文章编号：1004-0609(2011)09-2099-06

溅射沉积铝合金基 CrTiAlN 涂层的结构、力学以及摩擦学特性

石永敬[1,2]，潘复生[1]，王维青[1]，杨世才[3]，龙思远[1]，朱光俊[2]

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400044；2. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院，重庆 401331；
3. Teer Coatings Ltd., West Stone House, Berry Hill Industrial Estate, Droitwich, Worcestershire WR9 9AS, UK)

摘 要：采用反应非平衡磁控溅射技术制备出一系列 LY12 铝合金基 CrTiAlN 多层涂层，并通过 X 射线衍射仪、纳米压痕仪以及多功能摩擦磨损测试仪来研究 CrTiAlN 涂层的结构、力学以及摩擦学特性。结果表明：CrTiAlN 涂层为以 $TiN_{0.9}$ 和 CrN 为主要组织取向的 FCC 结构，N_2 水平和衬底负偏压对涂层的力学特性和粘附强度有显著的影响。经过优化参数，在衬底偏压−55V 和中 N_2 水平条件下，CrTiAlN 涂层的结合强度为 10 N，显微硬度达到 29.87 GPa。

关键词：CrTiAlN 涂层；力学性能；结构特性；摩擦因数
中图分类号：TG 174.44 **文献标志码**：A

Structural, mechanical and tribological properties of CrTiAlN coatings on Al alloy deposited by sputtering

SHI Yong-jing[1,2], PAN Fu-sheng[1], WANG Wei-qing[1], YANG Shi-cai[3], LONG Si-yuan[1], ZHU Guang-jun[2]

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. School of Metallurgical and Materials Engineering,
Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 400050, China;
3. Teer Coatings Ltd., West Stone House, Berry Hill Industrial Estate, Droitwich, Worcestershire WR9 9AS, UK)

Abstract: A series of CrTiAlN multi-layer coatings on LY12 Al alloy substrates were prepared using unbalanced reactive magnetron sputtering system. The structural, mechanical and tribological properties of coatings were studied by X-ray diffractometry, microhardness tester and multi-functional ball-on-disc tester. The results show that the CrTiAlN coatings belong to FCC structure consisting of $TiN_{0.9}$ and CrN, and the N_2 level and negative bias voltage have a significant effect on CrTiAlN multi-layer coatings. The adhesion strength of optimized CrTiAlN coatings is 10 N at −55 V and medium N_2 level, and its microhardness value is about 29.87 GPa.

Key words: CrTiAlN coatings; mechanical property; structural property; friction coefficient

铝合金是目前重要的轻合金结构材料之一，在汽车和航空航天等相关领域具有巨大的应用前景。为了改善铝合金表面的力学性能和减摩特性，许多的研究致力于铝合金的表面涂层处理技术，如喷涂、化学转化以及微弧氧化等[1−3]。基于磁控溅射技术在制备减磨和润滑等硬质涂层领域取得的巨大成功，溅射沉积铝合金基硬质防护涂层开始吸引一些国内外研究者的注意。DOMÍNGUEZ-CRESPO 等[4]采用脉冲溅射制备出 Al-Ce 合金薄膜，并表征出合金薄膜的结构和电化学腐蚀行为。FIGUEROA 等[5]采用直流磁控溅射技术沉积出 2024-T3、6061-T4 以及 7075-T6 等铝合金基 AlN 涂层，临界载荷值在 30~70 N 之间，努氏硬度值约为

基金项目：重庆市自然科学基金资助项目(CSTC, 2010BB4290)
收稿日期：2010-08-25；**修订日期**：2011-01-23
通信作者：石永敬，博士；电话：023-65023711；E-mail: yjshi001@yahoo.com.cn

