

氮氩比对模具钢表面镀 CrAlN 薄膜形貌和性能的影响

付泽钰, 王天国

(湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002)

摘要: **目的** 提高 H13 模具钢的表面性能, 延长模具使用寿命。**方法** 采用多弧离子镀技术, 以氮气作为反应气体, 通过改变氮气流量的方法制备出不同原子含量的 CrAlN 薄膜, 研究氮氩比对 CrAlN 薄膜表面形貌、组织结构、硬度、结合力、抗高温氧化性及耐腐蚀性的影响。**结果** 随着氮氩比增加, CrAlN 薄膜表面大颗粒数量减少, 大颗粒尺寸变小, 薄膜表面逐渐均匀致密, 孔隙率降低, 表面粗糙度下降。CrN(200)衍射峰逐渐增强, 六方相 AlN(101)逐渐消失, 硬度、结合力、抗高温氧化性及耐腐蚀性先升高、后降低。在氮氩比为 8:2 时, CrAlN 薄膜性能最优, 硬度达到最大值, 为 2400HV, 膜基结合力达到最大值, 约 29 N, 抗高温氧化性能及耐腐蚀性能达到最佳。**结论** 通过多弧离子镀技术在 H13 模具钢表面制备 CrAlN 薄膜, 可以提高其表面性能, 延长使用寿命。当氮氩比为 8:2 时, 在 H13 模具钢表面制备出的 CrAlN 薄膜性能最佳。

关键词: 多弧离子镀; CrAlN 薄膜; 抗氧化性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0105-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.011

Effect of the Ratio of Nitrogen and Argon on the Microstructure and Properties of CrAlN Film Deposited on Die Steel Surface

FU Ze-yu, WANG Tian-guo

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

ABSTRACT: H13 steel is widely used in the die industry because of its excellent performance, but the poor working environment often makes the surface of H13 die steel fail. In this paper, CrAlN thin film is prepared on the surface of H13 die steel by multi-arc ion plating technology to improve the surface performance of H13 die steel and prolong the service life of the die. In the experiment, nitrogen was used as the reaction gas to prepare CrAlN films with different atomic contents by changing the nitrogen flow rate. The effects of nitrogen-argon ratio on the surface morphology, microstructure, hardness, adhesion, high temperature oxidation resistance and corrosion resistance of CrAlN films were studied. The results showed that with the increase of nitrogen argon ratio, the number of large particles on the surface of CrAlN film decreased, the diffraction peak of CrN(200)

收稿日期: 2021-01-25; 修订日期: 2021-05-31

Received: 2021-01-25; Revised: 2021-05-31

基金项目: 湖北省教育厅科学技术项目 (Q20181802)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Education Department of Hubei Province (Q20181802)

作者简介: 付泽钰 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料的表面处理。

Biography: FU Ze-yu (1996—), Male, Postgraduate, Research focus: surface treatment of metallic materials.

通讯作者: 王天国 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程技术和材料。

Corresponding author: WANG Tian-guo (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering technologies and materials.

引文格式: 付泽钰, 王天国. 氮氩比对模具钢表面镀 CrAlN 薄膜形貌和性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 105-112.

FU Ze-yu, WANG Tian-guo. Effect of the Ratio of Nitrogen and Argon on the Microstructure and Properties of CrAlN Film Deposited on Die Steel Surface[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 105-112.

gradually increased, and the hexagonal AlN(101) gradually disappeared. The hardness, adhesion, high temperature oxidation resistance and corrosion resistance first increased and then decreased. When the ratio of nitrogen and argon was 8 : 2, the CrAlN film had the best performance, the hardness reached the maximum value of 2400HV, the adhesion between film and substrate reached the maximum value of 29 N, and the high temperature oxidation resistance and corrosion resistance were the best. The experimental results show that the CrAlN film prepared on the surface of H13 die steel by multi-arc ion plating technology can improve the surface properties and prolong the service life. When the ratio of nitrogen to argon is 8 : 2, the CrAlN film prepared on the surface of H13 die steel is the best.

KEY WORDS: multi-arc ion plating; CrAlN film; oxidation resistance; corrosion resistance

汽车模具钢作为我国汽车行业的支柱,近年来在世界经济的推动下得到飞速发展,提高模具质量、延长模具使用寿命是当前迫切解决的关键问题。H13 模具钢在较高温度时具有较好的强度、硬度和抗热疲劳性能,被广泛用作压铸模、热冲模等热作模具材料^[1]。工作环境恶劣、表面硬度低及耐磨性较差是其失效的主要原因^[2-3]。模具性能的提高仅仅依靠基体提升是很困难的,使用表面技术可以只改变表面的化学成分、相结构,从而大幅度提升模具表面性能,可以收到事半功倍的效果^[4-6]。目前,汽车模具制造企业对于模具钢的表面处理技术大多为表面淬火、渗碳/氮等,然而这些技术都存在渗氮层较薄、表面分布不均匀等问题。多弧离子镀技术具有离化率大、生产效率高等特点,近年来广泛应用于刀具、航空航天、装饰等领域,但在模具表面强化应用较少^[7-8]。

