文章编号: 1004-0609(2011)08-1967-07

化学气相沉积硬质合金 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 多层涂层的抗氧化性能

陈响明^{1,2},易丹青¹,黄道远¹,李秀萍²,刘会群¹,吴春萍¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083;
 2. 株洲钻石切削刀具股份公司,株洲 412007)

摘 要:对化学气相沉积(CVD)法制备的硬质合金 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 多层涂层试样在 600~950 ℃温度范围内进 行了氧化质量增加试验,采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析试样氧化前后相组成及微观组织。 结果表明:复合涂层最外层为 α-Al₂O₃时,涂层具有最佳的抗氧化能力;增加 TiN/TiCN/κ-Al₂O₃/TiN 复合涂层中 TiCN 和 κ-Al₂O₃ 的厚度能大大提高涂层高温抗氧化性。TiN 和 TiCN 涂层经 600 ℃以上氧化后,产物均为金红石 结构的 TiO₂,氧化后 TiN/TiCN 间的界面消失;经 900 ℃以上氧化时,κ-Al₂O₃转变为 α-Al₂O₃。 关键词:硬质合金;化学气相沉积多层涂层;抗氧化性 **中图分类号**: TG135.5; TG115.5 **文献标志码**: A

Thermal oxidation resistance of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN multilayer coatings on cemented carbide by chemical vapor deposition

CHEN Xiang-ming^{1, 2}, YI Dan-qing¹, HUANG Dao-yuan¹, LI Xiu-ping², LIU Hui-qun¹, WU Chun-ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
 2. Zhuzhou Cemented Cutting Tools Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The oxidation mass gain test at the temperature range of 650–950 °C in different times were carried out on the cemented carbide coated by multilayer TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN coating prepared by chemical vapor deposition (CVD) method. The phase component and microstructure of coating samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that, when the outset layer is α -Al₂O₃, the sample exhibits excellent oxidation resistance. The oxidation resistance of TiN/TiCN/ κ -Al₂O₃/TiN multilayer coating sample is improved with the increase of the thickness of TiCN and κ -Al₂O₃. The oxidation product of TiN and TiCN layer is rutile TiO₂ when the temperature is higher than 600 °C, and the interface of TiN/TiCN disappears. The κ -Al₂O₃ transforms to α -Al₂O₃ when the oxidation temperature is above 900 °C.

Key words: tungsten carbide; chemical vapor deposition multilayer coatings; oxidation resistance

硬质合金材料由于其具有较高的强度、红硬性和 耐磨性,在矿山开采和机械加工等领域得到广泛应用。 随着机械加工技术的不断进步,切削速度不断提高, 尤其是近年来干式切削技术的飞速发展,硬质合金刀 具的使用温度越来越高,对合金的高温性能尤其是抗 氧化性提出了新的要求。

对硬质合金抗氧化性的研究,目前主要集中在硬

质合金基体和单层涂层方面,BASU和 SARIM^[1]的研 究发现,600 ℃以下,纯 WC-Co 硬质合金的氧化几乎 可以忽略,随着温度升高,合金氧化速度明显上升, 氧化后产物为 WO₃和 CoWO₄。CASAS 等^[2]对 WC-Co 硬质合金氧化动力学曲线进行测定,发现其氧化质量 增加随时间呈线性增长。一些研究工作者^[3-6]研究表 明,硬质合金上涂覆 AlSiTiN 和 AlSiCrN 涂层后,氧

基金项目:科技重大专项资助项目(2009ZX04012-021)

收稿日期: 2010-09-10; 修订日期: 2010-12-11

通信作者: 陈响明; 电话: 0731-88830263; E-mail: 645383213@qq.com

化过程中,涂层中的 Al 和 Si 元素与 O 作用将形成致 密的氧化层,阻止合金继续氧化,大大提高合金的抗 氧化能力。另一些研究者^[7-10]研究发现,硬质合金在 涂覆 10 μm 厚的 TiN 后,其抗氧化能力比无涂层合金 的提高 10 倍以上。但随着切削速度和温度的提高,无 涂层或单层涂层硬质合金已经不能满足高速切削的需 要,硬质合金多层复合涂层的出现使合金耐磨性和抗 氧化能力大大提升,成为目前应用最广的硬质合金涂 层。但对硬质合金用多层复合涂层抗氧化性能和抗氧 化机理报道较少,这严重阻碍硬质合金材料的进一步 向前发展,有必要开展这方面的研究工作。

本文作者对有代表性的 4 种 CVD 多层涂层硬质 合金试样进行氧化质量增加试验,同时借助 SEM 和 XRD 对氧化前后试样的表面形貌和物相进行分析,探 讨不同组合结构涂层的抗氧化机理,为新型硬质合金 抗氧化涂层的设计提供有用指导。

