2017年7月 July 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.07.11

磁控溅射制备 CrMoAIN 梯度薄膜的 抗高温氧化性能



王宇星,楼白杨,潘健,张侠

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310032)

摘 要:采用非平衡磁控溅射离子镀技术在 M2 工具钢和单晶 Si 表面沉积 CrMoAlN 梯度薄膜,并在静态空气中进行 600、700、800、900 ℃的高温氧化实验。采用 XRD、SEM、XPS、纳米压痕和划痕实验等研究,结果表明: CrMoAlN 薄膜呈现与 CrN 相似的面心立方结构,主要以 CrN、AlN 和 γ-Mo₂N 形态存在。经 800 ℃氧化 2 h 后, CrMoAlN 薄膜基本保持常温时的晶体结构与力学性能。随着氧化温度继续升高,薄膜表层的 MoO₃ 加速挥发,破 坏由 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 组成的致密氧化层,薄膜表面出现细小孔隙,薄膜氧化程度加剧。经 900 ℃氧化 2 h 后, CrMoAlN 薄膜的力学性能和膜/基结合强度均出现明显下降。

关键词: CrMoAlN 梯度薄膜;磁控溅射;微观结构;高温氧化

文章编号:	1004-0609(2017)-07-1403-08	中图分类号: TG174	文献标志码:	А

磁控溅射沉积的 CrN 薄膜因具有较高的硬度、耐 腐蚀和耐磨损性能,广泛地应用于加工制造业、汽车 工业、生物医疗等领域[1-2]。近些年,随着现代加工技 术的进步,对刀具和模具表面性能提出了更高的要求, 原有单一的二元CrN薄膜已经无法满足不同工况环境 下的使用要求。研究人员一方面通过优化薄膜结构, 实现 CrN 薄膜向纳米多层化和梯度化发展^[3-5];同时 采用合金化的方法,在CrN 薄膜基础上添加 Y^[6]、Zr^[7]、 Si^[8]、Ti^[9]、Al^[10]、C^[11]、Mo^[12]等元素来进一步提高 CrN 薄膜的硬度、耐高温和耐磨损性能。CrN 薄膜中 由于 Al 的加入,可以将 CrN 薄膜的抗高温氧化温度 提高约 200 ℃^[13], 而 Mo 的氮化物由于在摩擦过程中 能形成具有自润滑性能的氧化物^[14-15],在 CrN 薄膜中 添加 Mo 能显著提高薄膜的摩擦磨损性能。研究表 明^[16-17]:将 Mo 和 Al 同时掺杂入 CrN 薄膜制备的四 元 CrMoAlN 薄膜在室温下具有高的硬度和优越耐磨 性能, 且随着 Mo 含量的提高, 薄膜耐磨性能越好。 目前,关于 CrMoAlN 薄膜的研究主要集中在室温下 的摩擦磨损性能方面, CrMoAlN 薄膜在高温环境中的 性能仍有待深入研究。

因此,本文作者采用非平衡磁控溅射技术制备 CrMoAlN 梯度薄膜,研究 CrMoAlN 梯度薄膜的微观 结构和抗高温氧化性能,探讨 Mo 对 CrMoAlN 薄膜高 温氧化行为的影响机理。

1 实验

采用英国 Teer 公司生产的 UDP650/4 型闭合场非 平衡磁控溅射仪制备 CrMoAlN 梯度薄膜。选用的靶 材为:纯度(99.99%)的 Cr 靶材 2 个,纯度(99.99%)的 Al 和 Mo 靶材各 1 个。基体材料选用 d 30 mm×2 mm 的 M2 工具钢和单晶 Si 片,M2 基体用砂纸打磨至 2000 号,并用金刚石抛光液抛光至 $R_a \leq 0.5 \mu m$,然后依次 用丙酮和无水乙醇超声波清洗 15 min,用吹风机吹干 后放入真空腔可旋转基架上,真空腔的真空度抽至 5×10⁻⁴ Pa,镀膜前在-450 V 的偏压下用 Ar⁺清洗试样 表面 30 min,清除试样表面的杂质和氧化物,确保涂 层有良好的结合强度。调整偏压为-75 V,增大 Cr 靶 电流到 4 A,沉积 Cr 打底层,5 min 后通入纯度大于 99.999%N₂ 作为反应气体,沉积 CrN 过渡层,10 min 后启动 Mo 靶和 Al 靶电流,Mo 靶电流增到 4 A,铝 靶增大到 8 A,沉积 120 min,制备 CrMoAlN 薄膜。

