

文章编号:1674-9669(2017)01-0099-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2017.01.017

AlCrN/硅系陶瓷在大气、海水环境下的摩擦学性能

章杨荣¹, 陈颢^{1,2}, 熊伟¹

(1.江西理工大学材料科学与工程学院,江西 赣州 341000;2.钨资源高效开发及应用技术教育部工程研究中心,江西 赣州 341000)

摘要:采用多弧离子镀技术在 316L 不锈钢基底上沉积 AlCrN 涂层,通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、纳米压痕仪等分析测试手段,对镀层的形貌、成分、相结构、硬度等进行表征,并利用摩擦磨损实验机 Rtec 考察 AlCrN/陶瓷(Si_3N_4 、SiC)在大气、海水环境下的摩擦学性能.结果表明:在大气、海水环境下,AlCrN/SiC 的摩擦系数和磨损率都远小于 AlCrN/ Si_3N_4 ;SiC 球表面的微观凹坑对氧化膜 SiO_2 起到容纳作用,同时减少磨粒磨损.较之于 Si_3N_4 陶瓷配副,AlCrN 涂层与 SiC 陶瓷对磨时表现出更为优异的摩擦学性能.

关键词:多弧离子镀;AlCrN 涂层; Si_3N_4 ;SiC;海水;摩擦学

中图分类号:TF123;TG174.4 **文献标志码:**A

Tribological performance of AlCrN coating sliding against Si-based ceramic balls in ambient air and seawater conditions

ZHANG Yangrong¹, CHEN Hao^{1,2}, XIONG Wei¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Engineering Research of Center of High-efficiency Development and Application Technology of Tungsten Resources, Ministry of Education, Ganzhou 341000, China)

Abstract: AlCrN coatings were deposited on 316L stainless steel substrates by the multi-arc plating technique. Composition, morphology, phase and hardness of the AlCrN coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and nano-indenter tester. The tribological performance of AlCrN coatings sliding against the Si_3N_4 and SiC ceramic balls under ambient air and seawater conditions were investigated by using a tribometer (Rtec). The results show that the coefficient of friction and wear rates of AlCrN/SiC are far lower than that of AlCrN/ Si_3N_4 in both environments. The tribochemical product (SiO_2) occurs on the wear area and being acted as a lubricant. Dimples on the surface of SiC are in favor of keeping the tribological film in the wear track and relieving the abrasive wear. In comparison with Si_3N_4 , the AlCrN coating sliding against SiC ceramic exhibits more excellent tribological properties.

Keywords: multi-arc plating; CrAlN coatings; Si_3N_4 ; SiC; seawater; tribology

CrN 涂层具有较高的表面硬度,较低的摩擦系数和低的残余应力等特点,被广泛用于提高刀模具的使用寿命和加工效率^[1-2].随着刀具向高速切削方向的快速发展,刀具面临因切削带来的高温烧蚀或急剧磨损的问题.为了解决这一难题,研究者们发现在 CrN

中添加铝元素时,涂层的硬度、抗氧化性和高温稳定性得到显著提高^[3-5].为了进一步扩大硬质涂层的应用范围,科研工作者们逐渐从最初集中研究涂层在大气、矿物油环境下的摩擦行为,进而转向环境更为苛刻的工况条件中,如现已有不少 PVD 涂层被应用

收稿日期:2016-03-03

基金项目:江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12072);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14414)

通信作者:陈颢(1978-),男,博士,教授,主要从事钨基粉体及硬面材料研究,E-mail: chen hao_168168@163.com.

