· 材料改性 Material Propertiest ·

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.09.017

退火处理对 CrAlN 硬质涂层组织结构与力学性能的影响

王梦婷[1],王 进[1],王勇强[1],马大衍[2],李 浩[2],柳 琪[2]

(1. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院,山东 青岛 266520;2. 西安交通大学 材料学院,陕西 西安 710049)

摘 要:采用多弧离子镀技术在高速钢表面制备 CrAlN 涂层,并在不同温度下进行了退火处理。采用划痕仪、硬度计、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、摩擦磨损试验机等探究退火处理对涂层的组织结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响。结果表明退火处理后,涂层硬度降低,粗糙度升高,Cr 和 Al 元素减少,O 元素含量增加;退火后晶粒发生粗化,其中经过 700 ℃退火后的 CrAlN 涂层具有较高的硬度、优异的结合力和最低的摩擦系数,涂层表现出优异的耐磨减摩性能和高温稳定性;退火后涂层磨损机制从磨粒磨损转为磨粒磨损和粘着磨损。

关键词:CrAlN;退火处理;组织结构;力学性能;摩擦学性能

中图分类号:TG174; TG113 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)09-0811-05

Effect of Annealing Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of CrAlN Hard Coating

WANG Mengting[1], WANG Jin[1], WANG Yongqiang[1], MA Dayan[2], LI Hao[2], LIU Qi[2]

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The CrAlN coating was prepared on the surface of high speed steel by multi-arc ion plating and annealed at different temperatures. The effects of heat treatment on the microstructure, mechanical properties and friction and wear properties of the coating were investigated by scratch tester, hardness tester, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and friction and wear tester (UMT-3). The results show that after annealing, the hardness of the coating decreases, the roughness increases, the Cr and Al elements decrease, and the O element content increases. The grain coarsening occurred after annealing. The CrAlN coating annealed at 700 ℃ has higher hardness, excellent binding force and the lowest friction coefficient. The coating has excellent wear resistance and friction reduction performance and high temperature stability. After annealing, the wear mechanism of coating changes from abrasive wear to abrasive wear and adhesion wear.

Key words: CrAlN; annealing treatment; structure; mechanical properties; tribological properties

硬质涂层材料具有较高的硬度、良好的耐磨性和优异的力学性能,被广泛应用于机械和模具行业,对机械工业的快速发展起着巨大的推动作用。TiN 和 CrN 涂层[1-3]作为第一代应用型气相沉积硬质涂层,从 20 世纪 80 年代就已经在工业生产中有了广泛的应用。CrN 涂层是一种较为常见的二元氮化物涂层,具有较高的硬度、热稳定性和耐磨性[4-6],是提升高速、高温循环摩擦状态下使用的刀具、模具等工具寿命的理想材料。随着科技的不断发展进步,CrN 涂层硬度较低的缺点已经不能满足现代工业的需求。近年来许多学者的研究表明,通过元素掺杂复合化和纳米化的方法制备复合涂层可以进一步提高 CrN 涂层的性能。

为了提升 CrN 材质涂层的力学性能,广大学者尝试加入元素如 Al、B、Si、Ti 等[7-10]使涂层的硬度、耐磨性、耐热性与耐腐蚀性有所提升。而 CrAlN 硬质涂层就是在传统的 CrN 涂层中加入 Al 元素得到的,其各项物理性质均优于 CrN 涂层,具有较高的显微硬度和结合强度,热硬性和耐磨性好。Bai 等[11]采用射频磁控溅射法制备了 CrAlN 涂层,发现膜厚和沉积温度都影响内应力;当层间沉积温度升高到 300 ℃时,CrAlN 涂层的择优取向从 CrN(111)转变

收稿日期:2021-05-25

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019GGX102023)

作者简介:王梦婷(1995—),女,山东枣庄人,硕士生.研究方向:材料表面改性.电话:17806260397,Email:1350019980@qq.com

通讯作者:王 进(1978—),安徽蚌埠人,副教授,博士.研究方向:材料制备、成型理论及工艺研究.电话:053268052755,Email:jinwangqtech@163.com

