

Investigation on the Properties of Cr-CrN-CrCN Black Hard Thin-Film Applied to Watch Decoration

Kelun Zhao^{1,2*}, Haihua Liu², Pengtao Song², Yongning Wang²

¹School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong

²Zhuhai ROSSINI Watch Industry Co., Ltd., Zhuhai Guangdong
Email: *msklzhao@scut.edu.cn, *klzhao1975@163.com

Received: Aug. 7th, 2017; accepted: Sep. 2nd, 2017; published: Sep. 13th, 2017

Abstract

The Cr-CrN-CrCN black hard thin-film was prepared on 316L stainless steel by pulse-bias multiple-arc ion-plating process with high-power Ar ion beam bombarding. The surface morphology, hardness, adhesion strength and scratch resistance of this black hard thin-film were studied. The results indicated that this black hard thin-film is bright black and uniformly distributed that not only with surface hardness up to 1820HV0.025, the surface roughness up to 0.01 μm ; but also with the excellent adhesion strength and scratch resistance. Therefore, it is an ideal decorative thin-film for watch cases.

Keywords

Decorative Coating, Hard Thin-Film, Multiple-Arc Ion-Plating, Ion Beam Bombarding, Scratch Resistance

手表装饰用Cr-CrN-CrCN黑色硬质薄膜的性能研究

赵可沦^{1,2*}, 刘海华², 宋鹏涛², 王永宁²

¹华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州

²珠海罗西尼表业有限公司, 广东 珠海

Email: *msklzhao@scut.edu.cn, *klzhao1975@163.com

*通讯作者。

收稿日期: 2017年8月7日; 录用日期: 2017年9月2日; 发布日期: 2017年9月13日

摘要

本文采用脉冲偏压空心阴极多弧离子镀 - 高能Ar离子轰击效应工艺在316L不锈钢上制备了Cr-CrN-CrCN黑色硬质薄膜, 并分析了该黑色硬质薄膜的表面形貌、表面硬度、结合强度和防刮花性能。研究表明, 高能Ar离子束的轰击效应使Cr-CrN-CrCN硬质薄膜的镀层表面黑色色泽更加亮丽且均匀一致, 表面硬度达到1820HV0.025、表面粗糙度低至0.01 μm , 并具有优良的结合强度和防刮花性能。因此, 该黑色硬质薄膜是理想的手表外观件用装饰性薄膜。

关键词

装饰涂层, 硬质薄膜, 多弧离子镀, 离子束轰击, 防刮花

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

手表产品靓丽的外观颜色能极大地吸引消费者的眼球, 并直接关系到手表消费者的用户体验。因此, 手表产品的外观颜色日益成为手表消费者选购产品的关键因素, 手机外观件及其装饰涂层色泽与性能的重要性不言而喻。为了满足客户对手表外观颜色炫丽多彩和金属质感及良好的耐磨损、耐腐蚀、防刮花性能的要求, 多数手表厂商选择在316L不锈钢外观件表面上涂覆硬质装饰涂层。近年来的手表市场反馈发现, 亮黑色装饰涂层给人一种科技、冷酷、专业、凝重的感觉并深受消费者喜爱。目前, 常见的黑色膜层有真空离子镀(阴极弧溅射或磁控溅射工艺) TiC, CrC, TiC + C, TiAlN, DLC (类金刚石碳膜)等[1] [2]。研究表明[3] [4] [5], 采用空心阴极电子束辅助沉积的方式同样可以起到净化大颗粒的作用, 此方法优点在于在减少大颗粒污染的同时并不降低沉积效率。在普通阴极弧真空离子镀或直流磁控溅射基础上施加适当的偏压, 不仅可提高沉积离子能量, 增加薄膜沉积时的原子迁移率, 并可调节薄膜的内应力, 使薄膜表面平整、致密、缺陷减少, 有助于改善涂层的屈服应力和断裂韧性[6] [7] [8]。研究发现[9] [10] [11], 通过离子轰击薄膜表面把能量传递给薄膜, 特别是由于高能离子束能给沉积系统带来足够的能量, 使薄膜可以在相对较低的温度下能形成良好的薄膜结构, 并且离子束能量可以转移到薄膜的表面促进吸附原子的表面迁移率增加, 从而改变薄膜的微观结构和质量, 形成致密的薄膜。本文采用脉冲偏压空心阴极多弧离子镀工艺在316L不锈钢片及316L不锈钢表壳上制备了Cr-CrN-CrCN硬质薄膜, 并研究了高能Ar离子轰击效应对该硬质薄膜表面质量和性能的影响作用。

