa。CrAlN 涂层的残余应力受涂层厚度、组织结构和缺陷密度等因素影响。当基体偏压从 0 V 增加到 -120 V 时,涂层残余应力逐渐增大。一方面由于偏压的增加,增强了入射粒子的能量,使得入射粒子快速撞击基体表面,导致薄膜产生压应力,而沉积离子的速度快慢和质量大小决定了内应力的,速度越快,内应力就大<sup>[23]</sup>,所以随着偏压的增加,压应力逐渐增大。此外,涂层和基体的热膨胀系数不同,导致降温过程中收缩程度不一样,而基体热膨胀系数、收缩量比涂层大,使得涂层产生压应力<sup>[24]</sup>。另一方面,涂层和基体晶格常数错配也会引起压应力<sup>[25]</sup>。根据图 3 中 XRD 可知, CrAlN 涂层以面心立方结构的 (Cr,Al)N 相为主,少量 Cr 固溶于 AlN 晶格中,引起晶格畸变,发生固溶强化机制,导致压应力。综上所述,基体偏压大小对 CrAlN 涂层的残余应力有很大影响。

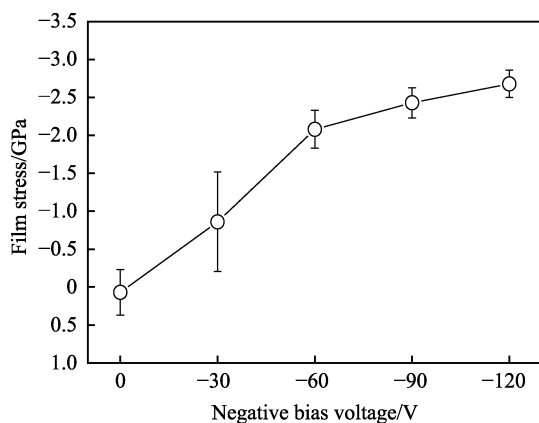


图 6 不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层的残余应力  
Fig.6 Residual stress of the CrAlN coatings deposited at different substrate biases

## 2.6 平均摩擦系数

图 7 为不同基体负偏压下制备的 CrAlN 涂层的平均摩擦系数。可见,随基体负偏压增加, CrAlN 涂层的摩擦系数逐渐减小,由 0.56 降至 0.36。当偏压为 0 V 时,涂层摩擦系数最大,为 0.56。这是由于未施加基体偏压时,沉积离子能量较小,涂层结构疏松,内部缺陷较多导致的。当偏压为 -120 V 时,摩擦系数达到最小值 0.36,归因于基体偏压增加,涂层结构均匀致密,无明显缺陷,在摩擦过程中只有少量磨屑参与摩擦,故摩擦系数最小。此外,根据图 5 可知, -120 V 的涂层  $H/E$  值最大,侧面反映了此时涂层摩擦系数最小,具有最好的耐磨性。另外,由于大量铝元素的存在,在实验过程中可能会形成致密的  $Al_2O_3$  保护层,也会起到减摩的作用。

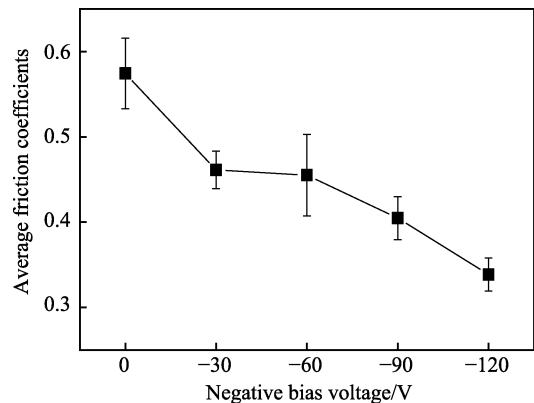


图 7 不同偏压沉积的 CrAlN 涂层的平均摩擦系数  
Fig.7 Average friction coefficient of the CrAlN coatings deposited at different biases

