

沉积温度对 AlCrTiN 涂层组织结构与性能的影响^{*}

林 静 张 硕 马德政 范其香 王铁钢 曹凤婷

(天津职业技术师范大学天津市高速切削与精密加工重点实验室 天津 300222)

摘要: AlCrTiN 涂层具有优异的综合性能,然而沉积温度对其组织结构与性能的影响还需进一步研究。采用电弧离子镀和脉冲直流磁控溅射复合沉积技术,改变沉积温度(300 ℃和400 ℃)制备两种不同的 AlCrTiN 涂层。结果表明:两种 AlCrTiN 涂层主要相均为 fcc-(Al,Ti,Cr)N 相,沿(111)晶面择优生长。沉积温度为400 ℃时,涂层具有更高的硬度和弹性模量,更低的残余应力、摩擦因数和磨损率,表现出更好的力学性能和抗摩擦磨损性能。两种涂层经过700 ℃保温1 h后,由于涂层内原子扩散和缺陷愈合,硬度和结合力进一步提高。切削性能测试表明:300 ℃和400 ℃温度下制备的涂层铣刀寿命分别为无涂层铣刀的3.2倍和3.5倍。无涂层铣刀的失效形式以磨粒磨损为主,涂层铣刀的失效形式为磨粒磨损、黏着磨损和氧化磨损。研究成果对高性能 AlCrTiN 四元涂层的制备、理论研究与工程化应用具有指导意义。

关键词: AlCrTiN 涂层; 组织结构; 力学性能; 摩擦磨损性能; 高温热稳定性; 切削性能

中图分类号: TG174;TH161

Effects of Deposition Temperature on the Structure and Property of AlCrTiN Coatings

LIN Jing ZHANG Shuo MA Dezheng FAN Qixiang WANG Tiegang CAO Fengting

(Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining,
Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

Abstract: AlCrTiN coating possesses good comprehensive properties, while the effect of deposition temperature on the microstructure and properties needs to be further investigated. Two different AlCrTiN coatings are prepared by arc ion plating and direct current pulsed magnetron sputtering at 300 ℃ and 400 ℃. Results show that the main phase of the two AlCrTiN coatings is fcc-(Al,Ti,Cr)N phase, which grows preferentially along the (111) crystal plane. The AlTiCrN coating deposited at 400 ℃ possesses higher hardness, elastic modulus, and lower residual stress, friction factor as well as wear rate indicating it has better mechanical properties and wear resistance. After heat treatment at 700 ℃ for 1 h, the hardness and adhesive strength of the two coatings are enhanced, due to atomic diffusion and defect healing. Cutting tests show that the cutting life of the AlCrTiN coated milling cutter is much higher than that of the uncoated milling cutter. The cutting lives of the AlCrTiN coated cutters prepared at 300 ℃ and 400 ℃ are 3.2 and 3.5 times larger than that of the uncoated cutter. The uncoated cutter loses efficacy mainly due to abrasive wear, while the coated cutters fail caused by abrasive, adhesive and oxidation wear. The research results have certain guiding significance for the preparation, theoretical research and application of AlCrTiN quaternary coatings.

Keywords: AlCrTiN coating; microstructure; mechanical property; tribological property; high temperature thermal stability; cutting performance

^{*} 国家自然科学基金(51501130)、天津市科技特派员(20YDTPJC00900)和天津市科技军民融合重大专项(18ZXJMTG00050)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51501130), Tianjin Science and Technology Correspondent Project (20YDTPJC00900), and Tianjin Major Science and Technology Project of Military-Civil Integration (18ZXJMTG00050).

20210709 收到初稿,20210927 收到修改稿

0 前言

随着加工制造业的快速发展,难加工材料日益增多。TiN、CrN 等最早应用的二元刀具涂层已经无法满足现代工业化要求。近年来,含 Al 涂层如 AlCrN、AlTiN 等因具有较高的硬度、耐磨性和抗高温氧化性能,引起人们的广泛关注。AlCrN 涂层在高温条件下能够形成致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 混合氧化膜,有效阻止 O 向涂层内部扩散和金属离子向涂层外部扩散,降低氧化速率,广泛应用于高速切削加工刀具表面^[1-3]。随着 Al 含量的增加,涂层的抗高温氧化性能增强,因为 Al_2O_3 的吉布斯自由能比 Cr_2O_3 的吉布斯自由能低^[4]。但是,过高的 Al 含量会使涂层晶体结构发生转变,由单相的 fcc-(Al, Cr)N 转变为 fcc-(Cr, Al)N 和 hcp-AlN 双相结构。同时高温下涂层会发生 $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{Cr}$ 相转变,使涂层的红硬性下降。

TiAlN 涂层具有高的硬度和耐磨性能,同时由于 TiN 相在高温下具有较高的热稳定性, TiAlN 涂层具有很好的红硬性。但是,在高温大气条件下,涂层中 Ti 元素容易发生氧化生成疏松多孔的 TiO_2 , 抗氧化性能较差。为进一步改善涂层的综合性能,同时利用 AlCrN 和 AlTiN 优异的抗高温氧化性能和高温热稳定性能,研究者们尝试制备并研究了 AlCrTiN 四元涂层的组织结构与性能。FORSEN 等^[5]研究了 Ti 含量对 AlCrN 三元硬质涂层红硬性性能的影响,研究表明掺入 Ti 元素使立方相结构更加稳定,可有效抑制软质相 hcp-AlN 的形成,使得 AlCrN 涂层的红硬性得到了显著改善。XU 等^[6]对比研究了 TiAlN 和 TiAlCrN 涂层的硬度、红硬性和抗高温氧化性等,发现 TiAlCrN 涂层的力学性能比 TiAlN 有明显的提升,可大幅度地提升涂层的服役范围,延长刀具的使用寿命。韩亮等^[7]研究了 CrN、TiAlN、CrAlN 以及 CrTiAlN 涂层的摩擦性能,结果显示,四种涂层的摩擦因数逐渐减小,耐磨性能逐渐升高。CrTiAlN 涂层在摩擦磨损试验中表现最为优异,不仅因为四元涂层比三元涂层具有更高的硬度,而且也因为该涂层中含有 Al 和 Cr 元素,减少了 Ti 元素的含量,因此具有更好的摩擦磨损性能。由此可见,四元 CrTiAlN 涂层比三元涂层具有更高的红硬性、抗高温氧化性能和抗摩擦磨损性能。