CrN 薄膜具有较高的硬度、耐磨性、耐腐蚀性能,被广泛应用于刀具、模具等工具上。P. H. Mayrhofer 等人^[9]研究发现,CrN 薄膜的最高抗高温氧化温度只有 650 °C,但随着现代工业的发展,模具的工作温度越来越高,CrN 薄膜的性能已经不能满足生产需求^[10]。CrAlN 是在 CrN 中加入半径较小的 Al 原子形成的,其中 Al 原子以固溶的方式替代一部分 Cr 原子,形成亚稳态的三元固溶体,在固溶强化、细晶强化作用下,CrAlN 薄膜的力学性能、抗氧化性能及耐腐蚀性能相较于 CrN 薄膜都有很大的提升^[11-17]。余春燕等人^[18]采用闭合非平衡磁控溅射技术制备出了 CrAlN 薄膜,研究发现,随着偏压的增加,CrAlN 薄膜中的 Al 含量逐渐增加,CrAlN 薄膜的抗氧化性能逐渐提升,但制备过程对基体表面光洁度要求严格。蔺增等人^[19]采用电弧离子镀技术以不同的负偏压沉积 CrAlN 薄膜,研究表明,当负偏压为-200 V 时,薄膜表面晶粒尺寸最小,力学性能最优。Zhao Zilong 等人^[20]采用磁控溅射技术在基体沉积 CrAlN 薄膜前加入 CrAl 过渡层,研究了 CrAl 过渡层对膜层和基体结合性能的影响。试验结果显示,CrAl 过渡层能有效提高膜基结合力,延长薄膜使用寿命。氮氩比、基体偏压、沉积温度等工艺参数都能对 CrAlN 薄膜性能产生影响。氮氩比是氮气和氩气的流量比,氮氩比决定 CrAlN 薄膜的结构,从而决定其性能^[21-25]。目前,大多学者研究负偏压对 CrAlN 薄膜性能的影响,而对

于氮氩比对 CrAlN 薄膜性能影响的研究较少,且多弧离子镀技术制备 CrAlN 薄膜大都用于刀具表面,对于模具钢表面保护的研究较少。本文采用多弧离子镀技术在 H13 模具钢表面制备 CrAlN 薄膜,并研究不同氮氩比对 CrAlN 薄膜的微观形貌、相结构、硬度、结合力、耐腐蚀性能以及抗高温氧化性能的影响。

1 试验

1.1 基体预处理

基体材料为 H13 模具钢,尺寸为 20 mm×10 mm×8 mm。为保证基体硬度,对材料进行热处理:先加热至 750 °C,保温 25 min,然后升到 1050 °C,保温 20 min,气、油淬火,再 450 °C 回火 2 次。用砂纸逐级打磨至 1500 目,然后再用抛光机将表面抛光至粗糙度 $Ra < 0.8 \mu\text{m}$,最后分别用丙酮和无水乙醇超声波各清洗 30 min,烘干后放入炉内。

1.2 薄膜制备

镀膜实验采用 TSU-650 型多功能镀膜机,Cr-Al 合金靶。将炉中真空抽至 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,随后通入高纯氩气使压强为 2 Pa,调节偏压电源 400 V 对炉内试样进行偏压清洗。30 min 后,调低偏压到 100 V,且调节氩气达到镀膜压强,打开镀膜电源先预镀 CrAl 层 5 min,以提高膜基结合力。然后通入氮气镀膜 30 min,随炉冷却至室温,取出试样。CrAlN 薄膜沉积工艺参数见表 1。

表 1 CrAlN 薄膜沉积工艺参数
Tab.1 CrAlN film deposition process parameters

Sample	Vacuum/Pa	N ₂ /Ar ratios	Bias voltage/V	Time/min
1	0.8	5 : 5	100	30
2	0.8	6 : 4	100	30
3	0.8	7 : 3	100	30
4	0.8	8 : 2	100	30
5	0.8	9 : 1	100	30

1.3 性能测试

采用 JSM-6510LV 型扫描电镜 (SEM) 观察镀层的表面形貌和显微结构。采用能谱仪分析 CrAlN 涂

层中各元素含量。采用 HV-1000 型显微硬度计测量镀层的显微硬度, 载荷为 0.49 N, 加载时间为 30 s, 每个试样取 6 个点进行检测, 取平均值。采用 WS-2005 型涂层附着自动划痕仪测量薄膜的膜基结合力, 试验载荷为 40 N, 加载速率为 40 N/m, 每个样品测 3 组数据, 取平均值。采用 SX-25-10 箱式电阻炉, 将试样在 800 ℃ 下保温 60 min 后, 取出试样, 使用电子秤测量试样氧化前后的质量差, 并计算出单位面积上氧化质量增量。采用电化学工作站测试薄膜的耐腐蚀性能, 将测试面用石蜡密封至 1 cm², 使用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 纯铂电极作为辅助电极, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液, 电位扫描范围为-1000~1000 mV, 扫描速率为 10 mV/min。

2 结果与讨论

2.1 CrAlN 薄膜表面形貌

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 SEM 表面形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出, CrAlN 薄膜表面存在尺

寸不同、分布不均匀的大颗粒。随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜表面大液滴数量逐渐减少, 大颗粒尺寸逐渐减小, 见图 1d、e。由此可以得到, 氮氩比对 CrAlN 薄膜表面有明显影响, 随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜表面大颗粒数量减少, 尺寸变小, 薄膜表面逐渐均匀致密, 孔隙率降低, 表面粗糙度下降。大颗粒形成的原因是 CrAl 合金靶材的熔点较低, 在金属离子快蒸发时, 会直接形成大量原子。CrAl 合金靶中, Al 熔点较低, 在蒸发过程中, 会先形成大量 Al 原子, 由于炉腔内 N₂ 压不足, 这些 Al 原子在到达基体之前不能与 N₂ 在炉腔内发生碰撞反应, 从而聚合成团, 随后打在基体表面形成大颗粒^[16-17]。随着氮氩比增加, 炉腔内 N₂ 压逐渐提升, 蒸发出的 Ti 和 Al 在飞行过程中与 N₂ 发生碰撞反应的几率增加, 从而减少了大颗粒数量。同时, 由于炉腔内 N₂ 压升高, 在靶材附近蒸发的等离子体可以与足够多的 N₂ 反应, 生成熔点较高的 CrAlN 并沉积在靶材上, 阻碍靶材蒸发低熔点的 Ti、Al 大颗粒, 减少 CrAlN 薄膜表面大颗粒数量。