图 8 为 -120 V 下制备的 CrAlN 涂层的平均摩擦系数曲线。由图可见,涂层与摩擦副刚接触时,摩擦系数波动较大,瞬时达到了最大值 0.4。这是由于在预磨阶段,  $Al_2O_3$  球与涂层表面非紧密接触,使得摩擦系数瞬间急剧上升,且波动较大<sup>[26]</sup>。当摩擦进行到 1000 s 后,开始进入稳定摩擦阶段,最终摩擦系数稳定在 0.36 附近。

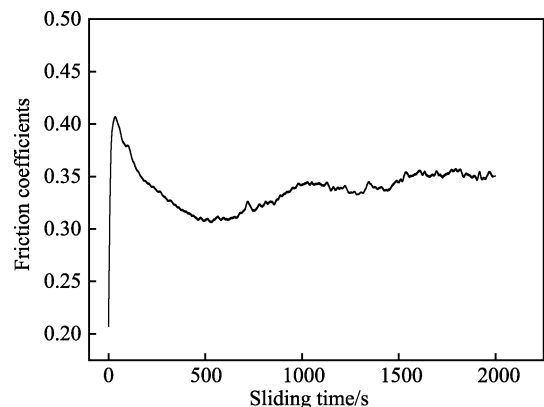


图 8 基体偏压为 -120 V 时沉积的 CrAlN 涂层的摩擦系数曲线

Fig.8 Friction coefficient curve of the CrAlN coating prepared at the substrate bias of -120 V

## 2.7 磨痕形貌

图9为不同偏压下沉积的CrAlN涂层及摩擦副的磨痕形貌。可见,随基体偏压的增加,涂层磨损减弱,磨痕宽度变窄。当基体偏压为0 V时, CrAlN薄膜表面磨损最严重,磨痕边缘出现明显的剥落。这是由于偏压为0 V时,涂层结构疏松,晶粒间隙较大且硬度较低,在外界应力作用下很容易脱落,使得摩擦过程中产生了大量磨屑并附着在摩擦表面,增大了涂层的磨损<sup>[27]</sup>,这也表明了此时涂层的磨损机制为粘着磨损。当偏压由0 V逐渐增加至-60 V时, CrAlN薄膜磨痕表面存在明显的犁沟,并有磨屑粘附在硬质合

金球表面,说明 CrAlN 涂层磨损机制为磨粒磨损,磨痕中的犁沟是由于在摩擦界面不断有硬质颗粒参与摩擦所致<sup>[28]</sup>。进一步增加基体偏压至-120 V, CrAlN 薄膜磨痕表面无大面积脱落现象,磨痕最窄且磨痕深度较浅,仅仅有少量磨屑附着在磨痕边缘,表现出微磨粒磨损机制,与此相对应的摩擦副表面磨损程度较小,出现轻微划痕。上述现象是由于在-120 V偏压下制备的涂层具有较大的回弹能力,在外载荷作用下涂层发生大的弹性变形,将外界载荷在更宽的弹性应变区域内分解,提高了涂层的耐磨性<sup>[29]</sup>。此外,-120 V偏压下制备的涂层结构致密、缺陷少,也能提高其耐磨性能<sup>[30]</sup>。

