● 材料保护及表面工程 Material Protection and Surface Engineering ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.11.014

Cr12MoV 钢表面 CrAlN 涂层的制备及其摩擦性能研究

唐 珲[1],周志明[1,2],胡峰荣[2],张 军[3],陈文雄[3],曾 潇[4],陈 曦[4]

(1.重庆理工大学 材料科学与工程学院,重庆 400054;2. 攀钢集团 江油长城特殊钢有限公司,四川 绵阳 621701;3. 成都先进金属材料产业技术研究院有限公司,四川 成都 610300;4.重庆长安工业(集团)有限责任公司,重庆 401135)

摘 要:为提高 Cr12MoV 钢的表面硬度和耐磨性,采用等离子渗氮技术在 Cr12MoV 钢表面进行渗氮处理,再利用多弧离子镀技术分别在渗氮层表面和基体表面制备了 CrAlN 涂层;分析了 Cr12MoV 钢基体、渗氮层和 CrAlN 涂层的显微形貌、显微硬度和摩擦磨损性能。结果表明,经渗氮处理后的 CrAlN 涂层的硬度达到 3 347 HV,是未渗氮处理的 CrAlN 涂层硬度的 1.7 倍,是 Cr12MoV 钢基体硬度的 11.8 倍;CrAlN 涂层提高了 Cr12MoV 钢表面硬度,耐磨性得到提升,磨损机制以粘着磨损为主;渗氮处理提高了 Cr12MoV 钢与 CrAlN 涂层的结合力,使 CrAlN 涂层的耐磨性得到进一步提升。

关键词:多弧离子镀;Cr12MoV 钢;CrAlN 涂层;渗氮层;耐磨性

中图分类号:TG174.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)11-0983-04

Research on Preparation and Tribological Properties of CrAlN Coating on Cr12MoV Steel

TANG Hui[1], ZHOU Zhiming[1,2], HU Fengrong[2], ZHANG Jun[3], CHEN Wenxiong[3], ZENG Xiao[4], CHEN Xi[4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 2. Panzhihua Steel Group Jiangyou Changcheng Special Steel Co., Ltd., Mianyang 621701, China; 3. Chengdu Advanced Metal Material Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, China; 4. Chongqing Changan Industry Co., Ltd., Chongqing 401135, China)

Abstract: In order to improve the surface hardness and wear resistance of Cr12MoV steel, the surface of Cr12MoV steel was nitrided by plasma nitriding technology, and the CrAlN coating was prepared on the surface of nitriding layer and substrate by multi-arc ion plating technology. The micromorphology, microhardness and friction and wear properties of Cr12MoV steel substrate, nitriding layer and CrAlN coating were analyzed. The results show that the hardness of CrAlN coating after nitriding is up to 3 347 HV, which is 1.7 times of that of CrAlN coating without nitriding and 11.8 times of that of Cr12MoV steel substrate. CrAlN coating improves the surface hardness and wear resistance of Cr12MoV steel, and the wear mechanism is mainly adhesive wear. Nitriding treatment improves the adhesion between Cr12MoV steel and CrAlN coating, and further improves the wear resistance of CrAlN coating.

Key words: multi-arc ion plating; Cr12MoV steel; CrAlN coating; nitriding layer; wear resistance

多弧离子镀技术是将靶材作为阴极,靶材金属在高电压下电离形成弧光辉点并蒸发出金属离子,金属离子沉积在基体表面形成薄膜[1-2]。近年来,多弧离子镀技术在表面改性上的研究越来越多。陈彦军[3] 等采用多弧离子镀技术在 316L 不锈钢基底表面制备了 CrN、CrAlN、CrN / Cr 等 3 种多层渗氮铬基硬质涂层,发现涂层均表现出良好的摩擦学性能。郭岩[4]等采用多弧离子镀技术在 4Cr5MoSiV1 钢表面制备 TiCrAlCN 硬质,薄膜表现出高硬度和优异的耐磨减摩特性。

作为一种传统的冷作模具钢,Cr12MoV 钢具有较高的耐磨性和硬度,常用于制造各种冷冲模具和工具。这些模具在生产实践中往往因为长期承受往复的冲击和摩擦磨损而失效[5-6],因此需要进一步提

收稿日期:2021-09-06

基金项目:重庆市技术创新与应用产业类重点项目(cstc2019jscx-zdztzxX0003、cstc2019jscx-zdztzxX0044、cstc2019jscx-fxydX0072、cstc2019jscx-mbdxX0025),重庆市英才计划项目(2020RC22)