1 实验

本研究制备了 4 种 CVD 涂层试样,样品规格为 10 mm×10 mm×3 mm 块体,其涂层体系及各层厚度 见表 1,基体材料为 WC-5.5(Ti,Ta,Nb)C-6Co硬质合金。

表1 试验所用的 CVD 涂层样品

Table 1 Composite of specimen used

	Sample	Thickness/µm			
		Layer 1	Layer 2	Layer 3	Outside layer
	А	TiN 0.5	TiCN 6.0	TiN 1.0	
	В	TiN 0.5	TiCN 4.0	<i>к</i> -Al ₂ O ₃ 2.0	TiN 1.0
	С	TiN 0.5	TiCN 7.0	<i>к</i> -Al ₂ O ₃ 4.0	TiN 1.0
	D	TiN 0.5	TiCN 7.0	α -Al ₂ O ₃ 4.0	

氧化试验在 SX₂-8-10 箱式电阻炉中进行,试验 温度为 600、700、800、900、950 ℃,氧化时间分别 为 30、60、90、120 min。采用 TG 328A 型分析天平 称量氧化前后样品的质量,用 D/max 2000 X 射线衍射 仪和 LEO 1525 场发射扫描电镜对样品进行物相和微 观组织分析。

2 结果与讨论

2.1 不同涂层试样的氧化动力学分析

几种涂层试样在不同温度下氧化质量的增加随时 间的变化如图1所示。由图1可以看出,几种涂层样

品氧化质量的增加随时间都呈现出近抛物线增长,在 氧化初期,质量增加速度较快:随着氧化时间增长, 质量增加速度减缓。当氧化温度为600℃时,几种样 品的质量增加速度都较低,且差别不大,氧化120 min 后,其质量增加量都小于 0.01%。氧化温度为 700 ℃ 时,几种样品质量增加的速度有所加快,试样 A、B 和C氧化质量的增加十分接近,氧化120 min 后,质 量增加在 0.013%到 0.015%之间,由于试样 D 的最外 层为 Al₂O₃,试样表面不能继续氧化,表现出良好的 抗氧化性,氧化 120 min 后,质量增加还不到 0.005%。 氧化温度为800℃时,氧化质量增加速度明显加快, 几种涂层的氧化速度从大到小依次为试样 A、C、B 和 D, 且差别较大。当氧化温度为 900 ℃时, 氧化速 度急剧增加,试样A氧化60min后,即发生整体剥落 导致涂层失效,试样 B 氧化 60 min 后,表面也部分失 效,质量增加速度加快,120 min 后,质量增加超过 0.1%, 较 600 ℃时提高了约 10 倍。而此时试样 D 的 氧化质量增加仍低于 0.006%, 与 600 ℃时的氧化质量 增加几乎相同。当氧化温度为 950 ℃时,氧化 30 min 后,试样 A 和 B 即发生剥落失效,而试样 C 和 D 仍 具有较好的抗氧化性能;氧化 120 min 后,氧化质量 增加分别为 0.025%和 0.008%。

2.2 不同涂层试样氧化后的 XRD 分析

几种涂层试样氧化前后的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,试样 A 经 600 ℃氧化后,表面 TiN 涂层出现轻微氧化,衍射谱中出现强度很低金红 石结构的 TiO₂峰^[11];经 700 ℃氧化后,TiO₂峰衍射强 度增加,而 TiCN 峰强度基本保持不变,说明此时仅 表层 TiN 涂层发生氧化,而内层 TiCN 涂层没有氧化; 800 ℃时,内层 TiCN 也开始氧化,其衍射峰强度明显 下降;经 900 ℃氧化 60 min 后,TiCN 氧化完全,其 衍射峰基本观测不到(见图 2(a))。

试样 B 经 900 ℃氧化 120 min 后,除了出现强度 很高的 TiO₂峰外,涂层中原有的 κ-Al₂O₃ 也发生相变 转变为 α-Al₂O₃(见图 2(b)),由于此相变过程中,Al₂O₃ 单胞体积将减少 8%,这将导致涂层崩溃^[12-13]。外层 Al₂O₃崩溃失效后,内层 TiCN 将迅速氧化,涂层的氧 化速度急剧增加,这与氧化质量增加结果(见图 1(d)) 相符。

试样 C 经 950 ℃氧化 120 min 后,氧化产物中出 现了 TiO₂,但与试样 B 的不同,大部分 Al₂O₃ 保持原 有 κ 型晶体结构,只有少量 Al₂O₃发生 κ 晶型到 α -Al₂O₃ 的转变(见图 2(c)),从而保持 Al₂O₃ 涂层的完整性,导 致高温下试样 C 的抗氧化能力高于试样 B 的。