在食品加工、医疗器械、海洋等具有腐蚀性介质领域中^[6-8]。其中在海洋服役的机械零部件,如齿轮、阀、轴承以及螺旋桨等,由于暴露于具有腐蚀性的海水中,常遭受腐蚀与摩擦的共同作用,加速零部件的失效^[9-11]。Liu C、单磊等^[10-12]研究多种 PVD 涂层在 NaCl 溶液和海水中的摩擦性能,结果表明:相对于基体而言,镀有涂层的基体试样其耐腐蚀及抗磨损能力得到显著的提高,论证了硬质涂层在腐蚀性海水中应用的必要性和可行性。

然而在现有的文献中,考察 AlCrN 涂层的摩擦性能所用的对磨副及摩擦参数各不相同,难以得出海水用 AlCrN 涂层的最佳摩擦副。针对这一问题,文中选用两种常见的商用硅系陶瓷 (Si_3N_4 、SiC),考察 AlCrN/硅系陶瓷在大气、海水中的摩擦学性能,并对其摩擦机理进行分析讨论;以期 AlCrN 涂层在海洋环境中的应用提供一定的理论支持和技术指导。

1 实验

1.1 实验材料及工艺流程

研究中采用的基体为抛光至粗糙度 Ra 约为 40 nm 的 316L 不锈钢(30 mm×20 mm×3 mm)。基体先后在丙酮、无水乙醇中分别超声清洗 10 min 后干燥入炉。涂层的沉积设备为荷兰豪泽涂层公司生产的多弧离子镀 Flexcoat 850;AlCrN 涂层由 AlCr 合金靶 (Al/Cr=70:30,尺寸 $\Phi 63 \times 32$) 在纯氮气氛围下沉积制备。沉积涂层前腔体本底真空度抽至 4×10^{-5} hPa 以下,为了提高涂层与基体的结合强度,基体先在 Ar 氛围下经 -900 V、-1 100 V、-1 200 V 的偏压先后进行刻蚀,时间各 2 min,以彻底除去基体表面氧化层及其他附着物。沉积涂层的温度控制在 450 ± 2 °C,由在样品夹台上的热电偶控制。样品台的旋转速度为 2 r/min,涂层沉积时的氮气气压控制在为 3×10^{-2} hPa,AlCr 合金靶电流为 65 A,偏压为 -40 V;为了消除基体对涂层生长的影响及大颗粒贯穿至基体,涂层先沉积 10 min 后再连续沉积,沉积时间共 90 min。

1.2 涂层的表征

涂层的表面及断面形貌由场发射扫描电子显微

镜 (FEI Quanta FEG 250) 进行表征,涂层元素种类及含量由扫描电子显微镜所配带的 EDS (OXFORD X-Max) 测出;涂层的相结构由 X 射线衍射仪 (Bruker D8 X-ray facility) 测定,设定的步长为 0.02° ,扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。涂层与基体间的结合力由划痕仪 (CSM Revetest) 以连续加载方式测得,涂层突发失效的临界加载 L_c 作为表征涂层与基体的结合力大小,结合声信号和显微镜观察进行判断;设定的划痕速度为 5 mm/min,加载速率为 165 N/min,加载范围为 1~100 N,划痕长度为 3 mm。涂层硬度采用 MTS Nano Indenter@G200 型纳米压痕仪以连续刚度方式测得,压痕深度为 2 μm ,每个样测出 6 个有效值以保证数据可靠性。

摩擦试验采用往复式摩擦磨损试验机 (Rtec MFT5000) 进行考察,摩擦副为直径 3 mm 的 Si_3N_4 和 SiC 陶瓷球,实验参数如下:径向加载力为 5 N,滑动行程 5 mm,滑动频率 2 Hz。摩擦实验分别大气、人工海水介质中进行,人工海水成分按照标准 ASTM D 1141-98 配制。磨痕的磨损体积由 Alpha-Step IQ 表面轮廓仪测得,由经典磨损方程^[13]计算出涂层的磨损率 W :