2. 实验

采用脉冲偏压空心阴极多弧离子镀工艺在316L不锈钢片(45 mm × 16 mm × 0.46 mm)及316L不锈钢表壳上制备Cr-CrN-CrCN梯度薄膜。根据梯度多层膜的膜层间“相似相融”原理, 本文制备梯度薄膜Cr-CrN-CrCN膜层设计如图1所示, 其工艺参数包括: 1) 工件预处理: 室温下, 将抛光不锈钢手表外观件置于盛有环保型水性金属清洗液的超声清洗机中进行表面清洗除油; 再将清洗后工件放入乙醇溶

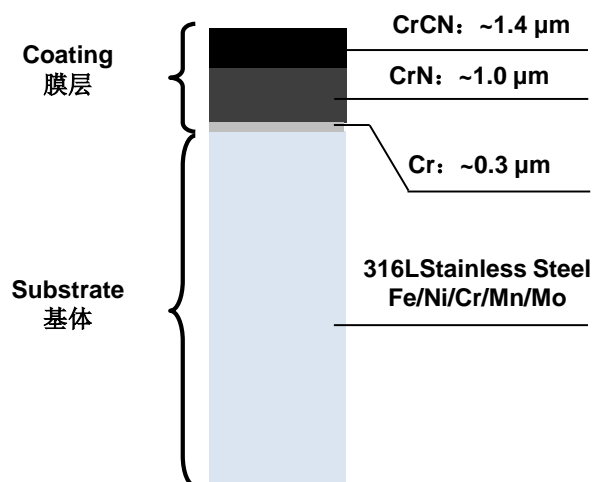


Figure 1. Schematics of Cr-CrN-CrCN black hard thin-film applied to watch decoration

图 1. 手表装饰用 Cr-CrN-CrCN 黑色硬质薄膜的膜层结构示意图

液经脱水处理后干燥。2) 工件表面离子清洗与刻蚀: ① 将抛光不锈钢手表外观件工件置于反应炉内并保持反应炉内的真空度为 2.0×10^{-3} Pa; ② 启动 Ta-HCD 电子枪及炉内的加热装置, 并在 Ta-HCD 电子枪起弧后控制电流为 100 A, Ta-HCD 源的等离子体电弧直接照射工件表面直到真空室内温度达到 150°C ; ③ 保持反应炉内的真空度为 5.0×10^{-3} Pa, 调整 Ta-HCD 电子枪电流为 100 A 并对工件施加高脉冲负偏压 -600 V; ④ 开启高纯金属 Cr 阴极弧靶, 并控制阴极靶材的电流为 100 A, 在金属离子和高能电子共同作用下轰击工件表面; 清洗与刻蚀的工作时间为 5 min, 并保持真空室内温度不超过 300°C 。3) Cr 基底层制备: ① 通入适量 Ar 气, 并保持反应炉内真空度为 5.0×10^{-3} Pa; ② 调整 Ta-HCD 电子枪电流为 100 A 并对工件施加脉冲负偏压 -200 V; ③ 启动 4 个阴极 Cr 靶材, 并控制阴极弧靶电流为 100 A; ④ 基底层薄膜的沉积时间为 5 min, 并保持真空室内温度不超过 300°C 。4) CrN 过渡层制备: ① 通入 N_2 气流量为 400 mL/Min、通入适量 Ar 气并保持反应炉真空室内真空度为 2.0×10^{-2} Pa; ② 保持 4 个 Cr 阴极靶电流为 80 A; 控制 Ta-HCD 电子枪电流为 160 A 并对工件施加脉冲负偏压 -200 V; ③ CrN 薄膜过渡层的有效沉积工作时间为 45 分钟, 并保持反应炉真空室内温度不超过 300°C 。5) 表面层(装饰层)CrCN 薄膜制备: ① 同时通入 Ar, N_2 和 C_2H_2 气, 并保持反应炉真空室内真空度为 2.0×10^{-2} Pa; 同时, 控制 N_2 气的流量为 400 mL/Min, 并保持二者流量比为 $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2 = 70\%:30\%$; ② 同时开启 4 个高纯 Cr 阴极弧靶, 并控制阴极靶电流为 80 A; ③ 控制 Ta-HCD 电子枪电流为 160 A 并对工件施加脉冲负偏压 -200 V; ④ Cr(C, N) 薄膜梯度层的沉积工作时间为 90 分钟, 并保持反应炉真空室内温度不超过 300°C 。6) 高能 Ar 离子束轰击处理: ① 关闭高纯金属 Cr 阴极靶材, 并通过线性离子源通入 Ar 气并保持反应炉内真空度为 2.0×10^{-2} Pa; ② 控制 Ta-HCD 电子枪的电流为 160 A 并对工件施加脉冲负偏压 -200 V; ③ 离子轰击的能量控制在 2.0 KeV, 工作时间为 10 分钟并保持真空室内温度不超过 300°C 。

