



CrAlN 硬质刀具涂层的 相结构稳定性及其热分解机制

张健^{1,2}, 汤旺^{1,2}, 毛聪^{1,2}, 唐昆^{1,2}, 余小峰^{1,2}, 龙春光^{1,2}, 彭平³

- (1. 长沙理工大学 工程车辆轻量化与可靠性技术湖南省高校重点实验室, 长沙 410114;
2. 长沙理工大学 工程车辆安全性设计与可靠性技术湖南省重点实验室, 长沙 410114;
3. 湖南大学 材料与科学学院, 长沙 410082)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 从理论上系统研究不同 Al 固溶浓度 $x(x=0\sim1)$ 下面心立方(FCC)结构 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 硬质刀具涂层的微观几何构型、相结构稳定性及其热分解机制, 并从电子结构角度对其稳定性起源进行分析。结果表明: 随着 Al 固溶浓度增大, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 晶胞逐渐收缩, 而其晶格畸变程度却先增大后减小, 且当 Al 浓度 x 为 0.5~0.75 时, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 晶格畸变较为严重, 为析出密排六方(HCP)结构的 AlN 化合物提供源动力; 随着 Al 固溶浓度增大, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 相结构稳定性逐渐降低, 且其极易按 $\text{FCC-}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} \rightarrow (\text{FCC-CrN}) + (\text{HCP-AlN}) \rightarrow (\text{HCP-Cr}_2\text{N}) + \text{N}_2 + (\text{HCP-AlN})$ 的路径进行分解, 计算结果与实验保持一致; Al 固溶致使 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 相结构稳定性降低的内在原因在于 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 晶胞中 Cr—N 共价键作用随 Al 固溶度的增大而逐渐减弱。

关键词: CrAlN; 硬质刀具涂层; 相结构稳定性; 热分解机制; 第一性原理计算

中图分类号: TG711

文献标志码: A

随着机械制造技术的快速发展, 高速钢、硬质合金等传统刀具材料已难以满足现代加工制造业的需求, 开发适宜高速、干式切削的长寿命切削刀具成为刀具材料的重要发展方向。刀具涂层技术作为一种优质表面改性技术, 对刀具性能的提升起到了至关重要的作用^[1-4], 其中, TiAlN 涂层作为一种极具代表性的硬质耐磨涂层, 在切削刀具表面已得到广泛应用^[5-6]。然而, 随着高速、干式切削的快速发展, 刀具涂层的工作温度不断升高, TiAlN 涂层在 800 °C 左右即开始被氧化, 且在 1000 °C 左右还会发生热分解, 使涂层结构中(Ti, Al)N 固溶体由原来的面心立方(FCC)结构转变为密排六方(HCP)结构, 而 HCP 结构的出现会导致涂层力学性能变差, 致使刀具在高速切削过程中发生氧化、刀尖软化、刀具瞬间磨损等失效形式^[7]。这些结果导致了 TiAlN 涂层的应用受到限制, 已无法满足当今高速、干式切削技术对刀具涂层的更高要求。

类似于 TiAlN 涂层结构, CrAlN 涂层是在 FCC-CrN 涂层材料基础上通过添加 Al 固溶取代 Cr 而获得的一种三元固溶体材料。相对于 TiAlN 而言,

CrAlN 表现出更为优异的抗氧化性能及高热稳定性与耐磨性^[8-10]。近年来, CrAlN 涂层的研究重点主要集中在抗氧化性能、热稳定性及摩擦性能等方面^[11]。实验研究表明: 能够保持 FCC 结构 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的 Al 固溶度最高可达 $x=0.75$, 并且在 x 为 0.5~0.75 范围时, 所得涂层的综合性能最佳^[12-15]。然而, 对于 CrAlN 的高温热分解研究而言, 由于各实验选取的 Al 含量及制备方法条件的不同, 研究者对其分解路径及产物的认识尚存在一定差异^[10, 16-17]。研究结果表明: Al 固溶度对 CrAlN 刀具涂层性能起着至关重要的作用, 但至今人们尚未系统地研究不同 Al 固溶度下 CrAlN 涂层的相结构稳定性及热分解机制。

基于此, 本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过构建不同 Al 固溶浓度下的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}(x=0\sim1)$ 晶胞模型, 从其微观几何构型、能量、热分解路径、分解产物及电子结构等角度, 全面系统地研究不同 Al 固溶度对 CrAlN 涂层相结构稳定性及热分解能力的影响及机理, 研究结果为设计高性能 CrAlN 硬度刀具涂层提供理论依据与参考。

