

刀具表面磁控溅射 CrN 涂层及其耐磨性能研究

钟厉¹, 龙永杰², 韩西¹

(1.重庆交通大学, 重庆 400074; 2.四川交通职业技术学院, 成都 611130)

摘要: **目的** 提高刀具耐磨性能, 延长刀具材料的使用寿命, 减小刀具在加工过程中的磨损。**方法** 采用射频磁控溅射法在高速钢刀具表面沉积 CrN 涂层, 用 XRD、FESEM 等分析涂层的组织结构与微观形貌, 用 X 射线谱仪 (EDS) 测量涂层成分含量及其分布, 用划痕仪测定膜基结合力, 用球-盘磨损仪进行磨损实验。探讨不同摩擦条件下涂层的耐磨性能, 探究不同摩擦条件对未镀膜刀具与镀膜刀具摩擦学性能的影响, 对比分析摩擦系数、磨痕深度、磨痕宽度随参数变化的规律。**结果** 磁控溅射制备出结构致密、轮廓清晰、表面平整度趋于光滑的 CrN 涂层, 涂层呈现三角锥形貌, 具有明显的 CrN(111)择优取向, 膜基结合力为 31.6 N。磨损试验表明, 高载荷条件下 (载荷 5 N), 未镀膜刀具磨损较严重, 磨痕颜色较深, 磨痕深度与宽度分别为 27.6、980.2 μm , 摩擦系数为 0.498。镀膜刀具磨痕两侧只有轻微的犁沟和较少的磨屑堆积, 表面磨痕颜色较浅, 磨损轻微, 磨痕深度与宽度分别为 2.25、570.8 μm , 摩擦系数为 0.314。**结论** 在高速钢刀具表面沉积 CrN 涂层能显著提高刀具的耐磨性能, 刀具在磨损试验中磨痕深度、磨痕宽度和摩擦系数均较小。

关键词: 高速钢刀具; 磁控溅射; CrN 涂层; 耐磨性能; 微观形貌

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0151-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.020

Preparation and Wear Resistance Properties of CrN Coating by Magnetron Sputtering on Tool Surface

ZHONG Li¹, LONG Yong-jie², HAN Xi¹

(1.Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2.Sichuan Vocational and Technical College of Communications, Chengdu 611130, China)

ABSTRACT: The work aims to improve tool wear resistance, extend tool material service life and reduce tool wear during processing. RF magnetron sputtering method was used to deposit CrN coating on the surface of high speed steel tool. XRD and FESEM were applied to analyze the structure and morphology of coating. EDS was adopted to measure the composition content and distribution of coating. Scratch tester was used to determine the membrane binding force and ball-disc abrading instrument was applied for wear resistance test. Wear resistance of coatings under different friction conditions was investigated, effect of different friction conditions on tribological properties of uncoated and coated tools was discussed and variation of friction coefficient, grinding depth and grinding width along with parameters was studied. The CrN coating with dense structure, clear outline and flat and smooth surface was prepared by magnetron sputtering and showed a triangular-cone shape, with obvious CrN(111) preferential orientation and 31.6 N membrane binding force. Wear test showed that uncoated tool suffered from severe

收稿日期: 2018-06-06; 修订日期: 2018-08-23

Received: 2018-06-06; Revised: 2018-08-23

基金项目: 重庆市基础科学与前沿技术研究 (重点) 项目 (cstc2015jcyjBX0140)

Fund: Chongqing Basic Science and Frontier Technology Research (Key) Project (cstc2015jcyjBX0140)

作者简介: 钟厉 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为: 材料表面工程及其应用, 先进制造技术。邮箱: 2441985314@qq.com

Biography: ZHONG Li (1965—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: surface engineering, advanced manufacturing technology. E-mail: 2441985314@qq.com

wear under high load (load 5 N), abrasion mark color was dark, depth and width for abrasion mark were respectively 27.6 μm and 980.2 μm , friction coefficient was 0.498. There were only slight furrows and less debris accumulation on both sides of the tool abrasion marks. The surface abrasion mark was bright, the wear was slight depth and width were respectively 2.25 μm and 570.8 μm and friction coefficient was 0.314. Wear resistance of tool is improved by depositing CrN coating on the surface of high speed steel tool and depth of wear mark, width of wear mark and friction coefficient are small in the wear test.

