

温度对复合 CrTiAlN 涂层摩擦磨损性能的影响

楼白杨, 王肖璟, 周艳, 徐斌, 李晓, 吴旻

(浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用物理沉积技术在 M2 高速钢制备多元复合 CrTiAlN 涂层。采用发射扫描电子显微镜、能谱仪、激光共聚焦扫描电镜和球-盘式高温摩擦磨损试验机等手段对涂层的摩擦学行为进行研究。结果表明, 涂层的摩擦系数随环境温度升高呈上升趋势。室温下涂层的摩擦系数约 0.24, 摩擦系数随时间变化曲线平缓; 200 °C 时, 摩擦初期涂层的摩擦系数随时间变化波动剧烈, 0.5 h 后进入稳定摩擦阶段, 摩擦系数在 0.53 左右。同时, CrTiAlN 涂层的磨损率也随环境温度升高呈上升趋势。高温摩擦时, 摩擦随时间变化曲线波动很大, 对磨球的受磨损程度也随温度升高而逐渐上升。涂层的磨损机制主要是氧化磨损、粘着磨损和磨粒磨损的共同作用。

关键词: CrTiAlN 涂层; 摩擦磨损; 表面形貌; 温度

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0949-05

通过气相沉积技术在刀具和模具等表面获得具有耐磨或耐高温等特殊性能的难熔金属(硬质涂层, 如 TiN、CrN 等)或非金属化合物(软质涂层, 如 MoS₂ 等)^[1,2]已受到人们越来越多的关注和研究。研究资料报道, TiN、TiCr 和以 TiN 为基的硬质涂层应用于刀具、钻头工具, 可明显提高工具的使用寿命^[3,4]。已有大量的研究证明^[5,6], 当温度超过 500 °C 时, TiN 涂层已经开始氧化, 氧化后涂层表面会生成脆性较大的 TiO₂, 由于 TiN 和 TiO₂ 之间摩尔体积的巨大差异, 氧化层中会产生压应力, 使涂层破裂剥落。和 TiN 涂层一样, CrN 涂层的高温抗氧化性能仍然无法满足要求, 当温度超过 600 °C 时, CrN 涂层就开始氧化从而失去对基体的保护作用^[7]。因此, 在高速切削工具和热作模具上的应用受到很大限制。在 TiN 涂层中添加合金元素铝, 与 TiN 涂层相比, TiAlN 涂层的高温抗氧化能力明显提高, 具有一定 Ti/Al 比率的 TiAlN 涂层可以将 TiN 涂层的抗氧化温度由 500 °C 左右提高到 900 °C 左右, 而且, 即使是在较高的温度下, TiAlN 涂层都表现出了良好的耐磨性能^[8-14]。

本研究在对比分析 CrAlN 涂层的基础上, 分析了多元复合 CrTiAlN 涂层的摩擦学行为, 研究了温度对涂层组织和摩擦性能的影响。

1 实验

以 M2 高速钢作为基体材料, 采用英国 Teer 公司

生产的 UDP-650/4 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备制备了涂层。涂层沉积过程中, 真空腔内真空度为 1.33×10^{-3} Pa。溅射时通入的气体是 99.999% 氩气和 99.999% 氮气的混合气体, 氩气是主要溅射气体, 是等离子体的主要来源, 由质量流量器控制其流量, 氮气是主要反应气体。首先用和基体有着良好结合力的纯 Cr 层打底, 然后通入氮气形成 CrN 过渡层, 最后开启 Ti 靶、Al 靶, 加入 Ti、Al 元素形成多元复合梯度涂层。制备涂层的主要工艺如下: (1) 抽真空至 1.33×10^{-3} Pa; (2) 通入氩气, 磁控靶放电起辉; (3) 用 Ar 离子轰击基体表面, 除去基体表面杂质, 等离子清洗时间为 20 min; (4) 同时开启 2 个 Cr 靶, 靶电流为 4 A; (5) 通入氮气, 沉积 CrN 过渡层; (6) 逐步开启 Ti 靶、Al 靶直至 4 靶全部开启, 2 个 Cr 靶电流为 4 A, Ti 靶、Al 靶电流均为 6 A, 沉积 CrTiAlN 梯度涂层; (7) 冷却, 取样。

利用 HT-600 型球-盘式高温摩擦磨损试验机, 以 WC-Co 球为对磨材料, 在 23 和 200 °C 温度范围内分别测试 CrTiAlN 涂层的摩擦磨损性能, 实验条件: 转速 350 r/min、载荷 5 N、时间 80 min。