为 CrN(222);残余应力越高,涂层的附着力和涂层强度越高。Chen 等[12]采用射频脉冲磁控溅射法在高速钢表面制备了多层 CrAlN 涂层,研究其在高退火温度下的热失效机理。发现界面裂纹的扩展最终导致薄膜脱层,从而失去高温下的热防护能力。多个表面裂纹在一定程度上通过释放拉伸应力导致界面裂纹成核驱动力的降低,从而阻碍界面裂纹扩展和分层失效。王新太等[13]采用阴极多弧离子镀膜技术制备了 3 种不同沉积工艺的 CrAlN 涂层,结果表明沉积 CrN 打底层的涂层表面质量改善明显,硬度高、结合力强、摩擦系数小,且具有较高的耐腐蚀性。

如何进一步提升硬质涂层的综合性能,使切削刀具寿命增加,是研究硬质涂层的热点问题。本文针对切削刀具失效问题,利用多弧离子镀技术在高速钢表面制备 CrAlN 硬质涂层,分析不同的热处理温度对涂层的组织结构、耐磨性及基本力学性能的影响,以期获得性能优异的硬质涂层,提升切削刀具的使用寿命。

1 试验方法

1.1 涂层制备

采用高速工具钢 W18Cr4V 作为基体材料。高速钢的加工性能较好,其强度和韧性配合好,是典型的高速切削钢。利用线切割将其加工成 25 mm×25 mm×12.5 mm 的正方形基片。用不同目数的砂纸和抛光机将试样打磨抛光至镜面,并在丙酮和无水乙醇溶液中依次进行超声清洗,待样品烘干后固定在样品架上。工作气体是纯度为 99.999 9%的 Ar、N_2,靶材是纯度为 99.99%的 AlCr 靶,靶材尺寸为 ϕ100 mm×15 mm。在开始制备涂层之前,通入 Ar 气对基体刻蚀 30 min 以去除表面的污染物,保持真空度为 0.75 Pa。随后制备 Cr 打底层和 CrN 过渡层,可以提高涂层与基体之间的结合力。最后通入 N_2,控制腔体压力为 0.6 Pa,打开 CrAl 靶开始进行 CrAlN 涂层的制备,时间为 60 min。表 1 列出了涂层的制备工艺参数。

表1 CrAlN涂层的工艺参数

Tab.1 Process parameters of CrAlN coating

涂层类别	偏压/V	温度/℃	弧电流/A	气压/Pa	Ar/sccm	N_2/sccm	时间/min
Cr	200	450	80	0.6	200	-	15
CrN	-	-	80	1.0	-	700	60
CrAlN	100	450	80	2.5	-	1 000	60

1.2 表征与测试

为了模拟切削刀具高温高速的工况,在 KSL-1200X-M 型中型箱式炉(1 200 ℃)中进行退火实验,以 5 ℃/min 的速率分别升温至 500、600 和 700 ℃后保温 2 h,随炉冷却到室温。采用 HV-1000TPTA 型数显显微维氏硬度计测试涂层硬度,实验力选择 50 gf,测试 5 个点取平均值。采用 HRS-150S 型数显洛氏硬度计对结合力进行定性分析,圆锥形金刚石压头的压入载荷为 1 500 N。采用 WS-2005 型划痕仪在涂层表面加载 0～100 N 划出划痕,根据声发射信号对涂层结合力进行定量分析。采用 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机测试室温和不同温度退火后涂层的摩擦系数,对磨材料为直径 6 mm 的 GCr15 钢,实验载荷 2 N,加载时间 30 min。采用 MERLIN COMPACT 型扫描电子显微镜观察涂层的截面形貌和磨痕形貌,利用 Nordlys Max 型能谱仪对微区成分的元素进行分析。采用 D/MAX 2550 型 X 射线多晶衍射仪对涂层的物相结构进行分析,测角范围 20°～90°,扫描步长 2(°)/ min。