KEY WORDS: high speed steel tool; magnetron sputtering; CrN coating; wear-resisting performance; morphology

高速钢刀具通常需在无润滑、重载荷、高温等恶劣条件下工作,其表面常常发生高温氧化、磨损、腐蚀,由此造成的经济损失十分惊人^[1-3]。在高速钢刀具表面进行涂层是机械制造业发展中的变革^[4-6],它在高速钢刀具基体表面沉积耐高温、高耐磨性、高硬度的涂层,使高速钢刀具具有更加全面的综合性能,延长了刀具材料的使用寿命,减小了刀具在加工过程中的磨损^[7-9]。

GUAN X 等^[10]在高速钢基体上采用磁控溅射技术制备 CrN 涂层,研究表明:随着工作真空度和基片温度的增大,晶格呈现出 CrN(110)择优取向,当基片温度较低时,CrN 涂层呈(111)取向,涂层的择优取向一方面与涂层中的残余应力以及涂层厚度有关,另一方面涂层显微硬度会因为能量密度、工作压力、基片温度的增大得到提高。LIU C B 等^[11]采用磁控溅射技术制备不同厚度的 CrAlN 涂层,研究表明:当 CrAlN 膜层厚度为 3.2 μm ,摩擦系数为 0.31 左右,硬度可达 25.9 GPa,结合强度可达 29.8 N,采用 Cr 过渡层提高了膜基结合强度,表现出较好的综合性能,具有较好的耐磨损性能。

国内外研究学者在刀具涂层领域取得了一定的研究进展,制备出了性能优异的涂层,刀具表现出较好的综合性能,为高速钢刀具表面强化处理提供了借鉴^[12-15]。但是,刀具涂层技术的研究大都集中在制备性能优异的涂层上面,工艺参数的选择多为靶功率、基体负偏压、温度,且对涂层的耐磨性能研究不够深入。本研究的创新有两点:其一,通过正交试验设计研究靶功率、镀膜时间、氮气流量对 CrN 涂层性能的影响,工艺参数的组合新颖,在优化工艺的基础上细致且全面地研究了 CrN 涂层的组织特征及形成规律;其二,在摩擦磨损实验过程中,选取的基体更具有可比性,通过对比不同载荷下涂层的磨痕深度、磨痕宽度、摩擦系数来探索涂层的摩擦学性能,相比传统的摩擦磨损实验采用称重法、体积法具有不可比拟的优势。

1 实验

1.1 试样制备及试验条件

研究采用 JPGF-480 磁控溅射镀膜机制备 CrN 涂层,所用的靶材为纯度 99.93% 的铬 (Cr) 靶,靶材

尺寸为 $\phi 60\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,试验用的基体材料为高速钢 (W18Cr4V),高速钢试样规格为 $50\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,靶材与基片之间的距离为 100 mm。反应气体为纯度 99.98% 的氮气,工作气体为纯度 99.99% 的氩气。

1.2 涂层表征

涂层的微观形貌使用场发射扫描电镜 (FESEM, FEI Nova 400, Netherlands) 进行观察,利用 X 射线能谱分析仪 (EDS) 测量涂层成分含量及其分布。用 WS-2005 型划痕仪测定膜基结合力。用日本理学 D-MAX-1200 型 X 射线衍射仪测试 CrN 涂层的结构,晶粒度通过 Scherrer 方程来计算。用球-盘磨损仪 (CSM Instruments SA, Swiss) 进行磨损实验,滑动速度为 5 cm/s,球为 $\phi 6\text{ mm}$ 的 GCr15 钢球,滑动距离为 20 m,旋转半径为 3 mm。

1.3 正交实验设计

采用正交实验设计与极差分析法,研究靶功率、沉积时间、氮气流量对涂层膜厚、膜基结合力、表面粗糙度、显微硬度的影响,并对工艺参数进行优化。为了确定在高速钢刀具表面制备 CrN 涂层的最佳工艺参数,根据有关文献资料和现有的实验条件,选取氮气流量 (Nitrogen gas flow)、沉积时间 (Deposition time)、靶功率 (Target power) 作为 3 个因素,每个因素选取 3 个水平,氮气流量分别为 10、25、40 mL/min,沉积时间分别为 75、100、125 min,靶功率分别为 150、200、250 W。为降低工艺优化的复杂程度,试验不考虑因素间的交互作用、三因素三水平问题,故选用正交表 $L_9(3^3)$ 。因素设计水平表及正交表见表 1 和表 2。