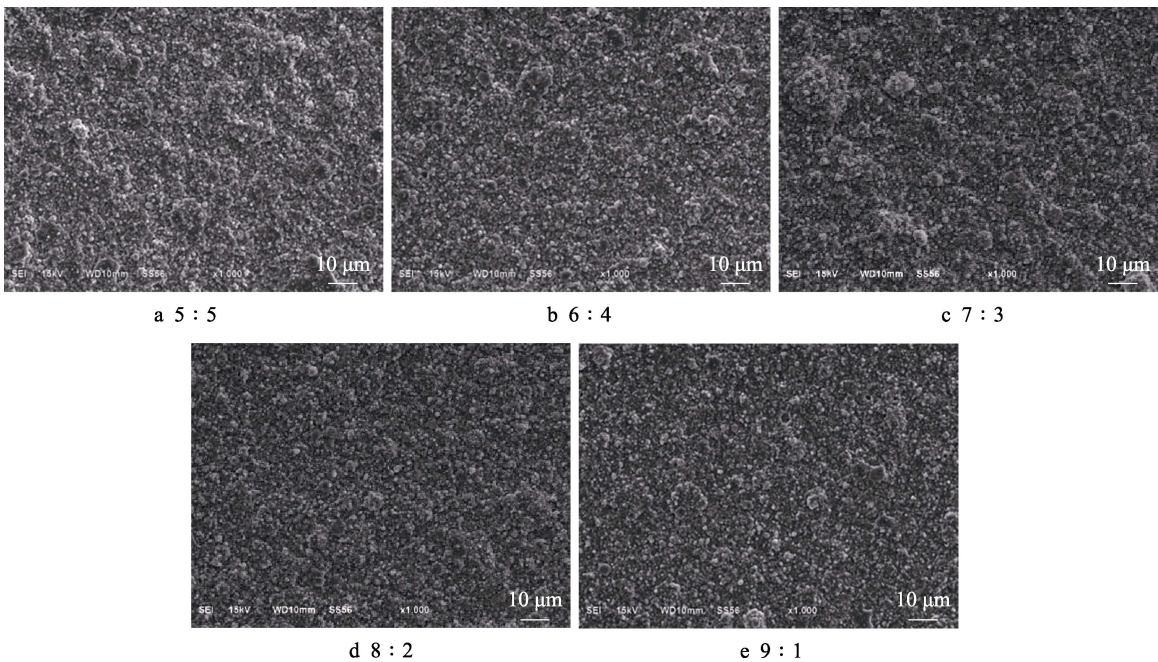


图 1 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜表面的 SEM 形貌
Fig.1 Surface SEM morphologies of CrAlN films at different N₂/Ar ratios

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 EDS 能谱见图 2, 薄膜表面的元素成分见表 2。由图 2、表 2 可以看出, 随着氮氩比增加, Cr、Al 元素含量逐渐下降, 而 N 元素含量逐渐升高。这是因为随着氮氩比增加, 炉腔内 N₂ 含量逐渐增加, 靶材溅射的 CrAl 能够和 N₂ 多次碰撞, 发生反应, 完全生成 CrAlN 沉积在基体表面。因此, 随着氮氩比增加, N 元素含量增加, Cr、Al 元素含量下降。

表 2 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的成分
Tab.2 Compositions of CrAlN films at different N₂/Ar ratios
at%

N ₂ /Ar ratios	Cr	Al	N
5 : 5	24.58	51.40	24.58
6 : 4	23.56	49.47	26.97
7 : 3	21.95	46.40	31.99
8 : 2	20.51	43.13	36.36
9 : 1	19.10	41.21	39.70