采用 ULTRA55 型热场发射扫描电镜(德国 Zeiss)分析样品的表面和截面形貌, 并分别选取未实施和实施工艺步骤 6) 制得 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜为样品 A 和样品 B, 研究高能 Ar 离子的轰击效应对硬质薄膜表面性能的影响作用。采用 X-MAX50 型能谱仪(英国 Oxford)分析样品的表面层化学成分。采用 HXD-1000TM/LCD 型数字式显微硬度计测试样品的表面硬度(HV0.025), 并利用日本 MITUTOYO SJ-410 型粗糙度测试仪检测样品的表面粗糙度。采用 CM-700d 型分光测色仪(日本柯尼卡美能达)测定样品的色泽指标, 并利用 VHX-500FE 型数码显微镜(日本 KEYENCE)表征样品摩擦试验后的表面形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜组成

图 2 给出了涂覆 Cr-CrN-CrCN 薄膜的样品照片。从图 2(b)可知, Cr-CrN-CrCN 薄膜膜层分为三个部分, CrCN 表面层、CrN 过渡层和 Cr 基层, 其膜层厚度分别为: CrCN 表面层的厚度为 $1.20\ \mu\text{m}$, CrN 过渡层的厚度为 $0.90\ \mu\text{m}$, Cr 基层的厚度约为 $0.20\ \mu\text{m}$, 三者的总厚度约为 $2.30\ \mu\text{m}$; 这完全符合图 1 的工艺设计。图 3 给出了 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜样品 A 的表面层元素分布图谱。从图 3 可知, 组成表面膜层的主要元素为 Cr, C 及 N, 其含量(质量分数)分别约为 64.71%, 24.76% 及 10.53%。