0.016 (b) B C 0.012 Mass gain/% 0.008 0.004 20 40 60 80 100 120 Time/min 0.10 (d) 0.08 B C Mass gain/% 0.06 0.04 0.02 20 40 60 80 100 120 Time/min

图 1 不同温度下涂层样品的氧化动力学 曲线

Fig.1 Oxidation kinetics of coating samples at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 950 °C

试样 D 经 950 ℃氧化 120 min 后,仅出现了十分 微弱的 TiO₂峰(见图 2(d)),说明该涂层在高温下仍具 有很好的稳定性。

2.3 不同涂层试样氧化后的组织形貌分析

2.3.1 试样 A 涂层微观组织结构变化

试样 A 在氧化前的表面 TiN 晶粒边角明锐, 为规整的多面体(见图 3(a)),涂层表面有少量热裂纹存在^[14-15],氧化后,涂层表面变得平滑,晶粒边界变得

模糊(见图 3(b)),表面裂纹宽度也有所增加。对其进行截面组织(见图 3(c)和(d))观察,氧化层和原始涂层界面清晰,氧化后涂层的厚度随着氧化时间变长而增厚。由于 TiCN 和 TiN 氧化后,C和N元素以气体形式沿裂纹逸出,仅留下相同的固态产物 TiO₂,因此,涂层氧化后,TiCN/TiN 层间的界面消失。

2.3.2 试样 B 涂层微观组织结构变化

图 4 所示为试样 B 在不同氧化条件下的 SEM 像。 由图 4 可以看出, 经 800 ℃氧化 30 min 后, 各个晶粒



图 2 几种试样氧化前后 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of coating samples under different oxidation conditions: (a) Sample A after oxidation for 60 min; (b) Sample B after oxidation for 120 min at 900 °C; (c) Sample C after oxidation for 120 min at 950 °C; (d) Sample D after oxidation for 120 min at 950 °C

发生融合,涂层表面变得十分平滑。经 900 ℃氧化 30 min 后,表面出现大量细小 TiO₂ 晶粒,并且在表面沿裂纹处出现絮状堆积物,这是因为内层 TiCN 氧化后 生成 TiO₂,体积发生膨胀沿裂纹发生迁移而形成的。随着氧化温度升高和氧化时间的增长,表面 TiO₂ 晶粒 发生长大,形成规整的多面体晶粒。对其截面组织观察可发现,经 800 ℃氧化 30 min 后,表面的 TiN 涂层 已全部转化为 TiO₂,而内部涂层没有发生氧化(见图 4(e))。而经 900 ℃氧化 120 min 后,内层 TiCN 涂层全 部氧化,基体也出现局部氧化; Al₂O₃ 涂层由 κ 型转变 为 α 型,由于体积效应 Al₂O₃ 发生破碎变成细小颗粒

包裹在 TiO₂ 中^[16],导致涂层崩溃;同时,各氧化物间 出现了较宽的裂纹和孔隙(见图 4(f))。

2.3.3 试样 C 涂层微观组织结构变化

图 5 所示为试样 C 经 950 ℃氧化 120 min 后的截 面形貌。与试样 B 不同,仅在裂纹附近区域,Al₂O₃ 涂层和内层 TiCN 遭到破坏(见图 5(b)),而其它区域仍 保持完好(见图 5(a))。分析其原因:O 进入内层后, TiCN 与其反应有两种途径,一是通过涂层中的热裂纹 直接进入;第二种是穿过 Al₂O₃ 层与 TiCN 发生反应, 当中间 Al₂O₃ 涂层较薄时(如涂层试样 B),上述两种方 式都将起作用,从而内层 TiCN 能与 O 较为均匀地发



图 3 试样 A 在氧化前后的显微组织

Fig.3 Microstructures of sample A: (a) Before oxidation; (b) After oxidation at 800 $^{\circ}$ C for 30 min; (c) Cross-section after oxidation at 800 $^{\circ}$ C for 30 min; (d) Cross-section after oxidation at 800 $^{\circ}$ C for 120 min



图 4 试样 B 在不同氧化条件下的 SEM 像

Fig.4 SEM images of sample B under different oxidation conditions: (a) 800 °C, 30 min; (b) 900 °C, 30 min; (c) 900 °C, 120 min; (d) 950 °C, 30 min; (e) Cross-section morphology after oxidation at 800 °C for 30 min; (f) Cross-section morphology after oxidation at 900 °C for 120 min