1 计算模型与方法

图 1(a)所示为 FCC-CrN 化合物的晶胞模型, 其空间群为 $Fm\bar{3}m(NO.225)$, 晶格常数 $a=b=c=0.414$ nm, 晶胞中分别包含 4 个 Cr 原子与 4 个 N 原子, 其原子坐标分别为 $+4Cr(0, 0, 0)$ 、 $+4N(0.5, 0.5, 0.5)$ 。为全面系统研究不同 Al 固溶浓度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 硬质刀具涂层的相结构稳定性及其热分解机制, 且考虑计算效率与周期性边界条件的影响, 本文作者在 FCC-CrN 晶胞模型基础上, 构建出 FCC-CrN(1×1×2)超胞模型(即 Cr₈N₈), 如图 1(b)所示, 然后将 $n(n=1\sim 8)$ 个 Al 原子先后置换 FCC-CrN(1×1×2)超胞中的 $n(n=1\sim 8)$ 个 Cr 原子, 进而得到呈 FCC 结构的 Cr₇AlN₈、Cr₆Al₂N₈、Cr₅Al₃N₈、Cr₄Al₄N₈、Cr₃Al₅N₈、Cr₂Al₆N₈、CrAl₇N₈ 和 Al₈N₈ 8 个 Cr_{1-x}Al_xN 固溶体模型。

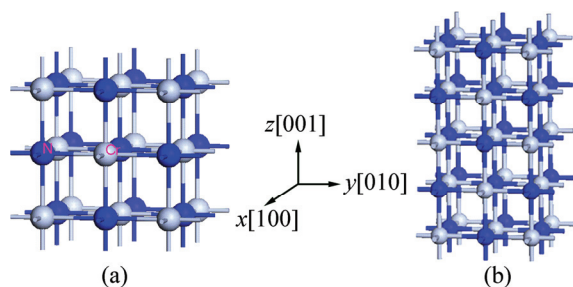


图 1 FCC-CrN 晶胞与 CrN(1×1×2)超胞模型

Fig. 1 Models of FCC-CrN crystal cell (a) and CrN(1×1×2) supercell (b)

计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP 程序包^[18], 基于第一性原理赝势平面波方法和周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组展开, 交换关联能采用广义梯度近似 GGA 中的 PW91 关系式^[19], 赝势为倒易空间表述的超软(Ultrasoft)赝势, 动能截取点为 310eV。总能计算采用自洽迭代(SCF)方法, 自洽计算时采用 Pulay 密度混合法, 并应用基集修正^[20]。计算 Cr、N、Al 的赝波函数分别为 Cr $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 、N $2s^2 2p^3$ 、Al $3s^2 3p^1$ 。先对所有模型进行完全弛豫, 以求得它们的局域稳定结构, 再计算弛豫后模型的单点能。体系弛豫时, 每个原子总能量收敛值取 2.0×10^{-5} eV, 每个原子上力低于 0.05 eV/Å, 公差偏移小于 2.0×10^{-3} Å, 应力偏差小于 0.1 GPa。计算单点能时, 体系每个原子总能量收敛值取 2.0×10^{-6} eV。

2 结果与讨论

2.1 计算参数测试与 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 涂层的微观几何构型

为验证所选计算参数的合理性, 首先对固态 FCC-Al、BCC-Cr、FCC-CrN 以及气态 N₂ 分子的晶格常数及键长进行了测试性计算, 其结果如表 1 所列^[21-23]。由表 1 可见, FCC-Al、BCC-Cr、FCC-CrN 的平衡晶格常数与实验值基本吻合, 其最大误差值仅为 2.13% (FCC-CrN); 此外, N₂ 分子的键长与实验值也非常接近(误差仅为 3.64%), 由此表明, 本研究所选计算参数合理可靠。

表 1 固态 FCC-Al、BCC-Cr、FCC-CrN 气态 N₂ 分子的平衡晶格常数($a=b=c$)或键长(d)

Table 1 Equilibrium lattice constants ($a=b=c$) or bond length (d) of solid FCC-Al, BCC-Cr, FCC-CrN and gaseous N₂ molecule

Material	Parameter	Bond length/ Å		Error/%
		Calculated	Experimental	
FCC-Al	a	2.8846	2.88 ^[21]	0.16
BCC-Cr	a	3.9994	4.05 ^[21]	1.25
FCC-CrN	a	4.0716	4.16 ^[22]	2.13
N ₂	d	1.138	1.098 ^[23]	3.64

选取上述计算参数, 对不同 Al 固溶度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN($x=0\sim 1$)晶胞的晶格常数(a, b, c)与晶胞体积(V)进行计算, 其结果见图 2。由图 2(a)可见, 当 x 为 0~0.25 时, FCC-Cr_{1-x}Al_xN 晶胞的晶格常数 a 与 b 值变化基本一致, 相对于纯 Cr₈N₈ 晶胞而言, 其值略为减小; 当 x 为 0.25~0.75 时, a 与 b 值则呈相反的变化趋势, 即相对于纯 Cr₈N₈ 晶胞而言, a 值减小, b 值增大; 而当 x 为 0.75~1 时, a 与 b 值又趋为一致, 且均小于 Cr₈N₈ 晶胞的 a, b 值。此外, 还可看到不同 Al 固溶度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN($x=0\sim 1$) 晶胞的 c 值随着 Al 固溶浓度的增大呈上下波动的现象, 其中, 当 x 为 0.5~0.75 时, c 值波动较大。虽然 FCC-Cr_{1-x}Al_xN($x=0\sim 1$) 固溶体的晶格常数 a, b, c 随着 Al 浓度呈现出不太规律的变化, 但从图 2(b)的晶胞体积曲线可看出, FCC-Cr_{1-x}Al_xN 晶胞会随着 Al 浓度的增大而逐渐收缩, 其原因可能在于原子半径较小的 Al 原子取代原子半径较大的 Cr 原子, 该结果与实验保持一致^[24-26]。