表 1 正交试验水平表
Tab.1 Level of orthogonal experiment

Level	Target power(I)/W	Deposition time(II)/min	Nitrogen gas flow(III)/(mL·min ⁻¹)
1	150	75	10
2	200	100	25
3	250	125	40

根据试验表的工艺参数,在高速钢刀具表面射频磁控溅射 CrN 涂层,测量 CrN 涂层的膜基结合力、硬度、膜厚、表面粗糙度,正交试验的结果见表 3。

表 2 $L_9(3^3)$ 正交表
Tab.2 Orthogonal table of $L_9(3^3)$

Samples	Target power(I)/W	Deposition time(II)/min	Nitrogen gas flow(III)/(mL·min ⁻¹)
A ₁₁	150	75	10
A ₂₂	200	100	10
A ₃₃	250	125	10
B ₂₃	200	125	25
B ₃₁	250	75	25
B ₁₂	150	100	25
C ₃₂	250	100	40
C ₁₃	150	125	40
C ₂₁	200	75	40

注：表中试样编号 A_{ij}、B_{ij}、C_{ij} 分别表示氮气流量为 10、25、40 mL/min，i 表示靶功率的水平，j 表示镀膜时间的水平。

表 3 CrN 涂层检测结果
Tab.3 Inspection results of CrN coating

Sam- ples	Film thick- ness/ μm	Microhard- ness(HV)	Surface rough- ness/ μm	Base binding force/N
A ₁₁	2.64	981	0.624	14.6
A ₂₂	5.25	1192	0.580	11.2
A ₃₃	6.04	1664	0.567	7.4
B ₂₃	5.49	1002	0.570	10.9
B ₃₁	3.47	812	0.543	16.2
B ₁₂	3.02	945	0.550	24.3
C ₃₂	3.78	1549	0.557	8.6
C ₁₃	3.11	1207	0.540	31.6
C ₂₁	2.83	833	0.561	30.2

因素 I（靶功率）：相对于表面粗糙度来说关系不大，属于非主要影响因素，故选取 I₁ 或 I₂ 或 I₃。对于显微硬度来说，选取 I₃；对于膜厚来说，选取 I₁ 或 I₂ 都可以；对于膜基结合力来说，选取 I₁。

因素 II（镀膜时间）：相对于膜厚与显微硬度，属于主要影响因素，故选取 II₁ 或者 II₃，按多数倾向选取 II₃。

因素 III（氮气流量）：相对于膜厚与膜基结合力，按多数倾向选取 III₃。因素 III 对于硬度，属于非主要影响因素，故选取 III₁ 或者 III₃；对于表面粗糙度来说，属于主要影响因素，故选取 III₃。

根据分析的结果，故沉积 CrN 涂层的最佳工艺方案为 I₁II₃III₃，即：靶功率 150 W，镀膜时间 125 min，氮气流量 40 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 涂层结构与微观形貌

图 1 是高速钢刀具表面磁控溅射 CrN 涂层的 XRD 衍射谱线图。从图 1 可以看出，物相是 Cr、CrN、

Cr₂N 三相共存。CrN 涂层出现了 Cr(110)和 CrN(111)、(200)、(222)以及 Cr₂N(110)衍射峰。在 2 θ 为 37.14° 和 44.85° 处有比较强的衍射峰，分别对应 Cr₂N(110)、CrN(111)晶面，CrN(111)择优取向生长明显。CrN(111)衍射峰方向的半高宽较小，衍射峰较尖锐，内部残余应力较小，涂层结晶质量较高。