$$W = V/S \cdot L$$

其中, V 为磨损体积, mm^3 , S 为总的滑动距离, m, L 为垂直加载力, N。

2 结果与讨论

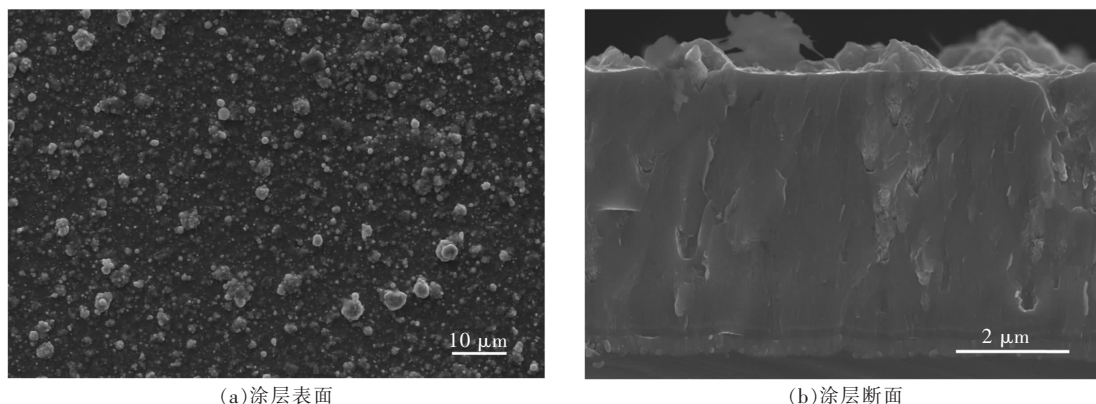
2.1 涂层微观结构及力学性能

表 1 所列 AlCrN 涂层化学成分以及机械性能。AlCrN 涂层中 Al/(Al+Cr) 原子比为 64.9%, 接近 AlCr 合金靶的成分。涂层的粗糙度为 0.12 μm , 厚度为 4.32 μm 。图 1(a)、1(b) 分别为 AlCrN 涂层的表面及断面 SEM 像,由图 1(a) 可以看出,涂层表面有大量的大颗粒,这是多弧离子镀技术常见的特征之一,主要是由于靶材液滴的强烈喷发所造成的。由图 1(b) 观察可知涂层的断面为致密的玻璃状组织,在具有腐蚀性的海水介质中,致密的组织结构能阻止腐蚀介质向基体的渗入,避免腐蚀介质对膜基结合力的侵蚀,相对于

表 1 AlCrN 涂层的化学成分与机械性能

Table 1 Summary of coating composition and mechanical properties of AlCrN coating

涂层	Al 原子 百分含量 /%	Cr 原子 百分含量 /%	N 原子 百分含量 /%	粗糙度 / μm	厚度 / μm	硬度 /GPa	模量 /GPa
AlCrN	30.67	16.61	52.72	0.12	4.32	29.71±3.05	414.23±40.48



(a)涂层表面

(b)涂层断面

图 1 AlCrN 涂层表面及断面 SEM 形貌

Fig. 1 Surface and cross-section morphology of AlCrN coating

柱状结构有更好的抗腐蚀性^[12-16].

图 2 所示为涂层的 X 射线衍射图谱. 结果表明: AlCrN 涂层无单一强峰, 观察到同时具有立方结构的 CrN(111)、(200)和六方相 AlN(002)、(103)面对应的衍射峰. 由表 1 可知 AlCrN 中的 Al 含量(Al/(Al+Cr))为 65%, 这与 Al 在 CrN 中以六方 AlN 相出现时的理论临界值及其他研究者所得实验值相接近^[17-18].

图 3 所示为 AlCrN 涂层结合力划痕测试实验, 结合力大小由涂层发生突然性失效所对应的临界加载力 L_c 来表征. L_{c1} 对应于涂层初始裂纹产生时的位置, L_{c2} 对应于涂层发生灾难性剥落的位置. 结合划痕的声信号以及内置的光学显微镜来判断 L_c , 由图 3 可以看出, AlCrN 涂层出现裂纹时的 L_{c1} (对应于声信号发生突变时)为 27.5 N, 划痕中产生致密的