一般而言, 固溶体晶体的晶格畸变(晶格变形)通

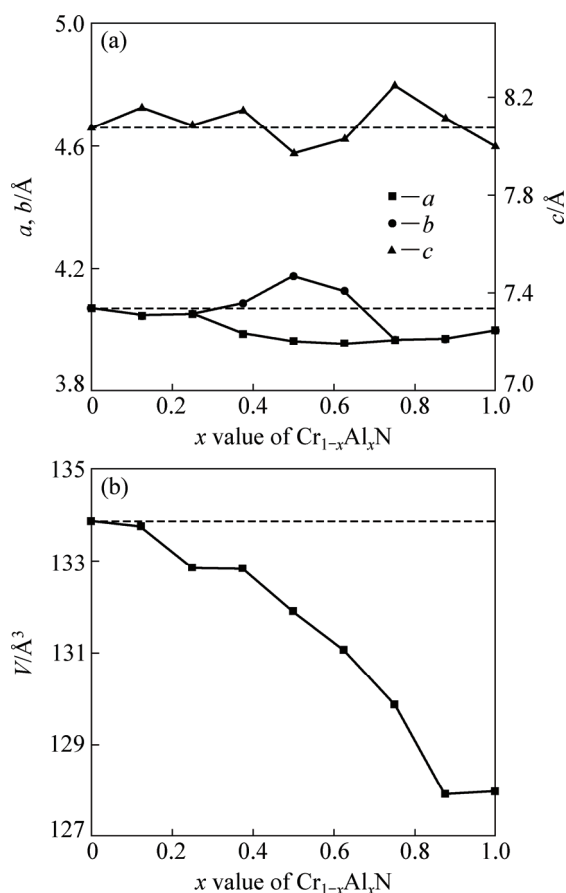


图2 不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞的晶格常数(a, b, c)与晶胞体积(V)计算值

Fig. 2 Calculated lattice constants (a, b, c) and cell volume (V) of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) crystal cell with different Al solid solubilities

常可以用其晶格常数之比 c/a 与 c/b 来评估,即固溶体晶体的 c/a 与 c/b 值相对于未固溶晶体的偏差越大,则表明其晶格畸变越严重。图3所示为不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞的 c/a 与 c/b 值。由图3可见,随着 Al 固溶浓度的增大, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞发生着不同程度的晶格畸变,基本上呈先增大后减小的趋势,尤其当 x 在 0.5~0.75 范围时, c/a 与 c/b 值相对于纯 CrN 化合物的而言,其偏差明显增大,这表明在该浓度范围内 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 晶格畸变最为严重;而当 x 高于 0.75 后, c/a 与 c/b 值的偏差又逐渐减小。

图4所示为不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞中沿[100]与[010]晶向上的 Cr—N 键长值,当 x 在 0.5~0.75 范围时, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 固溶体的局域原子结构畸变也最为严重。已有实验表明:当 Al 含量 $x < 0.5$ 时, $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层仍可以保持 FCC 结构,而当 x 为 0.5~0.75 时,在一定温度条件下,将会从

$\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 中析出 HCP-AlN 化合物,与此同时, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 也会转变为 HCP- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ [12, 17, 26~27]。从本研究中可发现:当 x 在 0.5~0.75 范围时, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 固溶体晶格畸变最为严重,其所产生的晶格应变(能)或许就是其析出 HCP-AlN 及相变为 HCP- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 的主要源动力。

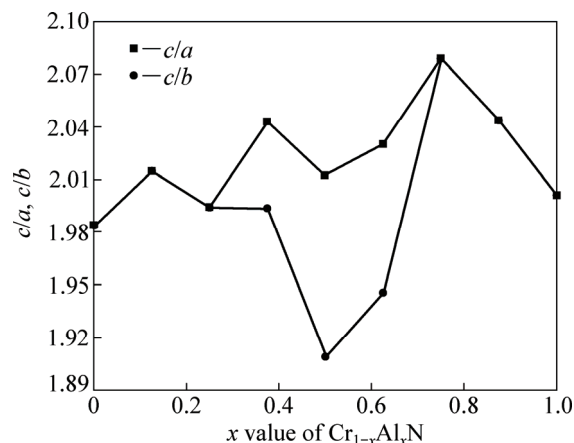


图3 不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞的晶格常数之比 c/a 与 c/b

Fig. 3 c/a and c/b of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) crystal cell with different Al solid solubilities