作者简介:唐 珲(1996—),四川南充人,硕士研究生.研究方向:材料精密成形及表面工程.电话:18380108231,Email:360266145@qq.com

通讯作者:周志明(1976—),湖南双峰人,教授.研究方向:材料精密成形.电话:023-62563868,Email:zhouzhiming@cqut.edu.cn

高 Cr12MoV 钢件的表面质量。沈大臣[7]等采用激光熔覆在 Cr12MoV 模具钢表面熔覆 Ni20Cr 和 Ni60A 多层 Ni 基合金耐磨涂层，有效提高了其表面的硬度和耐磨性，进一步延长了模具使用寿命。CrAlN 涂层是目前研究较为广泛的一种防护涂层，具有较高的硬度和耐磨性能[8]。本文作者对 Cr12MoV 模具钢渗氮处理后再采用多弧离子镀技术制备 CrAlN 涂层，研究了 Cr12MoV 基体、渗氮层和 CrAlN 涂层的微观形貌、显微硬度和摩擦磨损性能。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验采用 Cr12MoV 冷作模具钢为基体材料，尺寸为 16 mm×16 mm×11 mm。镀膜前将表面用金相砂纸打磨(200#~1500#)，再使用抛光机打磨至镜面后，用酒精超声波清洗并吹干备用。将试样分为 A、B 两组，A 组采用等离子渗氮技术在 Cr12MoV 钢表面进行渗氮处理，以提高表面结合力，B 组不做处理。采用多弧离子镀技术在两组试样表面制备 CrAlN 涂层。主要参数为：靶材为 CrAl 和纯铬(纯度 99.9%)，氩气为溅射气体，氮气为反应气体，真空度 4.0×10^{-3} Pa；沉积温度 420 ℃；脉冲偏压 -100 V；沉积时间 120 min；Cr 靶材电流 60 A ；CrAl 靶材电流 80 A。

1.2 测试方法

采用 HVS-1000Z 型维氏显微硬计测量样品的显微硬度，加载 0.1 N，保压 10 s，每组实验测 10 次取平均值。采用 MS-T3001 型球盘式摩擦磨损试验仪测试试样表面的摩擦磨损性能，载荷为 300 g，平台转速 200 r/min，旋转半径 3 mm，试验 30 min，摩擦对偶件为直径 6 mm 的碳化硅陶瓷球。采用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜观察涂层表面形貌和磨损形貌。采用 ContourGT-K 型 Bruker 白光干涉仪得到试样磨痕三维形貌。

2 实验结果与分析

2.1 显微硬度

对试样进行显微硬度测试得出 Cr12MoV 钢基体的平均显微硬度为 282 $HV_{0.1}$，经过等离子渗氮处理的表面平均显微硬度为 1 176 $HV_{0.1}$，在 Cr12MoV 钢基体表面上沉积 CrAlN 涂层后的硬度为 1954$HV_{0.1}$，是 Cr12MoV 基体表面硬度的 6.9 倍；在渗氮层表面上沉积 CrAlN 涂层后的平均显微硬度为 3 347 $HV_{0.1}$，是 Cr12MoV 基体表面硬度的 11.8 倍，是未渗氮处理 CrAlN 涂层后的 1.7 倍。

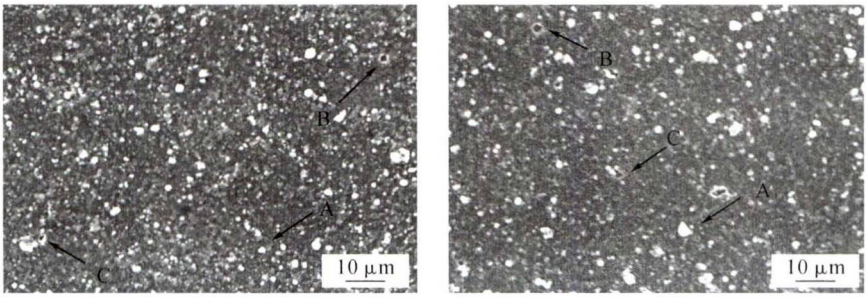
CrAlN 涂层是以 CrN 为基的三元硬质涂层，Al 原子进入到 CrN 晶格中以置换部分 Cr 原子的形式固溶其中，从而起到固溶强化、细化晶粒的作用[9]。渗氮处理 Cr12MoV 钢可使其表面硬度平缓过渡，使后续涂层应力连续分布，提高 CrAlN 涂层与基体间的结合力，还能增加基体的承载能力。在渗氮层上沉积 CrAlN 涂层形成复合涂层，相当于多层结构涂层，而每种涂层的剪切模量不同，使相邻两层存在位错线能量差，当位错穿越界面时就需克服这种能量差[10-11]，这种结构有利于提高涂层硬度。