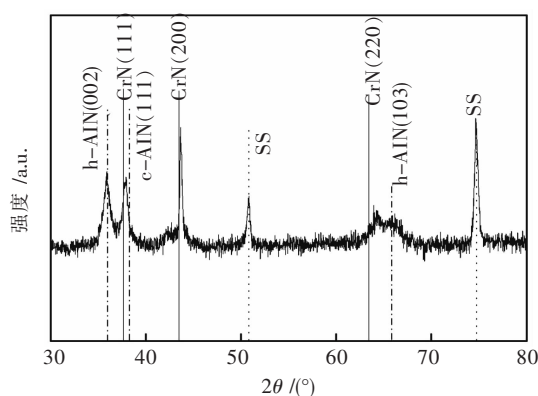


图 2 AlCrN 涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of as-deposited AlCrN coating

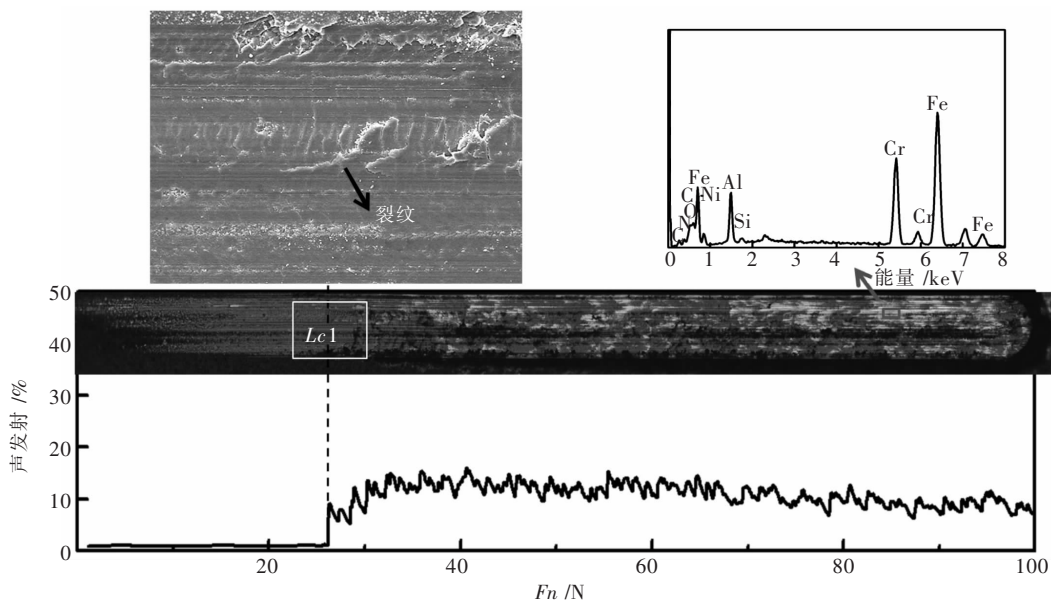


图 3 AlCrN 涂层划痕测试

Fig. 3 Scratch test results of AlCrN coating

波浪纹. 而在继续加载后,涂层并没有发生灾难性剥落,对涂层中光亮区进行能谱分析发现还有大量涂层成分,说明涂层并没有完全刮除,涂层与基体有很好的结合力.

2.2 涂层摩擦性能

涂层摩擦时所用的各陶瓷球物理参数详见表 2.

表 2 Si₃N₄、SiC 陶瓷球物理参数

Table 2 Parameters of Si₃N₄ and SiC ceramic balls

陶瓷球	硬度 /(kg·mm ⁻²)	密度 /(g·cm ⁻³)	强度模量 /GPa	泊松比
Si ₃ N ₄	1 500~1 600	≥3.2	310	0.26
SiC	2 800	3.1	410	0.14

图 4 所示为 AlCrN 涂层在大气、海水环境下的摩擦系数. 从图 4 中可以看出,无论是大气还是海水环境下,AlCrN/Si₃N₄ 摩擦系数经历很长的磨合期,占整个摩擦时间的 1/2~2/3. 而 AlCrN/SiC 很快地进入到稳定期,而且摩擦系数很小. 在干摩擦时,AlCrN/Si₃N₄ 和 AlCrN/SiC 在稳定期的摩擦系数分别为 0.63、0.34.而在海水环境下,AlCrN/Si₃N₄ 摩擦系数经