恒温氧化试验在箱式电阻炉中进行,试验在 600、 700、800 和 900 ℃的静态空气中氧化 2 h,随炉冷却 至室温。采用 ΣIGMA 型场发射扫描电镜(SEM)分析薄

基金项目:浙江省自然基金资助项目(LY15E050017)

收稿日期: 2016-03-11; 修订日期: 2016-10-16

通信作者: 楼白杨,教授,博士; 电话: 13355810002; E-mail: 1597000573@qq.com

膜氧化前后的表面和截面形貌,并采用仪器附带的能 谱仪(EDS)对薄膜成分进行分析。采用 Axis Ultra X 射 线光电子能谱仪(XPS)分析薄膜中各元素的化学价态, X 射线激发源为单色化 Al 靶,能量分辨率 0.05 eV。 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜 氧化前后的相结构变化。采用 G200 型纳米综合测试 仪,选用测量薄膜的(G-Series CSM for Thin Films)模 式研究薄膜在不同温度氧化后的硬度和弹性模量随压 痕深度的变化规律,为减少测量误差,每个试样测量 5 次取平均值。采用 HT-5001 型划痕仪分析薄膜氧化 前后的膜/基结合强度,加载范围在 0~60 N 之间。

2 结果与讨论

2.1 CrMoAlN 梯度薄膜的成分、相结构和 XPS 谱

图 1 所示为 CrMoAlN 梯度薄膜的截面形貌和 EDS 线扫描曲线。由图 1 可以看出, CrMoAlN 梯度薄 膜由 Cr 打底层、CrN 过渡层和 CrMoAlN 组成。梯度 薄膜厚度约为 3.6 µm,其中(Cr+CrN)的厚度约 0.8 µm, CrMoAlN 薄膜厚度约 2.8 µm。薄膜表面的化学成分



图 1 CrMoAlN 梯度薄膜的截面形貌和 EDS 线扫描曲线 Fig. 1 Cross-section morphologies (a) and EDS line analysis (b) of CrMoAlN gradient coatings

(见表 1)依次为 Cr 34.66%、Mo 15.67%、Al 6.39%、N 42.78%和 O 0.50%(摩尔分数), 微量的 O 元素的存在 可能与真空腔中残留的氧气有关。

图 2 所示为 CrMoAlN 薄膜的 Cr2p、Mo3d、Al2p 和 N1s 的 XPS 谱,采用 XPSPEAK4.1 软件进行分峰 处理。可以看出, Cr2p 的两个峰位的结合能为 575.3 和 585.4 eV, 分别对应于 Cr 2p3/2 和 Cr 2p5/2(见图 2(a))。采用 Lorentzian-Gaussian 迭代法对 Cr2p3/2 进 行拟合,得到两个峰,分别为 CrN(575.1 eV)和 Cr₂O₃(577.4 eV)^[18],单质Cr(574.3 eV)和Cr₂N (574.5 eV)没有发现。Mo3d 在 231.8 和 228.7 eV 位置上的峰 对应于 Mo3d3/2 和 Mo3d5/2(见图 2(b)),两个峰均为 γ-Mo₂N^[19],由于 Mo 单质与 γ-Mo₂N 结合能很接近, 薄膜中可能存在少量的单质 Mo。Al2p 图谱出现了两 个峰(见图 2(c)), 拟合得到结合能为 74.1 eV 对应的特 征峰为 AlN, 另一个峰强较弱, 可能是 Al 的氧化物^[18]。 图 2(d)所示的两个峰为 N1s 峰和 Mo3p 峰^[19],由于 N1s 的峰结合能一般都大于 396 eV^[20],因此结合能为 397 eV 对应的是 N1s 的衍射峰,主要是由 CrN、AlN 和 γ-Mo₂N的混合峰组成。

