

CrN 硬质镀层对磨热固性塑料的摩擦学行为研究

冶艳^{1,2}, 尚魁平^{1,2}, 鲍明东², 徐雪波², 葛培林², 江利¹

(1. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221008;

2. 宁波工程学院 材料工程研究所, 宁波 315016)

[摘 要] 采用封闭非平衡磁控溅射法制备了 CrN 硬质镀层, 以热固性塑料 PA66 和 ABS 为其中一个摩擦副, 在 Pin-on-disc 磨损试验机上测试了对磨 CrN 硬质镀层和 M42 高速钢时的摩擦系数。应用立体显微镜和扫描电子显微镜对摩擦副表面磨损轨迹的微观形貌及磨屑进行了观察和分析。结果表明: CrN 硬质薄膜与 M42 高速钢对磨 PA66 和 ABS 塑料时, CrN 硬质薄膜的摩擦系数要比高速钢小, 而且数值稳定; 塑料直接与高速钢对磨的摩擦系数波动较大。

[关键词] CrN 硬质薄膜; 热固性塑料; 摩擦系数; 磨损

[中图分类号] TG174.444; TH117

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0027-03

Study on Tribological Behavior of CrN Hard Film Against Thermosetting Plastics

YE Yan^{1,2}, SHANG Kui-ping^{1,2}, BAO Ming-dong², XU Xue-bo², GE Pei-lin², JIANG Li¹

(1. School of Material Science and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Institute of Materials Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

[Abstract] CrN hard coatings were deposited onto steel substrate using closed unbalanced field magnetron sputter ion plating system. Friction coefficient of CrN hard coatings and M42 high speed steel (HSS) against plastics (PA66, ABS) were investigated using Pin-on-disc tester. The microstructures of worn surfaces and wear debris of CrN films were observed using SEM and stereomicroscope. The results show that the friction coefficient of CrN hard coatings is smaller and more stable than that of M42 HSS when wearing against plastics (PA66, ABS). The friction coefficient is unstable when the plastics direct wear the high-speed steel.

[Key words] CrN hard film; thermosetting plastic; friction coefficient; wear

模具作为注塑制品加工最重要的装备, 其表面质量优劣直接关系到制品质量。因此提高注塑模具使用寿命, 对塑料制品的成本控制、质量保证和提高生产率有重要意义^[1]。普通塑料模具钢本身硬度较低, 抗磨损、抗刮擦、抗腐蚀性能有时不能满足大批量生产的需要, 特别是镜面模具, 表面稍有滑擦即严重影响塑料制品表面质量。实际证明, 通过表面镀覆氮化物或碳化物等硬质薄膜来提高塑料模具的使用寿命具有可行性。以 CrN 为代表的硬质薄膜不仅具有高的硬度、耐磨等性能^[2-6], 还具有抗氧化、耐腐蚀等优点^[7]。目前对于金属与 CrN 镀层的摩擦磨损研究已经有大量报道, 但对塑料与 CrN 镀层组成一对摩擦副时, 之间的摩擦学行为以及摩擦磨损机理研究较少, 有必要深入探讨, 以便为 CrN 镀层在塑料模具上的应用提供理论

指导。

文中用封闭非平衡磁控溅射法制备了 CrN 硬质镀层, 采用 Pin-on-disc 磨损试验机, 研究了 PA66 和 ABS 两种热固性塑料与 CrN 镀层干摩擦时的磨损行为, 分析了该类摩擦副组合的摩擦系数变化规律, 并利用光学立体显微镜与扫描电子显微镜观察了其磨损表面, 进而对两者的磨擦磨损机理进行了分析和讨论。

1 实验

镀膜用基体材料选用 $\phi 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的 M42 (W2Mo9Cr4VCo8) 钢, 表面采用粒度 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏抛光, 用丙酮超声波清洗 20 min, 吹干装炉。镀膜设备为 UDP-650 非平衡磁控溅射离子镀沉积系