2 结果与讨论

2.1 组织与相结构

对退火前后的 CrAlN 涂层厚度进行测试,结果如图 1 所示。不同温度退火后的涂层厚度分别为 2.8、3.0、2.9 和 2.9 μm,发现涂层的厚度未出现明显变化,可以认为退火处理对涂层厚度的影响很小。未退火涂层表面粗糙度最小,为 0.315 μm;600 ℃退火后涂层表面粗糙度最大,为 0.379 μm。高温退火后表面粗糙度值升高,原因是退火处理后的涂层表面存在不同程度的氧化损伤,从而会对 CrAlN 涂层的粗糙度产生一定的影响。

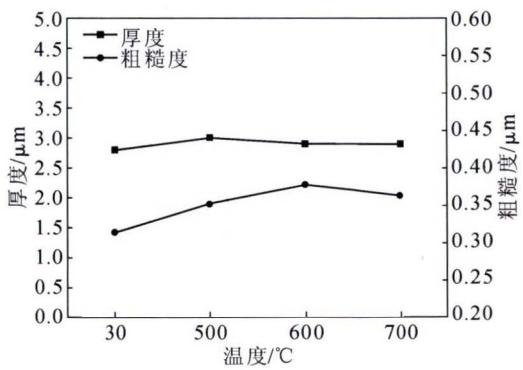


图 1 不同退火温度下涂层的厚度与粗糙度

Fig.1 Thickness and roughness of coatings at different annealing temperatures

图 2 是 CrAlN 涂层的 SEM 横截面图像,可以看出沉积的涂层组织致密,大量细颗粒紧密堆积。对未退火和 600 ℃退火后的涂层进行了沿截面的线扫描,结果如图 3 所示。在涂层表面附近 Cr 元素和 Al 元素明显减少,O 元素含量迅速增加,表明在空气暴露期间存在氧化损伤,可能产生了部分氧化物。研究

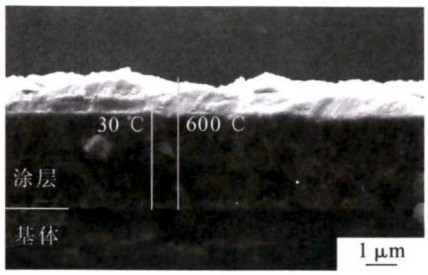


图 2 室温下退火前（30 ℃）和 600 ℃退火后涂层的截面形貌

Fig.2 Cross section morphology of CrAlN coating at room temperature before (30 ℃) and after 600 ℃annealing

表明 [14]，CrAlN 涂层在高温氧化过程中能生成致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的混合氧化膜，阻碍氧原子向涂层内部扩散，可以起到保护涂层的作用。