2.2 CrMoAlN 薄膜的高温氧化行为

图 3 所示为 CrMoAlN 薄膜在不同温度氧化后的 表面形貌,薄膜表面 EDS 面扫描结果见表 1。可以看 出,氧化前 CrMoAlN 薄膜表面呈不规则的颗粒状, 颗粒间紧凑致密(见图 3(a))。600 ℃氧化后, CrMoAlN 薄膜基本保持了氧化前的表面形貌(见图 3(b))和化学 成分,少量的O说明薄膜表面开始出现轻微氧化现象。 700 和 800 ℃氧化后, CrMoAlN 薄膜表面 O 含量快 速上升,N含量快速下降,薄膜表面开始快速氧化, 形成细小致密的不规则形状的氧化物颗粒(见图 3(c) 和(d))。900 ℃氧化后, CrMoAlN 薄膜表面的氧化物 颗粒变大,氧化物颗粒之间出现了明显的孔隙(见图 3(e)), 薄膜表面 Mo/(Cr+Al)的原子比与 800 ℃氧化后 相比大幅下降,说明 900 ℃氧化后薄膜表面的 Mo 元 素出现了快速流失的现象。极低的 N 含量表明薄膜表 面已经基本被氧化,氧化产物主要由 Cr 和少量 Al 的 氧化物组成。

图 4 所示为不同温度氧化后 CrMoAlN 薄膜的 XRD 谱,可以看出,600 和 700 ℃氧化后的 XRD 谱 与常温下的 CrMoAlN 薄膜的 XRD 图基本一致,未发 现明显的氧化物的衍射峰,说明 CrMoAlN 薄膜在 700 ℃以下氧化 2 h 后仍保持氧化前的晶体结构。 800 ℃氧化后的 XRD 谱开始出现少量的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃的衍射峰,但仍能检测到很强的 CrMoAlN 薄膜



图 2 CrMoAlN 薄膜的 XPS 结果

Fig. 2 XPS results of CrMoAlN coatings: (a) Cr 2p; (b) Mo 3d; (c) Al 2p; (d) N 1s



200 nm

(d) 800 °C; (e) 900 °C

中国有色金属学报

表1 CrMoAlN 薄膜在不同温度氧化后的成分、硬度和弹性模量

Table 1 Elemental compositions, nanohardness (H) and elastic modulus (E) of CrMoAlN coatings after oxidation at different temperatures for 2 h

Annealing	Mole fraction/%					$[u(M_{\alpha})/u(C_{\alpha}+\Lambda_{1})]/0/$		E/C Do
temperature/°C	Cr	Мо	Al	Ν	Ο	[x(MO)/x(CI+AI)]/70	П/GPa	E/GPa
As-deposited	34.66	15.67	6.39	42.78	0.50	38.17	25.53 ± 1.5	371.37 ± 16
600	31.71	15.28	6.28	41.52	5.21	40.22	20.51 ± 1.3	332.17 ± 12
700	22.25	11.20	5.13	14.41	47.01	40.90	22.77 ± 0.9	342.45 ± 14
800	21.60	9.62	4.87	13.01	50.90	36.34	22.83 ± 1.2	355.19 ± 14
900	21.00	2.89	4.57	1.270	70.27	11.30	6.03 ± 0.6	74.88 ± 6