735~951 HK，表面和断面形貌展示为密集的柱状晶结构。盐雾腐蚀测试证实 AlN_x 涂层对铝合金具有优异的保护性能[6]。DIESSELBERG 等[7]采用直流反应溅射制备出铝合金基 TiN 涂层，TiN_x(x<1)涂层的耐蚀性能与 N 原子含量有关，TiN_x 涂层比比 TiN 涂层显示出更加优异的耐蚀性能。随着磁控溅射技术的发展，硬质防护涂层已从传统的二元向三元、四元多相多层结构转变，如在高速钢的减摩等领域获得广泛应用的 TiAlN 以及 CrAlN 涂层，力学性能和减摩性能与 CrN、TiN 涂层的相比有显著改善[8−9]。磁控溅射 CrTiAlN 涂层是以 CrN 为基础通过添加 Ti 和 Al 元素构成的多层复合涂层，具有优良的高温耐磨耐蚀性能[10−15]。为了改善铝合金的力学和减摩性能，本文作者采用非平衡磁控溅射技术制备出 LY12 铝合金基 CrTiAlN 硬质涂层。

1 实验

CrTiAlN 涂层采用一个小型的闭合磁场非平衡磁控溅射离子镀膜机(UDP450)沉积，溅射金属气相源来自于 4 个尺寸规格为 133 mm×330 mm 的金属元素靶(摩尔分数为 99.95%)，相邻两个靶的磁极相反成 90º 布置，并相互构成一个闭合的磁场，如图 1 所示。衬底为 LY12 铝合金的成分(质量分数约为：Al 92%、Si 0.5%、Fe 0.5%、Cu 4.5%、Mg 1.8%)。CrTiAlN 涂层在 Ar+N_2 混合气氛条件下合成，N 原子相对浓度和金属原子相对浓度通过靶功率和具有反馈控制的等离子体发射光谱监控，光谱强度监控靶为 Cr 靶，光谱强度采用 OEM 表示，OEM 值的大小取决于真空腔内的 N_2 浓度。涂层的调制周期通过样品架的转速和阴极靶的相对溅射功率来控制，样品架的转速为 4 r/min。为了去除衬底表面的氧化物并保持平整，尺寸为 d 30 mm×2 mm 的铝合金衬底依次经过 1200#碳化硅砂纸打磨和大约 30 min 的丙酮超声波清洗。在涂层沉积之前，真空腔的本底压力抽到 4.1×10^{-4} Pa。Ar 流速为 25 mL/min，真空腔的溅射气压为 0.3 Pa。涂层沉积的程序依次为：首先对衬底进行 5 min 的预溅射清洗，沉积大约 100 nm 厚的金属粘附层，然后输入 N_2，直到 OEM 值达到相应的设定值，4 个阴极靶的溅射功率依次为：Cr-360W，Ti-945W，Cr-360W 和 Al-675W。

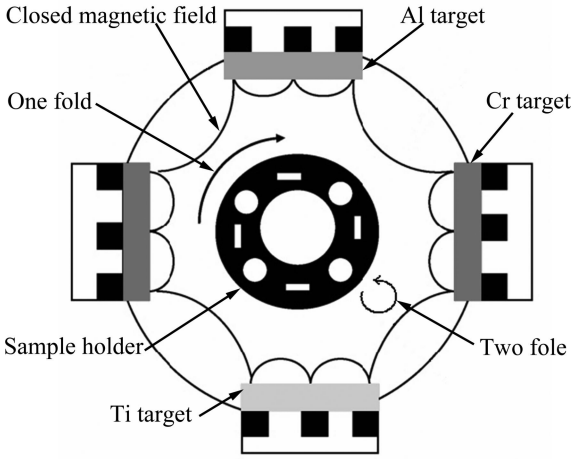

图1 CFUBMSIP系统内磁控靶和样品架分布示意图

Fig.1 Schematic diagram of various targets and sample holder in CFUBMSIP system

CrTiAlN 涂层分别在不同的衬底偏压 V_b(−40~−90 V)和 OEM 值(55%~75%)条件下合成。涂层的厚度采用 POD−1 球痕仪，所获总厚度值如表 1 所列。涂层的成分采用 ESCALAB−250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析，Al K_α 源(1486.84 eV)辐射，大面积透镜扫描模式，扫描步长为 0.1 eV。结合能的校订依次按照下面的步骤进行：$Au4f_{7/2}$(84.0 eV)，$Ag3d_{5/2}$ (368.3 eV)和 $Cu2p_{3/2}$(932.7 eV)。涂层的晶体组织结构采用 D/Max−2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析，掠入射角度为 2º，衍射靶为 Cu K_α 源，扫描步长为 0.02º，扫描速度为 6 (º)/min。截面形貌采用 H−9000NAR 型场发