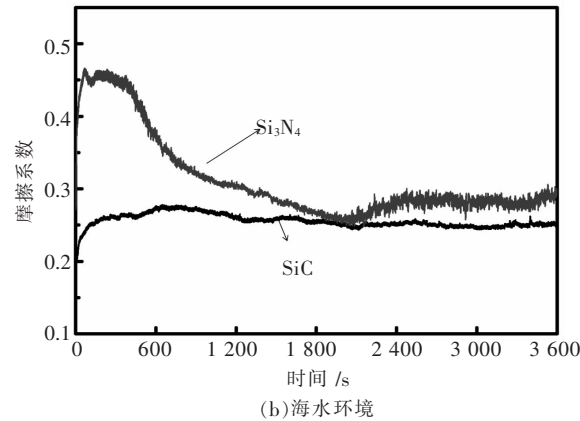
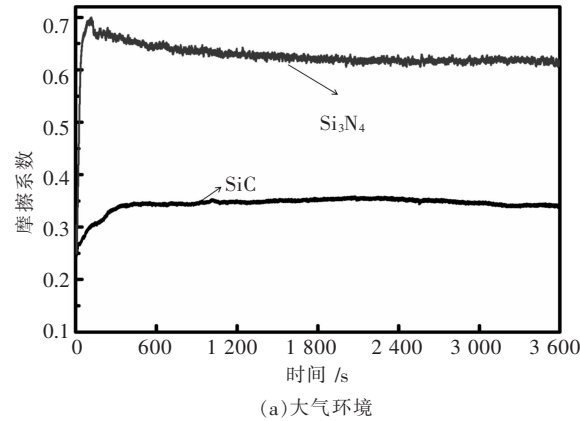


图 4 涂层在大气、海水环境下摩擦系数

Fig. 4 Friction coefficient of AlCrN coatings sliding against Si₃N₄ and SiC in ambient air and seawater

历很长时期的下降后,最终接近 AlCrN/SiC 的摩擦系数. 相对于大气环境下,AlCrN/Si₃N₄ 摩擦系数降幅显著,而 AlCrN/SiC 降幅较小.

图 5 所示为 AlCrN 涂层在大气、海水环境下的磨痕轮廓,AlCrN/Si₃N₄ 的磨痕宽度是 AlCrN/SiC 的数倍,两者的深度都要小于 1 μm; 在海水环境下,AlCrN/SiC 的磨痕轮廓更加的窄、浅,磨痕深度小于 0.5 μm. 图 6 所示为涂层在大气和海水环境中磨损

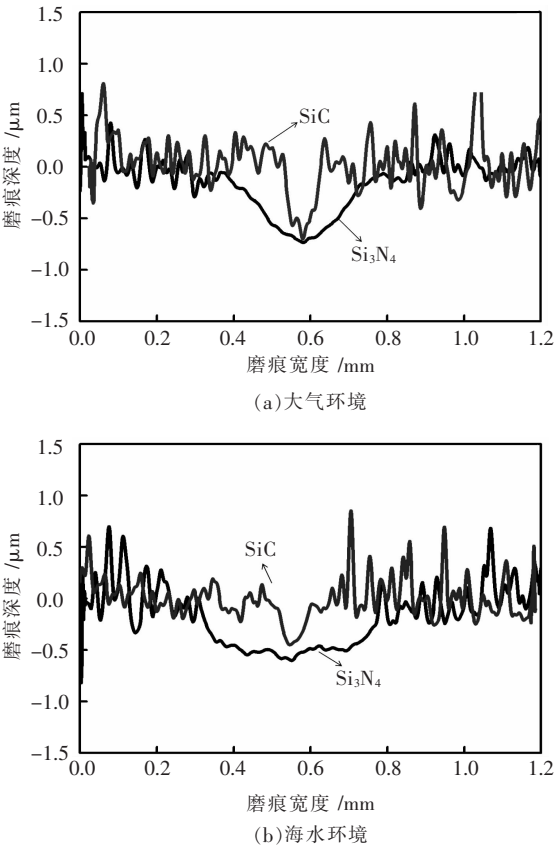


图 5 涂层在大气、海水环境下的磨痕轮廓
Fig. 5 Cross profiles of wear track of AlCrN coatings in ambient air and seawater