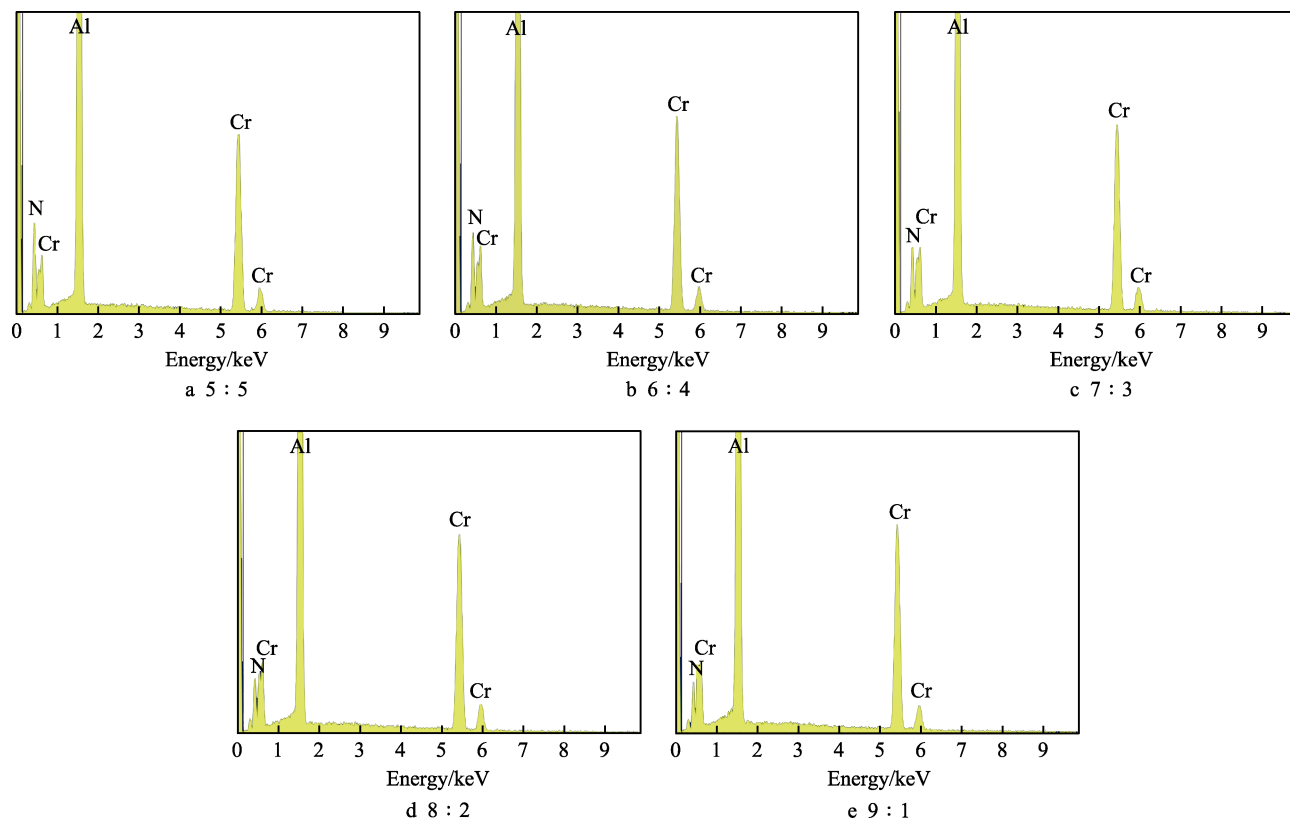


图2 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 EDS 能谱
Fig.2 EDS spectra of CrAlN films at different N_2/Ar ratio

2.2 CrAlN 薄膜截面形貌

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 SEM 截面形貌如图 3 所示。可以看出, 不同氮氩比下, CrAlN 薄膜的厚

度不同。随着氮氩比增加, CrAlN 薄膜厚度逐渐增加, 在氮氩比为 8 : 2 时达到最大值, 约 $18.3 \mu m$, 且膜层孔隙率最低, 致密性最佳。当氮氩比较小时, 炉腔内 N_2 含量较低, 此时 CrAl 靶通过电弧蒸发形成

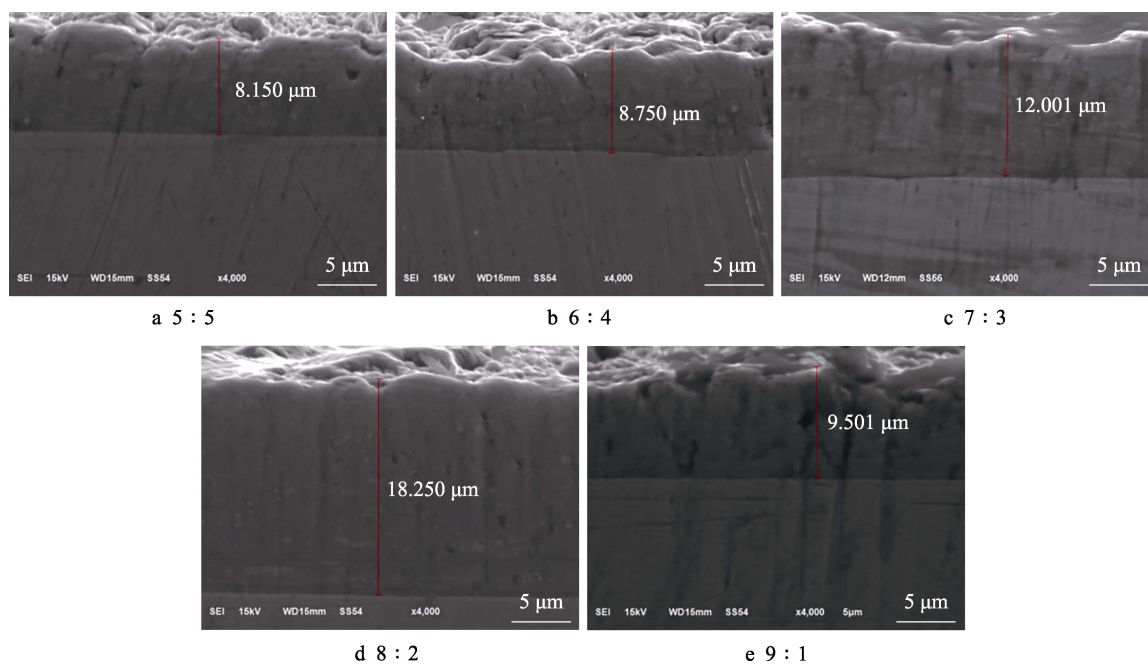


图3 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的截面 SEM 形貌
Fig.3 Section SEM morphologies of CrAlN films at different N_2/Ar ratios