表 1 CrTiAlN 涂层的粘附强度、硬度和弹性模量

Table 1 Adhesion strength, hardness and elastic modulus of CrTiAlN coatings

N_2 level	OEM/%	V_b/V	h/μm	L_c/N	H_p/GPa	E/GPa	H_p/E
Low	75	−60	1.31	6.14	28.32	195	0.145 2
Medium	65	−60	1.98	7.40	22.85	174	0.131 3
High	55	−60	2.13	4.09	27.20	172	0.159 1
Medium	65	−55	2.30	10.00	29.87	207	0.144 3
Medium	65	−50	2.01	10.00			
Medium	65	−40	2.01	4.56			

射透射电子显微镜(FETEM)。涂层的显微硬度和弹性模量采用带有维氏压头的 Fischer scope H100 型显微硬度仪测试，压入深度不超过涂层总厚度的 10%。涂层的结合强度和摩擦因数采用多功能划痕−摩擦磨损测试仪(ST3001)检测，划痕测试在 0~10 的线性变载荷条件下进行。摩擦因数检测采用双向滑动模式，总滑动距离和滑动速度分别为 4 mm 和 150 mm/min。

2　结果与分析

在 CrTiAlN 多层涂层沉积过程中，CrN、TiN 以及 AlN 的单层厚度和周期长度通过靶功率和样品架的转速来控制，样品架旋转一周完成一个周期的沉积。涂层沉积过程依次为金属支持层、过渡层以及化合物层。所测多层涂层的厚度约在 1.3~2.3 μm 之间，如表 1 所列，表中符号的意义分别如下：OEM 为 Cr 靶表面光谱强度；V_b 为衬底负偏压；h 为涂层总厚度；L_c 为涂层−衬底之间的粘附强度；H_p 为涂层显微硬度；E 为涂层弹性模量。CrTiAlN 涂层样品分别在不同的 N_2 水平和衬底偏压条件下合成，以下将分别讨论具有不同的 N_2 水平和衬底偏压的 CrTiAlN 涂层的组织结构、显微硬度以及摩擦因数的变化。

2.1　结构分析

CrTiAlN 涂层的周期结构为 CrN/TiN/CrN/AlN，TEM 截面如图 2 所示，图中箭头的方向表示涂层沉积方向。涂层的调制周期为 2.0~5.0 nm。CrTiAlN 涂层的组织结构采用掠入射 XRD 分析，将获得的 XRD 谱与粉末衍射图谱比对，图 3 和 4 分别展示出 CrTiAlN 涂层在不同的 N_2 水平条件和不同的衬底偏压条件下的结构演化。结果表明：3 种 N_2 水平和 6 个衬底偏压涂层的组织结构显示为含 $TiN_{0.9}$ 和 CrN 的 FCC 结构(参考的粉末衍射卡片依次为 $TiN_{0.9}$—710299, CrN—762494，AlN—851327)。由图 3 可见，随着 N_2 水平的增加，涂层的衍射峰位从低 N_2 水平的 CrN 趋向于高 N_2 水平的 $TiN_{0.9}$。文献[16]展示出 3 种 N_2 水平条件下的原子浓度和化学组成，涂层结构的变化取决于 N 原子浓度和化学组成。由此可见，在同样的反应气氛条件下，CrN 形成比 $TiN_{0.9}$ 容易。

在不同的偏压条件下，CrTiAlN 涂层显示出 FCC 结构，涉及到(111)、(200)、(220)以及(311)4 个取向，如图 4 所示。在 V_b=−50 V 时，涂层显示出强烈的(111)择优取向结构，随后(111)取向的强度逐渐降低，而(220)取向的强度逐渐增强；在 V_b=−80 V 时，涂层显示出