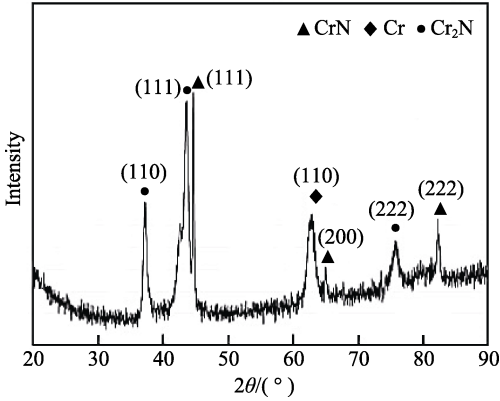
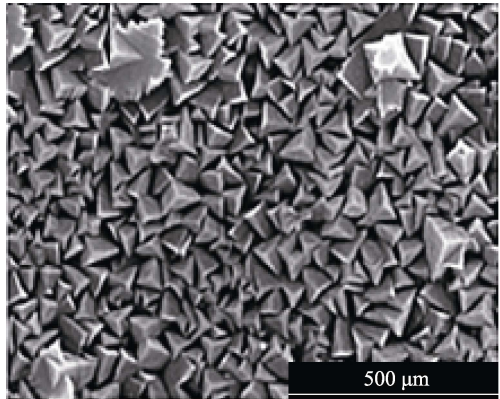
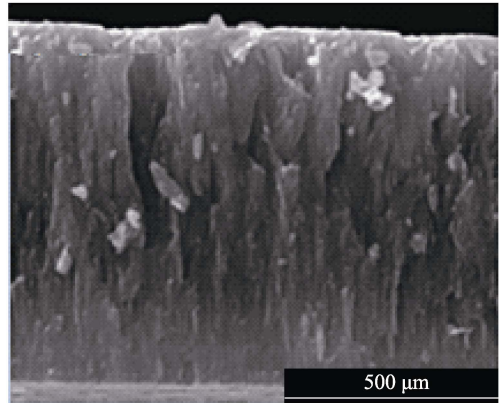


图 1 XRD 衍射谱线图
Fig.1 XRD spectrogram

图 2 是高速钢刀具表面磁控溅射 CrN 涂层的表面与截面微观形貌图，图 3 为 EDS 能谱分析。涂层为三角锥形貌，三角锥之间的空隙里充满了平面晶



a 表面形貌



b 截面形貌

图 2 表面与截面形貌图
Fig.2 Surface and section topography:
(a) Surface topography; (b) Section topography

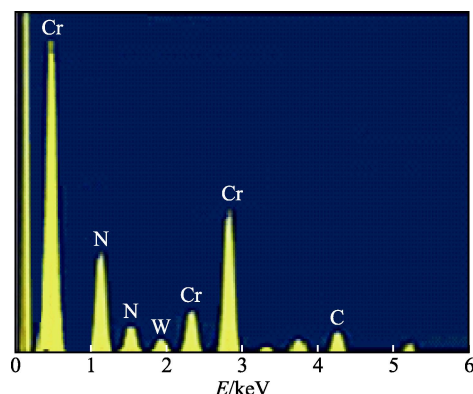


图3 EDS 能谱分析
Fig.3 EDS analysis

粒,膜层组织十分明显,轮廓非常清晰,结构致密,基体与涂层结合良好。涂层颗粒尺寸较小,CrN涂层沿着表面形核并外延生长,形成择优取向,使涂层的空隙减小,致密度增加。从其截面形貌分析,上层是柱状晶,下层是纤维状的细小晶粒,膜层较厚。

2.2 膜基结合力

图4是高速钢刀具表面磁控溅射CrN涂层的划痕试验图,图5为划痕形貌图,声发射信号在31.6 N处发生突变,整个划痕实验过程中,摩擦力信号不连续,则初步判定临界载荷约为31.6 N。当载荷小于10 N时,涂层表面只有轻微擦痕,划痕较窄且深度浅;当载荷处于10~15 N的范围时,划痕宽度略有增