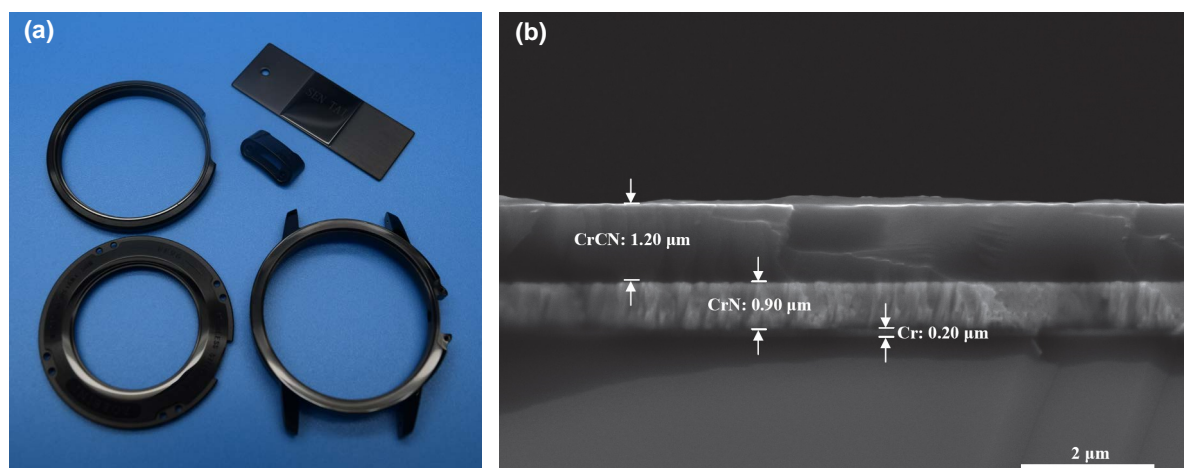


Figure 2. The pictures of samples coating with Cr-CrN-CrCN thin-film (a) 316L stainless steel watch cases and sheet coating with Cr-CrN-CrCN thin-film, (b) Cross-section morphology of Cr-CrN-CrCN thin-film for sample A on 316L stainless steel sheet

图 2. 涂覆 Cr-CrN-CrCN 薄膜的样品照片 (a) 涂覆 Cr-CrN-CrCN 薄膜的 316L 不锈钢表壳和试片的实物照片, (b) 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜样品 A 的截面形貌

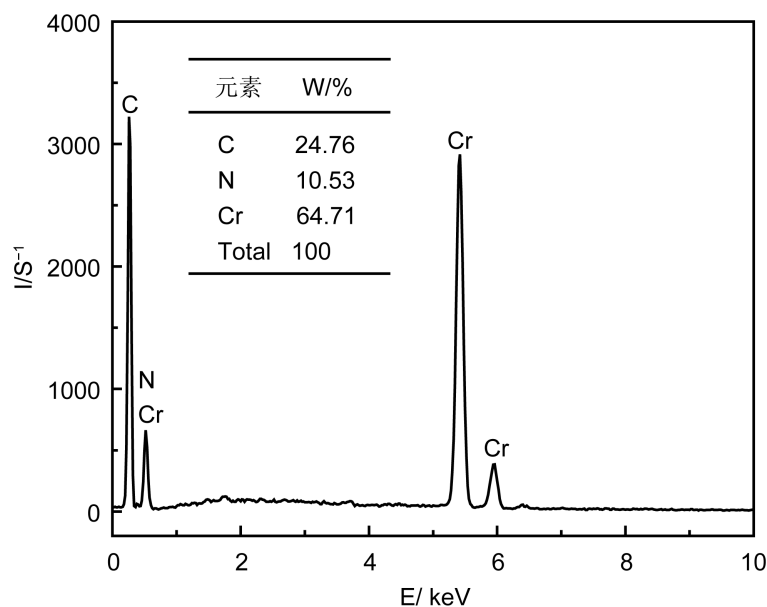


Figure 3. The EDS spectrum of Cr-CrN-CrCN thin-film for sample A on 316L stainless steel sheet

图 3. 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜样品 A 的表面 EDS 能谱

3.2. 薄膜性能

3.2.1. 表面质量

表 1 给出了 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜样品 A 和 B 表面的色泽参数、硬度和粗糙度。从表 1 可知, 薄膜样品表面为亮黑色且薄膜样品 B 相对样品 A 的色泽参数 L 值提高 10%, 维氏硬度值达到 1820HV0.025 且 R_a 值降至 $0.01\ \mu\text{m}$ 。图 4 给出了 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜样品 A 和 B 的表面微观形貌 SEM 照片。从图 4 可见, 薄膜样品 A 表面发现较为明显的大颗粒, 而在薄膜样品 B 表面则未观察到较大颗粒存在, 这表明高能 Ar 离子束的轰击效应使 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜的表面光洁度明显提升。因此, 高能 Ar 离子束的轰击效应使 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜的镀层表面色泽更加亮丽、表面硬度显著提高、表面粗糙度明显降低, 即其表面质量满足手表外观件优质黑色装饰涂层的技术要求。

Table 1. The colorparameter, hardness and roughness of Cr-CrN-CrCN thin-film surface for sample A and B

表 1. Cr-CrN-CrCN 薄膜样品 A 和 B 表面的色泽参数、维氏硬度和粗糙度

性能指标	色泽参数			表面硬度 HV0.025	表面粗糙度 $R_a(\mu\text{m})$
	L	a	b		
样品 A	30.40	0.70	1.70	1530	0.04
样品 B	33.50	0.60	1.80	1820	0.01