工艺参数对涂层的组织结构与性能具有重要影响。贵宾华等^[8]研究了脉冲峰值电流对 AlCrTiN 涂层组织结构和性能的影响。随脉冲峰值电流的增

加,涂层结晶性能得到了改善。郑军等^[9]采用可控高功率脉冲磁控溅射和脉冲直流磁控溅射复合沉积技术制备了 AlCrTiN 涂层,并研究了靶功率对其性能的影响。随着 Ti 靶功率的升高,涂层硬度先增大后下降,最高值可达 28.3 GPa。在 600 ℃ 及 800 ℃ 摩擦条件下, Ti 靶功率为 3.0 kW 时制备的涂层抗高温摩擦磨损性能最为优异,其磨损率分别为 $6.9 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 和 $14.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。但有关研究沉积温度对 AlCrTiN 涂层影响的报道较少。因此,本文采用电弧离子镀和脉冲直流磁控溅射复合技术,结合电弧离子镀技术高离化率和脉冲直流磁控溅射技术表面光滑的优点,改变沉积温度(300 ℃ 和 400 ℃)制备两种 AlCrTiN 涂层,分析并研究沉积温度对涂层微观组织结构、力学性能、高温热稳定性、摩擦学行为以及切削性能的影响。

1 试验

1.1 涂层的制备

采用电弧离子镀和脉冲直流磁控溅射复合技术,改变沉积温度(300 ℃ 和 400 ℃)在单晶 Si 片、硬质合金片和硬质合金四刃立铣刀表面制备了两种 AlCrTiN 涂层。靶材选用 $\text{Al}_{55}\text{Ti}_{45}$ 靶($\phi 100 \text{ mm} \times 27 \text{ mm}$)和 $\text{Al}_{60}\text{Cr}_{40}$ 靶($300 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$),其中 AlTi 靶连接电弧电源, AlCr 靶连接脉冲直流磁控溅射电源,放电脉宽为 30 μs , 频率为 20 Hz。依次使用脱脂剂、超纯水和无水酒精对基片进行超声清洗,烘干后放入炉中。采用机械泵和分子泵抽真空,当炉内真空达到 6 mPa 时,打开加热器,设置温度为 300 ℃ 或 400 ℃。当炉内真空度再次达到 6.7 mPa 以下时,通入 250 mL/min 的 Ar 并调节节流阀使炉内压强保持在 1.5 Pa。在基片上施加 -800 V 的偏压进行辉光清洗,以此清除基片表面污染物,辉光清洗时间为 15 min。接通 AlTi 靶电弧电源,调节电流为 60 A,同时调节节流阀使炉内压强保持在 1 Pa,保持偏压不变,对基片轰击清洗 10 min。轰击结束后降低 Ar 流量至 200 mL/min,降低偏压至 -90 V,调节节流阀使炉内工作压强为 0.8 Pa,沉积 AlTi 过渡层,时间为 2 min。随后,降低 Ar 流量为 40 mL/min,并通入 160 mL/min 的 N_2 ,保持偏压和工作压强不变,沉积 AlTiN 过渡层,此过程维持 10 min。最后,调节 N_2 流量为 125 mL/min, Ar 流量为 25 mL/min,保持偏压 -90 V,接通 AlCr 靶脉冲直流磁控溅射电源,设置 AlCr 靶功率为 2.2 kW,调节 AlTi 靶电流为 70 A,压强维持在 0.8 Pa,沉积时间为 4 h。

1.2 组织结构与性能表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D8Advance, Bruker) 测定涂层中的物相组成, 采用扫描电子显微镜 (SEM, Nanosem430) 观察涂层表面和截面形貌, 并使用其附带的能谱仪 (EDS, Gensis MT XV60) 分析涂层的成分。

采用 SuPro FST150 应力仪通过曲率半径法测量涂层中的残余应力。采用纳米压痕仪 (TTX-NHT, CSM) 测试涂层的硬度、弹性模量和 W_e 值, 最大载荷为 10 mN, 保压时间为 10 s, 压入深度为 100~140 nm, 小于涂层厚度的 1/10, 每个样品测试 10 次, 结果取平均值。采用划痕仪 (Revetest test, CSM) 测试涂层的膜-基结合力, 加载力为 1~100 N, 划痕长度为 3 mm, 每个样品测试 2 至 3 次, 结果取平均值; 采用摩擦试验机 (UMT-TRIBOLAB) 在室温下对样品进行摩擦磨损试验, 选用直径为 6 mm 的 Al_2O_3 球作为摩擦副, 转速为 119 r/min, 载荷 2 N, 磨痕半径为 2 mm, 摩擦时间为 20 min。采用白光干涉仪 (Bruker Contour GT-K) 观察涂层磨痕形貌, 并

测量磨损体积。

将两种 AlCrTiN 涂层装入 Al_2O_3 型坩埚中, 放入真空退火炉中加热至 700 °C, 保温 1 h 后随炉冷却。采用 XRD (D8 Advance, Bruker) 分析涂层热处理后的相结构, 利用纳米压痕仪和划痕仪测试涂层的力学性能。

采用汉川 715D 立式加工中心测试无涂层刀具和 300 °C、400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层刀具的切削性能。工件材料为 H13 模具钢, 刀具直径为 6 mm。切削参数如表 1 所示。试验中, 每切削 10 min 使用热成像仪测量并记录切削温度, 用 Kistler 三向压电铣削测力仪测试刀具的三向切削力 F_x, F_y, F_z 。由公式 $F = [(F_x)^2 + (F_y)^2 + (F_z)^2]^{1/2}$ 计算切削合力。每切削 20 min 取下刀具, 采用超景深显微镜观察刀具后刀面的磨损形貌。当后刀面磨损宽度达到 0.2 mm 或者刀具崩刃时停止切削。采用 Quanta400 型扫描电镜和能谱仪 (EDS, EDAX GENESIS XM2) 观察和分析刀具磨损区的微观形貌和成分。

表 1 切削参数

Table 1 Cutting parameters

Milling direction	Cooling method	Width of cut a_e/mm	Spindle speed $n/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	Feed rate $V_f/(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$	Depth of cut a_p/mm
Down milling	No cooling	0.3	6 366	1 200	2

2 结果与讨论

2.1 组织结构与形貌

图 1 为在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出,

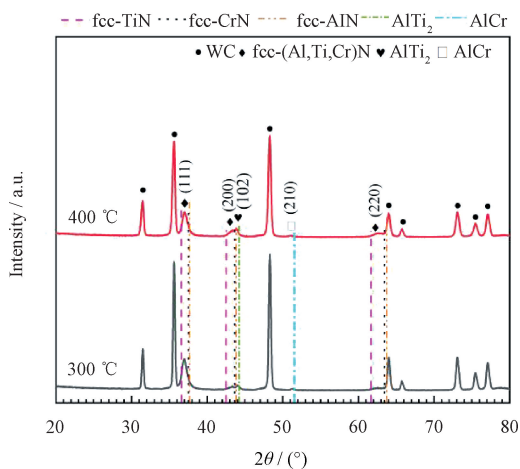


图 1 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction patterns of AlCrTiN coatings prepared at 300 °C and 400 °C