大量的 CrAl 原子不能充分电离反应, 只能形成部分 CrAlN 沉积在基体表面。随着氮氩比增加, 炉腔内 N_2 含量升高, 蒸发的 CrAl 原子与 N_2 发生碰撞反应后完全电离, 再与 N_2 反应形成 CrAlN 后, 在基体表面成膜, 因此薄膜厚度逐渐增加。当氮氩比为 8 : 2 时, 此时蒸发的 CrAl 原子充分反应形成 CrAlN, 并在基体表面均匀成膜, 膜层中大颗粒数量也较少, 所以膜层孔隙率低、均匀致密。当氮氩比增加至 9 : 1 时, 炉腔内 N_2 含量过高, 增强了离子碰撞和散射, 因此沉积在基体表面的 CrAlN 减少。同时, 当 N_2 含量过高时, 过量的 N_2 与 CrAl 靶直接反应, 生成 CrAlN 沉积在靶材表面, 造成“靶中毒”现象, 直接产生部分 CrAlN 大颗粒沉积在基体表面, 同时也降低了 CrAl 靶的蒸发效率, 因此薄膜厚度降低, 薄膜表面孔隙率高, 膜层致密性差。

2.3 CrAlN 薄膜组织分析

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 XRD 衍射图谱见图 4。从图 4 中可以看出, CrAlN 薄膜呈现出类似 B1-NaCl 晶体结构, 表现为 CrN(200)、CrN(222)及 AlN(101)衍射峰择优取向。随着氮氩比的增加, CrN(200)衍射峰逐渐向右移动, 且逐渐变宽, AlN(101)衍射峰逐渐变窄变弱, 最终消失^[18]。在低的氮氩比下, 炉腔中 N_2 流量较小, Al^{3+} 的沉积速度较快, 形成 AlN 软相, 随着 N_2 流量的增加, 半径较大的 Cr 原子逐渐替代 AlN 中半径较小的 Al 原子, 膜层的择优取向最终转变为 CrN(200)晶面^[17]。另外, 随着氮氩比增加, CrN(200)衍射峰强度逐渐减弱, 衍射峰变宽。这是由于 CrN 晶格中部分 Cr 原子被 Al 原子取代, 引起晶格畸变, 晶格参数降低, 使得 CrAlN 薄膜晶粒细化, 形成更多的微晶, 提升了 CrAlN 薄膜性能。

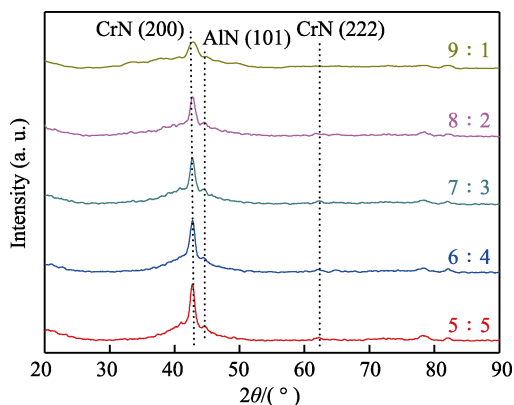


图 4 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of CrAlN films at different N_2/Ar ratios

2.4 CrAlN 薄膜硬度

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的显微硬度如图 5 所

示。从图 5 中可以看出, CrAlN 薄膜的显微硬度随着氮氩比的增加先升高、后下降, 在氮氩比为 8 : 2 时达到最大值, 约 2400HV, 是基体 H13 钢的 4 倍。氮氩比是通过改变薄膜的表面形貌以及相结构对 CrAlN 薄膜的显微硬度产生影响^[13,16]。从图 1 中不同氮氩比薄膜的 SEM 形貌可以看出, 当氮氩比较小时, 薄膜表面有较多大小不一且分布不均匀的大颗粒, 这些大颗粒降低了薄膜表面的力学性能。从图 3 中 CrAlN 薄膜的截面 SEM 形貌可以看出, 随着氮氩比的增加, 膜层厚度、致密性呈先增加、后减小的趋势, 造成硬度先增加、后减小。同时从图 4 可以看出, 在低的氮氩比下, 薄膜中形成硬度较低的六方软相 AlN(101), 使得薄膜硬度较低。随着氮氩比变大, 薄膜表面大颗粒数量减少, 六方软相 AlN 逐渐被替代成硬相 CrN, 薄膜表面力学性能逐渐提升^[14]。但是当炉腔内氮气到达临界值后, 过高的氮气压强会与靶材反应, 在阴极靶材表面生成 CrAlN, 并从靶材溅射出部分 CrAlN 颗粒直接沉积到基体表面, 不发生碰撞反应, 使得薄膜硬度下降。

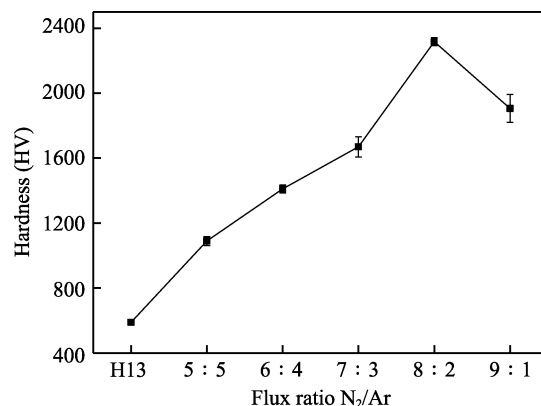


图 5 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的显微硬度
Fig.5 Microhardness of CrAlN films at different N_2/Ar ratios