的衍射峰,说明 800 ℃氧化后薄膜仍具有较好的保护 作用。当氧化温度升高到 900 ℃时,XRD 谱中出现 了多处的 Cr₂O₃和 Al₂O₃的衍射峰,同时属于 CrMoAlN 薄膜的衍射峰强度变小,这表明薄膜 900 ℃时氧化程 度明显增大,结合表 1 的 EDS 分析结果,可以推断薄 膜表层氧化产物主要由 Cr₂O₃ 和少量 Al₂O₃ 组成。 CrMoAlN 薄膜呈现与 CrN 相似的面心立方结构,出 现了(111)、(200)和(220)衍射峰,薄膜的晶体结构没有 随着 Mo 和 Al 元素的加入而改变。

图 5 所示为 CrMoAlN 薄膜 800 和 900 ℃氧化后 的截面形貌和 EDS 线扫描曲线。由图 5 可以看出,

CrMoAlN 薄膜 800 ℃氧化后出现了深度约为 0.4 µm 氧化层(见图 5(a)),氧化层深度与图 5(c)中富 O 区的 深度基本一致,氧化层表面 Mo 元素有少量流失,深 度超过 0.4 µm 后,各元素的含量趋于稳定。CrMoAlN 薄膜 900 ℃氧化后的氧化层深度约为 0.9 µm,氧化层 结构疏松,出现针孔和分层的现象(见图 5(b))。外层 (0~0.4 µm)氧化层主要由 Cr 和少量 Al 的氧化物组成, Mo 元素大量流失,氧原子快速向内扩散,同时 Cr 和 Al 离子加速向表面扩散。内层(0.4~0.9 µm)氧化层中 Mo 的流失速度减慢,N 含量快速上升,氧化层中未 被氧化的 CrMoAlN 薄膜逐渐增多(见图 5(d))。

综上可见, CrMoAlN 薄膜表层在 600~700 ℃时 已经开始氧化,900 ℃氧化 2 h 后的氧化层深度约为 0.9 μm。文献[6]中报道 CrAlN 薄膜在 1100 ℃下高温 氧化 2 h 后,氧化层的厚度仅为 0.3 μm。说明在高温 环境下,Mo 的掺杂会加速 CrAlN 薄膜的氧化进程, 降低 CrAlN 薄膜抗高温氧化性能。

为了进一步理解 Mo对 CrMoAlN 薄膜高温氧化行为的影响,由图 2 的 XPS 分析可知,CrMoAlN 薄膜中 Mo 主要以 Mo₂N 形态存在,氧化过程中可能发生的反应如下所示^[21]:

$Mo_2N+2O_2=2MoO_2+1/2N_2$ ($\left[1\right]$)
------------------------------	------------------	---

 $MoO_2 + 1/2O_2 = MoO_3$ (2)

$$MoO_3(s)=MoO_3(g)$$
 (3)

SOLAK 等^[21]发现 MoN 薄膜氧化后形成的 MoO₃ 在 600 ℃就有明显挥发的迹象,而 CrMoAlN 薄膜在 900 ℃高温氧化后 Mo 元素才开始快速流失。这是因 为与 Mo 相比, Cr 和 Al 与 O 有更强的化学亲和力和 更低的生成自由能^[22], CrMoAlN 薄膜在氧化过程中, Cr 和 Al 会优先被氧化,形成由 Cr₂O₃和 Al₂O₃组成的 致密的氧化层,研究^[6-7, 13]表明由 Cr₂O₃和 Al₂O₃组成 的致密氧化层可以有效阻止氧原子向内扩散,从而减 缓表层 Mo 的氧化物的形成和挥发。随着氧化温度升



图 5 CrMoAlN 薄膜 800 和 900 ℃氧化后的截面形貌和 EDS 线扫描曲线

Fig. 5 Cross-section morphologies ((a),(b)) and EDS line analysis ((c), (d)) of CrMoAlN after oxidation at different temperatures for 2 h: (a), (c) 800 °C; (b), (d) 900 °C