两种涂层衍射峰均位于 fcc-TiN、fcc-CrN 和 fcc-AlN 标准衍射峰位的中间, 认为主要相结构是 NaCl 型的 fcc-(Al, Ti, Cr)N 固溶体, 并沿 (111) 晶面择优生长。晶粒通常优先沿总能量 (表面能+应变能) 最低的晶面生长^[10]。在 NaCl 型 FCC 结构中, (111) 晶面的应变能最低。涂层生长过程中会产生生长应力 and 热应力, Cr 和 Ti 固溶于 AlN 相中, 引起晶格畸变, 应变能增大。此时应变能在总能量中占主导地位, 故为了降低应变能, 涂层沿 (111) 晶面择优生长。此外, 涂层中也检测到微弱的 AlTi₂ 和 AlCr 衍射峰。

图 2 为在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的表面和截面形貌图。两种 AlCrTiN 涂层表面比较致密, 但均出现大颗粒, 这是电弧离子镀工艺技术沉积涂层中, 靶材表面被激发出微小的熔滴, 与气体反应后沉积在涂层表面产生的。随着沉积温度增加, 涂层表面的大颗粒尺寸和数量有所减小。两种涂层的元素成分和表面粗糙度如表 2 所示。400 °C 温度制备的涂层表面粗糙度略低于 300 °C 温度制备的涂层表面粗糙度, 分别 56.67 nm 和

56.39 nm。随着沉积温度升高,涂层中 Al 原子含量变化不大,而 Cr 和 Ti 原子含量略微降低,N 原子百分

比略微升高。N 原子百分比升高,可能是因为随着沉积温度升高,金属离子或原子与氮反应更充分。

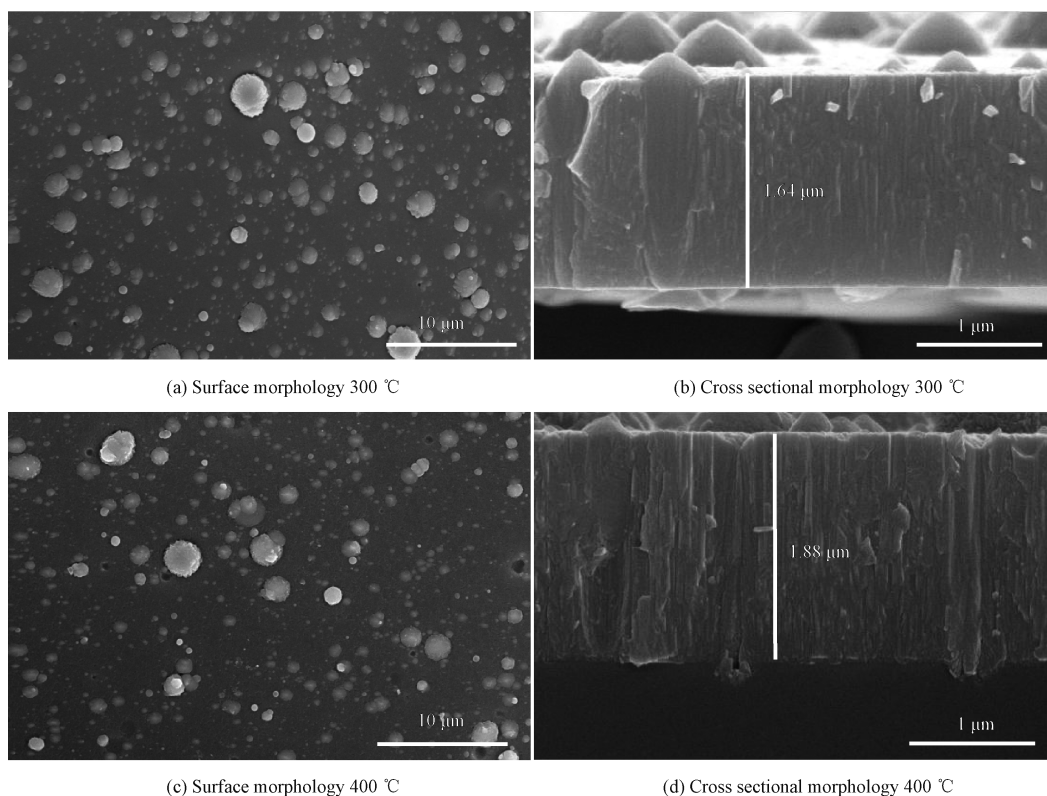


图2 AlCrTiN 涂层的表面和截面形貌

Fig. 2 Surface and cross sectional morphologies of AlCrTiN coatings

表2 两种 AlCrTiN 涂层的元素成分和表面粗糙度

Table 2 Element compositions and surface roughness of the two AlCrTiN coatings

Deposition temperature/°C	Al/at. %	Cr/at. %	Ti/at. %	N/at. %	Surface roughness/nm
300	32.78	10.53	17.2	39.5	56.67
400	32.48	9.85	15.98	41.68	56.39

从截面形貌图可以看到:两种涂层均表现出细小的柱状晶结构。涂层厚度分别为 1.64 μm 和 1.88 μm 。随着沉积温度升高,涂层沉积速率增大,故厚度增大。这是因为沉积温度升高,离子能量增强^[11],沉积到基体表面时粒子的动能增大,数量增多,导致沉积速率加快。

2.2 力学性能

在 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的 H 、 E^* 、 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 和 We 值如表 3 所示。随着沉积温度由 300 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 400 $^{\circ}\text{C}$, AlCrTiN 涂层硬度和弹性模量由 10.58 GPa 和 401.80 GPa 分别增加至 17.23 GPa 和 405.63 GPa。这可能是因为沉

积温度提高,原子扩散能力增强,涂层更致密,氮化反应更充分,因此硬度大幅度上升。沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂层具有更高的 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 和 We 值,说明在该温度下沉积的涂层具有更好的抗弹性变形和抗塑性变形能力^[10,12-13]。随着沉积温度升高,涂层的残余压应力由 2.04 GPa 降低到 1.03 GPa,这是因为沉积温度升高,涂层内部结晶度增强,原子排列更加规则,孔洞减少,内部缺陷密度降低,因此产生的残余压应力下降^[14]。

图 3 为在 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的声发射信号和划痕形貌。随着加载力增大,涂层中出现微小的裂纹,声信号轻微波动,此时对应的加载力为 L_{c1} 。两种涂层的 L_{c1} 值分别为 29.0 N 和 31.9 N。沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂层具有更大的 L_{c1} 值。 L_{c1} 值越大,涂层抵抗破坏的能力越强,即韧性更好^[15]。继续增大加载力,涂层与基体发生剥离,声发射信号急剧增强,此时对应的临界载荷为 L_{c2} 。一般以 L_{c2} 作为衡量涂层与基体结合力的标准^[16]。300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下制备的 AlCrTiN 涂层与基体的结合力分别为 40.2 N 和 39.4 N,较为接近。