2.2 涂层表面显微形貌

图 1 为 CrAlN 涂层的 SEM 微观形貌图。从图可看出两种涂层的表面较平整，但有大小不一的颗粒(如图中 A 所示)，分布有针孔状的孔洞(B)和小凹坑(C)。颗粒出现有可能是阴极弧斑在运动时受到磁场的影响较弱而长时间停留，造成此处材料蒸发形成“大熔滴”，涂层表面针孔形状的孔洞是膜层表面结合不牢固的颗粒脱落形成的，小凹坑是涂层沉积过程中离子加速到达涂层表面轰击而形成[12]。通过观察可以发现，经过渗氮处理 CrAlN 涂层表面的颗粒、凹坑和孔洞都比未渗氮处理 CrAlN 涂层要少，表面质量较好。

2.3 摩擦磨损性能

图 2 为 Cr12MoV 钢经不同的表面处理后与碳



(a)未经渗氮处理　　(b)渗氮处理

图 1 CrAlN 涂层的微观组织

Fig.1 Microstructure of CrAlN coating

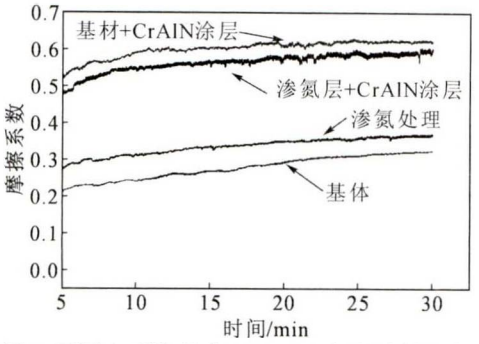


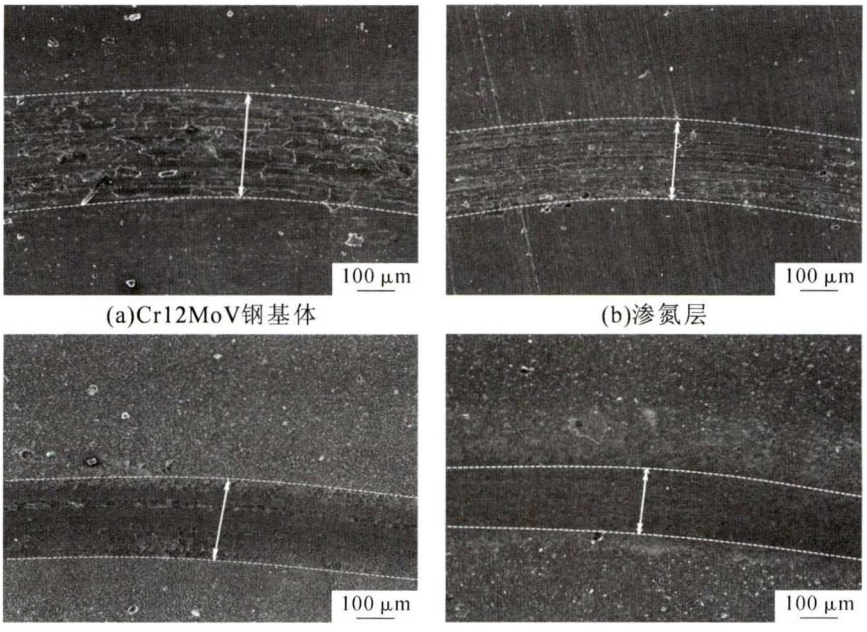
图 2 不同表面处理后 Cr12MoV 钢的摩擦系数

Fig.2 Friction coefficient of Cr12MoV steel with different surface treatments

化硅陶瓷球对磨的摩擦系数曲线。可以看出，Cr12MoV 钢基体的平均摩擦系数为 0.28，渗氮处理的样品表面平均摩擦系数为 0.34，未渗氮处理后的 CrAlN 涂层的平均摩擦系数为 0.60，渗氮处理后的 CrAlN 涂层的平均摩擦系数为 0.56。渗氮层比基体的摩擦系数高主要是因为 Cr12MoV 钢表面经过渗氮处理生成了 Fe_3N 和 Fe_4N，提高了表面硬度，但也降低了渗氮层的韧性，使得与碳化硅陶瓷球表面摩擦时显示出较大的摩擦阻力[13-14]。CrAlN 涂层摩擦系数高于 Cr12MoV 钢基体的摩擦系数则主要源于摩擦磨损的过程中磨损的磨屑在摩擦副的前方产生了堆积[15]。但由于渗氮层和 CrAlN 涂层的表面显微硬度较高，较难磨损，因此磨损较轻。Cr12MoV 表面经过等离子渗氮处理后，表面硬度的提高为 CrAlN 涂层提供支撑，使涂层的变形减小，有利于减小摩擦系数，因此经过渗氮处理的 CrAlN 涂层的摩擦系数小于未经渗氮处理的 CrAlN 涂层。