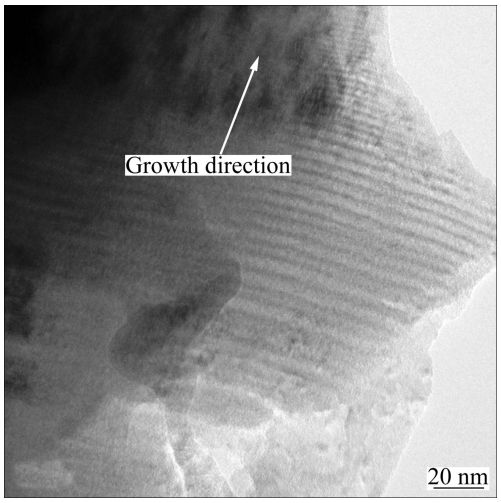

图2　CrTiAlN涂层的TEM截面形貌

Fig.2　TEM cross-section micrograph of CrTiAlN coatings at V_b=−55 V and OEM=65%

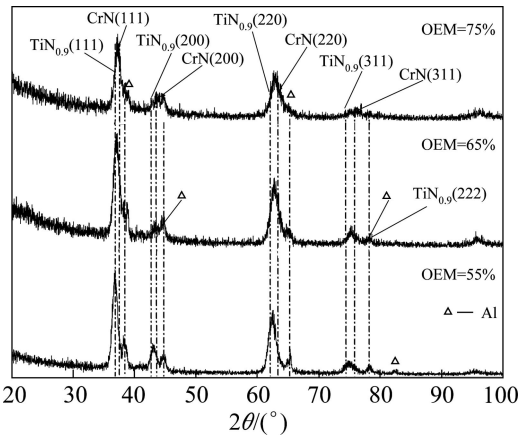

图 3　CrTiAlN 涂层的 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of CrTiAlN coatings (V_b=−60 V)

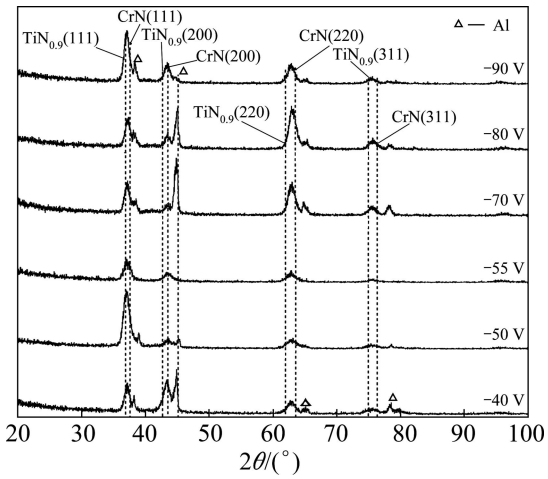

图 4　CrTiAlN 涂层的 XRD 谱

Fig.4　XRD patterns of CrTiAlN coatings (OEM=65%)

(220)择优取向结构。这种取向的变化归因于轰击离子流的密度和轰击离子能，离子能和离子流密度的增加会极大地促进沉积原子的扩散，导致涂层的致密度和残余应力增加，因而涂层会出现取向结构。受残余应力的影响，(200)、(220)以及(311)峰出现漂移。对谱峰的半高宽分析表明，在不同的偏压条件下，半高宽值无变化，这意味着谱峰择优取向结构的演化对半高宽无影响。图 3 和 4 中没有密排六方结构的 AlN 出现，但并不表明多层涂层中没有密排六方结构的 AlN 形成，AlN 峰很可能由于应力的原因出现漂移。

2.2 粘附强度

CrTiAlN 涂层同 LY12 铝合金的粘附强度采用多功能划痕−摩擦磨损测试仪检测，获得的粘附强度值(L_c)如图 5 和表 1 所示。结果表明，N_2 水平和偏压都会影响涂层与 LY12 的粘附强度。在 V_b=−60 V 和 OEM=65%时，CrTiAlN 涂层的 L_c 值达到 10 N 而不剥落；而在 OEM=55%和 OEM=75%时，CrTiAlN 涂层均出现剥落失效，粘附强度 L_c 值分别为 4.09 和 6.14 N。对 OEM=65%的涂层分析表明，当 V_b 为−50~−55 V 时，CrTiAlN 涂层的 L_c 值在达到 10 N 而不失效剥落，小于或高于这个负偏压值，粘附强度 L_c 值均会减小。N_2 水平和衬底偏压对粘附强度的影响分别可以解释为涂层中原子浓度的变化[16−17]。