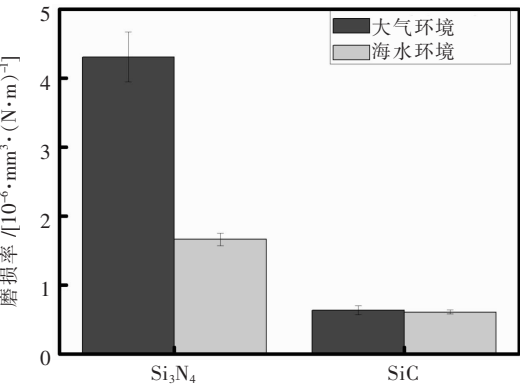


图 6 涂层在大气、海水中的磨损率

Fig. 6 Wear rates of AlCrN coatings in ambient air and seawater

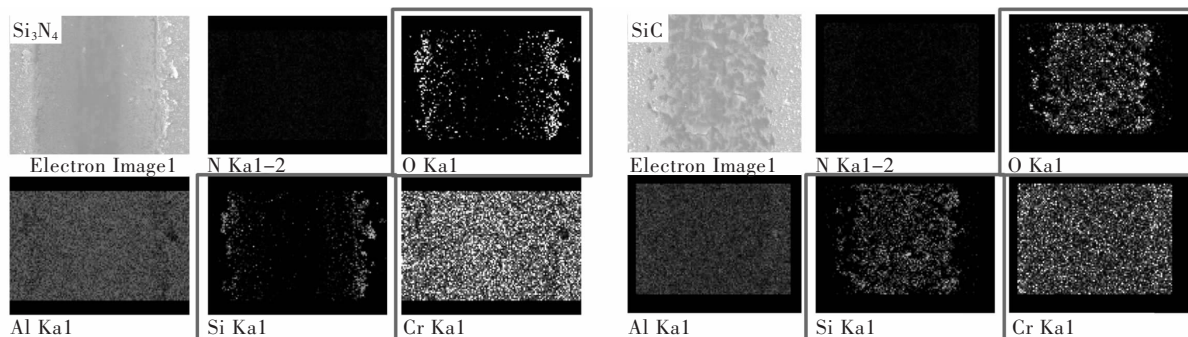
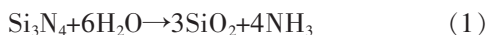


图 7 大气环境下 AlCrN 涂层磨痕能谱

Fig. 7 Energy spectrum analysis of worn surface of AlCrN coatings in ambient air

率, AlCrN/SiC 在两种环境下的磨损率均小于 AlCrN/Si₃N₄. AlCrN/Si₃N₄ 在大气下的磨损率是 AlCrN/SiC 的近 7 倍, 是在海水环境下的近 3 倍. AlCrN/SiC 在大气和海洋环境下的磨损率相差不大, 分别为 $6.35 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 、 $6.09 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$.