表 3 两种 AlCrTiN 涂层的 H 、 E^* 、 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 、 We 、 σ 和 L_{C1} 、 L_{C2} 值Table 3 H , E^* , H/E^* , H^3/E^{*2} , We , σ and L_{C1} , L_{C2} values of two AlCrTiN coatings

Deposition temperature/°C	H /GPa	E^* /GPa	H/E^*	H^3/E^{*2}	We /%	σ /GPa	L_{C1} /N	L_{C2} /N
300	10.58	401.80	0.028	0.008	29.24	-2.042	29.0	40.2
400	17.23	422.92	0.042	0.039	40.99	-1.032	31.9	39.4

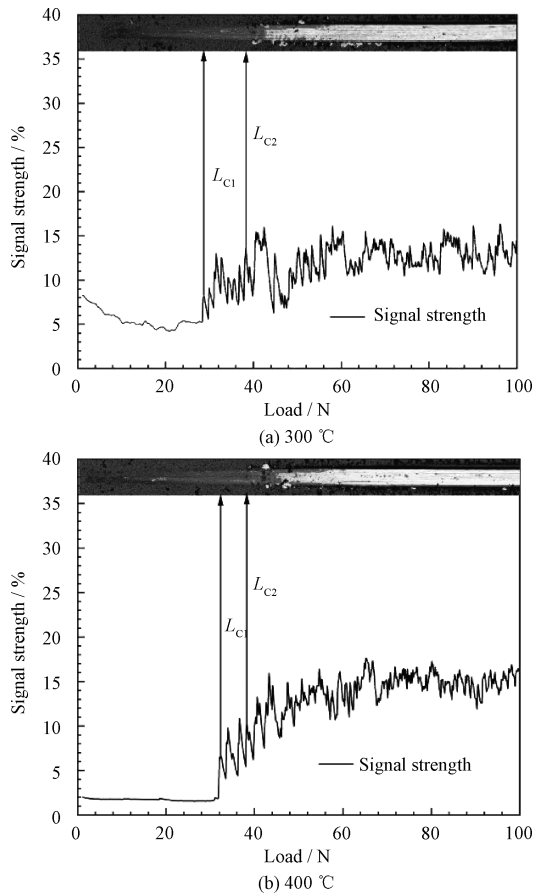


图 3 AlCrTiN 涂层声发射信号和划痕形貌图

Fig. 3 Acoustic emission signal and scratch morphologies of AlCrTiN coatings

2.3 抗摩擦磨损性能

图 4 为在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的摩擦因数曲线图。沉积温度为 300 °C 时,涂层在摩擦初期波动较大,属于不稳定阶段,随着摩擦时间延长,逐渐趋于平稳,摩擦因数在小范围内波动;而沉积温度为 400 °C 时,涂层的摩擦因数曲线更加平稳,曲线波动较小。300 °C 和 400 °C 温度下制备涂层的平均摩擦因数分别为 0.630 8 和 0.585 8。图 5 显示了两种涂层的磨损率,分别为 $1.066 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 和 $9.59 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。涂层的摩擦因数和磨损率都随沉积温度增加而降低,符合 Archard 理论^[17],即涂层的摩擦因数与硬度成反比。另外,400 °C 温度下制备涂层的 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 和 We 值更高,说明其具有更强的抗弹性变形和抗塑性

变形能力,摩擦过程中不容易产生裂纹,有利于降低磨损率。

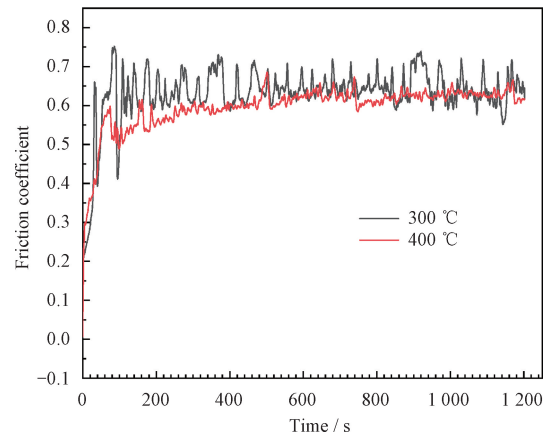


图 4 AlCrTiN 涂层的摩擦因数曲线图

Fig. 4 Friction coefficient vs time curves of AlCrTiN coatings

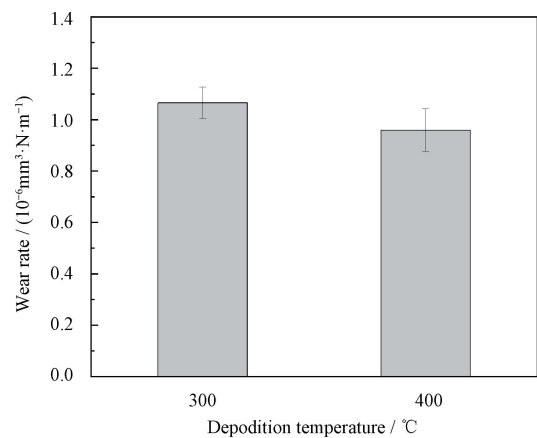


图 5 AlCrTiN 涂层的磨损率

Fig. 5 Wear rate of AlCrTiN coatings

图 6 为在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层的磨痕形貌图。由图可知,两种涂层经过载荷循环作用,磨痕均呈现出完整且未被磨穿的状态,表现出良好的耐磨性。沉积温度为 400 °C 的涂层磨痕更窄,这是由于其硬度较高,可以有效抵抗对磨副的压入。此外,它具有较高的 H/E^* 与 H^3/E^{*2} 值,更好的韧性和弹性恢复能力,能够将施加在涂层表面的载荷在更宽的区域内得到释放^[13,18],高韧性材料在剪切应力作用下更容易产生滑移,从而有效避免犁沟状磨损现象的发生,提高耐磨