2.5 CrAlN 薄膜结合力

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的膜基结合力如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜的膜基结合力先升高、后下降, 在氮氩比为 8 : 2 时达到最大值, 约 29 N。当氮氩比较低时, 炉腔内 N_2 含量不足, 从阴极靶材溅射出的离子不能全部与 N_2 发生碰撞反应, 部分离子直接沉积在基体上, 形成大颗粒。这些大小不一、分布不均匀的大颗粒会极大影响 CrAlN 薄膜的膜基结合力。随着氮氩比增加, 炉腔内 N_2 含量增加, 从阴极靶材溅射出来的离子可以和 N_2 发生充分的碰撞反应, 大颗粒数量逐渐减少, 生成尺寸较小的 CrAlN, 沉积在基体表面, 减小表面粗糙度, CrAlN 薄膜的膜基结合力逐渐增高。随着氮氩比继续增高, 炉腔内 N_2 含量过多, 使得 N_2 与靶材

发生反应,在靶材表面生成 CrAlN,形成“靶中毒”现象。靶材会直接溅射出 CrAlN,不能与 N_2 发生碰撞反应,在到达基体过程中会汇聚成大颗粒,溅射在膜层表面,导致薄膜的膜基结合力下降。同时,从 CrAlN 薄膜的截面 SEM 形貌可以明显看出,随着氮氩比增加,膜层的致密性呈先增强、后减弱的趋势,薄膜的厚度先增大、后降低。在氮氩比为 8:2 时,薄膜最厚,且致密性最优,因此结合力最好。

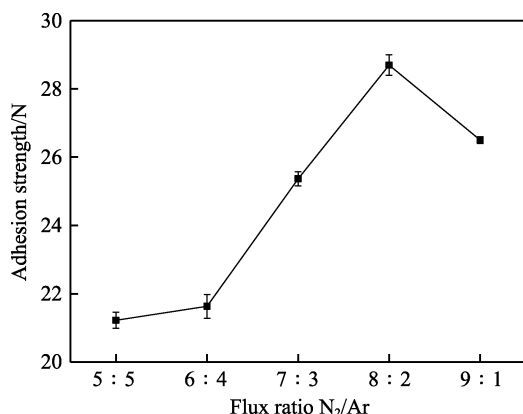


图6 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的膜基结合力

Fig.6 Adhesion strength of CrAlN films at different N_2/Ar ratios

2.6 CrAlN 薄膜高温氧化性能

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜在 800 °C 氧化 1 h 后的质量对比及质量增加率曲线见表 3 和图 7。可以看出,在不同氮氩比下制备的 CrAlN 薄膜,经过 800 °C 氧化 1 h 后,质量都有所增加。随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜的氧化质量增加率先下降、后升高,在氮氩比为 8:2 时,氧化质量增加率最低。因此, CrAlN 薄膜的抗高温氧化性能随着氮氩比的增加先增强、后减弱,在氮氩比为 8:2 时最强。CrAlN 薄膜氧化时,氧化膜的扩散主要是缺陷和晶界^[12]。从图 1 中 CrAlN 薄膜的 SEM 形貌可以看出,随着氮氩比增加, CrAlN 薄膜表面大颗粒数量逐渐减少,晶粒尺寸逐渐减小,表面更加均匀致密,因此薄膜抗氧化性能逐渐提升。当氮氩比为 9:1 时,表面大颗粒数量增多,薄膜抗氧化性下降。在 CrAlN 薄膜氧化过程中,介质中的氧原子逐渐向膜内扩散,薄膜中 Cr、Al 原子向膜层表面扩散。由于 Al 原子的扩散速度大于 Cr 原子,且 Al 原子拥有更强的亲氧性,因此在表面先形成一层致密的 Al_2O_3 膜层,阻碍膜层氧化。随着氧化继续进行, Cr 原子与氧生成 Cr_2O_3 ,最终在表面形成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 混合膜层,阻碍氧向内扩散,使 CrAlN 薄膜的抗高温氧化性能优异^[18]。

表 3 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜氧化前后的质量对比

Tab.3 Quality comparison of CrAlN films at different N_2/Ar ratios before and after oxidation

N_2/Ar ratios	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
Quality before oxidation/g	12.4682	12.4378	12.2924	12.4977	12.3386
Quality after oxidation/g	12.4718	12.4411	12.2954	12.5000	12.3415
Mass gain rate/%	0.029	0.027	0.024	0.018	0.023

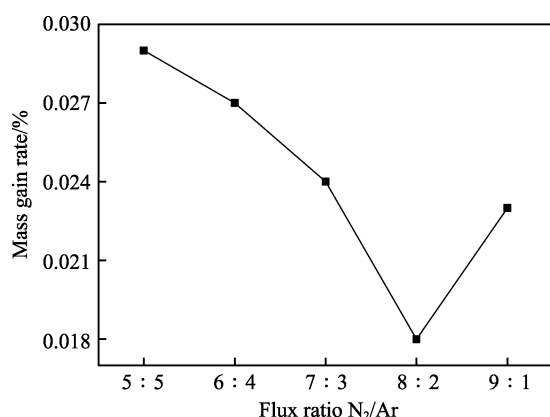


图7 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜在 800 °C 氧化 1 h 的质量增加率曲线

Fig.7 The mass gain rate curves of CrAlN films at different N_2/Ar ratios at 800 °C for 1 h

2.7 CrAlN 薄膜耐腐蚀性能

不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的动电位极化数据以及塔菲尔曲线见表 4 和图 8。从表 4 及图 8 可以看出,