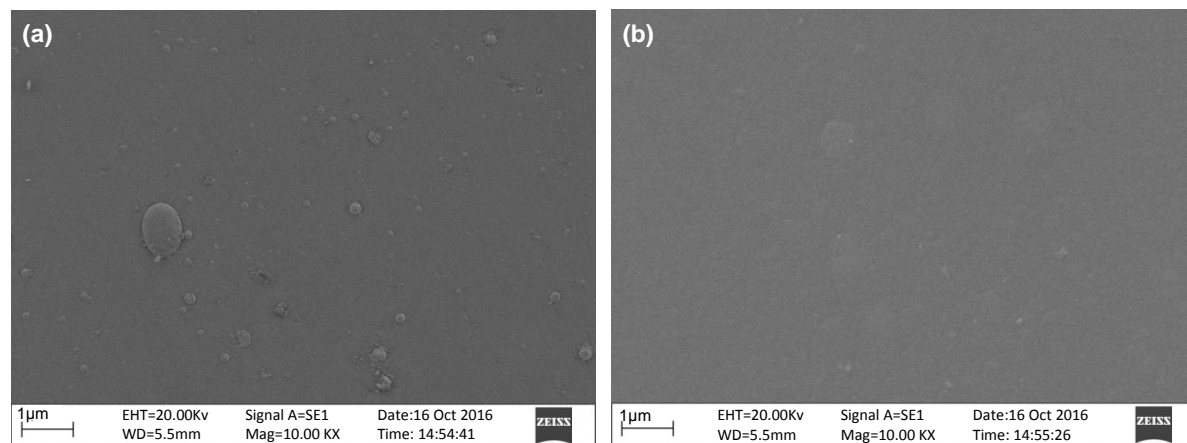


Figure 4. Surface morphology of Cr-CrN-CrCN thin-film on 316L stainless steel sheet (a) sample A, and (b) sample B

图 4. 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜的表面形貌(a)样品 A 和(b)样品 B

3.2.2. 结合强度

图 5 给出了 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜样品 A 和 B 经 150 Kg 洛氏压痕试验后的压痕形貌。从图 5 可见, 薄膜样品 B 对应的压痕(图 5(b))周围无裂纹, 亦无涂层剥落等不良现象, 可以判定该膜层结合力为 HF1(德国标准结合力最高等级); 然而薄膜样品 A 对应的压痕(图 5(a))周围有较为明显涂层剥落现象。因此, 高能 Ar 离子轰击效应有效提高了 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜的结合强度。

根据 ISO 27874-2008 *Metallic and Other Inorganic Coatings-Electrodeposited Gold and Gold Alloy Coatings for Electrical, Electronic and Engineering Purposes-Specification and Test Methods* 对 Cr-CrN-CrCN 梯度膜层的结合力进行测试: 将样品 A 和 B 分别弯曲成 90° , 再弯曲回到原位置(往复 4 次)然后在照明灯下用 4 倍放大镜目测试样, 可见弯曲处膜层均未出现起皱、起泡、剥落、裂痕等不良现象; 图 6 给出了如图 1(a)所示一段 316L 不锈钢表壳体的弯折扭曲试验后照片, 其表面镀层未出现起皱、起泡、剥落、裂痕等不良现