[收稿日期] 2011-09-23; **[修回日期]** 2011-11-14

[作者简介] 冶艳(1984—), 女, 兰州人, 硕士生, 主攻材料学。

[通讯作者] 鲍明东(1966—), 男, 浙江宁波人, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

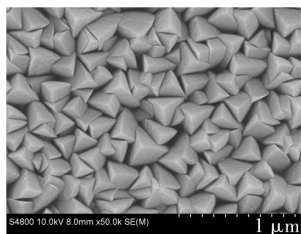
统。制备 CrN 硬质薄膜时使用两个纯度为 99.99% 的 Cr 靶,镀膜过程中通入溅射气体 Ar 和反应气体 N_2 (纯度均为 99.99%)。

在 MH-5 型显微硬度计上测定薄膜的显微硬度,采用努氏压头,载荷为 0.25 N;用 HRD-150 电动洛氏硬度计测量薄膜的结合强度(加载 150 kg,选用洛氏压头);在 Pin-on-disc 磨损试验机(型号 HT-001-1)上测定摩擦副的摩擦系数,选择的摩擦副为直径 5 mm 的 PA66 和 ABS 热固性塑料棒,分别对 M42 钢、CrN 薄膜进行摩擦磨损试验,试验条件为干摩擦,载荷为 20 N,磨损时间为 3 600 s;分别采用 SZ4045TRPT 型立体显微镜和 Hitachi4800 型场发射扫描电子显微镜观察 CrN 薄膜表面磨损形貌、磨损轨道以及磨屑的形貌。

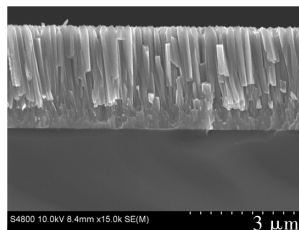
2 结果和讨论

2.1 CrN 硬质镀层的表面微观形貌

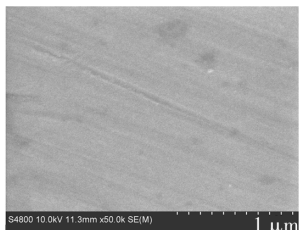
图 1 给出了在偏压为 -40 V 下制备的 CrN 硬质镀层的表面形貌与截面形貌的 SEM 观察结果,及 M42 高速钢原始试样表面。可以看出,该工艺下沉积的 CrN 硬质镀层由柱状晶体组成,表面特征由柱状晶的晶粒露头形貌决定。柱状晶粒沿镀层厚度方向的尺寸是否逐渐变大,以及晶柱之间生长的致密程度,会影响最后镀层的表面形貌。本实验条件下获得的 CrN 镀层表面的晶粒露头尺寸大约为 $0.2\ \mu\text{m}$ 。M42 表面采用粒度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏抛光,表面有抛光时留下的条状划痕。经检测,未镀试样和 CrN 镀层的表面粗糙度(R_a)分别为 $0.028\ 6\ \mu\text{m}$ 和 $0.012\ 3\ \mu\text{m}$,镀后试样表面的粗糙度明显降低。



a CrN 镀层表面



b CrN 镀层截面



c M42 钢原始表面

图 1 CrN 镀层及 M42 钢表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of CrN coating and M42

2.2 镀层的硬度和膜基结合强度

经测试,CrN 镀层的努氏显微硬度平均为 18.1 GPa, M42 高速钢试样的硬度为 60HV,镀层明显提高了钢试样的表面硬度。

图 2 为偏压 -40 V,采用压入法测定 M42 高速钢基体上 CrN 镀层结合强度时的压坑形貌。由图 2 可见,压坑边缘没有观察到镀层剥落情况,表明在 M42 钢基体上的 CrN 硬质镀层结合良好,摩擦磨损试验时不会造成镀层因剥落而失效。