图 5 试样 C 经 950 ℃氧化 120 min 后的截面形貌

Fig.15 Cross-section morphologies of sample C oxidated at 950 °C for 120 min: (a) Without oxidation in inner; (b) Part oxidation at crack in inner



图 6 试样 D 在不同氧化条件下的 SEM 像

Fig.6 SEM images of sample D under different oxidation conditions: (a) 800 °C, 30 min; (b) 800 °C, 120 min; (c) 900 °C, 120 min; (d) 950 °C, 120 min

生反应;当中间层 Al₂O₃较厚时(如涂层试样 C),O 穿 过 Al₂O₃ 层进入 TiCN 层的扩散变得十分困难,O 只能 通过热裂纹进入,因此只有在裂纹附近区域 TiCN 才 能发生反应,氧化不均匀不连续。

2.3.4 试样 D 涂层微观组织结构变化

图 6 所示为试样 D 在氧化后的 SEM 像。由图 6 可看出,由于试样 D 最外层为 Al₂O₃,不能被继续氧化,因此,氧化后其形貌基本不变。和试样 B 类似,试样

D氧化后在表面裂纹处也出现了TiO₂絮状堆积物,且随着氧化时间和温度的升高,堆积物晶粒发生长大。

3 结论

1) 最外层为 α-Al₂O₃ 结构的涂层在 950 ℃时仍具 有很好的高温稳定性,其抗氧化能力远高于最外层为 第21卷第8期

TiN 的涂层的抗氧化能力。

2) 对于 TiN/TiCN/κ-Al₂O₃/TiN 复合涂层,增加 TiCN 和 κ-Al₂O₃层的厚度能大幅度提高涂层样品的抗 高温氧化性能。

 TiN 和 TiCN 涂层氧化后生成 TiO₂ 导致其原有 界面消失,在高于 900 ℃时,Al₂O₃ 将发生晶型转变由 κ-Al₂O₃ 转变为 α-Al₂O₃。

REFERENCES

- BASU S N, SARIM V K. Oxidation behavior of WC-Co[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 209(1/2): 206–212.
- [2] CASAS B, RAMIS X, ANGLADA M, SALLA J M, LLANES L. Oxidation-induced strength degradation of WC-Co hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19(4/6): 303–309.
- [3] BARDI U, CHENAKIN S P, GHEZZI F. High-temperature oxidation of CrN/AlN multilayer coatings[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1339–1349.
- [4] SETTINERI L, FAGA M G, GAUTIER G, PERUCCA M. Evaluation of wear resistance of AlSiTiN and AlSiCrN nanocomposite coatings for cutting tools[J]. CIRP Annals— Manufacturing Technology, 2008, 57(1): 575–578.
- [5] FAGA M G, GAUTIER G, CALZAVARINI R, PERUCCA M, AIMO BOOT E, CARTASEGNA F, SETTINERI L. AISITIN nanocomposite coatings developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations[J]. Wear, 2007, 263(7/12): 1306–1314.
- [6] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, SPROUL W D. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAIN thin films in air using DSC and TGA analyses[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14/15): 3272–3283.

- [7] ZHANG W H, HSIEH J H. Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130(2/3): 240–247.
- [8] MILOSEV I, STREHBLOW H H, NAVINSEK B. XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74/75(2): 897–902.
- [9] JIANG Wen-ping, MORE A S. A cBN-TiN composite coating for carbide inserts: Coating characterization and its applications for finish hard turning[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2443–2449.
- [10] KAMIYA S, HANYU H, AMAKI S. Statistical evaluation of the strength of wear-resistant hard coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4/7): 1154–1159.
- [11] YAO S H, SU Y L, KAO W H. Tribology and oxidation behavior of TiN/AlN nano-multilayer films[J]. Tribology International, 2006, 39: 332-341.
- [12] CHANG Pei-ling, WU Yu-chun, LAI Su-jung. Size effects on χ to α -Al₂O₃ phase transformation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 3341–3348.
- [13] RUPPI S, LARSSON A, FLINK A. Nanoindentation hardness, texture and microstructure of α-Al₂O₃ and κ-Al₂O₃ coatings[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5959–5966.
- [14] KIM B J, KIM Y C, NAH J W, LEE J J. High temperature oxidation of (Ti_{1-x}Al_x)N coatings made by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999, 17: 133–137.
- [15] PIERSON H O. Handbook of chemical vapor deposition[M]. New York: Noyes Publications, 1999: 286.
- [16] BAI L J, ZHU X D, XIAO J M, HE J W. Study on thermal stability of CrTiAlN coating for dry drilling[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9/11): 5257–5260.

(编辑 李艳红)