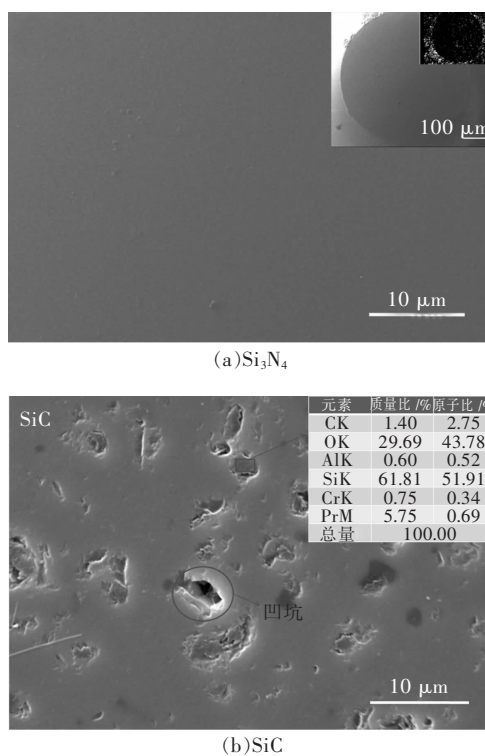
针对两种摩擦配对组合的摩擦行为相差很大这一问题, 利用能谱仪进行磨痕表面元素分析(图 7). 由图 7 可以看出, 涂层在干摩擦下的磨痕上发现有大量的氧元素和硅元素的存在, 说明在涂层与硅系陶瓷对磨过程中发生了摩擦化学反应, 这些摩擦化学产物能起到减磨的作用. 该摩擦化学反应如下所示^[9]:



然而 AlCrN/Si₃N₄ 磨痕上的氧元素和硅元素大量的分布在磨痕两侧, 磨痕的内部含量很少, 而在 AlCrN/SiC 磨痕中, 该两种元素却均匀地分布在磨痕内. 这就证明大气环境下的 AlCrN/Si₃N₄ 的摩擦系数为何居高不下, 主要是因为生成的 SiO₂ 润滑膜被排除在磨痕两侧, 所起到的润滑效果减弱, 导致摩擦系数降低不明显. 当在海水环境下, 海水一方面起到液体润滑, 另一方面海水中 Ca²⁺、Mg²⁺等离子会生成 CaCO₃、MgCO₃ 等具有润滑作用的摩擦化学产物^[20-21], 并且 SiO₂ 还能进一步与水反应生成硅胶, 它们会经摩擦时的往复运动被海水带入磨痕内, 这些因素共同作用下使得 AlCrN/Si₃N₄ 在海水中的摩擦系数大大减少, 最终与 AlCrN/SiC 摩擦系数相差不大.

进一步对摩擦产物在磨痕上分布不同的原因进行深入分析. 如图 8 所示, 通过扫描电子显微镜观察到 Si₃N₄ 和 SiC 陶瓷球磨斑表面截然不同, Si₃N₄ 表面极其光滑, 而且其氧元素大量的在磨斑周围, 内部较少, 说明在摩擦过程中氧化物较易地排出摩擦界面; 而 SiC 表面有大量的微凹坑, 这些微凹坑的存在是由于文中所使用的 SiC 球采用固相无压烧结而成, 该技

术保留下较多的气孔率, SiC 球的密度小于 Si₃N₄. 这些微坑恰好能作为润滑剂的储存室, 并且能收纳磨粒磨屑减少三体磨粒磨损. 对被填充的凹坑进行能谱分析, 发现氧、硅含量非常高且有部分 Al 元素和 Cr 元素, 说明在微坑中存储 SiO₂ 的同时也收集了 AlCrN 磨屑, 有利于 AlCrN/SiC 在大气环境下保持很低的摩擦系数. 在海水中, 微坑还能提供局部的弹性流体动压润滑, 增加水膜厚度, 减少摩擦时的固固接触面积^[22-23], 大大减少涂层的摩擦系数和磨损率. 在工程领域中, 类似的技术——表面织构化已经被用来改善材料的摩擦学性能, 并越来越受到工程技术人员重视^[24].