图 2 CrN 镀层结合强度的压坑形貌

Fig. 2 Rockwell indentation of different bias voltages hard CrN films

2.3 摩擦系数比较

图 3 和图 4 分别为热固性塑料 ABS 与 PA66 对磨 M42 钢和 CrN 硬质镀层 3 600 s 后,摩擦系数的变化曲线。可以看出,在载荷为 20 N 时的干摩擦状态下,两种塑料不管对磨 M42 高速钢,还是对磨 CrN 镀层,开始阶段,摩擦系数均有一定的起伏,这与摩擦副

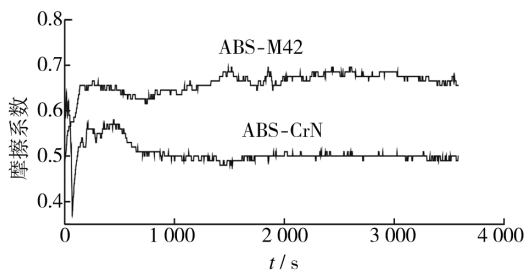


图 3 ABS 对磨 M42 钢和 CrN 镀层时摩擦系数与磨损时间的关系

Fig. 3 Friction coefficient as vs. sliding time of ABS on M42 and CrN hard film

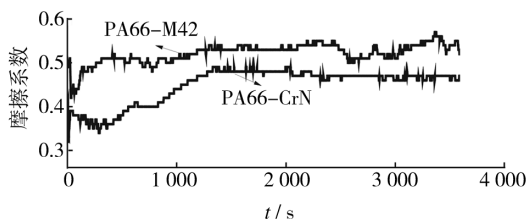


图 4 PA66 对磨 M42 钢和 CrN 镀层时摩擦系数与磨损时间的关系

Fig. 4 Friction coefficient as vs. sliding time of PA66 on M42 and CrN hard film

表面的磨合过程有关。大约 700~800 s 后,摩擦过程进入稳定阶段,这时塑料 ABS 和 PA66 对磨高速钢,摩擦系数最大值分别为 0.66 和 0.52,而对磨 CrN 镀层时的摩擦系数分别是 0.48 和 0.45,而且对磨钢的摩擦系数波动明显要比对磨 CrN 镀层时大。

2.4 摩擦磨损机理分析

摩擦系数受载荷、摩擦副相对滑动速度、润滑状态、对磨材料性质等多种因素的影响^[8]。本文在恒定载荷、滑动速度和润滑状态的条件下进行,用 ABS 与 PA66 对磨 M42 钢和 CrN 硬质镀层。实验研究结果表明,热固性塑料对磨 CrN 的摩擦系数比对磨 M42 钢的摩擦系数低,且在稳定摩擦磨损阶段,摩擦系数的波动小。分析原因,首先是 CrN 镀层具有较高的硬度和很好的热稳定性^[9],摩擦过程中始终能维持较高的硬度,使得薄膜在长时间的干摩擦状态下不易发生塑性变形,增加了抵抗外载荷的能力;从图 5 的 30 min 摩擦后的镀层试样表面形貌观察结果发现,镀层表面的晶柱露头因局部的高接触应力被轻微磨平,但未发现明显的划痕和犁沟。相比之下,塑料对磨 M42 高速钢时,虽然塑料本身硬度比钢小很多,但是摩擦的结果是高速钢试样表面出现了明显的犁沟^[10],见图 5c 和 d。因此,表现在摩擦系数数值上,镀层试样对磨塑料,摩擦系数相对小且变化不大,镀层的高硬度改善了摩擦状况,减小了摩擦系数。而钢试样表面随着摩擦磨损时间的延长,犁沟加深且增大,可能会引起摩擦系数的波动变大。其次,高速钢试样经过 CrN 镀膜后,表面粗糙度也有所下降,这也可能是摩擦系数降低的原因之一。