性能^[19]。

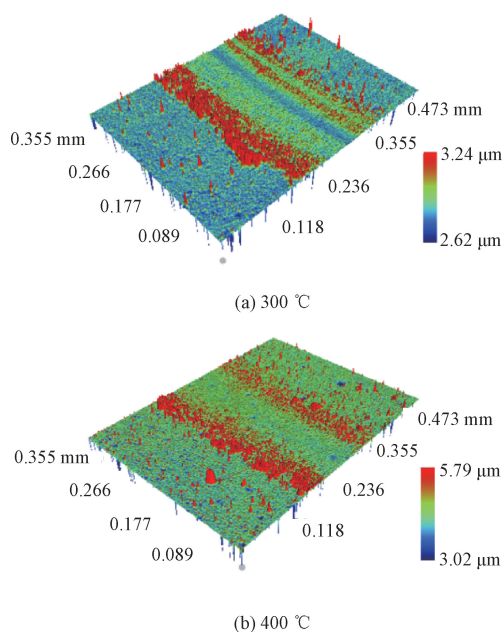


图6 AlCrTiN 涂层的磨痕形貌图

Fig. 6 Wear scar morphology of AlCrTiN coatings

2.4 高温热稳定性能

图7为两种 AlCrTiN 涂层在 700 °C 真空条件下保温 1 h 后的 XRD 衍射图。从图中可以看到,两种涂层经过热处理后,主要相结构仍为 NaCl 型的 fcc-(Al,Ti,Cr)N, 含有少量的 AlTi₂、AlCr 合金相。涂层中 fcc-(Al,Ti,Cr)N 相依然沿 (111) 晶面择优生长。与热处理前的衍射峰位相比, fcc-(Al,Ti,Cr)N 衍射峰向大角度偏移,这是因为涂层经过 700 °C 保温 1 h 后,内部发生应力弛豫和缺陷愈合,使压应力降低^[20]。

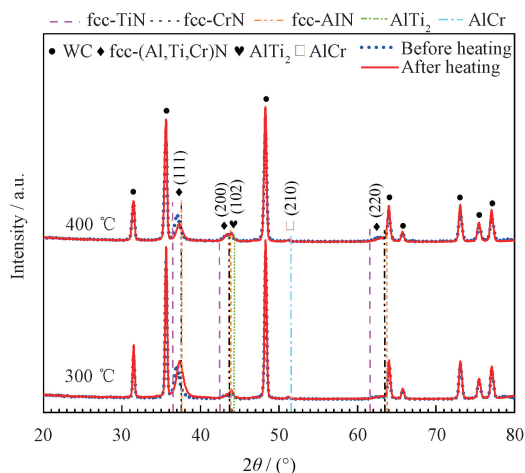


图7 AlCrTiN 涂层在 700 °C 保温 1 h 后的 XRD 衍射图

Fig. 7 XRD diffraction patterns of AlCrTiN coatings after heat treatment at 700 °C for 1 h

图8为在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层热处理前后的加载卸载曲线。从图8中可以看出:在相同载荷作用下,热处理后的 AlCrTiN 涂层,最大压入深度均减小。硬度分别由 10.58 GPa 和 17.24 GPa 提升到 24.32 GPa 和 25.97 GPa。涂层硬度提升是因为真空热处理后,原子发生扩散,缺陷愈合。此外,两种涂层经过 700 °C 保温 1 h 后的 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 和 We 也有所提高,如表4所示。说明两种涂层热处理后,抗弹性变形、抗塑性变形能力以及韧性增强。

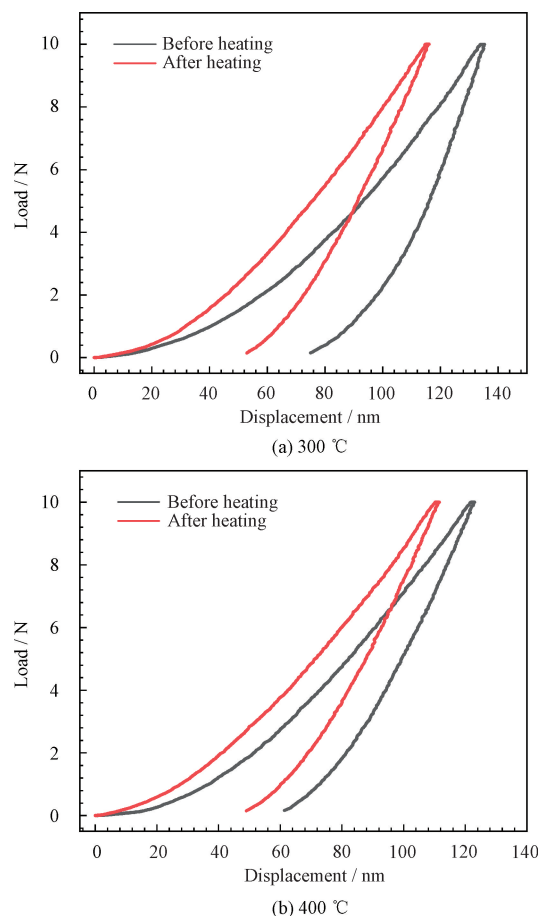


图8 AlCrTiN 涂层热处理前后的加载卸载曲线

Fig. 8 Loading and unloading curves of AlCrTiN coatings before and after heat treatment

表4 两种 AlCrTiN 涂层热处理后的 H 、 E^* 、 H/E^* 、 H^3/E^{*2} 、 We 值

Table 4 H , E^* , H/E^* , H^3/E^{*2} , We value of the two AlCrTiN coatings after heat treatment

Deposition temperature/°C	H /GPa	E^* /GPa	H/E^*	H^3/E^{*2}	We /%
300	24.32	522.39	0.045	0.056	47.67
400	25.97	547.23	0.046	0.060	47.29

图9为 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层在 700 °C 真空退火后的临界载荷 L_{C1} 和 L_{C2} 值。

涂层的结合强度与涂层硬度、弹性模量、 W_e 值、表面粗糙度、残余应力、结构致密性和晶体缺陷有关^[21]。由图可知,两种 AlCrTiN 涂层经过 700 °C 保温 1 h 热处理后,临界载荷 L_{C1} 和 L_{C2} 均呈现上升趋势。 L_{C1} 值分别由 28.97 N 和 31.92 N 提高至 35.69 N 和 37.71 N, L_{C2} 值分别由 40.2 N 和 39.4 N 提高至 40.6 N 和 42.2 N。一方面是因为热处理后涂层硬度提高,有利于结合力增强。另一方面是在加热过程中,涂层内部原子扩散,离子空位等缺陷愈合有助于提高涂层与基体之间的结合力。

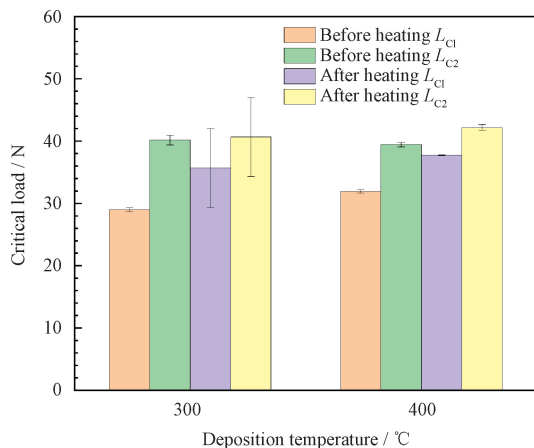


图 9 两种 AlCrTiN 涂层热处理后的 L_{C1} 、 L_{C2} 值

Fig. 9 L_{C1} and L_{C2} values of the two AlCrTiN coatings before and after heat treatment