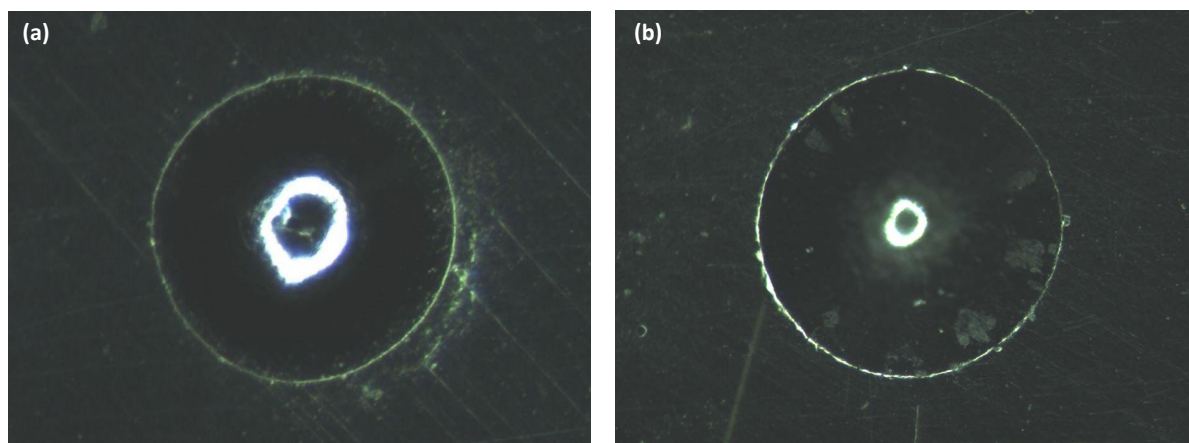


Figure 5. Surface morphology of Cr-CrN-CrCN thin-film after 150 Kg Rockwell's indentation on 316L stainless steel sheet (a) sample A, and (b) sample B

图 5. 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜的 150 Kg 洛氏压痕形貌(a)样品 A 和(b)样品 B



Figure 6. The picture for one piece of 316L stainless steel watches case in **Figure 1(a)** after bending and torsion test

图 6. 一段 316L 不锈钢表壳体(图 1(a)中)的弯折扭曲试验后照片

象。因此，该梯度膜层与不锈钢基体的结合力良好。研究表明[12]，真空离子镀 Cr 金属层的硬度约为 500 HV~600 HV，而真空离子镀 Si 掺杂 Cr 金属膜层的硬度可达 1000 HV，因此 Cr 基底层可有效减小 CrN 过渡层与基体 316L 不锈钢间硬度差所造成的内应力；同理，CrN 过渡层的设计亦可降低 Cr-CrN-CrCN 梯度膜层间的内应力，从而提高 Cr-CrN-CrCN 梯度膜层整体的韧性及膜-基结合力，这是在 316L 不锈钢基体上制备具有高表面硬度和优良结合力的 Cr-CrN-CrCN 梯度膜层的关键。

3.2.3. 防刮花性能

在手表装配和佩戴的过程中，由于擦拭和衣物摩擦，会引起表壳镀层的表面发花和产生不良划伤。为检验 Cr-CrN-CrCN 薄膜的防刮花性能，设计如下试验：先将不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜样品固定在水平台面上，将适合尺寸的百洁布(细砂)压在样品表面上，再将质量为 1 Kg 负重块压在百洁布上，水平拉动负重块与百洁布进行摩擦试验，往返拉动 1000 次。最后，采用 VHX-500FE 型数码显微镜(日本 KEYENCE)放大 200 倍表征试验后薄膜样品的表面形貌，观察镀层是否有无明显划伤现象。图 7 给出了摩擦试验后薄膜样品的表面形貌照片，可见薄膜样品 A 表面出现明显的划痕，而薄膜样品 B 没有出现明显划伤现象，这表明高能 Ar 离子轰击效应有效提高了 Cr-CrN-CrCN 梯度薄膜的表面防刮花性能。