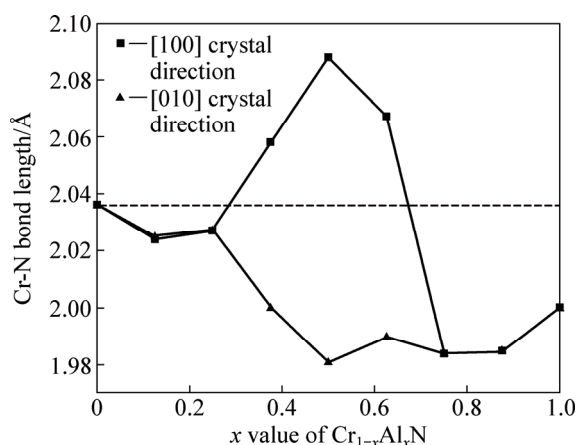


图4 不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 晶胞中沿[100]与[010]晶向上的 Cr—N 键长值

Fig. 4 Cr—N bond length values along [100] and [010] crystal directions of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) crystal cell with different Al solid solubilities

2.2 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的相结构稳定性

基于实验研究发现, Al 固溶度对调节 CrAlN 涂层的热稳定性、硬度、耐磨性及抗氧化性能等起到关键性作用,在高 Al 浓度下能够维持稳定的 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 结构,将可获得综合性能优异的 CrAlN

硬质刀具涂层。因此, 很有必要了解 Al 固溶度对 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 涂层相结构稳定性的影响及规律。

众所周知, 晶体的相结构稳定性与其结合能密切相关。晶体的结合能就是将晶体分解成单个原子外界所需做的功, 结合能通常为正值, 其值越大, 则对应的晶体越稳定。因此, 为研究不同 Al 固溶度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层的相结构稳定性, 采用式(1)计算 FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 晶胞的结合能 E_{coh} :

$$E_{\text{coh}}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) = (1-x)E_{\text{tot}}(\text{Cr})_{\text{atom}} + xE_{\text{tot}}(\text{Al})_{\text{atom}} + E_{\text{tot}}(\text{N})_{\text{atom}} - E_{\text{tot}}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (1)$$

式中: $E_{\text{tot}}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$ 为 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 晶胞每个化学式单元的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Cr})_{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Al})_{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{N})_{\text{atom}}$ 分别为单个 Cr、Al、N 自由原子的总能量, 其计算结果见图 5。由图 5 可见, FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 晶胞的结合能随着 Al 含量的增加逐渐减小, 这表明随着 Al 固溶度增加, 呈 FCC 结构的 CrAlN 涂层稳定性会逐渐下降。实验发现, 在一定温度下, FCC-Cr_{1-x}Al_xN 涂层会发生分解, 且 Al 固溶度越大, 越易分解^[28-29], 本研究计算与实验结果保持一致。

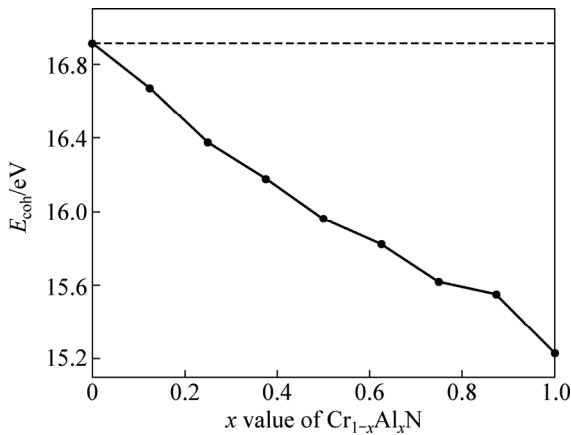


图 5 不同 Al 固溶度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 晶胞的 ($x=0\sim1$) 结合能计算值

Fig. 5 Calculated cohesive energies of FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) crystal cell with different Al solid solubilities

2.3 FCC-Cr_{1-x}Al_xN 涂层的热分解机制

虽然相关实验表明, 在一定的 Al 固溶度及外界温度条件下, FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层会发生相的分解, 其产物也会因 Al 固溶度及外界温度的变化而不同。然而, 至今研究者对不同 Al 固溶度下 FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层的热分解路径及其产物尚缺乏全面系统的研究, 因此, 其热分解机制仍未十分清楚。基于此, 本研究进一步对 FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层

有可能的热分解路径及其产物(见图 6)进行了全面系统的分析, 并对每一条路径所对应的分解焓 ΔH_d 进行计算, 如式(2)~(7)所示:

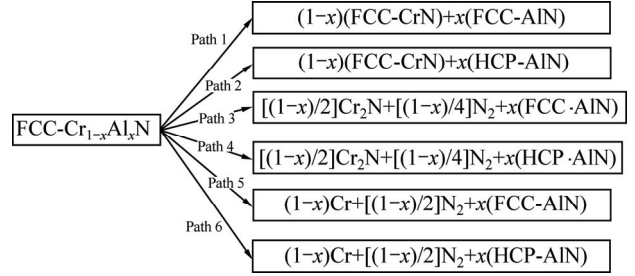


图 6 FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层的热分解路径

Fig. 6 Thermal decomposition paths of FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) coating

$$\Delta H_d(\text{path 1}) = (1-x)E_{\text{tot}}(\text{FCC-CrN}) + xE_{\text{tot}}(\text{FCC-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (2)$$