采用 Σ IGMA 型场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 及其能谱仪观察分析了涂层的表面形貌和微区成分和各元素的分布。

采用德国 Carl Zeiss (卡尔蔡司) 公司生产的

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y15E050060)

作者简介: 楼白杨, 女, 1958 年生, 博士, 教授, 浙江工业大学材料与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320479, E-mail: lby00518@163.com

LSM700 型激光共聚焦扫描显微镜 (Confocal laser scanning microscope, CLSM) 观察涂层表面磨痕的三维形貌。

2 结果与分析

2.1 温度对涂层摩擦系数的影响

经多次试验测试, 不同温度下 CrTiAlN 涂层摩擦系数随摩擦时间的变化情况如图 1 所示。从图中可见, 温度对涂层摩擦系数有较大影响, 高温下涂层的摩擦过程都经历了磨合和稳定 2 个阶段。磨合阶段摩擦系数迅速上升, 这是由于涂层与对磨球接触初期, 涂层表面存在一定的粗糙度使得摩擦阻力急剧上升造成的。随着摩擦的进行, 涂层与对磨球之间的接触面逐渐光滑, 而且摩擦过程中涂层表面氧化所产生的氧化物有利于摩擦, 所以磨合阶段之后摩擦系数开始下降, 当整个摩擦系统达到平衡时, 摩擦进入稳定阶段。室温下, CrTiAlN 涂层的摩擦系数曲线平缓, 这主要是涂层具有极高的硬度, 磨损主要以摩擦磨损机制为主发生。摩擦开始后的 5 min 内摩擦系数快速上升, 之后摩擦系数稳定在 0.24 左右, 200 °C 时, 摩擦开始后的 29 min 内, CrTiAlN 涂层的摩擦系数波动剧烈, 30 min 左右摩擦进入稳定阶段, 摩擦系数在 0.53 左右。这是因为高温会使涂层表面产生氧化并形成氧化膜, 摩擦初期, 涂层除了摩擦磨损外, 还会伴有氧化磨损及氧化物微粒磨损, 造成磨合阶段摩擦系数波动大、不稳定。当一定温度下整个摩擦系统达到平衡时, 摩擦进入稳定阶段。

2.2 温度对涂层摩擦磨损表面形貌的影响

图 2a 是 CrTiAlN 涂层在 23 °C 时摩擦磨损实验后的磨痕形貌。可以观察到涂层表面磨痕很浅。对图 2a 中的 A 区域进行放大观察, 如图 2b 所示。可以看到磨痕边缘存在明显的磨屑粘着现象, 磨痕表面高于涂

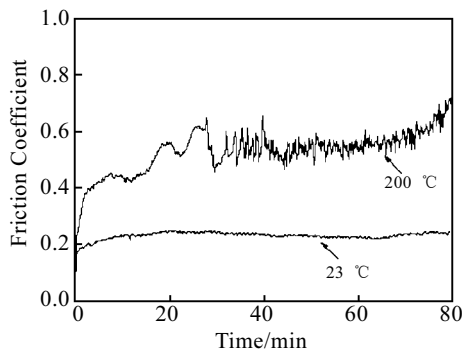


图 1 不同温度下 CrTiAlN 涂层的摩擦系数随时间变化曲线

Fig.1 Variation curves of friction coefficient vs time of CrTiAlN coating at different temperatures

层表面, 这是由于摩擦过程中, 磨擦轨迹内部排出的磨屑堆积在了磨痕边缘, 这些磨屑在摩擦过程中逐渐被压实, 从而使得磨痕边缘高于涂层表面。对图 2b 中的 1 和 2 这 2 个微区进行 EDS 面扫描分析, 结果如表 1 所示。微区 1 的 N 元素含量为 25.53%(原子分数), O 元素含量为 23.96%(原子分数), 而微区 2 的 N 元素含量为 44.05%, O 元素含量为 6.10%。这些数据表明, 与涂层中的 N、O 元素含量相比, 磨痕表面 N 元素含量显著下降, O 元素含量明显上升, 这说明摩擦轨迹内的涂层发生了氧化, 涂层发生了氧化磨损。

沿着图 3a 中 A 点至 B 点进行 EDS 线扫描分析, 结果如图 3b 所示。由图可见, A 点到 B 点元素的含量发生了变化, 从 A 点进入磨痕区域时, W 和 O 含量上升, Cr 和 N 含量下降, 这说明涂层发生了一定的磨损, 且涂层的磨痕区域发生了氧化。此外, 在磨痕区域, W 元素的存在说明对磨球材料向磨痕表面发生了转移。