随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜的自腐蚀电流密度先减小、后增加,在氮氩比为 8:2 时,自腐蚀电流密度最小。自腐蚀电流密度可以用来表征材料的耐腐蚀性能,自腐蚀电流密度越小,材料越耐腐蚀。因此,随着氮氩比的增加, CrAlN 薄膜的耐腐蚀性能先增强、后降低。当氮氩比为 8:2 时, CrAlN 薄膜的耐腐蚀性能最好。薄膜的微观结构是影响材料耐腐蚀的最主要因素,微观缺陷和腐蚀介质是薄膜与基体构成原电池的必要条件^[22,26-27]。从图 1 可以看出,随着氮氩比增加,薄膜大颗粒数量减少,缺陷减少,晶粒尺寸细小,表面逐渐致密,因此 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性逐渐增强。随着氮氩比增加至 9:1 时,薄膜表面大颗粒增多,缺陷增加,晶粒尺寸增大,薄膜表面粗糙度增加, CrAlN 薄膜的耐腐蚀性变差。从图 3 可以看出,随着氮氩比增加,薄膜的厚度先增加、后降低,膜层孔隙率先降低、后增加。在氮氩比为 8:2 时,膜层的厚度最大,孔隙率最低,较厚致密的膜层可以有效抑制腐蚀介质侵蚀基底,从而提高基底材料的耐腐蚀性能。因此,氮氩比为 8:2 时, CrAlN 薄膜的

表 4 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的动电位极化数据
Tab.4 Dynamic potential polarization data of CrAlN films at different N₂/Ar ratios

N ₂ /Ar ratios	E _{corr} /mV	J _{corr} /(A·cm ⁻²)
5 : 5	-611.8	4.619×10 ⁻⁶
6 : 4	-253.5	3.013×10 ⁻⁶
7 : 3	-219.7	5.535×10 ⁻⁷
8 : 2	-592.6	3.250×10 ⁻⁷
9 : 1	-517.2	4.338×10 ⁻⁷

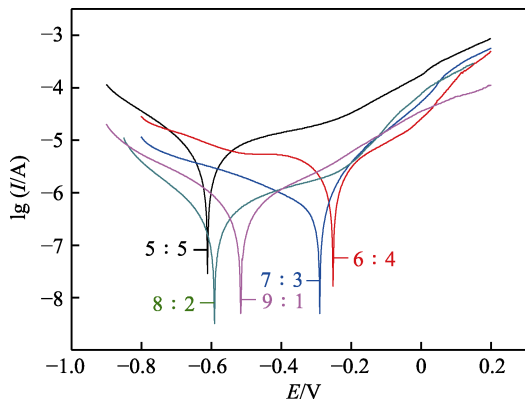


图 8 不同氮氩比下 CrAlN 薄膜的塔菲尔曲线
Fig.8 The Tafel curves of CrAlN films at different N₂/Ar ratios

耐腐蚀性能最优。

3 结论

- 1) 多弧离子镀技术制备的 CrAlN 薄膜随着氮氩比的增加, 表面大颗粒数量逐渐减少, 尺寸变小, 薄膜表面逐渐均匀致密, 孔隙率降低, 表面粗糙度下降。
- 2) 多弧离子镀技术制备的 CrAlN 薄膜呈现类似 B1-NaCl 晶体结构, 膜层择优取向为 CrN(200) 晶面。
- 3) CrAlN 薄膜随着氮氩比的增加, 硬度、结合力、抗高温氧化性能及耐腐蚀性能先升高、后降低, 在氮氩比为 8 : 2 时性能最优, 硬度达到 2400HV, 膜基结合力约 29 N。

参考文献:

[1] 王晓莉, 张潇潇, 常富强, 等. 高温均匀化退火及淬火介质对 H13 钢组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(18): 116-118.
WANG Xiao-li, ZHANG Xiao-xiao, CHANG Fu-qiang, et al. Effects of High-Temperature Homogenization Annealing and Quenching Medium on Microstructure and Mechanical Properties of H13 Steel[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(18): 116-118.

[2] 赵志刚, 王树奇, 张秋阳, 等. 高载荷作用下 H13 钢磨损行为的研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(22): 63-67.
ZHAO Zhi-gang, WANG Shu-qi, ZHANG Qiu-yang, et al.

Research on Wear Behavior of H13 Steel under High Loads[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(22): 63-67.

[3] 王井, 员霄, 罗京帅, 等. H13 钢表面铁基、钴基熔覆层的组织与冲击韧性[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 24-29, 94.
WANG Jing, YUN Xiao, LUO Jing-shuai, et al. Microstructure and Impact Toughness of Fe-based and Co-based Bimetallic Composite Laser Cladding Layer on the Surface of H13 Steel[J]. Materials Protection, 2019, 52(3): 24-29, 94.

[4] 曹韩学, 唐浩兴, 贾从波, 等. 表面处理对模具钢耐腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2016, 41(7): 66-69.
CAO Han-xue, TANG Hao-xing, JIA Cong-bo, et al. Influence of Surface Treatment on Corrosion Resistance of Die Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(7): 66-69.

[5] 周新军, 李萌蘅, 卜恒勇. 提高 5CrNiMo 模具钢力学性能的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 1-6.
ZHOU Xin-jun, LI Meng-nie, BU Heng-yong. Research Progress on Improving Mechanical Properties of 5CrNiMo Die Steel[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(14): 1-6.

[6] 庄铮, 孙成志, 胡新伟. 压铸模具表面强化处理[J]. 铸造, 2011, 60(3): 265-267.
ZHUANG Zheng, SUN Cheng-zhi, HU Xin-wei. Surface Strengthening for Die-Casting Die[J]. Foundry, 2011, 60(3): 265-267.