$$\Delta H_d(\text{path 2}) = (1-x)E_{\text{tot}}(\text{FCC-CrN}) + xE_{\text{tot}}(\text{HCP-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (3)$$

$$\Delta H_d(\text{path 3}) = [(1-x)/2]E_{\text{tot}}(\text{Cr}_2\text{N}) + [(1-x)/4]E_{\text{tot}}(\text{N}_2) + xE_{\text{tot}}(\text{FCC-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (4)$$

$$\Delta H_d(\text{path 4}) = [(1-x)/2]E_{\text{tot}}(\text{Cr}_2\text{N}) + [(1-x)/4]E_{\text{tot}}(\text{N}_2) + xE_{\text{tot}}(\text{HCP-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (5)$$

$$\Delta H_d(\text{path 5}) = (1-x)E_{\text{tot}}(\text{Cr}) + [(1-x)/2]E_{\text{tot}}(\text{N}_2) + xE_{\text{tot}}(\text{FCC-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (6)$$

$$\Delta H_d(\text{path 6}) = (1-x)E_{\text{tot}}(\text{Cr}) + [(1-x)/2]E_{\text{tot}}(\text{N}_2) + xE_{\text{tot}}(\text{HCP-AlN}) - E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) \quad (7)$$

式中: $E_{\text{tot}}(\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{FCC-CrN})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{FCC-AlN})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{HCP-AlN})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Cr}_2\text{N})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Cr})$ 分别为 FCC-Cr_{1-x}Al_xN、FCC-CrN、FCC-AlN、HCP-AlN、Cr₂N、Cr 晶胞每个化学式单元的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{N}_2)$ 为气态 N₂ 分子的总能量。计算结果见图 7。从热力学角度出发, 分解焓 ΔH_d 小于 0, 则代表分解反应可以进行。由图 7 可见, FCC-Cr_{1-x}Al_xN ($x=0\sim1$) 涂层可发生分解(即分解焓 $\Delta H_d < 0$) 的路径分别为路径 1、路径 2、路径 4 及路径 6; 且值得注意的是, Al 固溶度 x 对每条路径分解的难易程度也具有一定的影响, 当 Al 固溶度 x 低于 0.25 时, FCC-Cr_{1-x}Al_xN 可能沿路径 1 与 2 进行分解, 且沿路径 2 的分解能力更强; 当 Al 固溶度 x 为 0.25~0.415 时, 可能沿路径 1、2、4 进行分解, 其中沿路径 4 的分解能力最弱, 沿路径 2 的分解能力最

强; 当 Al 固溶度 x 为 0.415~0.75 时, 同样可能沿路径 1、2、4 进行分解, 但沿路径 1 的分解能力最弱、沿路径 2 的分解能力最强; 而当 Al 固溶度 x 为 0.75~1 时, 则可能沿路径 2、4、6 进行分解, 其中, 沿路径 6 的分解能力最弱, 沿路径 2 分解能力的最强。

综上所述, 在不同 Al 固溶度下, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 涂层均有可能沿路径 2 进行分解, 其分解产物为 FCC-CrN 与 HCP-AlN 的混合物, 这与实验中观察到的任何 Al 浓度下, CrAlN 涂层分解产物中均包括 FCC-CrN 与 HCP-AlN 的结果保持一致。此外, 当 Al 固溶度 x 低于 0.25 时, 由于路径 1 与 2 的分解焓相差较小, 这意味着在低 Al 固溶度下, FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 也有可能发生调幅分解, 生成 FCC-CrN 与 FCC-AlN 的混合物; 而当 Al 固溶度 $x > 0.625$ 时, 由于路径 2 与路径 4 的分解焓相差越来越小, 这意味着在高 Al 固溶度下, 更有可能析出 Cr_2N 化合物; 且当 Al 固溶度 $x > 0.875$ 时, 路径 6 与路径 2、4 的分解焓相差也逐渐减小, 这表明在更高的 Al 固溶度下, 有助于 Cr 的析出。该计算结果很好地解释了在不同 Al 固溶度及环境温度条件下 CrAlN 涂层具有不同分解产物的实验结果^[10-16]。

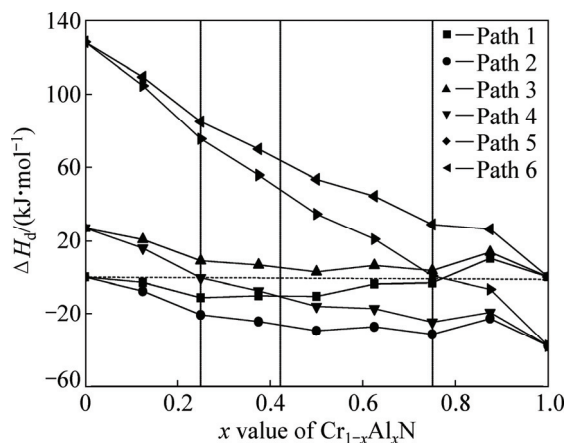


图 7 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 涂层沿不同路径的热分解焓

Fig. 7 Thermal decomposition enthalpies of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) coating along different thermal decomposition paths