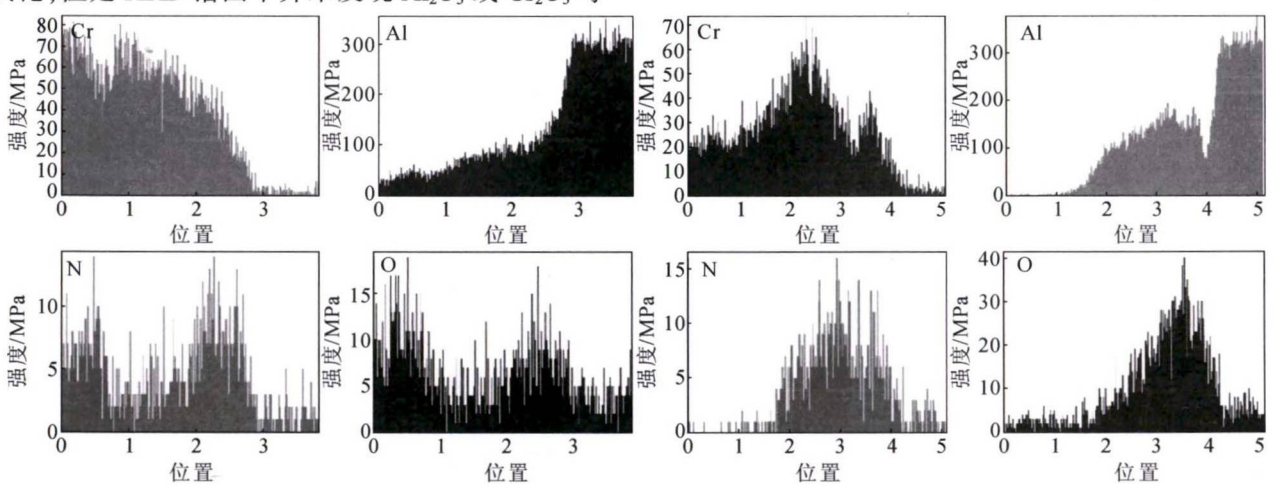
退火前后 CrAlN 涂层的 XRD 图谱结果如图 4 所示，主要在 37.6°、43.6°和 63.5°处检测到了 CrN 的(111)、(200)和(220)衍射峰，具有面心立方结构，并且呈现出 CrN(111)晶面择优取向，这是因为晶粒通常优先沿总能量最低的晶面生长。高温退火后 CrAlN 涂层的衍射峰半高宽变窄，这是因为在高温下晶粒尺寸长大，发生了粗化。高温退火后涂层易氧化，但是 XRD 谱图中并未发现 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 等氧化物的衍射峰，可能是氧化物以非晶的形式存在于涂层的表面，或者含量较低导致。因此高温退火对 CrAlN 涂层的物相组成影响很小。

2.2　力学性能

涂层在 50 gf 加载载荷下的硬度测试结果如图 5 所示。未退火的涂层显微硬度较高，达到 2 736 HV。退火后涂层显微硬度值有所降低。由细晶强化机制可知，晶粒越细，晶界面积越大，越不利于裂纹的扩展，涂层硬度较高；晶粒越粗，越容易产生裂纹，硬度较低。结合图 4 的 XRD 图谱可以发现，退火后的涂层出现了晶粒粗化，所以硬度值有所降低。

采用洛氏压入法对退火前后的涂层进行结合力测试，然后利用 HF1-HF6 标准进行结合力定性分析。结果表明涂层压痕均为完整的圆形，压痕附近有少量的细微裂纹，周围无塌陷和脱落，均可判定为 HF2 级，结合力优异。不同温度退火后裂纹数量先增多后减少，经过 600 ℃退火的涂层压痕周围裂纹多且深，700 ℃退火的涂层压痕裂纹反而有所减少，结合力最高。图 6 所示为 700 ℃退火的涂层压痕形貌。

采用划痕仪对涂层进行结合力测试，结合图 7



(a)退火前(30 ℃)　　(b)500 ℃退火

图 3 退火前后 CrAlN 涂层的线扫描元素分布图

Fig.3 Line scan element distribution of CrAlN coatings before and after annealing

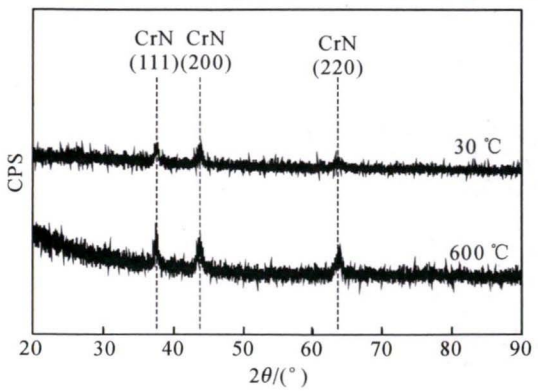


图 4 退火前后 CrAlN 涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of CrAlN coatings before and after annealing