[7] CAI Fei, CHEN Mo-han, LI Ming-xi, et al. Influence of Negative Bias Voltage on Microstructure and Property of Al-Ti-N Films Deposited by Multi-Arc Ion Plating[J]. Ceramics International, 2017, 43(4): 3774-3783.

[8] 姜雪峰, 刘清才, 王海波. 多弧离子镀技术及其应用[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2006, 29(10): 55-57, 68.
JIANG Xue-feng, LIU Qing-cai, WANG Hai-bo. Technology and Application of Multi-Arc Ion Plating[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2006, 29(10): 55-57, 68.

[9] MAYRHOFFER P H, WILLMANN H, MITTERER C. Oxidation Kinetics of Sputtered Cr-N Hard Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147: 222-228.

[10] 付英英, 李红轩, 吉利, 等. CrN 和 CrAlN 薄膜的微观结构及在不同介质中的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 34-41.
FU Ying-ying, LI Hong-xuan, JI Li, et al. Microstructure and Tribological Properties of CrN and CrAlN Films under Different Contact Conditions[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(6): 34-41.

[11] REN Xing-run, HUANG Zhu, LIU Mei-xia, et al. Comparison of Microstructure and Tribological Behaviors of CrAlN and CrN Film Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1100-1106.

[12] 吴坤尧, 代闯, 惠晶, 等. 磁控溅射制备 CrAlN 薄膜的高温抗氧化性[J]. 金属热处理, 2019, 44(7): 186-189.
WU Kun-yao, DAI Chuang, HUI Jing, et al. High Temperature Oxidation Resistance of CrAlN Films Prepared by

- Magnetron Sputtering[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(7): 186-189.
- [13] 郑康培, 刘平, 李伟, 等. 工艺参数对直流溅射沉积 CrAlN 涂层结构和性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(5): 545-549.
- ZHENG Kang-pei, LIU Ping, LI Wei, et al. Growth and Characterization of CrAlN Films by DC Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(5): 545-549.
- [14] BRIZUELA M, GARCIA-LUIS A, BRACERAS I, et al. Magnetron Sputtering of Cr(Al)N Coatings: Mechanical and Tribological Study[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4): 192-197.
- [15] TANG Jian-fu, LIN C Y, YANG Fu-chi, et al. Influence of Nitrogen Content and Bias Voltage on Residual Stress and the Tribological and Mechanical Properties of CrAlN Films[J]. Coatings, 2020, 10(6): 546.
- [16] 李伟洲, 李月巧, 刘乐林, 等. 电弧离子镀 CrAlN 涂层的微观结构及力学性能研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2010, 35(5): 865-871.
- LI Wei-zhou, LI Yue-qiao, LIU Yue-lin, et al. Microstructures and Mechanical Properties of CrAlN Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2010, 35(5): 865-871.
- [17] FAN Qi-xiang, ZHANG Jiao-jiao, WU Zheng-huan, 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.
- [18] 余春燕, 王社斌, 尹小定, 等. CrAlN 薄膜高温抗氧化性的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1015-1018.
- YU Chun-yan, WANG She-bin, YIN Xiao-ding, et al. Study on High-Temperature Oxidation Resistance of CrAlN Coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [19] 蔺增, 陈彬, 乔宏, 等. 负偏压对电弧离子镀 CrAlN 涂层组织和性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(7): 981-984.
- LIN Zeng, CHEN Bin, QIAO Hong, et al. Influence of Negative Bias Voltage on Microstructure and Properties of CrAlN Coatings by Arc Ion Plating[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 39(7): 981-984.
- [20] ZHAO Zi-long, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, et al. Effect of CrAl Interlayer on Adhesion Strength of CrAlN Coating[J]. Surface Engineering, 2020, 36(4): 438-446.
- [21] WANG Di, LIN Song-sheng, LIU Ling-yun, et al. Effect of Bias Voltage on Microstructure and Erosion Resistance of CrAlN Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(8): 2583-2590.
- [22] 吕艳红, 孔庆花, 吉利, 等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 7-12.
- LV Yan-hong, KONG Qing-hua, JI Li, et al. Influence of Nitrogen Flows on Properties of CrAlN Film Prepared by Mid-Frequency Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(4): 7-12.
- [23] ADESINA A Y, GASEM Z M, KUMAR A M. Electrochemical Evaluation of the Corrosion Protectiveness and Porosity of Vacuum Annealed CrAlN and TiAlN Cathodic Arc Physical Vapor Deposited Coatings[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(9): 1601-1616.
- [24] 吴亚文, 贺秀杰, 张继龙, 等. 铝合金表面 CrAl 基耐高温涂层及氧化行为研究[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 34-41.
- WU Ya-wen, HE Xiu-jie, ZHANG Ji-long, et al. Cr Al-Based High-Temperature Coatings on Zirconium Alloy and Oxidation Behavior[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 34-41.
- [25] WANG Di, LIN Song-sheng, SHI Qian, et al. Microstructure Effects on Fracture Failure Mechanism of CrAl/CrAlN Coating[J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 3657-3664.
- [26] WANG Li-jun, WANG Meng-chao, CHEN Hui. Electrochemical Corrosion Behavior of TiAlN/CrN Nanoscale Multilayer Coatings by Multi-Arc Ion Plating in 3.5% NaCl Solution[J]. Corrosion, 2020, 76(7): 628-638.
- [27] MA Xian-feng, WU Ya-wen, TAN Jie, et al. Evaluation of Corrosion and Oxidation Behaviors of TiAlCrN Coatings for Nuclear Fuel Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 521-530.