2.4 电子态密度

为理解不同 Al 固溶度下 FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) 涂层相结构稳定性的微观机制, 本文作者进一步计算了 $\text{Cr}_{8-n}\text{Al}_n\text{N}_8$ ($n=0\sim 8$) 9 个晶胞模型平均每个原子的总态密度及各个原子的分波态密度。为便于分析, 仅选取 FCC- Cr_8N_8 、FCC- Al_8N_8 及 FCC- $\text{Cr}_4\text{Al}_4\text{N}_8$ 3 个代表性模型的总态及分波态密度进行讨论, 其结果如图 8 所示。

由图 8(a) 可见, FCC- Cr_8N_8 的总态密度主要分布

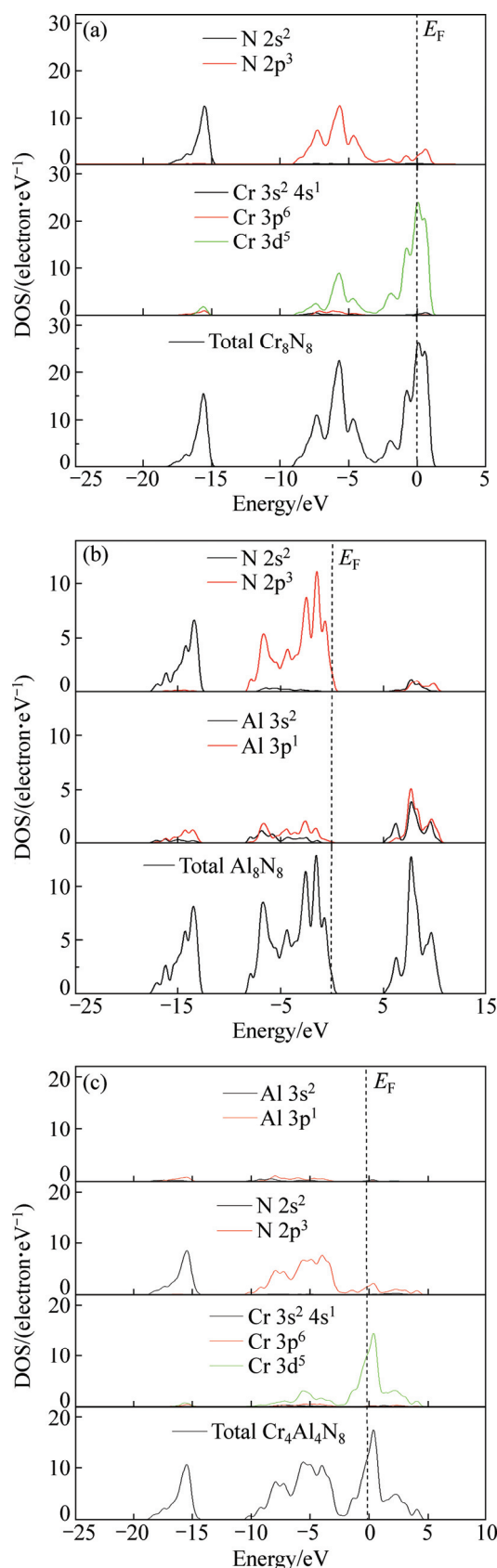


图 8 Cr_8N_8 、 Al_8N_8 及 $\text{Cr}_4\text{Al}_4\text{N}_8$ 的总态及分波态密度

Fig. 8 Total density of state (TDOS) and partial densities of state (PDOS) of Cr_8N_8 (a), Al_8N_8 (b) and $\text{Cr}_4\text{Al}_4\text{N}_8$ (c)

在 $-9.5\sim-1.0\text{ eV}$ 及 $-18.0\sim-15.0\text{ eV}$ 两个能量区间,且在费米能级(E_F)附近没有能隙,表明其呈现导电特性。其中,价带主要被来自 $N\ 2s^2$, $N\ 2p^3$ 轨道的电子所占据,导带主要被 $Cr\ 3d^5$ 轨道的电子所占据,表明Cr—N间呈现强烈的离子键作用。此外,由于在 $-9.0\sim-3.0\text{ eV}$ 能量区间存在一定 $N\ 2p^3$ 与 $Cr\ 3d^5$ 轨道电子的杂化,这使得Cr—N之间也呈现出一定的共价键特性。可见,Cr—N之间强烈的离子键以及部分共价键作用是导致纯CrN体系高结构稳定性的主要原因。