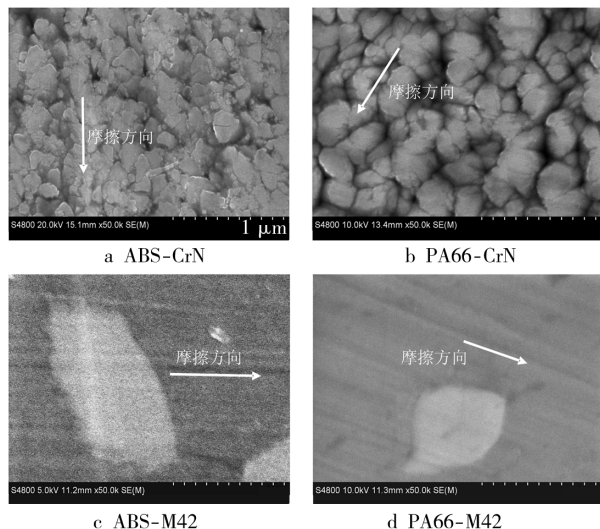


图 5 摩擦磨损表面形貌 SEM 图

Fig. 5 SEM of worn surfaces

用宏观立体显微镜观察试样表面的磨屑,见图 6。可以看出,塑料 ABS 与 CrN 镀层摩擦产生大量的塑

料磨屑,这是因为高硬度 CrN 硬质镀层的晶柱露头相当于锋利的齿尖在切削塑料对磨件,且因塑料分子链间的力较弱,硬度远低于 CrN 镀层,因此出现了大量的塑料磨屑。当然,其中也可能存在塑料材料本身向高硬度摩擦副表面转移的情况,即形成了转移膜而起到降低摩擦系数的作用^[11]。但在本实验研究中,未找到合适的方法检测并比较 CrN 镀膜试样和 M42 高速钢试样表面的转移是否存在,以及转移膜所起减摩作用的多寡,尚需要进一步探讨研究。



图 6 磨屑的形态

Fig. 6 Wear debris

3 结论

采用封闭非平衡磁控溅射离子镀,获得的 CrN 硬质薄膜的微观结构呈柱状晶体组织,表面由柱状晶露头组成,晶粒之间堆积较致密;负偏压为 40 V 条件下制备的 CrN 硬质镀层与基材结合优异;ABS 和 PA66 塑料对磨 CrN 镀层时的摩擦系数要比对磨 M42 高速钢时小,且摩擦系数数值波动也小。镀层的高硬度和较低的表面粗糙度可能是摩擦系数降低的原因。

【参考文献】

- [1] 周莉. 如何提高注塑模具的使用寿命[J]. 模具技术, 2007 (3): 46—48.
- [2] 王其磊, 杨逢瑜, 杨倩, 等. 纳米 Fe_3O_4 与纳米 $\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 填充丁晴橡胶复合材料的摩擦磨损性能比较[J]. 摩擦学报, 2010, 30(2): 129—133
- [3] SOEW H, YAMAMOTO R. Mechanical Properties of Ceramic Multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN [J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 50: 176—181.
- [4] JIANG Shi-hang, XU Jun-hua, LI Ge-yang. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CrN}$ Nanostructured Multilayers Grown by RF Reactive Magnetron Sputtering [J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(4): 692—696.
- [5] 韩增虎, 田家万. 磁控溅射 CrN_x 薄膜的制备与力学性能 [J]. 功能材料, 2002, 33(5): 500—502.