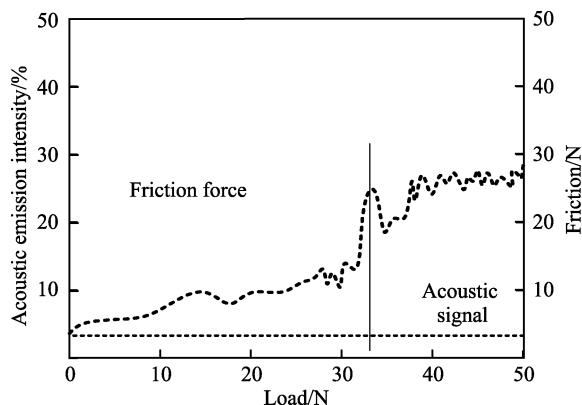


图4 划痕曲线
Fig.4 Scratch curve

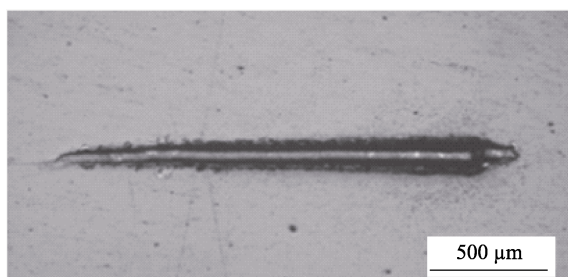


图5 划痕形貌图
Fig.5 Scratch topography

加,划痕内部光滑,划痕边缘没有涂层剥落;当载荷处于15~31.6 N时,摩擦力出现较大的波动,随着载荷的增大,划痕宽度与深度不断增大,涂层边缘有小碎片形成,但划痕内部仍然光滑,没有涂层从基体上剥落的迹象;当载荷为31.6 N时,涂层出现了剥落,基体裸露,此时的载荷为膜基结合力。

2.3 刀具耐磨性能分析

为研究高速钢刀具的耐磨性能,实验采用球-盘磨损仪对三种不同工艺条件下的刀具进行研究,探索载荷变化对不同刀具摩擦学性能的影响规律。实验采用两组试样来进行探讨,分别为未镀膜刀具与镀膜刀。图6为未镀膜刀具在不同载荷下的摩擦系数变化曲线,当法向载荷分别为1、2、5 N时,摩擦系数平均值分别为0.354、0.452、0.498,整个磨损过程中,摩擦系数处于平稳状态,法向载荷越大,摩擦系数也较大。

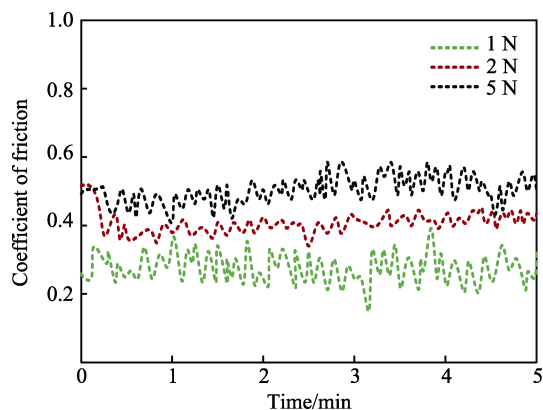


图6 未镀膜刀具在不同载荷下的摩擦系数曲线
Fig.6 Friction coefficient curves of uncoated tools under different loads

图7为镀膜刀具在不同载荷下的摩擦系数变化曲线。当法向载荷分别为1、2、5 N时,摩擦系数平均值分别为0.202、0.243、0.314。当法向载荷为1 N和2 N时,摩擦系数经过了一个较短的上升阶段之后

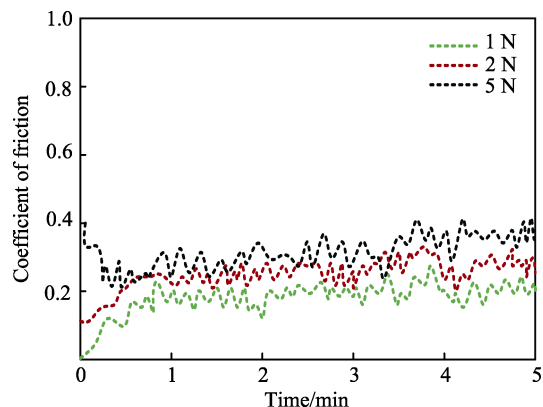


图7 镀膜刀具在不同载荷下的摩擦系数曲线
Fig.7 Friction coefficient curves of coated tools under different loads

保持平稳, 法向载荷越大, 磨合阶段所用时间越少。进入到稳定阶段时, 摩擦系数保持平稳, 曲线波动较小。经过镀膜的高速钢刀具, 无论是在高载荷, 还是在低载荷下, 其摩擦系数平均值都低于未镀膜刀具, 且在整个磨损过程中, 摩擦系数增幅较为平缓, 由此可见, 刀具经过镀膜处理后, 耐磨性能有所提高。