由图8(b)可见,FCC- Al_8N_8 的总态密度主要分布在 $5.0\sim 11.0\text{ eV}$ 、 $-8.0\sim 0\text{ eV}$ 及 $-17.5\sim -12.5\text{ eV}$ 3个能量区间,且在费米能级附近存在一较宽的能隙,能隙值约为 5.0 eV ,表明其呈绝缘体特性。其中,价带主要被来自 $N\ 2s^2$ 和 $N\ 2p^3$ 轨道的电子所占据,导带主要被 $Al\ 3s^2$ 和 $Al\ 3p^1$ 轨道的电子所占据,同样意味着Al—N间呈现强烈的离子键作用。此外,也可发现在 E_F 以下,存在一定 $N(2s^2, 2p^3)$ 与少量 $Al(3s^2, 3p^1)$ 轨道电子的杂化。这表明Al—N间除离子键作用外,也具有一定的共价键作用,但相对于纯CrN化合物而言,Al—N间轨道电子的杂化程度明显弱于Cr—N的。因此,可推断前述所计算FCC- Cr_8N_8 较FCC- Al_8N_8 稳定性高的本质原因可能在于纯CrN化合物中Cr—N间呈现出更强的共价键作用。进一步观察图8(c)可发现,由于Al元素的固溶,使得 $Cr_4Al_4N_8$ 中 $N\ 2p^3$ 与 $Cr\ 3d^5$ 轨道电子的杂化程度较 Cr_8N_8 有所减弱,意味着Al固溶使得Cr—N间的共价键作用减弱,该结果再次验证了随着Al固溶度增加,呈FCC结构CrAlN涂层的稳定性会逐渐下降的本质原因是Al固溶使得Cr—N间共价键作用逐渐削弱。

3 结论

1) 随着Al固溶浓度增大,FCC- $Cr_{1-x}Al_xN$ 晶胞逐渐收缩,而其晶格畸变程度却先增大后减小,且当Al浓度 x 为 $0.5\sim 0.75$ 时,FCC- $Cr_{1-x}Al_xN$ 晶格畸变较为严重,为析出密排六方(HCP)结构的AlN化合物提供源动力。

2) 随着Al固溶浓度增大,FCC- $Cr_{1-x}Al_xN$ 相结构稳定性逐渐降低,且其极易按 $FCC-Cr_{1-x}Al_xN \rightarrow (FCC-CrN) + (HCP-AlN) \rightarrow (HCP-Cr_2N) + N_2 + (HCP-AlN)$ 的路径进行分解,其计算结果与实验结果保持一致。

3) Al固溶致使FCC- $Cr_{1-x}Al_xN$ 相结构稳定性降低的内在原因在于Al固溶使得 $Cr_{1-x}Al_xN$ 中Cr—N间共价键作用减弱。

REFERENCES

- [1] BOUZAKIS K D, MICHAELIDIS N, SKORDARIS G, BOUZAKIS E, BIERMANN D, M'SAOUBI R, DEEPTHI B. Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization[J]. CIRP Annals Manufacturing Technology, 2012, 61(2): 703–723.
- [2] FENG C, HUA S, JIANG Y, WUA N, LI M, XIN L, ZHU S, WANG F. Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si₃N₄-Cu nanocomposite coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 689–698.
- [3] INSPEKTOR A, SALVADOR PA. Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: A review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 138–153.
- [4] 石永敬, 潘复生, 王维青, 杨世才, 龙思远, 朱光俊. 溅射沉积铝合金基CrTiAlN涂层的结构、力学以及摩擦学特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2101–2104.
SHI Yong-jing, PAN Fu-sheng, WANG Wei-qing, YANG Shi-cai, LONG Si-yuan, ZHU Guang-jun. Structural, mechanical and tribological properties of CrTiAlN coatings on Al alloy deposited by sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2101–2104.
- [5] WEI Yong-qiang, LI Chun-wei, GONG Chun-zhi, TIAN Xiu-bo, YANG Shi-qin. Microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings deposited by arc ion plating with separate targets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1068–1073.
- [6] 赵毅湘, 陈康华, 祝昌军, 王社权, 汤爱民. 涂层对钛合金高速切削加工性能的影响[J]. 硬质合金, 2015, 32(1): 50–56.
ZHAO Yi-xiang, CHEN Kang-hua, ZHU Chang-jun, WANG She-quan, TANG Ai-min. Effect of coating on the processing performance of high speed machining of titanium alloy[J]. Cemented Carbide, 2015, 32(1): 50–56.
- [7] 张晶, 鲁学柱, 邹倩. CrAlN涂层刀具的摩擦学研究进展[J]. 制造技术与机床, 2012(12): 126–130.
ZHANG Jing, LU Xue-zhu, ZOU Qian. Progress in the tribology of CrAlN coated tool[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2012(12): 126–130.
- [8] NOUVEAU C, TLILI B, AKNOUCHE H, BENLATRECHE Y, PATEL B. Comparison of CrAlN layers obtained with one (CrAl) or two targets (Cr and Al) by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2932–2937.
- [9] FENG Y P, ZHANG L, KE R X, WAN Q L, WANG Z, LU Z H. Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 43(2): 241–249.
- [10] MAYRHOFER P H, WILLMANN H, REITER A E. Structure and phase evolution of Cr-Al-N coatings during annealing[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(20): 4935–4938.