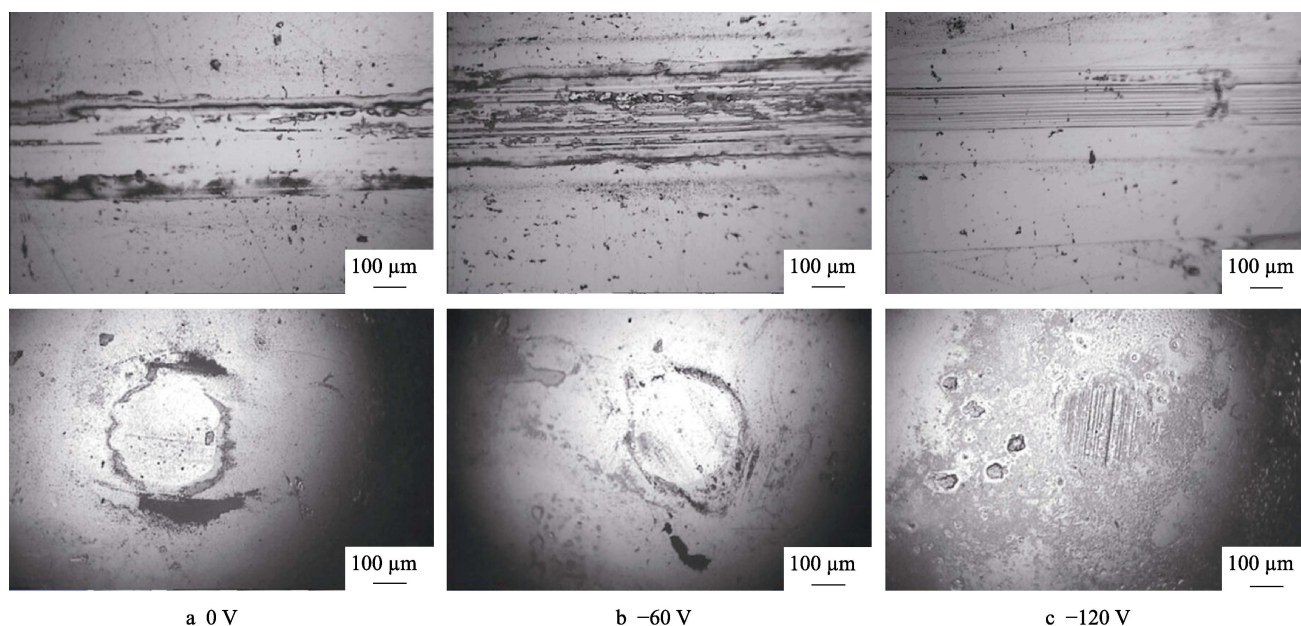


图9 不同偏压沉积的CrAlN涂层及摩擦副磨痕形貌

Fig.9 Wear morphology of the CrAlN coatings and grinding ball at different bias

## 2.8 磨损率

图10所示为CrAlN薄膜的磨损率。可见,在偏压为0 V时,涂层磨损率最大,为 $3.76 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ 。这是因为未加偏压的涂层结构疏松,在摩擦过程中产生大量磨屑,加剧了磨损,导致磨损率最大。继续增加偏压至-30 V时,涂层结构致密,涂层磨损率下降,在摩擦过程中不易脱落,同时根据图4可知,-30 V偏压的涂层具有最大的硬度,较高的硬度为涂层提供了更强的磨损抗性,故磨损率下降。再次增加偏压至-60 V后,涂层硬度反弹回升,根据图9可知,这可能是由于涂层表面存在沟槽和凸起,造成截面轮廓曲线起伏波动,影响了磨损量的精确计算。随着偏压继续增加, CrAlN 涂层磨损率逐渐降低,偏压增加至-120 V时,涂层具有最小的磨损率,为 $3.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/(\text{N} \cdot \mu\text{m})$ ,与图5中 $H/E$ 和 $H^3/E^{*2}$ 数值变化一致,表明涂层特征参数在一定程度上可评价涂层的耐磨性,即 $H/E$ 和