2.5 切削性能

图 10 为无涂层铣刀和 AlCrTiN 涂层铣刀磨损宽度随时间的变化曲线。由曲线可以发现:无涂层铣刀后刀面平均磨损宽度随着切削时间增加迅速增长,很快达到了磨钝标准。与无涂层铣刀相比,涂层铣刀后刀面磨损速率明显降低。以磨损宽度 0.2 mm 为磨钝标准,无涂层铣刀、300 °C 和 400 °C 温度制备的涂层铣刀的切削寿命分别为 78 min、249 min 和 270 min。300 °C 和 400 °C 温度制备的涂层铣刀切削寿命分别是无涂层铣刀的 3.2 倍和 3.5 倍。由此可知:AlCrTiN 涂层可有效延长刀具的切削寿命,这是因为涂层提高了刀具的硬度和耐磨性。400 °C 比 300 °C 温度下制备的涂层铣刀具有更长的切削寿命,这是因为 400 °C 制备涂层具有更高的硬度和韧性,同时摩擦因数较低,有利于提高刀具的切削性能。

图 11 为无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀切削温度随时间的变化曲线。从图中可以看出:切削 10 min 时,三把铣刀切削温度相近,均在 100 °C 左右;随着切削时间延长,无涂层铣刀切削温度直线

上升,磨损剧烈。刀具达到磨钝标准时,切削温度为 210.9 °C。观察 300 °C 和 400 °C 制备涂层刀具切削温度曲线,可以看出除个别时间点(10 min 的奇数倍)温度较上个时间点有所降低,这是因为刀具取出,热量散发,温度降低;两把刀具切削温度基本上随着切削时间延长不断增大,切削结束时,达到最高温度,分别为 563.9 °C 和 581.3 °C。涂层铣刀达到磨钝标准时的温度远高于无涂层铣刀,一方面可能是因为 AlCrTiN 涂层属于陶瓷材料,其导热系数低,传热慢^[22];另一方面是涂层铣刀的切削时间更长,刀具磨损后与工件摩擦加剧,温度不断增加。

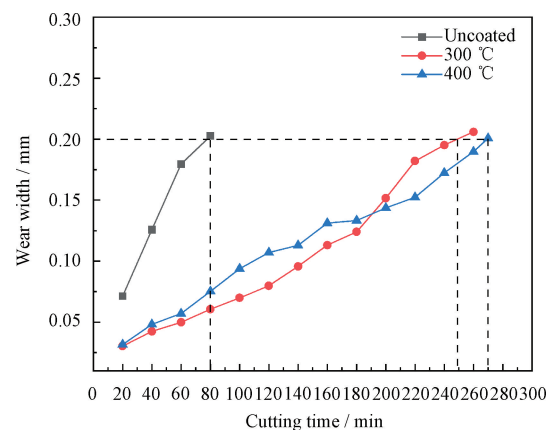


图 10 无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀磨损宽度随时间的变化

Fig. 10 Wear width vs cutting time curves of the uncoated and AlCrTiN coated milling cutters

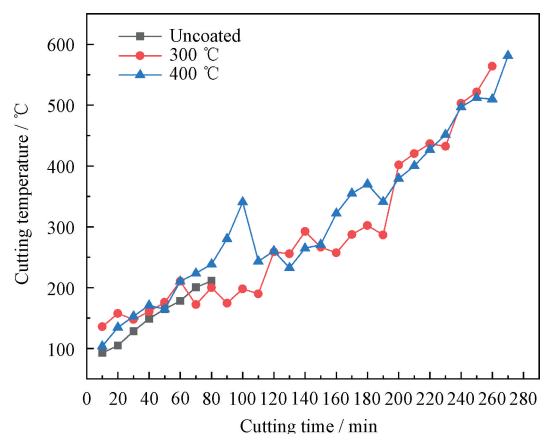


图 11 无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀切削温度随时间的变化

Fig. 11 Cutting temperature vs cutting time curves of uncoated and two AlCrTiN coated milling cutters

图 12 为无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀切削力随切削时间的变化曲线。无涂层铣刀在切削前 60 min 以内,切削力不断增大至 104.32 N,随后切削力波动较大。300 °C 和 400 °C 温度制备 AlCrTiN 涂层

铣刀,在切削 140 min 前,切削力均呈稳定上升趋势,但在 140 min 后两把涂层铣刀切削力也出现较大的波动现象。切削后期切削力波动较大,可能是由于刀具磨损增大,切削过程中振动加剧。

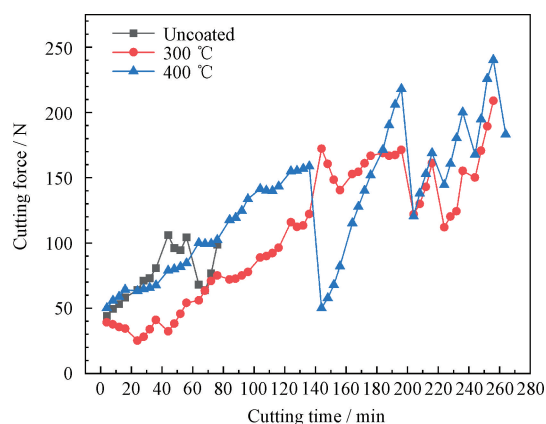


图 12 无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 纳涂层铣刀切削力随时间的变化

Fig. 12 Cutting force vs cutting time curves of the uncoated and two AlCrTiN coated milling cutters

图 13 为无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀

切削 20 min 和达到磨钝标准时的磨损形貌。由图 13a~13c 可知:同样切削 20 min,两把涂层铣刀的切削宽度大约在 0.03 mm,而无涂层铣刀的磨损宽度为 0.07 mm。无涂层铣刀的磨损宽度是涂层铣刀的 2.4 倍左右,说明涂层铣刀具有更高的耐磨性能。