图 3(a)~(d)分别为 Cr12MoV 的基体、渗氮层、未渗氮处理的 CrAlN 涂层和渗氮处理的 CrAlN 涂层的磨损形貌。由图 3(a)可见，Cr12MoV 基体的磨痕宽度为 324 μm，其磨损最严重，磨痕表面非常粗糙，分布着大颗粒的磨屑，沿摩擦方向出现明显的犁沟，此时磨损机制主要为磨粒磨损和粘着磨损。图 3(b)为 Cr12MoV 钢经过等离子渗氮处理后的表面磨损形貌，磨痕宽度为 261 μm，渗氮层的磨损程度相比基体的磨损程度较轻，其磨痕表面分布着较浅的犁沟和细小的磨屑，此时磨损机制主要以磨粒磨损为主，伴随少量的粘着磨损。图 3(c)为未渗氮处理后的 CrAlN 涂层的磨损形貌，磨痕宽度为 256 μm，磨痕没有犁沟，有少量细小磨屑，但出现断裂脊，此时磨损机制主要以粘着磨损为主，伴随轻微的磨粒磨损。图 3(d)为渗氮处理后的 CrAlN 涂层的磨损形貌，磨痕宽度为 230 μm，磨痕表面比较平整，但有附着物；主要是因为 CrAlN 涂层本身硬度很高，又有硬质渗氮层打底，在摩擦磨损过程中，当对磨副碳化硅陶瓷球高速滑动时，坚硬的涂层会加速摩擦对偶件的磨损，容易堆积的碎片不能及时排除，随着涂层中颗粒碎屑的加入，在载荷作用下不断地摩擦、研磨和压实，混合物变成了碎屑层[16]，此时磨损机制主要为粘着磨损。

图 4(a)~(d)分别为 Cr12Mo V 钢基体、渗氮层、未渗氮处理的 CrAlN 涂层和渗氮处理的 CrAlN 涂层的三维磨损形貌。从图中可以看出，Cr12MoV 钢表面通过多弧离子镀技术制备 CrAlN 涂层后，磨痕宽度和深度明显减小，表面磨损量降低；在渗氮层的