2.3 力学性能分析

硬度和弹性模量是评估硬质涂层力学性能的重要指标。表 1 显示沉积工艺参数对 CrTiAlN 涂层的硬度

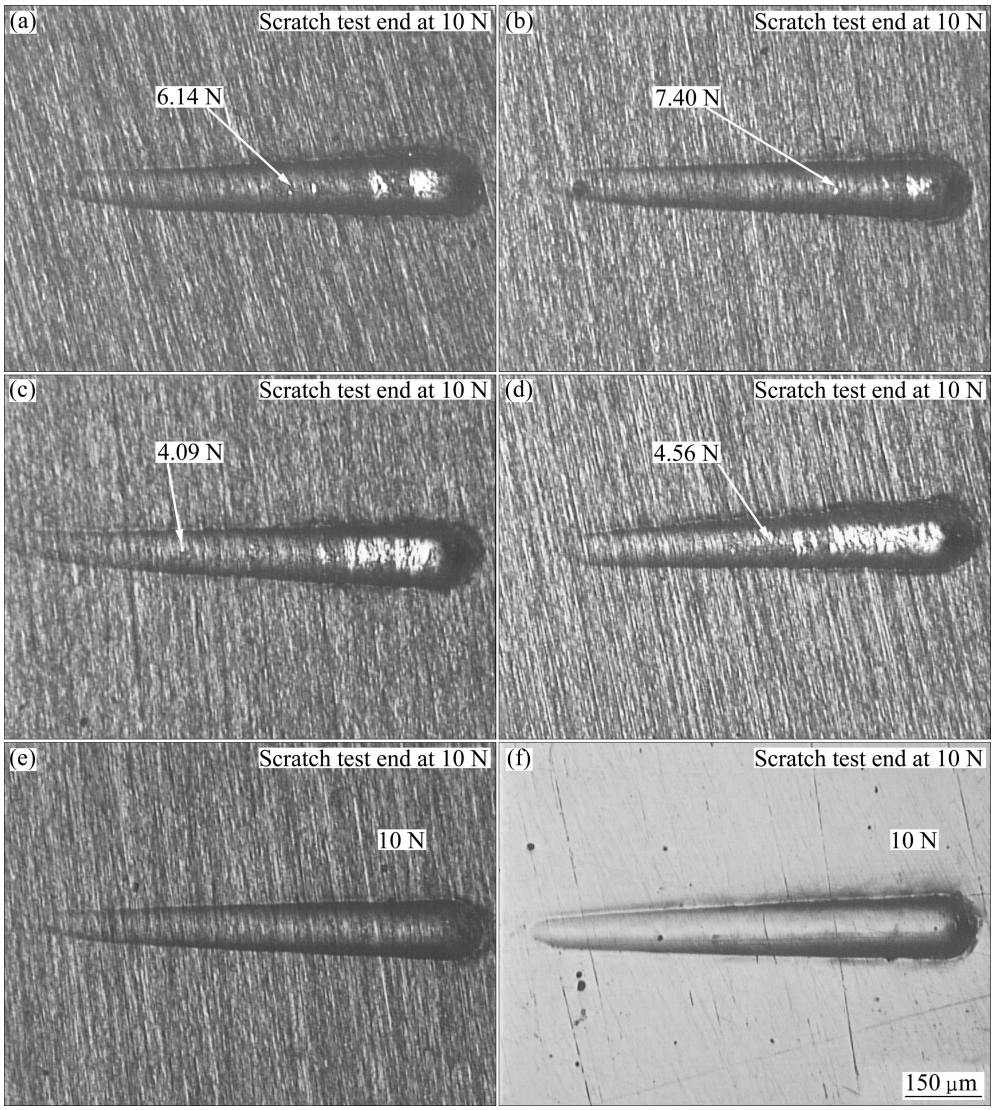

图 5 CrTiAlN 涂层的划痕测试

Fig.5 Scratch test of CrTiAlN coatings: (a) OEM=75%, V_b=−60 V; (b) OEM=65%, V_b=−60 V; (c) OEM=55%, V_b=−60 V; (d) OEM=65%, V_b=−40 V; (e) OEM=65%, V_b=−50 V; (a) OEM=65%, V_b=−55 V;