高到 900 ℃,薄膜表面氧化形成的 MoO₃ 加速挥发, 破坏了 CrMoAlN 薄膜表面致密的氧化层,薄膜表面 开始出现细小孔隙,为氧原子向内扩散和金属离子向 外扩散提供了快速通道,薄膜在加速氧化过程中形成 了连续的 MoO₃ 层,这些 MoO₃ 层之间以较低的范德 华力结合在一起^[23],很容易在高温环境中挥发流失, 从而进一步破坏了氧化层的致密结构,加速薄膜的氧 化进程。

2.3 CrMoAlN 薄膜不同温度氧化后的力学性能

图 6 所示为 CrMoAlN 薄膜在不同温度氧化后的 硬度和弹性模量随压入深度的变化曲线。根据薄膜的 厚度,选取 342~378 nm 之间的平均值来表征薄膜氧 化后的硬度和弹性模量(见表 1)。可以看出:由于高温 氧化后薄膜的残余应力和晶格畸变减少、晶粒尺寸变 大等原因^[24], CrMoAlN 薄膜在不同温度氧化后的硬度 和弹性模量均小于沉积态的薄膜,薄膜在 700 和 800 ℃氧化后的硬度和弹性模量高于 600 ℃氧化后 的数值,这可能与薄膜在高温氧化过程中生成的Cr₂O₃ 氧化物有关,研究表明^[25]: PVD 制备的 Cr₂O₃ 涂层硬 度能达到 30 GPa。900 ℃氧化后,薄膜硬度和弹性模 量均出现大幅度的下降,结合 900 ℃的硬度-位移曲 线可以发现,在距离表面 0~500 nm 之间,薄膜硬度 仅为 6~10 GPa 左右,由 2.2 的分析可知,薄膜 900 ℃ 氧化后,氧化层表面和内部均出现了大量的孔隙,疏 松的结构势必造成薄膜外层氧化层的力学性能大幅度 的下降。压入深度超过 500 nm 后,薄膜硬度突然变大, 这可能是由于 550~650 nm 之间刚好位于内层氧化层 的区域,该区域 Mo 的挥发速度明显下降,氧化层能 保持较为致密的结构,氧化层中主要是由硬度较高的 Cr₂O₃和未氧化的 CrMoAlN 薄膜组成,从而导致薄膜 在 550~650 nm 之间出现了硬度突然变大的现象。

2.4 CrMoAlN 薄膜氧化前后的膜/基结合强度

图 7 所示为 CrMoAlN 薄膜高温氧化前后的划痕 形貌,图 8 所示为 CrMoAlN 薄膜划痕的声发射曲线。 可以看出,氧化前的 CrMoAlN 薄膜划痕形貌完整, 划痕周边没有明显的裂纹和剥落现象(见图 7(a)),薄膜 的膜/基结合力在 48 N 左右。800 ℃氧化后 CrMoAlN 薄膜划痕周边出现大片的剥落(见图 7(b)),薄膜与基 体的结合力出现明显下降,约为 16 N。图 7(c)所示为 CrMoAlN 薄膜 900 ℃氧化后的划痕形貌,与 800 ℃



图 6 不同温度氧化后 CrMoAlN 薄膜纳米硬度和弹性模量随压入深度的变化曲线





图 7 CrMoAlN 薄膜不同温度氧化后的划痕形貌

Fig. 7 Typical scratch track morphologies of CrMoAlN: (a) As-deposited; (b) Annealed at 800 $^{\circ}$ C; (c) Annealed at 900 $^{\circ}$ C



图8 CrMoAlN 薄膜划痕的声发射谱

Fig. 8 Acoustic emission spectra of CrMoAlN coatings before and after heat treatment at 800 and 900 \degree C for 2 h

氧化后比较,划痕变宽变深,基体暴露在划痕尾部, 出现膜层被划穿现象,薄膜基本失效,结合力仅为7N 左右。薄膜高温氧化后膜/基结合强度下降主要是因为 在高温环境中基体开始变软,在相同加载力作用下, 基体塑性变形增大,使薄膜和基体结合部位保持很高 的应力状态,导致薄膜过早的出现剥落。同时高温氧 化过程中薄膜软化、残余应力减少等因素也会导致薄 膜结合力变小^[8]。