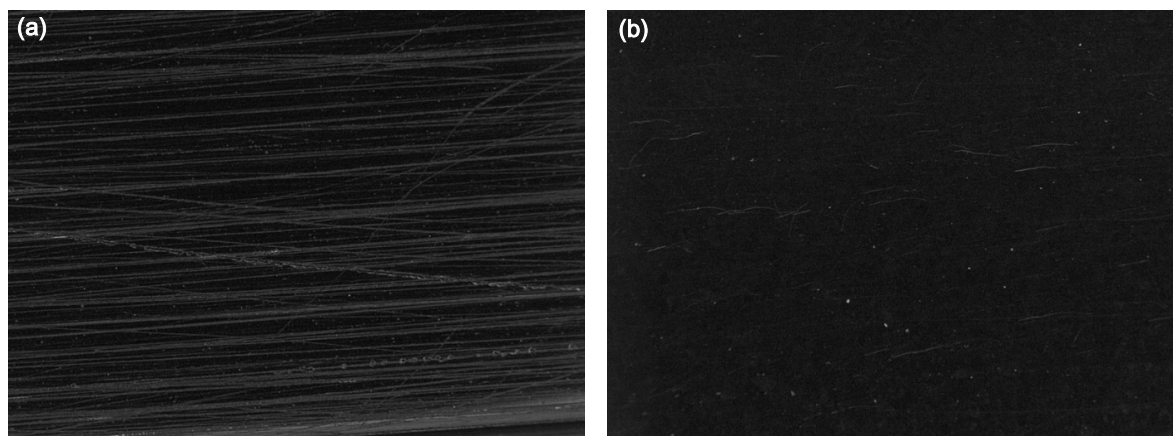


Figure 7. Surface morphology of Cr-CrN-CrCN thin-film after scratch-resistance test on 316L stainless steel sheet (a) sample A, and (b) sample B

图 7. 防刮花测试后 316L 不锈钢片上 Cr-CrN-CrCN 薄膜的表面形貌(a)样品 A 和(b)样品 B

4. 结论

采用脉冲偏压空心阴极多弧离子镀工艺在 316L 不锈钢片及 316L 不锈钢表壳上制备了 Cr-CrN-CrCN 硬质薄膜，并研究了高能 Ar 离子轰击效应对该硬质薄膜表面性能的影响作用，得出如下结论：

- 1) 高能 Ar 离子束的轰击效应显著提高了梯度薄膜的表面硬度、降低了膜层表面粗糙度，并使黑色装饰薄膜的表面色泽更加亮丽。
- 2) 高能 Ar 离子轰击效应明显提高了梯度薄膜与 316L 不锈钢基体的结合强度。
- 3) 高能 Ar 离子轰击效应有效提高了梯度薄膜的表面防刮花性能。

基金项目

本研究工作获得企业自主研发经费资助：手表精密组件用高性能合金及表面功能梯度结构纳米材料研发(No. Y F-2016-01)。

参考文献 (References)

- [1] 李福球, 林松盛, 林凯生. 离子镀硬质装饰膜的发展与现状[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(15): 817-822.
- [2] 赵可沦, 刘海华, 彭继华, 绳瑞达, 宋鹏涛. 手表装饰用类金刚石薄膜的性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(8): 409-414.
- [3] Stephen, M. and Argelia, P. (2015) The Use of Hollow Cathodes in Deposition Processes: A Critical Review. *Thin Solid Films*, **579**, 174-198.
- [4] David, C., Gibson, D., Placido, F. and Waddell, E. (2015) Enhanced Hollow Cathode Plasma Source for Assisted Low Pressure Electron Beam Deposition Processes. *Surface & Coatings Technology*, **267**, 105-110.
- [5] Fietzke, F. and Krätzschmar, B.G. (2014) Ionized Sputtering with a Pulsed Hollow Cathode Magnetron *Thin Solid Films*, **572**, 147-152.
- [6] 尹星, 沈丽如, 金凡亚, 但敏, 许泽金. 孪生磁控溅射制备氮化铬涂层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(2): 1242-1245.
- [7] 冶艳, 尚魁平, 鲍明东, 徐雪波, 葛培林, 江利. CrN 硬质镀层对磨热固性塑料的摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 27-29.
- [8] 李凤岐, 冯丹, 赵彦辉, 于宝海. 脉冲偏压对离子束辅助电弧离子镀 TiN/Cu 纳米复合膜结构及硬度的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(10): 1040-1046.
- [9] 吕树国, 刘常升, 张罡, 毕监智, 金光, 李玉海. 氮离子束轰击对电弧离子镀已沉积的 TiAlN 膜层性能影响的研

- 究[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(3): 34-37.
- [10] 韩亮, 宁涛, 刘德连, 何亮. 氩离子轰击对四面体非晶碳膜内应力和摩擦系数影响的研究[J]. 物理学报, 2012, 61(17): 176801-176801.
- [11] 胡芳, 代明江, 林松盛, 侯惠君, 石倩, 赵利. 循环氩离子轰击对磁控溅射铝膜结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 49-55.
- [12] 刘海华, 王永宁, 罗斌. 不锈钢上离子镀硬铬层的性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 108-110.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org