和弹性模量具有重要的影响。随着 N_2 水平的增加，弹性模量逐渐减小，显微硬度在中 N_2 水平和−60 V 条件下最小。经过对工艺参数的优化，CrTiAlN 涂层在中 N_2 水平和−55 V 偏压条件下的显微硬度达到 29.87 GPa，弹性模量达到 207 GPa。在相关的文献中，显微硬度 H_p 和弹性模量 E 的比值(H_p/E)也用来作为评估硬质涂层减磨和失效性能的重要指标[18]。从表 1 可以看出，N_2 水平对 CrTiAlN 涂层 H_p/E 的影响无明显规律，但偏压在−55 V 时的 H_p/E 值要大于偏压在−60 V 时的 H_p/E 值。综合来看，H_p/E 在 0.144~0.145 附近有最好的力学性能。

2.4　摩擦学特性分析

采用往复式摩擦磨损测试仪分析 CrTiAlN 涂层的摩擦学特性，获得的结果表示为摩擦因数—循环次数的函数关系，如图 6 所示。结果显示，摩擦因数随着循环次数的增加而增加，同时 N_2 水平和衬底偏压对涂层的摩擦因数具有重要的影响。图 6(a)中 3 种 N_2 水平的平均摩擦因数依次为 0.246(OEM=55%)、0.256(OEM=65%)以及 0.261(OEM=75%)，说明 N_2 水平越高摩擦因数就越小。图 6(b)则展示出具有不同偏压 CrTiAlN 涂层的摩擦因数随循环次数的变化，平均摩擦因数依次为 0.272(−40 V)、0.251(−50 V)、0.261(−60 V)、0.273(−70 V)、0.326(−80 V)以及 0.332(−90 V)，这个结果表明偏压在−50 V 时摩擦因数最小，而在−80 V 时摩擦因数最大。N_2 水平和衬底偏压对摩擦因数的影响与涂层内氮化物离子键的浓度、涂层的致密度以及沉积结构等有关。

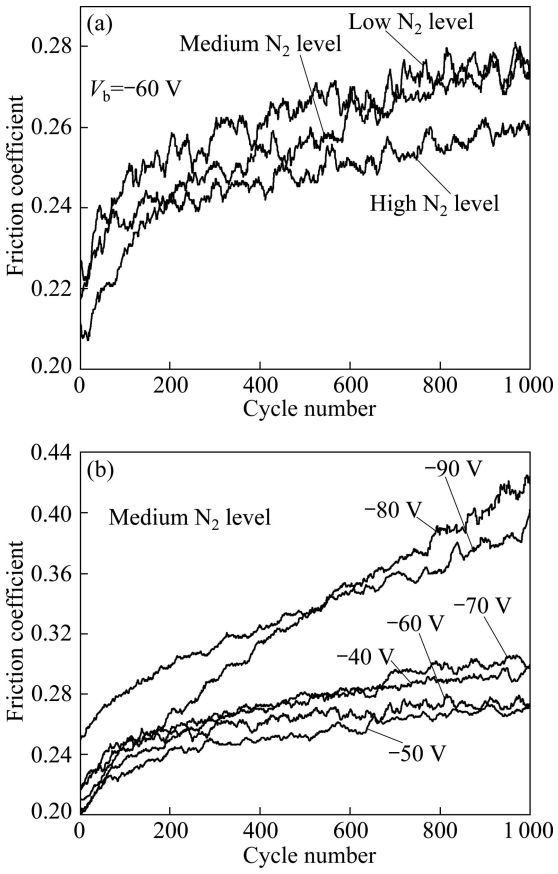

图 6　CrTiAlN 涂层的摩擦因数—循环次数曲线

Fig.6　Friction coefficient—cycle number curves of CrTiAlN multilayer coatings: (a) With different N_2 level; (b) With different bias voltage