图 4a 是 CrTiAlN 涂层在 200 °C 下摩擦磨损实验后的磨痕形貌。对 4a 中的 A 区域进行放大观察, 如图 4b 所示。可以看到磨痕边缘堆积着很多磨屑, 而摩擦轨迹内部较为平整, 这主要是因为摩擦过程中, 摩擦轨迹外圈受力较小, 磨屑不能被压实, 所以显得粗糙, 越靠近摩擦轨迹中心区域, 受到的力越大, 所以磨屑被压实变平。对图 4b 中 1、2、3 这 3 个微区进行 EDS 面扫描分析, 结果如表 2 所示。微区 1 的 N 元素含量为 36.79%(原子分数), O 元素含量为 12.59%(原子分数), 微区 3 的 N 元素含量为 45.19%, O 元素含量为

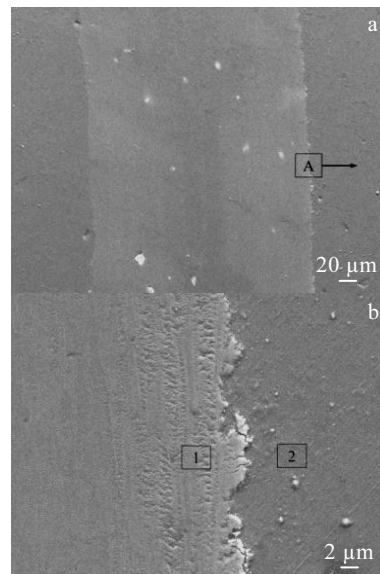


图 2 CrTiAlN 涂层在 23 °C 时摩擦磨损后的磨痕形貌

Fig.2 Wear scar morphologies of CrTiAlN coating at 23 °C

表 1 图 2b 中各微区的 EDS 面扫描分析结果

Table 1 EDS surface scanning analysis at different micro areas in Fig.2b (23 °C) (at%)

Element	Area 1	Area 2
C	4.59	3.34
N	25.53	44.05
O	23.96	6.10
Al	3.80	4.29
Ti	5.45	5.53
Cr	33.96	36.13
Fe	0.57	0.50
Co	0.40	0
W	1.74	0.06

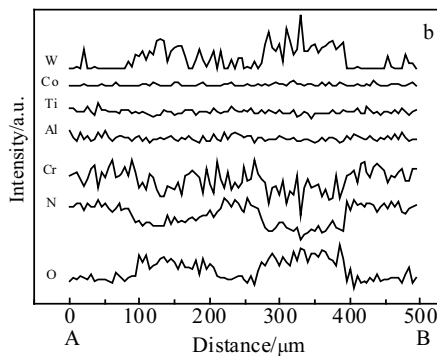
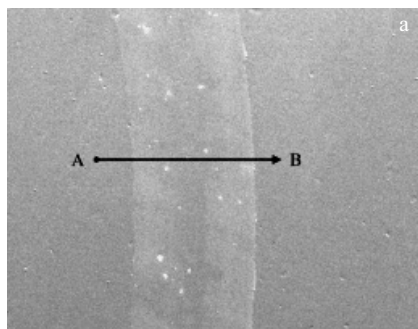


图 3 CrTiAlN 涂层磨痕形貌及 EDS 元素线扫描分析

Fig.3 Wear scar morphology (a) and EDS element line scanning analysis (b) of CrTiAlN coating (23 °C)

4.92%，从微区 3 到微区 1，N 元素含量下降，O 元素含量上升，这证明摩擦过程中涂层发生了氧化。微区 2（也就是磨屑）中的 N 元素基本没有，O 元素含量为 53.05%，W 元素含量为 10.33%，Co 元素含量为 1.60%，Cr 元素含量为 20.04%，此外还含有少量的 Al 和 Ti 元素，这说明涂层和对磨球都发生了一定的磨损，且对磨球材料向磨痕表面发生了转移，并以磨屑的形式聚集在磨痕边缘，对磨球和涂层之间发生了明显的粘着磨损。