物呈条纹状分布^[11],当腐蚀积累到一定时间时,Cl 离子的破坏作用则开始显现^[10],伴随一定的氯化物生成,白色的氯化物分布在条纹状硫化物之上。

两种混合盐共同作用时,Al₂(SO₄)₃ 和 Na₂CrO₄ 等反应产物并未出现,由此可以推断 Na₂SO₄ 中的酸性熔融反应和 NaCl 中活化氧化作用在一定程度上均受到了抑制。

3 结论

1) 定向凝固 Co 基合金在 Na₂SO₄ 中的热腐蚀最为严重,其次为 NaCl,在 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 中的热腐蚀程度最轻。

2) 合金在 Na₂SO₄ 中的热腐蚀过程,主要发生了酸性熔融和孔蚀反应,形成了 Al₂(SO₄)₃ 和 Cr₂Ni₃ 和 Cr₄Ni₁₅W 等腐蚀产物。

3) 合金在 NaCl 中的热腐蚀主要发生了活性氧化反应,形成了氧化物和氯化物。

4) 合金在 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 中热腐蚀时,部分酸性熔融反应和活性氧化反应受到抑制,主要形成了一系列的 Ni-S 化合物。

[参 考 文 献]

- [1] 朱日彰,卢亚轩.耐热高温合金[M].北京:化学工业出版社,1996:95—103.
- [2] 朱日彰,何业东,齐慧滨.高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M].上海:上海科技出版社,1995:313—320.
- [3] SIMS C T. 高温合金:宇航和工业动力用的高温材料[M].赵杰,等,译.大连:大连理工大学出版社,1998:246—275.
- [4] 柳文林,徐可君,段成美.军用航空发动机的腐蚀及腐蚀控制[J].腐蚀科学与防护技术,2005,17(2):116—118.
- [5] SIMONS E L, BROWNING G V. Sodium Sulfate in Gas Turbines[J]. Corrosion, 1955(11):505—514.
- [6] BORNSTEIN N S, Decrescente M A. The Role of Sodium and Sulfure in the Accelerated Oxidation Phenomena-sulfidation[J]. Corrosion, 1970(26):209—214.
- [7] STRINGER J. High-temperature Corrosion of Superalloys[J]. Material Science and Technology, 1987(3):482—493.
- [8] RAPP R A. Chemistry and Electrochemmistry of the Hot Corrosion of Metals[J]. Corrosion-nace, 1986, 42(10):568—577.
- [9] SHI S T, ZHANG Y S, LI X M. Sub-melting Point Hot Corrosion of Alloys and Coatings[J]. Materials Science and Engineering, 1989(120):277—282.
- [10] LUTHRA K L, SHORES D A. Mechanism of Na₂SO₄ Induced Corrosion at 600~900 °C[J]. Solid-state Scicence and Technology, 1980(13):2202—2210.
- [11] LUTHRA K L. Low Temperature Hot Corrosion of Cobalt-base Alloys: Part I. Morphology of the Reaction Product[J]. Metallurgical Transaction, 1982(13):1843—1852.
- [12] TZVETKOFF T Z, GIRGINOV A, BOJINOV M. Corrosion of Nickel, Iron, Cobalt and Their Alloys in Molten Salt Electrolytes[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5561—5575.
- [13] 李铁藩.金属高温氧化和热腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2003:257—269.
- [14] 隆小庆.航空发动机高温部件热腐蚀机理的探讨[J].全面腐蚀控制,2003,17(2):9—13.
- [6] BARSHILIA, HARISH C, PRAKASH M, et al. Structure, Hardness and Thermal Stability of TiAlN and Nanolayered TiAlN/CrN Multilayer Films[J]. Vacuum, 2005, 77(2):169—179.
- [7] 李钦虎,王军.磁控反应溅射沉积 CrN 薄膜的抗氧化性研究[J].表面技术,2005,34(6):40—43.
- [8] 刘家俊.材料磨损原理及其耐磨性[M].北京:清华大学出版社,1993.
- [9] 丁志敏,王树娟,沈长斌,等.钢基体铝镀层陶瓷氧化膜的摩擦磨损特性研究[J].摩擦学学报,2009,29(5):447—450.
- [10] 王承鹤.塑料摩擦学[M].北京:机械工业出版社,1994.
- [11] 宋振玲,徐丽文,印培萍.塑料摩擦磨损特性与选材的关系[J].机械工程材料,1980(3):46—52.

(上接第 29 页)