- [11] 孔德军, 付贵忠, 王文昌, 郭皓元, 张 垒, 叶存冬. 阴极弧离子镀制备 AlCrN 涂层的高温摩擦磨损行为[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(7): 700–706.
- KONG De-jun, FU Gui-zhong, WANG Wen-chang, GUO Hao-yuan, ZHANG Lei, YE Cun-dong. High temperature mechanical behaviors of AlCrN coatings grown by cathodic arc ion plating[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(7): 700–706.
- [12] REITER A E, DERFLINGER V H, HANSELMANN B, BACHMANN T, SARTORY B. Investigation of the properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ coatings prepared by cathodic arc evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2114–2122.
- [13] MAKINO Y. Application of band parameters to materials design[J]. ISIJ International, 1998, 38: 925–934.
- [14] FOX-RABINOVICH G S, BEAKE B D, ENDRINO J L, VELDHUIS S C, PARKINSON R, SHUSTER L S, MIGRANOV M S. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 5738–5742.
- [15] KIMURA A, KAWATE M, HASEGAWA H, SUZUKI T. Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 367–370.
- [16] PANG X, YANG H, LIU X, GAO K, WANG Y, VOLINSKY A A, LEVIN A A. Annealing effects on microstructure and mechanical properties of sputtered multilayer $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ films[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(18): 5831–5837.
- [17] SABITZER C, PAULITSCH J, KOLOZSVÁRI S, RACHBAUER R, MAYRHOFER P H. Influence of bias potential and layer arrangement on structure and mechanical properties of arc evaporated Al-Cr-N coatings[J]. Vacuum, 2014, 106(9): 49–52.
- [18] SEGALL M D, LINDAN P L D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [19] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correction energy[J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [20] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudo potential calculations[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 1998, 2(19): 4395–4404.
- [21] KITTEL C. Introduction to solid state physics[M]. New York: John Wiley and Sons, 1986.
- [22] ZHANG R F, VEPREK S. Phase stabilities and spinodal decomposition in the $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: Comparison with the $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ systems[J]. Acta Materialia, 2007, 55(14): 4615–4624.
- [23] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
- XIAO He-ming. Molecular orbital theory nitro compound[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1993.
- [24] MAYRHOFER P H, MUSICB D, REESWINKEL T, FÜB H G, SCHNEIDER J M. Structure, elastic properties and phase stability of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ [J]. Acta Materialia, 2008, 56(11): 2469–2475.
- [25] SANJINÉS R, BANAKH O, ROJAS C, SCHMID P E, LÉVY F. Electronic properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2002, 420(11): 312–317.
- [26] SANCHÉZ J E, SANCHÉZ O M, IPAZ L, APERADOR W, CAICEDO J C, AMAYA C, LANDAVERDE M A H, BELTRAN F E, MUÑOZ-SALDAÑA J, ZAMBRANO G. Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings deposited by R.F. reactive magnetron co-sputtering method[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(8): 2380–2387.
- [27] FENG Y P, ZHANG L, KE R X, WAN Q L, WANG Z, LU Z H. Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 43: 241–249.
- [28] BARSHILIA H C, SELVAKUMAR N, DEEPTHI B, RAJAM K S. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2193–2201.
- [29] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, SPROUL W D. 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.

Phase structure stability and thermal decomposition mechanism of CrAlN hard cutting tool coating

ZHANG Jian^{1,2}, TANG Wang^{1,2}, MAO Cong^{1,2}, TANG Kun^{1,2}, YU Xiao-feng^{1,2},
LONG Chun-guang^{1,2}, PENG Ping³

- (1. Key Laboratory of Lightweight and Reliability Technology for Engineering Vehicle,
Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;
2. Key Laboratory of Security Design and Reliability Technology for Engineering Vehicle,
Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;
3. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Using first-principles calculations method based on density functional theory, the microscopic geometric configurations, phase structure stability and thermal decomposition mechanism of the face-centered cubic (FCC) $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0\sim 1$) hard cutting tool coating with different aluminum solution concentrations were systematically studied. The origin of phase structure stabilities were also analyzed from the perspective of electronic structures. The results show that the crystal cell of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ gradually contracts with the increase of Al solid solubility, while the magnitude of lattice distortion becomes large firstly, and then becomes small. The magnitude of lattice distortion is the largest when the Al concentration x is 0.5–0.75, which provides the driving force for the precipitation of hexagonal close-packed (HCP) AlN compound. The calculations of cohesive energy and decomposition enthalpy reveal that the phase structure stability of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ is gradually weakened with the increase of Al solid solubility, and it is likely to decompose according to the paths of $\text{FCC-Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} \rightarrow (\text{FCC-CrN}) + (\text{HCP-AlN}) \rightarrow (\text{HCP-Cr}_2\text{N}) + \text{N}_2 + (\text{HCP-AlN})$. The analysis of electronic structures indicates that the intrinsic reason of the weakened phase structure stability of FCC- $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ with Al solid solution should be attributed to the weakened covalent bond strength between Cr and N in $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ crystal cell with the increase of Al solid solubility.

Key words: CrAlN; hard cutting tool coating; phase structure stability; thermal decomposition mechanism; first-principles calculation

Foundation item: Project (51401036) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (14JJ3086) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation, China

Received date: 2015-05-19; **Accepted date:** 2015-09-18

Corresponding author: ZHANG Jian; Tel: +86-731-85258638; E-mail: zj4343@126.com

(编辑 李艳红)