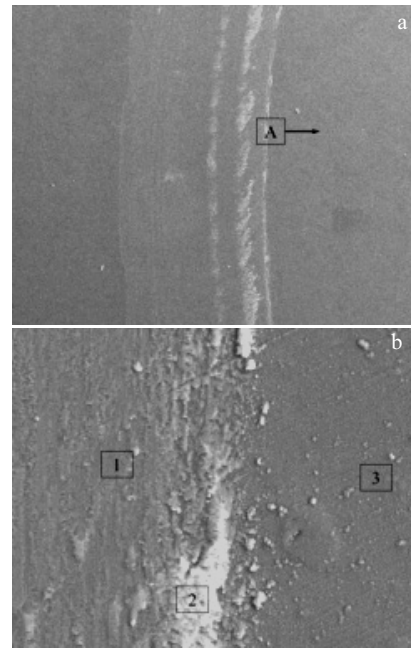


图 4 CrTiAlN 涂层在 200 °C 磨擦磨损后的磨痕形貌

Fig.4 Wear scar morphologies of CrTiAlN coating at 200 °C

表 2 图 4b 中各微区的 EDS 面扫描分析结果

Table 2 EDS surface scanning analysis at different micro areas in Fig.4b (200 °C) (at%)

Element	Area 1	Area 2	Area 3
C	3.11	8.22	3.96
N	36.79	0	45.19
O	12.59	53.05	4.92
Al	4.44	2.38	4.57
Ti	5.30	3.65	5.10
Cr	36.08	20.04	35.80
Fe	0.58	0.74	0.37
Co	0.31	1.60	0
W	0.80	10.33	0.09

沿着图 5a 中 A 点到 B 点进行 EDS 线扫描分析，结果如图 5b 所示。可以看到，各元素含量变化都不明显，只有碰到图 5a 中的白色部分（磨屑）时，W、Cr、N、O 元素含量才会有明显的变化。O 元素含量的上升说明涂层和对磨球都发生了氧化，Cr 和 N 元素的变化说明涂层产生了一定的磨损，W 含量的变化说明对磨球也产生了磨损，且对磨球材料向磨痕区域发生了转移。

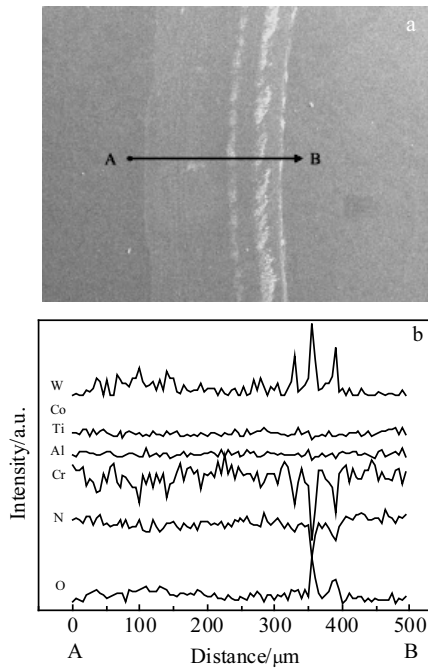


图 5 CrTiAlN 涂层磨痕形貌及 EDS 元素线扫描分析

Fig.5 Wear scar morphology (a) and EDS element line scanning analysis (b) of CrTiAlN coating (200 °C)

图 6 是不同温度下 CrTiAlN 涂层磨痕的二维轮廓曲线。图 7 是不同温度下 CrTiAlN 涂层的磨痕三维形貌。可以看出，随着温度升高，涂层表面的磨痕明显变宽，涂层表面磨损程度明显增大。

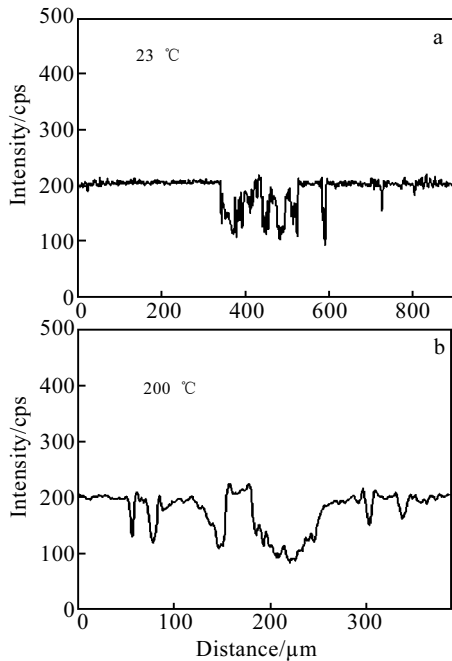


图 6 不同温度下 CrTiAlN 涂层的磨痕轮廓曲线

Fig.6 Wear trace contour curves of CrTiAlN coating at different temperatures: (a) 23 °C and (b) 200 °C