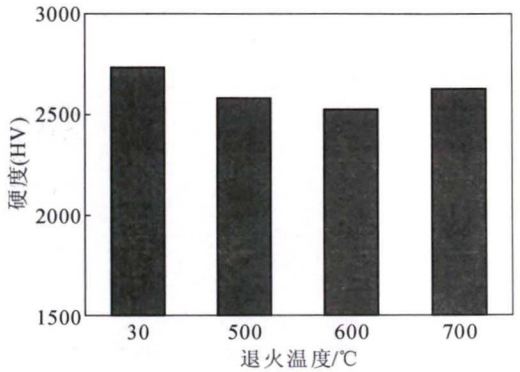


图 5 不同退火温度下 CrAlN 涂层的硬度

Fig.5 Hardness of CrAlN coating at different annealing temperatures

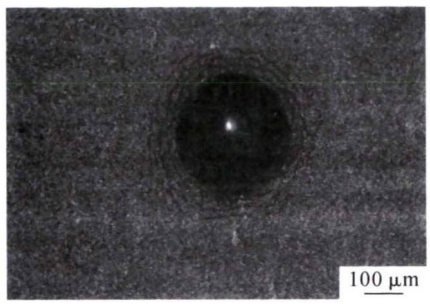


图 6 700 ℃退火后 CrAlN 涂层的压痕形貌

Fig.6 Indentation morphology of CrAlN coating after annealed at 700 ℃

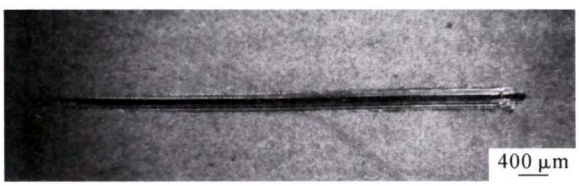


图 7 700 ℃退火后 CrAlN 涂层的划痕形貌图

Fig.7 Scratch topography of CrAlN coating annealed at 700 ℃

的划痕形貌和图 8 所示的声发射信号可以看出未退火涂层在载荷为 34 N 左右时，划痕内部开始出现裂纹；随着压入载荷的继续增大，划痕轨道内部基本未出现裂纹和剥落，结合力优异。在退火后的涂层中，Lc1 值均有所降低，对于 500 ℃退火后的涂层，划痕在 28 N 处开始出现裂纹，声发射信号波动较大，说明裂纹大且深；600 ℃退火后的涂层裂纹和

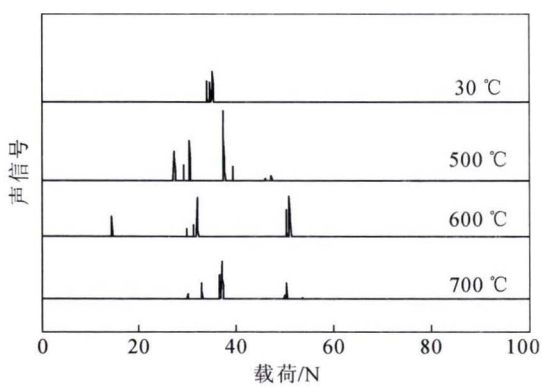


图 8 不同退火温度下涂层的声发射信号曲线图

Fig.8 Acoustic emission signal curve of coatings at different annealing temperatures