3　结论

1) 磁控溅射沉积 CrTiAlN 涂层为以 $TiN_{0.9}$ 和 CrN 为主要组织取向的 FCC 结构。在 OEM=65%时，CrTiAlN 涂层在偏压在−50 V 和−90 V 时为(111)取向，在−80 V 时为(220)取向。

2) 在 OEM=65%和衬底负偏压为−50~−55 V 条件下，CrTiAlN 涂层的结合强度临界值达到 10 N，涂层的显微硬度值也达到 29.87 N。

3) N_2 水平和衬底负偏压对 CrTiAlN 涂层的摩擦因数具有重要的影响，在衬底负偏压为−60 V 时，OEM 为 55%时的 CrTiAlN 涂层的摩擦因数最小；在 OEM=65%时，衬底负偏压为−50 V 时 CrTiAlN 涂层的摩擦因数最小。

REFERENCES

[1] HA Y, SE H, SOO Y, YOUNG H, KYUNG H. Correlation between Al_2O_3 particles and interface of Al-Al_2O_3 coatings by cold spray [J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1891−1898.

[2] BALBYSHEV V, KING D, KHRAMOV A, KASTEN L, DONLEY M. Investigation of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection [J]. Thin Solid Films, 2004, 447/448: 558−563.

[3] WEI T, YAN F, TIAN J. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: 169−176.

[4] DOMÍNGUEZ-CRESPO M A, RODIL S E, TORRES-HUERTA A M, RAMÍREZ-MENESES E, SUÁREZ-VELÁZQUEZ G. Structural and electrochemical performance of sputtered Al-Ce films on AA6061 aluminum alloy substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 571−579.

[5] FIGUEROA U, SALAS O, OSEGUERA J. Deposition of AlN on Al substrates by reactive magnetron sputtering [J]. Surface

and Coatings Technology, 2005, 200(5/6): 1768−1776.

[6] SCHÄFER H, STOCK H R. Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering [J]. Corrosion Science, 2005, 47(4): 953−964.

[7] DIESSELBERG M, STOCK H R, MAYR P. Corrosion protection of magnetron sputtered TiN coatings deposited on high strength aluminium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178(30): 399−403.

[8] KIM G, LEE S Y, HAHN J H. Properties of TiAlN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(1/3): 213−218.

[9] LIN J, MISHRA B, MOORE J J , SPROUL W D, REES J A. Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 6960−6969.

[10] YANG Q, ZHAO L, CAI F, YANG S, TEER D G. Wear, erosion and corrosion resistance of CrTiAlN coating deposited by magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202, 3886−3892.

[11] COOKE K, YANG S, SELCUK C, KENNEDY A, TEER DG, BEALE D. Development of duplex nitrided and closed field unbalanced magnetron sputter ion plated CrTiAlN-based coatings for H13 aluminium extrusion dies [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 697−702.

[12] ALBERDI A, MARÍN M, DÍAZ B, SÁNCHEZ O, GALINDO E R. Wear resistance of titanium-aluminium-chromium-nitride nanocomposite thin films [J]. Vacuum, 2007, 81(11/12): 1453−1456.

[13] TAM P, ZHOU Z, SHUM P, LI K. Structural, mechanical, and tribological studies of Cr-Ti-Al-N coating with different chemical compositions [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5725−5731.

[14] ZHOU Z, TAM P, SHUM P, LI K. High temperature oxidation of CrTiAlN hard coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 5243−5247.

[15] BAI L, ZHU X, XIAO J, HE J. Study on thermal stability of CrTiAlN coating for dry drilling [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9/11): 5257−5260.

[16] SHI Y J, LONG S Y, YANG S C, PAN F S. Structural and tribological properties of CrTiAlN coatings on Mg alloy by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(22): 7342−7350.

[17] SHI Y J, LONG S Y, YANG S C, PAN F S. Deposition of nano-scaled CrTiAlN multilayer coatings with different negative bias voltage on Mg alloy by unbalanced magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2010, 84: 962−968.

[18] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour [J]. Wear, 2000, 246: 1−11.

(编辑 何学锋)