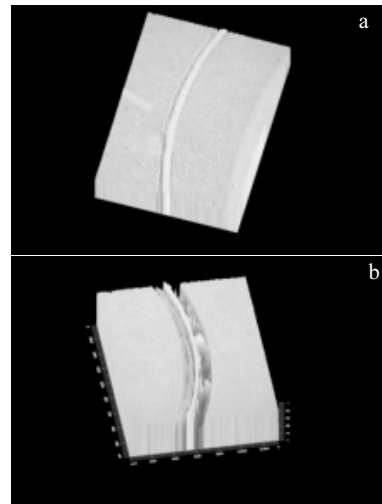


图 7 不同温度下 CrTiAlN 涂层的磨痕三维形貌

Fig.7 Three dimensional morphologies of wear trace of CrTiAlN coating at different temperatures: (a) 23 °C and (b) 200 °C

3 结 论

1) CrTiAlN 涂层的摩擦系数随环境温度升高呈上升趋势。室温下涂层的摩擦系数约 0.24，曲线平缓；200 °C 时，摩擦开始后涂层的摩擦系数波动剧烈，0.5 h 后进入稳定摩擦阶段，摩擦系数在 0.53 左右。室温下，CrTiAlN 涂层的磨损机制主要是摩擦磨损；随着温度的升高，CrTiAlN 涂层的磨损机制主要为摩擦磨损、氧化磨损和磨粒磨损的共同作用。

2) CrTiAlN 涂层的磨损率随环境温度升高呈上升趋势。高温摩擦时，摩擦曲线波动很大，这主要是高温会使涂层表面产生氧化并形成氧化膜，摩擦初期，涂层除了摩擦磨损外，还会伴有氧化磨损及氧化物微粒磨损，造成磨合阶段摩擦系数波动大、不稳定。当一定温度下整个摩擦系统达到平衡时，摩擦进入稳定阶段，摩擦系数也趋于一定值。

参考文献 References

[1] Liu Zhanqiang(刘战强), Ai Xing(艾 兴). *Tool Engineering(工具技术)*[J], 2001, 35(3): 3

[2] Hu Shubing(胡树兵), Li Zhizhang(李志章). *Materials Protection(材料保护)*[J], 2001, 34(9): 1

[3] Tang Bin, Zhu Xiaodong, Liu Daoxin et al. *Surface and Coating Technology*[J], 2000, 131(1): 391

[4] Oila A, Bull S J. *Surface and Coating Technology*[J], 2014, 257: 87

[5] Man B Y, Guzman L, Miotello A et al. *Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2004, 180: 9
- [6] Chiba Y, Omura T, Ichimura H. *Journal of Material Research*[J], 1993, 8: 1109
- [7] Liu A H, Deng J X, Cui H *et al. Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2012, 31: 82
- [8] Xu Yinchao(徐银超), Chen Kanghua(陈康华), Wang Shequan(王社权) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(3): 425
- [9] Zhang Xinyuan(张馨元), Zhao Guangbin(赵广彬), Sun Aixiang(孙爱祥) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2011, 48(5): 61
- [10] Chen Li(陈利), Wu Enxi(吴恩熙), Yin Fei(尹飞) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(2): 279
- [11] Cao Huawei(曹华伟), Zhang Chengyu(张程煜), Qiao Shengru(乔生儒) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(6): 25
- [12] PalDey S, Deevi S C. *Materials Science and Engineering*[J], 2003, A342: 58
- [13] Harris S G, Doyle E D, Vlasveld A C *et al. Wear*[J], 2003, 254: 723
- [14] Deng Jianxin, Liu Aihua. *Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 41: 241

Effect of Temperature on Friction and Wear Behavior of Multi-component CrTiAlN Coating

Lou Baiyang, Wang Xiaojing, Zhou Yan, Xu Bin, Li Xiao, Wu Min
(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: CrTiAlN coating was prepared by physical deposition on M2 high speed steel. The tribological behavior and surface morphology of the coatings were studied by emission scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, confocal scanning microscopy and ball-disc friction and wear testing machine. The results show that the friction coefficient of the coating increases with the increase of ambient temperature. At room temperature, the friction coefficient of the coating is about 0.24 and gentle with time. At 200 °C, the friction coefficient is greatly changed with time at beginning of friction and then is stably about 0.53 at stable friction stage after 0.5 h. The wear rate of the CrTiAlN coating also increases with the increase of ambient temperature. The time variation curve of friction fluctuates greatly at high temperature and the wear degree of the grinding ball is gradually increased with the increase of temperature. The wear mechanism of the coating is mainly oxidation wear, adhesive wear and abrasive wear.

Key words: CrTiAlN coating; friction and wear; surface morphology; temperature

Corresponding author: Xu Bin, Ph. D., Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: xub@zjut.edu.cn