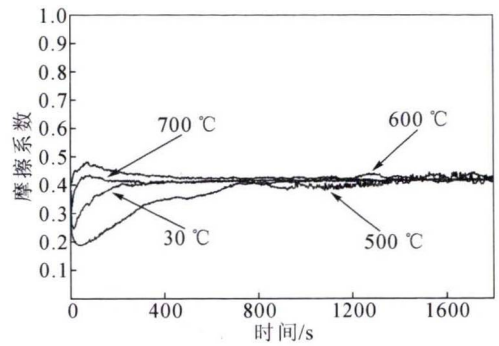


图 9 不同退火温度下涂层的摩擦系数随时间的变化

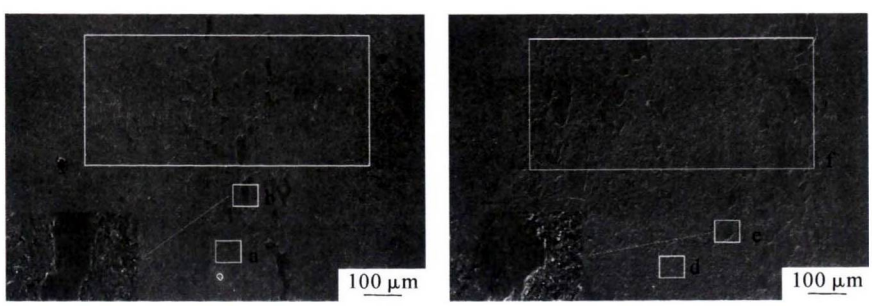
Fig.9 The variation of friction coefficient of coating with time under different annealing temperatures

声信号出现的最早，划痕边缘 15 N 时就出现了裂纹；700 ℃退火后的涂层 Lc1 值为 30 N，划痕边缘的裂纹最少。随着退火温度升高，结合力先降低后升高，在 54 N 以后不同的涂层均没有检测到与裂纹相对应的声发射信号，说明在高温工作环境下涂层的结合力仍然优异。

2.3 摩擦学性能

摩擦磨损实验的结果如图 9 所示，可以看出涂层的摩擦磨损过程均分为跑合磨损、稳定磨损两个阶段。前 5 min 的摩擦系数波动较大，属于跑合磨损阶段；之后摩擦系数曲线趋于平稳，进入稳定磨损阶段。500 ℃退火后的涂层摩擦系数最低，但是整体波动较大，这是因为退火后的涂层表面粗糙容易剥落；在整个摩擦过程中，大量剥落的涂层颗粒导致摩擦过程不稳定，振动明显。600 ℃退火后涂层的摩擦系数最高，平均摩擦系数达到了 0.42。700 ℃退火后涂层的摩擦系数整体平稳，仅有轻微波动，跑和磨损阶段最短，摩擦磨损性能优于另外两种高温退火后的涂层。摩擦系数下降的原因是涂层和对磨球在空气中放置一段时间后，表面生成的氧化物会产生一层氧化层；随着摩擦逐渐进入稳定磨损阶段，摩擦系数趋于稳定。

图 10 是 CrAlN 涂层退火前后的磨损形貌图，可以看出未退火的涂层磨痕上仅有少量磨屑黏着，



(a)退火前的磨损形貌图　(b)600 ℃退火后的磨损形貌图

图 10 磨痕微观形貌图

Fig.10 Micromorphology of wear marks

结合表 2 中的 EDS 结果，发现磨痕表面 O 元素和 Fe 元素含量较少,磨损机制以磨粒磨损为主。退火后的涂层磨痕上有较多的磨屑黏着在磨痕表面,Cr 元素和 Al 元素明显减少,O 元素和 Fe 元素迅速增多，磨损机制主要以磨粒磨损和粘着磨损为主。O 元素和磨痕表面黏着物的增多，说明随着退火温度的升高，表面产生了较多的氧化物。有研究表明[15-16]在高温下 CrAlN 涂层的表面会氧化,生成Cr_2O_3和Al_2O_3,其中氧化物Cr_2O_3可提高涂层的自排屑能力,有利于减小摩擦。磨痕形貌结果显示与摩擦系数曲线一致,随着退火温度的升高,摩擦系数先升高后降低，说明高温工作环境对涂层的影响较小,涂层的高温稳定性比较优异。

表2 磨痕表面微区成分(at.%)

Tab.2 The composition of the micro area on the surface of the wear mark

元素	a 区	b 区	c 区	d 区	e 区	f 区
Cr	32.02	6.46	23.18	27.38	2.60	10.06
Al	24.85	1.94	18.15	18.01	-	5.99
N	16.49	-	10.94	9.77	-	2.71
C	5.24	3.54	5.59	7.15	4.33	8.73
Fe	11.29	66.35	26.39	22.63	65.75	48.10
O	10.11	21.70	15.75	15.06	27.31	24.41