$H^3/E^{*2}$ 越大,涂层越耐磨。此外,在偏压为-120 V时,涂层具有最小的摩擦系数,且涂层表面无严重磨损,故-120 V的涂层磨损率最小。

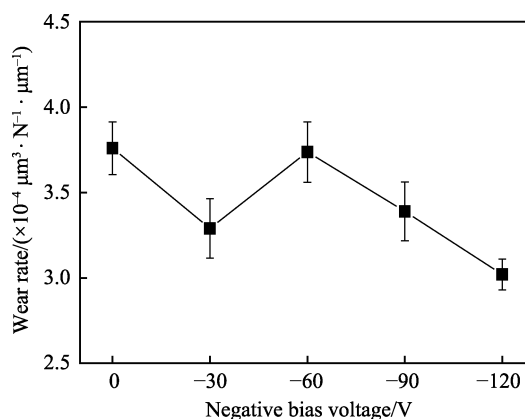


图10 不同偏压沉积的CrAlN涂层的磨损率

Fig.10 Wear rate of the CrAlN coatings deposited at different biases

### 3 结论

采用 HiPIMS 和 Pulsed DC 共溅射技术沉积 CrAlN 薄膜, 研究了不同基体负偏压对薄膜结构和力学性能的影响, 主要结论如下:

1) CrAlN 涂层以 fcc-(Cr,Al)N 相为主, 且随着基体偏压的增加, (111) 晶面衍射峰向小角度偏移, 这归因于少量 Al 原子固溶于 CrN 晶格中, 引起 CrN 晶格畸变。

2) 随着基体偏压的增加, 薄膜硬度先上升后下降, 在基体偏压为 -30 V 时, CrAlN 薄膜硬度达最大值 22.3 GPa, 这是由于基体偏压增大, 引起薄膜结构和缺陷密度变化所致。

3) 基体负偏压为 -120 V 时, 特征参数  $H/E$  和  $H^3/E^2$  均达最大值, 分别为 0.11、0.21 GPa, 此时涂层摩擦系数也最低, 耐磨性能最佳。

#### 参考文献:

- [1] WU W W, CHEN W L, YANG S B, et al. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for hss cutting tools[J]. Applied surface science, 2015, 351: 803-810.
- [2] KOPF A, JOZEF K, TODT J, et al. Nanostructured coatings for tooling applications[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2017, 62: 219-224.
- [3] ZHANG D B, ZHOU Z P, WANG H Y, et al. Structure and magnetic properties of CrN thin films on  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. Current applied physics, 2018, 18(11): 1320-1326.
- [4] SHI P Z, WANG J, TIAN C X, et al. Structure and tribological properties deposited by circular combined tubular arc ion plating[J]. Surface & coatings technology, 2013, 228: s534-s537.
- [5] REN X R, ZHANG Q Y, HUANG Z, et al. Microstructure and tribological properties of crn films deposited by direct current magnetron sputtering[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(8): 2283-2289.
- [6] 齐东丽, 宋健宇, 沈龙海. 基体温度对磁控溅射 CrN 涂层微观结构和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(8): 158-161.
- [7] 梁进觉, 陈诗敏, 孔少于, 等. 关于 CrN 基涂层的研究进展[J]. 岭南师范学院学报, 2017, 38(6): 44-50.
- [8] LIANG Jin-jue, CHEN Shi-min, KONG Shao-yu, et al. The latest research about CrN base coating[J]. Journal of Lingnan Normal University, 2017, 38(6): 44-50.
- [9] DA Y W, WU W. Deposition of CrN coatings by current-modulating cathodic arc evaporation[J]. Surface & coatings technology, 2001, 137: 31-37.
- [10] 余春燕, 王社斌, 尹小定, 等. CrAlN 薄膜高温抗氧化性的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [11] YU Chun-yan, WANG She-bin, YIN Xiao-ding, et al. Study on high-temperature oxidation resistance of CrAlN coatings[J]. Rare metal materials & engineering, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [12] HOFMANN S, JEHN H A, HOFMANN S, et al. Oxidation behavior of  $\text{CrN}_x$  and  $(\text{Cr,Al})\text{N}_x$  hard coatings[J]. Materials & corrosion, 2015, 41(12): 756-760.
- [13] WILLMANN H, MAYRHOFFER P H, PERSSON P O Å, et al. Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings[J]. Scripta materialia, 2006, 54: 1847-1851.
- [14] HOFMANN S, JEHN H A. Oxidation behavior of CrN and  $(\text{Cr,Al})\text{N}$  hard coatings[J]. Werkstoffkorros, 1990, 41(12): 756-763.
- [15] 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: 3272-3283.
- [16] GENG D S, LI H X, ZHANG Q, et al. Effect of incorporating oxygen on microstructure and mechanical properties of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating[J]. Surface and coatings technology, 2017, 310: 223-230.
- [17] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, et al. Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology[J]. Journal of materials processing technology, 2009, 209: 165-170.
- [18] FAGA M G, GIOVANNA G, FEDERICO C, et al. Al-SiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: Effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions[J]. Applied surface science, 2016, 365: 218-226.
- [19] SUN S Q, YE Y W, WANG Y X, et al. Structure and tribological performances of CrAlSiN coatings with different Si percentages in seawater[J]. Tribology international, 2017, 115: 591-599.
- [20] CHEN M H, CHEN W L, CAI F, et al. Structural evolution and electrochemical behaviors of multilayer Al-Cr-Si-N coatings[J]. Surface & coatings technology, 2016, 296: 33-39.
- [21] CHEN X, XI Y T, MENG J, et al. Effects of substrate bias voltage on mechanical properties and tribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 665: 210-217.
- [22] GONG M F, CHEN J, DENG X, et al. Sliding wear behavior of TiAlN and AlCrN coatings on a unique cemented carbide substrate[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2017, 69: 209-214.
- [23] 耿东森, 吴正涛, 聂志伟, 等. 基体偏压对电弧离子镀