3 结论

CrMoAlN 薄膜呈现与 CrN 相似的面心立方结构,主要以 CrN、AlN 和 y-Mo₂N 形态存在。

2) CrMoAlN 薄膜在低于 800 ℃高温环境中具有 一定的抗高温氧化性能。900 ℃氧化后,薄膜氧化程 度加剧,硬度、弹性模量和膜/基结合强度均出现大幅 度下降,薄膜基本失效。

3) Mo 的氮化物高温氧化形成的 MoO₃ 会破坏 CrMoAlN 薄膜表面致密氧化层,加速 CrMoAlN 薄膜 的氧化进程,降低 CrMoAlN 薄膜抗高温氧化性能。

REFERENCES

- LORENZO-MARTIN C, AJAYI O, ERDEMIR A, FENSKE G R, WEI R. Effect of microstructure and thickness on the friction and wear behavior of CrN coatings[J]. Wear, 2013, 302: 963–971.
- [2] PETROGALLI C, MONTESANO L, GELFI M, LA VECCHIA G M, SOLAZZI L. Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 878–885.

和 TiAlCrN/CrN 复合膜的微观组织与力学性能[J]. 中国有色 金属学报, 2009, 19(9): 1608-1612.

CHEN Ling, ZENG De-chang, QIU Wan-qi, DONG Xiao-hong, LI Bing-xiong, HUANG Na-can. Microstructure and mechanical properties of TiAICrN and TiAICrN/CrN composite coatings by arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1608–1612.

- [4] SONG Gui-hong, LUO Zhuo, LI Feng, CHEN Li-jia, HE Chun-lin. Microstructure and indentation toughness of Cr/CrN multilayer coatings by arc ion plating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3): 811–816.
- [5] 牛仕超, 余志明, 代明江, 林松盛, 侯慧君, 李洪武. 中频磁 控溅射沉积梯度过渡 C/CrN/CrNC/CrC 膜的附着性能[J]. 中 国有色金属学报, 2007, 17(8): 1307–1312. NIU Shi-chao, YU Zhi-ming, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, LI Hong-wu. Adhesion of Cr/CrN/CrNC/CrC graded interlayer deposited by MF-magnetron sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1307–1312.
- [6] QI Z B, WU Z T, WANG Z C. Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 259: 146–151.
- [7] LI W Z, LIU H W, EVARITO M, POLCAR T, CAVALEIRO A. Influence of Al content on the mechanical properties and thermal stability in protective and oxidation atmospheres of Zr-Cr-Al-N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 239–245.
- [8] LEE D B, NGUYEN T D, KIM S K. Air-oxidation of nano-multilayered CrAlSiN thin films between 800 and 1000 °C
 [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(9): 1199–1204.
- [9] 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): 2099-2104. 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): 2099-2104.
- [10] ZHOU Z F, TAM P L, SHUM P W, LI K Y. High temperature oxidation of CrTiAIN hard coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5243–5247.
- [11] 陈 颢, 叶育伟, 王永欣, 李金龙, 杨建高. 多弧离子镀制备的 CrCN 涂层组织及摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 423-429.

CHEN Hao, YE Yu-wei, WANG Yong-xin, LI Jing-long, YANG Jian-gao. Microstructure and tribological properties of CrCN coating prepared by arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 423–429.

[12] HO K K, YOUNG C E, GYUN H S, GYU P B, HONG Y J,

HAE Y J. Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4068–4072.