当三把铣刀都达到磨钝标准时,后刀面磨损形貌如图 13d~13f 所示,无涂层铣刀后刀面磨损带呈现出一道道清晰的条状沟痕,这些沟痕是因为工件材料中的硬质点与刀具接触,划伤刀具表面,使刀具发生严重的磨粒磨损^[23]。在切削过程中,持续伴随着磨粒磨损,是无涂层刀具失效的主要原因。300 °C 下制备的涂层铣刀后刀面不仅呈现出一道道沟痕,表面还存在一些附着物,这些附着物是刀具与工件材料发生粘结形成的积屑瘤,积屑瘤在切削过程中动态生长,在其被切屑带走时,会带走涂层甚至刀具表面材料,挤压涂层刀具表面,加速刀具磨损^[24-25]。400 °C 下制备的涂层铣刀后刀面也有沟痕与积屑瘤,同时出现少量的蓝色物质,通过 EDS 分析该区域主要成分是 O 和 W 元素,说明在高温下刀具中的 W 和 O 发生氧化,生成了氧化钨。

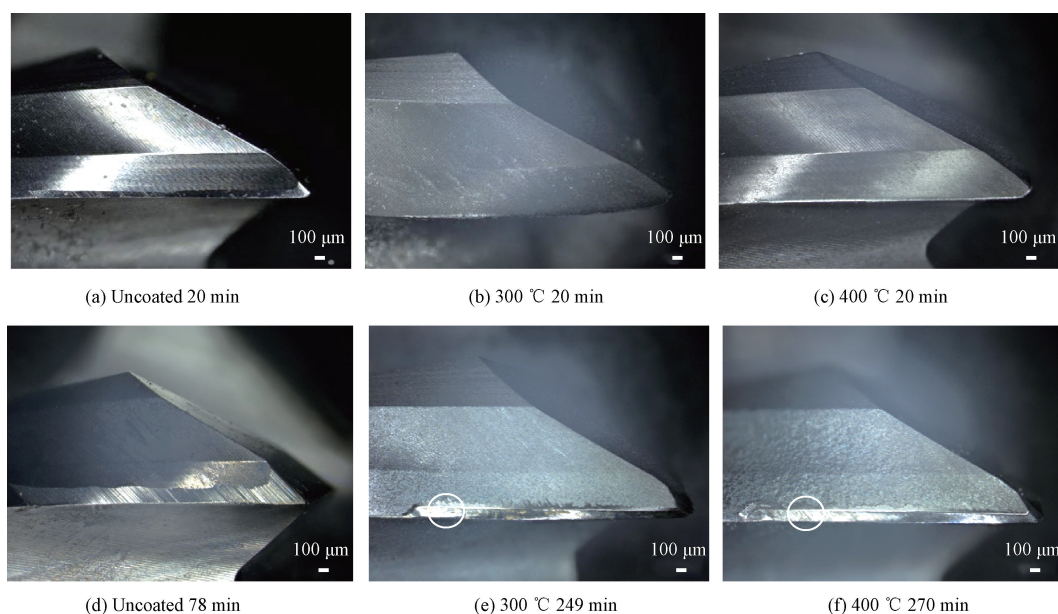


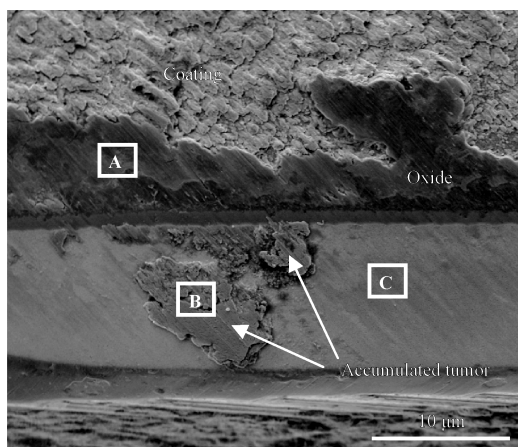
图 13 无涂层铣刀和两种 AlCrTiN 涂层铣刀切削 20 min 和达到磨钝标准时的磨损形貌

Fig. 13 Wear morphologies of the uncoated and two AlCrTiN coated milling cutters

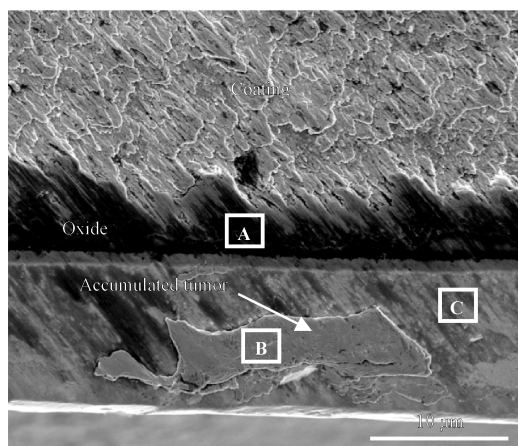
采用扫描电镜进一步观察图 13e、13f 中标记区域的磨损形貌,如图 14 所示。由图可知,两种涂层铣刀后刀面均有条状沟痕,这是磨粒磨损造成的。同时刀具表面附着许多块状物,这可能是工件材料粘附于刀具上形成的积屑瘤。采用 EDS 分析了图 14a、14b 中 A、B 和 C 区域的元素成分。两种涂层 A 区域均含有大量的 O、Fe 和 Si 元素,而 Al、Cr、Ti 元

素含量较少,说明在高速切削下,工件材料发生氧化,生成了 Fe、Si 的氧化物,附着于刀具表面切削界面处。区域 B 均检测到了大量的 Fe 元素,含量为 50 at. % 左右,还检测到 12 at. % 左右的 O 元素,此外也检测到少量的 Mo、V 等元素,证明工件材料在切削过程中发生粘结,形成积屑瘤附着在后刀面上。两涂层区域 C 的 EDS 结果显示:主要元素为 W、Co、

C 等, 还有微量的 Al、Cr、Ti 元素, 说明切削区 AlCrTiN 涂层均已被磨损掉, 露出基体。综上所述, 无涂层铣刀的磨损机理主要是磨粒磨损, 涂层铣刀的失效形式是磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损。



(a) Magnification of marked area in Fig. 13 e



(b) Magnification of marked area in Fig. 13 f

图 14 AlCrTiN 涂层铣刀后刀面扫描电镜图

Fig. 14 SEM image of the flank face of AlCrTiN coated milling cutter

3 结论

采用电弧离子镀和磁控溅射复合技术, 改变沉积温度制备了两种 AlCrTiN 四元涂层, 研究了沉积温度对涂层组织结构与性能的影响。主要结论如下:

(1) 在 300 °C 和 400 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层主要由 fcc-(Al, Ti, Cr)N 相组成, 沿 (111) 晶面择优生长。随着沉积温度增大, 沉积速率增加, 涂层厚度增大。

(2) 400 °C 比 300 °C 温度下制备的 AlCrTiN 涂层表现出更好的力学性能和耐磨性。在 700 °C 保温 1 h 后, 两种涂层的硬度、结合力都有很大提升, 表