图 8 和图 9 为两组试样在不同载荷下的磨痕轮廓变化图, 图中反映出了不同载荷下两组试样的磨损特性。其中镀膜刀具磨痕深度和磨痕宽度随载荷的增大而变化平缓, 未镀膜刀具的磨痕深度和宽度变化幅度较大。当法向载荷为 1 N 时, 镀膜刀具的磨痕宽度最小, 为 $466.5\ \mu\text{m}$, 磨痕深度为 $0.69\ \mu\text{m}$; 当法向载荷为 2 N 时, 镀膜刀具的磨痕宽度有所增大, 但还是最小, 为 $515.7\ \mu\text{m}$, 深度为 $1.75\ \mu\text{m}$, 未镀膜刀具的磨痕宽度最大为 $620.6\ \mu\text{m}$, 深度为 $7.51\ \mu\text{m}$; 当法向载荷为 5 N 时, 磨痕深度和宽度都有所增大, 镀膜刀具

的磨痕深度仍然较小, 未镀膜刀具的磨痕深度达到 $27.6\ \mu\text{m}$ 。

图 10 为未镀膜刀具在不同载荷下的磨痕形貌。当法向载荷为 1 N 时, 磨痕宽度较小, 磨痕表面有轻微的剥落; 当法向载荷增大到 2 N 时, 磨痕中犁沟数量增多, 磨痕宽度明显增大, 磨损较为严重; 当法向载荷增大到 5 N 时, 磨痕宽度进一步增大, 磨损更严重。

图 11 为镀膜刀具在不同载荷下的磨痕形貌。当法向载荷为 1 N 时, 磨痕内侧较光滑, 磨损轻微, 磨痕宽度和深度较小, 磨痕的颜色较浅, 没有犁沟产生; 当法向载荷为 2 N 时, 磨痕宽度有所增大, 磨痕两侧有轻微的犁沟和较少的磨屑堆积, 当法向载荷增大时, 镀膜刀具在摩擦过程中依然具有较好排屑能力, 磨痕形貌变化较小; 当法向载荷为 5 N 时, 磨痕两侧磨屑堆积增多, 磨痕宽度进一步增大, 但是在整个磨

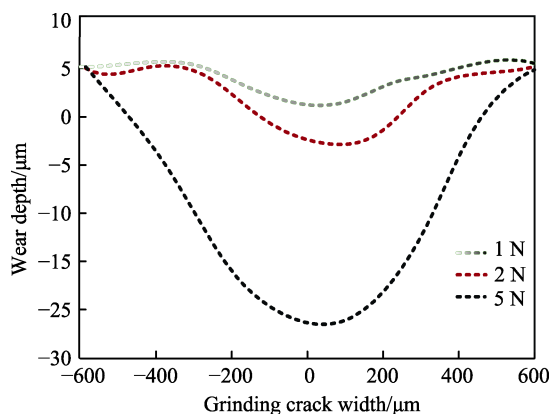


图 8 未镀膜刀具磨痕轮廓变化曲线

Fig.8 Profile variation of abrasion marks on uncoated tool

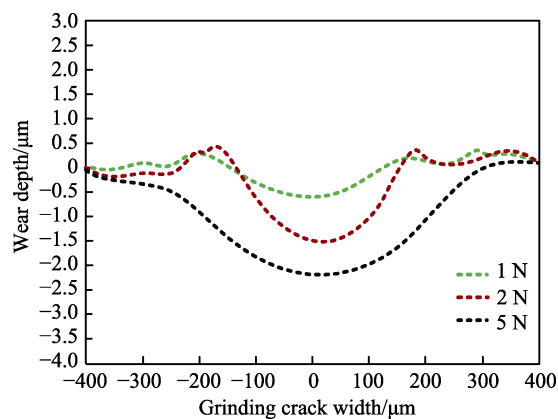


图 9 优化工艺镀膜刀具磨痕轮廓变化曲线

Fig.9 Profile variation of abrasion marks on coated tool by optimization process



图 10 未镀膜刀具在不同载荷下的磨痕形貌

Fig.10 Abrasion profile of uncoated tool under different loads



图 11 镀膜刀具在不同载荷下的磨痕形貌

Fig.11 Abrasion profile of coated tool under different loads

损过程中,磨痕内没有出现涂层剥落的现象。因此,在高速钢刀具表面沉积 CrN 涂层后,刀具的耐磨性能得到了很大的改善。

3 结论

1) 采用射频磁控溅射法在高速钢刀具表面沉积 CrN 涂层,涂层为三角锥形貌,表面平整度趋于光滑,轮廓非常清晰,结构致密,颗粒尺寸较小,膜基结合力为 31.6 N (相比传统工艺提高 6%),物相主要是 Cr、Cr₂N、CrN。涂层具有明显的 CrN(111)择优取向,Cr 与 N 的原子数之比接近 1:1。