- [13] 余春燕, 王社斌, 尹小定, 许并社. CrAIN 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.
 YU Chun-yan, WANG She-bin, YIN Xiao-ding, XU Bing-she.
 Study on high-temperature oxidation resistance of CrAIN coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [14] YANG Ke, XIAN Guang, ZHAO Hai-bo, FAN Hong-yuan, WANG Jun, WANG Hui, DU Hao. Effect of Mo content on the structure and mechanical properties of TiAlMoN films deposited on WC-Co cemented carbide substrate by magnetron sputtering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 52: 29–35.
- [15] 许俊华, 鞠洪博, 喻利花. Mo 含量对 TiMoN 薄膜微观组织和 摩擦磨损性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(9): 1132-1135. XU Jun-hua, JU Hong-bo, YU Li-hua. Effects of Mo content on the microstructure and friction and wear properties of TiMoN films[J]. Acta Metallurgica Sinca, 2012, 48(9): 1132-1135.
- [16] 楼白杨, 王宇星. Mo含量对 CrMoAlN 薄膜微观结构和摩擦磨 损性能的影响[J]. 金属学报, 2016, 52(6): 727-733.
 LOU Bai-yang, WANG Yu-xing. Effects of Mo content on the micro-structure and tribological properties of CrMoAlN films[J].
 Acta Metallurgica Sinca, 2016, 52(6): 727-733.
- [17] CHANG S Y, KIM K H, KWON S H, PARK I W. Syntheses and properties of Cr-Al-Mo-N coatings fabricated by using a hybrid coating system[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2009, 54: 1237–1241.
- [18] WANG Li-ping, ZHANG Guan-gan, WOOD R J K, WANG S C, XUE Qun-ji. Fabrication of CrAIN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3517–3524.
- [19] QI Dong-li, HAO Lei, WANG Tie-gang, PEI Zhi-liang, GONG Jun, SUN Chao. Mechanical, microstructural and tribological properties of reactive magnetron sputtered Cr-Mo-N films[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(1): 55–64.
- [20] MOULDER J F, STICKE W F, SOBOL P E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Minnesota: Perkin Elmer Corporation, 1992: 227–228.
- [21] SOLAK N, USTEL F, URGEN M, AYDIN S, CAKIR A F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174: 713–719.
- [22] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 72-73.

YE Da-lun. Handbook of thermodynamic data for applied inorganic material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 72–73.

[23] XUN Jun-hua, JU Hong-bo, YU Li-hua. Microstructure,

oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo-Al-N films by reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2014, 103: 21–27.

[24] LI W Z, POLAR T, EVARISTO M, CAVALEIRO A. High temperature properties of the CrNbAIN coatings with increasing Al contents[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 187-194.

[25] LUO Fei, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei, YANG Hui-sheng, WANG Yan-bin. Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 58–62.

High temperature oxidation resistance of CrMoAlN gradient coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering

WANG Yu-xing, LOU Bai-yang, PAN Jian, ZHANG Xia

(Faculty of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: CrMoAlN gradient coatings were deposited on M2 and silicon wafers by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating(CFUMSIP)technique, and their high-temperature oxidation behaviours were studied after static oxidation tests in air at different temperatures (600, 700, 800, 900 °C) for 2h. The chemical composition, structural, hardness and adhesive/cohesive strength of the coatings were characterized by EDS, XRD, XPS, SEM, nanoindentation and scratch test. The experimental results show that CrMoAlN coatings exhibit a single phase cubic structure. After oxidation at 800 °C for 2 h, the CrMoAlN coatings still retain basically their crystalline structure and mechanical properties. The volatilization reaction rate of MoO₃ increases, the dense and protective oxide layer consisting of Cr_2O_3 and Al_2O_3 is broken. The porous become clearly observable on the surface of the coating, which provides fast diffusion paths for oxygen and cations, and thus promotes the growth rates of oxide scales. After oxidation at 900 °C for 2 h, the mechanical properties and adhesive strength decrease drastically.

Key words: CrMoAlN gradient coating; magnetron sputtering; microstructure; high temperature oxidation

Foundation item: Project (LY15E050017) supported by Zhejiang Natural Science Foundation, China Received date: 2016-03-11; Accepted date: 2016-10-16

Corresponding author: LOU Bai-yang; Tel: +86-13355810002; E-mail: 1597000573@qq.com

(编辑 王 超)