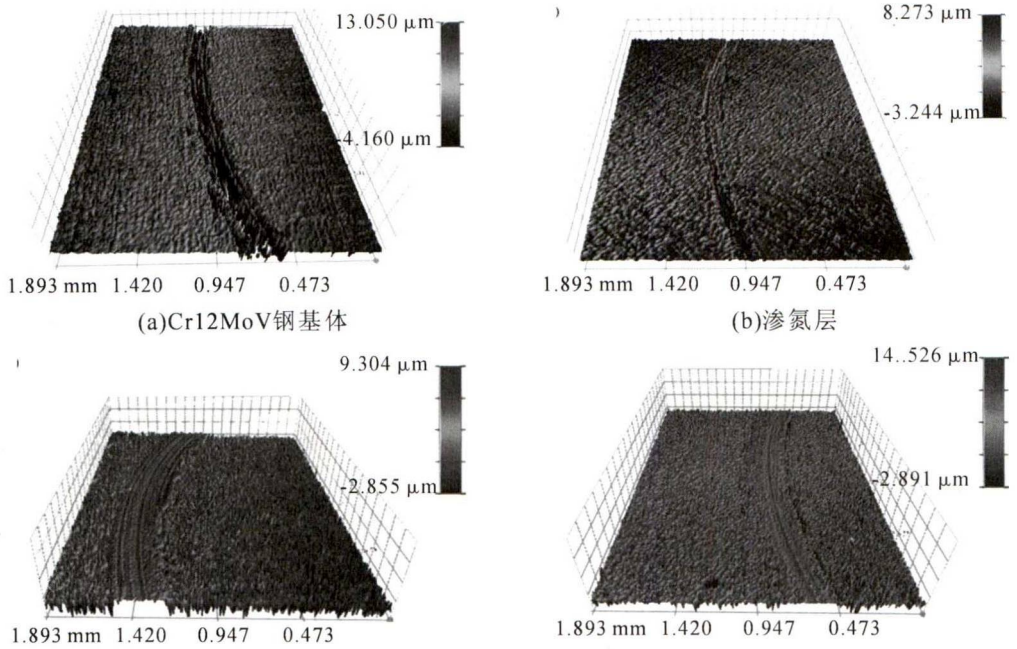


(a)Cr12MoV钢基体　(b)渗氮层

(c)未渗氮处理的CrAlN涂层　(d)渗氮处理的CrAlN涂层

图 3 不同表面处理的 Cr12MoV 钢的磨损形貌

Fig.3 Wear morphologies of Cr12MoV steel with different surface treatments



(a)Cr12MoV钢基体　(b)渗氮层

(c)未渗氮处理的CrAlN涂层　(d)渗氮处理的CrAlN涂层

图 4 不同表面处理的 Cr12MoV 钢的表面磨痕三维形貌

Fig.4 3D wear morphologies of Cr12MoV steel with different surface treatments

基础上制备 CrAlN 涂层后，其磨损量进一步减少，耐磨性最好。

3 结论

(1)Cr12MoV 钢的显微硬度为 282 $HV_{0.1}$，经等离子渗氮处理显微硬度达到了 1 176 $HV_{0.1}$；未渗氮处理的 CrAlN 涂层硬度的 1 954 $HV_{0.1}$，是 Cr12MoV 钢基体的 6.9 倍；磨损机制以粘着磨损为主，伴随有轻微的磨粒磨损。

(2)经过渗氮处理后的 CrAlN 涂层的显微硬度达到了 3 347 $HV_{0.1}$，其硬度是 Cr12MoV 钢基体硬度的 11.8 倍，比渗氮处理的 CrAlN 涂层硬度高 1.7 倍；磨损机制主要为粘着磨损。

(3)经过渗氮处理和多弧离子镀技术镀CrAlN涂层后，Cr12MoV 钢表面磨损深度变浅，磨损宽度变窄，磨损量降低，其耐磨性得到了一定程度的提升。

参考文献：

[1] 黄聪. γ-TiAl 双辉等离子 W-Mo 共渗工艺及改性层性能研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2017.

[2] ZUO SHIWEI, MIAO QIANG, LIANG WENPING, et al. Effect of plasma carbonitriding on the high-temperature tribological properties of a TiAlCrN coating on 300M steel by multi-arc ion plating [J]. Philosophical Magazine, 2021, 101(5): 1-14.

[3] 陈彦军，王顺花，蒲吉斌，等. 多弧离子镀制备渗氮铬基涂层及其摩擦学性能研究 [J]. 西北师范大学学报 (自然科学版)，2020，56(3)：48-54.

[4] 郭岩，叶智，张超，等. 多弧离子镀 TiCrAlCN 薄膜及其微观结构与摩擦学性能研究[J]. 电镀与涂饰，2019，38(17)：934-938.

[5] 李鑫，赵作福，单东栋，等. Cr12MoV 钢氮碳共渗工艺的研究进展[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版)，2017，37(2)：120-123.

[6] 李涛，王向杰. Cr12MoV 模具钢的强韧化热处理工艺研究[J]. 铸造技术，2018，39(7): 1565-1567.

[7] 沈大臣，叶宏，汪砚青，等. Cr12MoV 钢表面激光熔覆多层 Ni 基合金涂层的组织及性能[J]. 金属热处理，2020，45(12)：169-174.

[8] HU C, XU Y X, CHEN L, et al. Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Ta-doped CrAlN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 368：25-32.

[9] 章杨荣. CrAlN 涂层的制备及其海洋摩擦学性能研究[D]. 赣州：江西理工大学，2016.

[10] 吴一若，周志明，刘亮亮，等. TC4 钛合金表面 CrAlN 涂层的制备及性能研究[J]. 热加工工艺，2021，50(10)：90-94.

[11] CHU X, BARNETT S A, WONG M S, et al. Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 57(1): 13-18.

[12] 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.

[13] 李帅，董波，刁磊，等. 激光熔覆 Ni/Ti-Al2O3 涂层性能研究[J]. 应用激光，2017，37(3)：309-313.

[14] 刘明，王海军，韩志海，等. 内孔等离子喷涂 Ni45-15%Mo 涂层与 38CrMoAl 渗氮层耐磨性研究 [J]. 中国表面工程，2007，20(2)：47-50.

[15] 程相征，谢鲲，赫庆坤，等. HT250 刹车盘气体渗氮耐磨性研究[J]. 摩擦学学报，2018，38(3): 256-263.

[16] MILETI A, PANJAN P, EKADA M, et al. Nanolayer CrAlN/TiSiN coating designed for tribological applications[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2022-2033.