图 8 Si₃N₄、SiC 陶瓷球磨斑形貌及能谱Fig. 8 SEM images of wear scar on Si₃N₄ and SiC balls and corresponding EDS results

3 结 论

1)无论是在大气还是海洋环境下,AlCrN/SiC 比 AlCrN/Si₃N₄ 有更低的摩擦系数和磨损率。

2)摩擦化学产物具有显著的减磨作用,但产物正确的分布才能发挥作用。SiC 陶瓷表面上的微观凹坑对润滑产物及磨粒磨屑起到收纳作用,提供减磨润滑氧化物的同时减少磨粒磨损。

3)在这两种硅系陶瓷配副中,具有微凹坑的 SiC 陶瓷更适合作为 AlCrN 涂层的摩擦配副材料。

参考文献:

- [1] ATAR E, ALPASHLAN O. Tribological properties of CrN coated H13 grade tool steel[J]. Journal of Iron and Steel Reaserch, 2014, 21(2): 240–245.
- [2] NIU Y, WEI J, YU Z. Microstructure and tribological behavior of multilayered CrN coating by arc ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 332–340.
- [3] 曾鹏, 彭神华, 胡社军, 等. AlCrN 涂层刀具研究新进展[J]. 工具技术, 2008, 42(3): 16–18.
- [4] 卞正文. AlCrN 涂层在热锻模中的应用[J]. 模具工业, 2015, 41(2): 48–51.
- [5] KALSS W. Boosting machining productivity with the aid of coatings[J]. ATZProduktion Worldwide Magazine, 2011, 4(3): 34–37.
- [6] CEGIL O, KINLINC B. Corrosion properties of CrAlN and TiAlN coatings deposited by thermoreactive deposition process[J]. Acta Physical Polonica, 2014, 125(2): 359–361.
- [7] 范爱兰, 唐宾, 田林海, 等. CrN 涂层高速钢在 Na₃PO₄ 水溶液中的摩擦-腐蚀电化学噪声行为[J]. 中南大学学报, 2012, 43(5): 1690–1696.
- [8] SUN K, PHAM V, KIM C. Cell adhesion to cathodic arc plasma deposited CrAlSiN thin films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18): 7202–7206.
- [9] LANDOLT D, MISHLER S. Tribocorrosion of passive metals and coatings[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [10] 严立新, 袁成清, 白秀琴, 等. 绿色船舶的摩擦学研究现状与进展[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(4): 410–421.
- [11] 王建章, 陈贝贝, 阎逢元. 海水组分对海水润滑性能的影响[J]. 润滑与密封, 2011, 36(11): 1–5.
- [12] LIU C, LEYLAND A, BI Q, et al. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141: 164–173.
- [13] 单磊, 王永欣, 李金龙. CrN 和 CrAlN 涂层海水环境摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(4): 468–476.
- [14] SHAN L, ZHANG Y, WANG Y, et al. Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26: 175–184.
- [15] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Effect of N₂ flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN_x coatings for tribological application in seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 74–82.
- [16] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Tribological behaviors of CrN and CrAlN coatings in seawater[J]. Tribology, 2014, 34(4): 468–476.
- [17] REITER A, DERLINGER V, HANSELMANN B, et al. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2114–2122.
- [18] LI T, ZHOU Y, LI M, et al. Phase segregation and its effect on the adhesion of Cr–Al–N coatings on K38G alloy prepared by magnetron sputtering method[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 7692–7698.
- [19] CHEN M, KATO K, ADACHI K. The difference in running-in period and friction coefficient between self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication[J]. Tribology Letters, 2001, 11: 23–28.
- [20] 叶育伟, 陈颖, 王永欣, 等. 316L 不锈钢表面沉积 CrCN 薄膜的结构及性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(4): 49–54.
- [21] 叶育伟, 陈颖, 王永欣, 等. 不同过渡层对 CrCN 涂层性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(6): 61–66.
- [22] CHOUQUET C, GAVILLIT J, DUCROS C, et al. Effect of DLC surface texturing on friction and wear during lubricated sliding[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2/3): 367–371.
- [23] VANDONI L, DEMIR G, PREVITALI B, et al. Wear behavior of fiber laser textured TiN coatings in a heavy loaded sliding regime[J]. Materials, 2012, 5(12): 2360–2382.
- [24] 赵文杰, 王立平, 薛群基. 结构化提高表面摩擦学性能的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 622–631.