- AlCrSiON 涂层结构和热稳定性的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 12(6): 60-66.
- GENG Dong-sen, WU Zheng-tao, NIE Zhi-wei, et al. Influence of Substrate bias on microstructure and thermal stability of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating[J]. China surface engineering, 2016, 12(6): 60-66.
- [22] GUO J, WANG H Y, MENG F P, et al. The  $H/E^*$  ratio and  $E^*$  of AlN coatings by copper addition[J]. Surface & coatings technology, 2013, 228: 68-75.
- [23] XI Y T, GAO K W, PANG X L, et al. Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films[J]. Ceramics international, 2017, 43(15): 11992-11997.
- [24] SKORDARIS G, BOUZAKIS K D, KOTSANIS T, et al. Effect of PVD film's residual stresses on their mechanical properties, brittleness, adhesion and cutting performance of coated tools[J]. CIRP journal of manufacturing science and technology, 2017, 18: 145-151.
- [25] FANG X, JIN G, CUI X F, et al. Evolution characteristics of residual stress in metastable Ni-B alloy coatings identified by nanoindentation[J]. Surface & coatings technology, 2016, 305: 208-214.
- [26] CHO I S, AMANOV A, KIM J D, et al. The effects of AlCrN coating, surface modification and their combination on the tribological properties of high speed steel under dry conditions[J]. Tribology international, 2015, 81: 61-72.
- [27] HE C L, ZHANG J L, MA G F, et al. Influence of bias voltage on structure, mechanical and corrosion properties of reactively sputtered nanocrystalline TiN films[J]. Journal of iron and steel research, international, 2017, 24(12): 1223-1230.
- [28] LAN Y P, SHI Y B, QI K J, et al. Fabrication and characterization of single-phase a-axis AlN ceramic films[J]. Ceramics international, 2018, 44(7): 8257-8262.
- [29] WU Z L, LI Y G, WU B, et al. Effect of microstructure on mechanical and tribological properties of TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2015, 597: 197-205.
- [30] BIROLA Y, ISLER D. Abrasive wear performance of AlCrN-coated hot work tool steel at elevated temperatures under three-body regime[J]. Wear, 2011, 270(3/4): 281-286.