现出优异的高温热稳定性。

(3) 针对 H13 模具钢切削, 300 °C 和 400 °C 温度下制备的涂层铣刀切削寿命分别是无涂层铣刀的 3.2 倍和 3.5 倍。

综上, 采用电弧离子镀和磁控溅射复合技术可以制备出性能优异的 AlCrTiN 涂层, 用于模具钢切削显著提升刀具使用寿命, 同时有望用于切削其他难加工材料加工。

参 考 文 献

- [1] GENG D S, LI H X, ZHANG Q, et al. Effect of incorporating oxygen on microstructure and mechanical properties of AlCrSiON coatings deposited by arc ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 310: 223-230.
- [2] FENG Y P, ZHANG L, KE R X, et al. Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 43: 241-249.
- [3] GARKAS W, WEIB S, WANG Q M. $(Cr_{1-x}Al_x)N$ as a candidate for corrosion protection in high temperature segments of CCS plants[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 70(8): 3761-3770.
- [4] FAN Q X, ZHANG J J, WU Z H, et al. Influence of Al content on the microstructure and properties of the CrAlN coatings deposited by Arc Ion Plating[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2017, 30(12): 1221-1230.
- [5] FORSEN R, JOHANSSON M P, ODÉN M, et al. Effects of Ti alloying of AlCrN coatings on thermal stability and oxidation resistance[J]. Thin Solid Films, 2013, 534: 394-402.
- [6] XU Y X, CHEN L, YANG B, et al. Effect of CrN addition on the structure, mechanical and thermal properties of Ti-Al-N coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 506-512.
- [7] 韩亮, 杨立, 陈仙, 等. 氮化物硬质涂层中 Cr、Ti 和 Al 元素对摩擦磨损特性的影响[J]. 真空, 2012, 49(2): 47-51.
HAN L, YANG L, CHEN X, et al. Effects of chromium, titanium and aluminum on the friction and wear properties of nitride hard coatings[J]. Vacuum, 2012, 49(2): 47-51. (in Chinese)
- [8] 贵宾华, 周晖, 郑军, 等. 脉冲峰值电流对 HIPIMS/DCMS 共沉积制备 AlCrTiN 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 56-65.
GUI Binhua, ZHOU Hui, ZHENG Jun, et al. Effects of peak target current on properties of AlCrTiN coatings prepared by HIPIMS/DCMS[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 56-65. (in Chinese)
- [9] 郑军. 四元 AlCrTiN 高温耐磨涂层制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018: 34-46.
ZHENG Jun. The research on preparation and properties of quaternary AlCrTiN high temperature wear resistant coatings[D].

- Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018: 34-46. (in Chinese)
- [10] LEE D N. A model for development of orientation of vapour deposits[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(12): 4375-4378.
- [11] 赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 沉积工艺参数对电弧离子镀膜沉积速率影响的研究进展[J]. 真空与低温, 2020, 26(5): 385-391.
- ZHAO Yanhui, SHI Wenbo, LIU Zhonghai, et al. Progress on effects of deposition processing parameters on coatings deposition rate for arc ion plating[J]. Vacuum and Cryogenics, 2020, 26(5): 385-391. (in Chinese)
- [12] LUO Q. Temperature dependent friction and wear of magnetron sputtered coating TiAlN/VN[J]. Wear, 2011, 271(9): 2058-2066.
- [13] ZHANG S H, WANG L, WANG Q M, et al. A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating; II. Thermal stability and oxidation resistance[J]. Surface and Coating Technology, 2013, 214: 160-167.
- [14] LU Y H, SHEN Y G. Effect of carbon content on thermal stability of Ti-C_x-N_y thin films [J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(3): 671-678.
- [15] GUO C Q, PEI Z L, FAN D, et al. Microstructure and tribomechanical properties of (Cr, N) - DLC/DLC multilayer films deposited by a combination of filtered and direct cathodic vacuum arcs[J]. Diamond and Related Materials, 2015, 60: 66-74.
- [16] 肖白军. AlCrN/AlTiSiN 纳米多层刀具涂层的制备及其性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- XIAO Baijun. Fabrication and properties of AlCrN/AlTiSiN nano-layered coatings on cutting tools [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2019. (in Chinese)
- [17] LIU Y M, HAN R Q, LIU F, et al. Sputtering gas pressure and target power dependence on the microstructure and properties of DC-magnetron sputtered AlB₂-type WB₂ films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 703: 188-197.
- [18] YOUSAF M I, PELENOVICH V O, YANG B, et al. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 282: 94-102.
- [19] PEYQAMBARIAN M, AZADI M, AHANGARANI S. An evaluation of the effects of the N₂/ar gas flux ratio on various characteristics of TiC_{0.3}N_{0.7} nano-structure coatings on the cold work tool steel by Pulsed Dc-pacvd[J]. Surface and Coating Technology, 2019, 366: 366-374.
- [20] 钟星, 王启民, 许雨翔, 等. 占空比对脉冲电弧离子镀膜 AlCrSiN 涂层热稳定性和抗氧化性的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 99-107.
- ZHONG Xing, WANG Qimin, XU Yuxiang, et al. Effects of duty cycle on thermal stability and oxidation resistance of AlCrSiN coatings deposited by Pulsed Arc Ion Plating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 99-107. (in Chinese)
- [21] MENG X X, FAN J, BAO K, et al. Structural stability and electrical properties of AlB₂-type MnB₂ under high pressure[J]. Chinese Physics B, 2014, 23(1): 311-315.
- [22] 孙文瑶. 纳米晶涂层的热稳定性和高温氧化行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- SUN Wenyao. Research on thermal stability and high temperature oxidation behavior of nanocrystalline coating [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021. (in Chinese)
- [23] LI P, CHEN L, WANG S Q, et al. Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 40: 51-57.
- [24] 范其香, 王欣, 王政权, 等. TiCN 涂层硬质合金刀具铣削性能研究[J]. 工具技术, 2020, 54(4): 20-23.
- FAN Qixiang, WANG Xin, WANG Zhengquan, et al. Cutting properties of TiCN coated carbide cutter in milling [J]. Tool Technology, 2020, 54(4): 20-23. (in Chinese)
- [25] 孙磊, 熊计, 杨天恩. 金属陶瓷及硬质合金表面 CVD/PVD 涂层的摩擦与切削性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 45-55.
- SUN Lei, XIONG Ji, YANG Tianen. Friction and cutting properties of CVD/PVD Coatings on Cermet and Cemented Carbide Surfaces [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 45-55. (in Chinese)

作者简介: 林静,女,1995 年出生,硕士研究生。主要研究方向为表面改性技术。

E-mail:1963436454@qq.com

范其香(通信作者),女,1987 年出生,博士,副教授,硕士研究生导师。主要研究方向为表面工程。

E-mail:qxan2015@163.com