2) 在划痕试验中,声发射信号在 31.6 N 处发生突变,整个划痕实验过程中摩擦力信号不连续,则初步判定临界载荷约为 31.6 N。当载荷较小时,涂层表面只有轻微的擦痕,划痕较窄且深度浅,划痕内部光滑,边缘没有涂层剥落。随着载荷的增大,划痕宽度与深度不断增大,涂层边缘有小碎片形成,但划痕内部仍然光滑,涂层并没有从基体上剥落。

3) 磨损试验表明,高载荷条件下(载荷 5 N),未镀膜刀具磨损较严重,磨痕内侧能够看到较明显的犁沟和磨屑堆积,可观察到较多的剥落坑和犁沟,磨痕颜色较深,磨痕深度与宽度分别为 27.6、980.2 μm ,摩擦系数为 0.498;镀膜刀具磨痕两侧只有轻微的犁沟和较少的磨屑堆积,表面磨痕颜色较浅,磨损轻微,磨痕深度与宽度分别为 2.25、570.8 μm ,摩擦系数为 0.314。

参考文献:

- [1] SHAN L, ZHANG Y R, WANG Y X, et al. Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2016, 26(1): 175-184.
- [2] VERA E E, VITE M, LEWIS R, et al. A study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different steel substrates[J]. Wear, 2011, 271(9): 2116-2124.
- [3] CHEN Y, DU H, CHEN M, et al. Structure and wear behavior of AlCrSiN-based coatings[J]. Applied surface science, 2016, 370: 176-183.
- [4] NISHIMOTO A, NII H, NARITA R, et al. Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding[J]. Surface & coatings technology, 2013, 228(9): S558-S562.
- [5] CHANG Y Y, LAI H M. Wear behavior and cutting performance of CrAlSiN and TiAlSiN hard coatings on cemented carbide cutting tools for Ti alloys[J]. Surface and coatings technology, 2014, 259: 152-158.
- [6] CAIAZZO F C, SISTI V, TRASATTI S. Multilayer coatings based on CrN/Cr for molds of plastics[J]. La metallurgia Italiana, 2014, 106(6): 3-8.
- [7] CHANG C C, CHEN H W, LEE J W, et al. Influence of Si contents on tribological characteristics of CrAlSiN nanocomposite coatings[J]. Thin solid films, 2015, 584: 46-51.
- [8] BAYÓN R, IGARTUA A, FERNÁNDEZ X, et al. Corrosion-wear behavior of PVD Cr/CrN multilayer coatings for gear applications[J]. Tribology international, 2009, 42(4): 591-599.
- [9] CHEN H W, CHAN Y C, LEE J W, et al. Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under longtime heat treatment[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206: 1571-1576.
- [10] GUAN X, WANG Y, XUE Q, et al. Toward high load bearing capacity and corrosion resistance Cr/Cr₂N nanomultilayer coatings against seawater attack[J]. Surface & coating technology, 2015, 282: 78-85.
- [11] LIU C B, PEI W, HUANG F, et al. Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution[J]. Vacuum, 2016, 125: 180-184.
- [12] GUAN X, WANG Y, ZHANG G, et al. A novel duplex PDMS/CrN coating with superior corrosion resistance for marine applications[J]. RSC advances, 2016, 6(90): 87003-87012.
- [13] WANG Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Toward hard yet tough CrAlSiN coatings via compositional grading[J]. Surface and coatings technology, 2013, 231: 346-352.
- [14] LU L, XU F, JIANG T, et al. Characteristic evaluation of friction and wear in the CN and TiN coated gear [J]. International journal of precision engineering & manufacturing, 2010, 11(1): 107-111.
- [15] CHANG Yin-yu, CHIU Wen-tung, HUNG Jui-pin. Mechanical properties and high temperature oxidation of CrAlSiN/TiVN hard coatings synthesized by cathodic arc evaporation[J]. Surface and coatings technology, 2016, 303: 18-24.