3　结论

(1)退火处理对 CrAlN 涂层的厚度影响较小,退火后涂层硬度降低、粗糙度升高;700 ℃退火后的涂层具有较高的硬度。退火后涂层表面 Cr 和 Al 元素减少,O 元素含量增加;XRD 图的衍射峰半高宽变窄,晶粒发生粗化。

(2)涂层的结合力均为 HF2 级。随着退火温度升高,结合力先降低后升高。700 ℃退火后的涂层结合力最优异。

(3)涂层的摩擦磨损性能比较稳定,退火后涂层的磨损机制由磨粒磨损转为磨粒磨损和粘着磨损。700 ℃退火后的涂层的摩擦系数最低,表现出优异的耐磨减摩性能和高温稳定性。

参考文献:

[1] 许建平,王国星,王佳杰,等. 多弧离子镀 TiN 涂层高温氧化特性[J]. 焊接技术,2020,49(11): 14-16.

[2] CHEN Q C, LI A, WU G Z, et al. Structure vs chemistry: Tribological behavior of TiN films in the nitrogen atmosphere[J]. Ceramics International, 2020, 46(18): 28053-28063.

[3] WAN S H, WANG H, XIA Y N, et al. Investigating the corrosion-fatigue wear on CrN coated piston rings from laboratory wear tests and field trial studies[J]. Wear, 2019, 432-433: 202940.

[4] 卢帅,王砚军,孟德章,等. 氮气流量比对 CrN 涂层结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封,2020,39(5): 90-94.

[5] 何诗敏,何世斌,陈震彬,等. 电弧离子镀制备 TiN、CrN、TiCN、AlTiN 和 TiSiN 涂层性能研究 [J]. 装备制造技术,2020,8: 40-44.

[6] LI Y, CAO L, QI C X, et al. Low friction of CrN coatings in presence of glycerol[J]. Applied Surface Science, 2020, 514: 145890.

[7] 尹凌鹏，王宇星. 磁控溅射沉积 CrAlN 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 铸造技术,2018,45(6): 1073-1075.

[8] CHEN H, YE Y W, WANG C T, et al. Understanding the corrosion and tribological behaviors of CrSiN coatings with various Si contents in HCl solution [J]. Tribology International, 2019, 131: 530-540.

[9] WANG Q Z, ZHOU F, CALLISTI M, et al. Study on the crack resistance of CrBN composite coatings via nano-indentation and scratch tests [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1103-1109.

[10] 邓力群,邹树梁,唐德文. H13 表面 TiAlN/CrAlN 复合涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 铸造技术,2016,37(5): 918-921.

[11] BAI Y Y, XI Y T, GAO K W, et al. Residual stress control in CrAlN coatings deposited on Ti alloys [J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 4653-4659.

[12] CHEN X, GAO H Q, BAI Y Y, et al. Thermal failure mechanism of multilayer brittle TiN/CrAlN films [J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 8138-8144.

[13] 王新太,王进,金烨堂,等. 三种不同沉积工艺制备 CrAlN 涂层的性能[J]. 材料热处理学报,2019,40(10): 110-116.

[14] POLCAR T, CAVALEIRO A. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings-structure and oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 195-201.

[15] 董朝晖,孔水龙,华杰. 温度对 CrAlN 涂层摩擦磨损行为的影响[J]. 材料科学与工程学报,2020,38(4): 615-618.

[16] GUO C H, HAN S, HAN R R. Evaluation of asphalt-aggregate adhesion nsing surface free energy theory[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 486: 51-56.

杭州文特机电有限公司

热处理炉、加热炉、工业自动化工程、环保节能工程、机电设备的设计、制造、加工、安装、技术开发、技术咨询、技术服务。工业自动化设备、仪器仪表、工业炉窑配件、计算机等的生产、批发、零售。



地址:杭州市西湖区万塘路 262 号 6 号楼 5-65 室
厂址:长兴县林城镇午山岗开发区
联系人:丁为兵
电话:15088362822
传真:0572-6087688
邮箱:dwb150@163.com