

海水环境下均质和梯度 CrCN 薄膜摩擦学性能研究

陈 颢^{1,2}, 叶育伟^{1,2}, 王永欣², 李金龙², 周升国¹, 鲁 侠²

(1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

(2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 利用多弧离子镀技术在 316L 不锈钢和单晶硅上制备了均质和梯度 CrCN 薄膜, 通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、纳米压痕仪、273A 电化学工作站、Revetest 划痕测试系统和多功能摩擦磨损试验机对薄膜的微观结构、力学性能、耐腐蚀性能和摩擦学性能进行表征。结果表明: 较之于均质 CrCN 薄膜, 梯度 CrCN 薄膜平均晶粒较小, Cr₇C₃(421)晶面的结晶度高, 力学性能较好; 在海水环境下, 梯度 CrCN 薄膜在摩擦过程中对裂纹的萌生及扩展有较强的抑制作用, 能有效抵制海水渗透, 表现出良好的耐腐蚀性能; 与 WC 摩擦配对磨时平均摩擦系数与磨损率均较低, 磨痕形貌光洁, 表现出良好的摩擦学性能。

关键词: 均质 CrCN 薄膜; 梯度 CrCN 薄膜; 微观结构; 海水环境; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2036-05

目前, 资源短缺与能源枯竭危机制约着人类社会的高速发展, 而海洋面积占地球表面积的 71%, 蕴藏着丰富的能源与资源, 是保证人类社会继续发展的“后勤”宝库。一场海洋开发的“蓝色革命”正在世界范围内蓬勃兴起^[1]。应用于海洋环境中一些关键摩擦零部件, 如泵、液压系统、阀、齿轮、轴和螺旋桨, 直接与海水接触, 使得这些关键摩擦副零部件承受着不同程度的摩擦和腐蚀损伤, 容易引起零部件过早的失效^[2,3]。然而, 传统的耐磨防腐涂层难以满足这些需求。

氮基涂层由于其高硬度, 高粘接强度, 低摩擦因数和良好的化学稳定性^[4], 在摩擦和腐蚀条件下应用广泛, 最为典型的的就是 CrN 薄膜。然而, 在使用过程中发现 CrN 薄膜摩擦系数较高, 在某些极端的环境下难以满足材料的要求。碳元素是一种常用的润滑材料, 具有很低的摩擦系数。为了进一步改善 CrN 薄膜性能, 研究者尝试在 CrN 薄膜中掺杂 C 元素。如 Hu Pengfei^[5]等人采用闭合非平衡磁控溅射沉积 CrCN 薄膜, 经研究发现 CrCN 薄膜具有较好的耐磨性能。另外研究表明: 梯度涂层具有许多单一涂层所无法比拟的优点, 特别适合陶瓷涂层与合金基体间的最佳性能匹配^[6]。如 A. Gilewiczan^[7]通过对比 CrCN/CrN+ta-C 梯度涂层和单层涂层发现, CrCN/CrN+ta-C 梯度涂层具有更好的力学性能和摩擦学性能。

在已知的研究中, 通过改变同一种膜的致密程度来研究材料性能的研究较少, 本实验通过研究均质及

梯度 CrCN 薄膜的微观结构和在海水环境下的摩擦学行为, 探讨结构设计对薄膜摩擦学性能的影响差异, 并分析在海水环境下的磨损机理。

1 实 验

采用 Hauzer Flexicoat F850 多弧离子镀膜设备, 在氮气和乙炔的混合气体中, 通过溅射高纯 Cr 靶(99.99%) 在 316L 不锈钢和单晶硅基材上沉积 CrCN 薄膜。沉积薄膜前, 基材浸泡在丙酮中用超声波清洗 10 min 后, 吹干并放入腔体中。将腔体加热至 350 °C, 同时真空度抽至 4×10^{-3} Pa, 接着在 900, 1100 和 1200 V 偏压下用 Ar⁺ 等离子体依次对基材清洗 2 min, 以清除表面的氧化物及其它污染物。沉积 CrCN 薄膜之前, 先沉积厚度约 0.5 μm 的 Cr 过渡层, 以提高涂层与基底之间的结合强度; 再通入乙炔和氮气(400 mL/min), 保持靶电流为 60 A, 设定偏压为 70 V, 沉积均质 CrCN 薄膜时乙炔流量恒定为 40 mL/min, 沉积梯度 CrCN 薄膜时乙炔流量为 5~40 mL/min 梯度变化。

采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)、Alpha-Step IQ 表面轮廓仪(台阶仪), AXISUTLTRADLD 多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)、FEI Quanta FEG250 场发射扫描电镜(SEM)对薄膜微观结构进行表征; 采用 MTS-Nano G200 纳米压入测试平台以连续刚度法测定薄膜的硬度与弹性模量。薄膜的划痕结合力由 CSM revetest 测试仪获

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(51161008, 51202261); ITER 计划专项(2011GB110002); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12072)

作者简介: 陈 颢, 男, 1978 年生, 博士后, 教授, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, E-mail: chenhao_168168@163.com

得；采用 273A 电化学工作站表征薄膜在海水环境下耐腐蚀性能；采用美国 CETR 公司生产的 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机进行摩擦实验，在海水环境下，研究 2 种薄膜在不同频率(2 Hz/5 Hz/10 Hz)不同载荷(10 N/20 N)下的摩擦学性能。摩擦磨损试验条件为：环境温度(19±3) °C，相对湿度(75±5)%，采用往复滑动，试验时间 30 min，磨痕长度为 3 mm，Φ=3 mm 的 WC 硬质合金球作为摩擦配副。利用表面轮廓仪和扫描电镜对薄膜的磨痕形貌进行观测分析。

2 结果与分析

2.1 微观结构

选用 D8 Advance X 射线衍射仪表征均质和梯度 CrCN 薄膜的 XRD 图谱，结果如图 1 所示。发射源采用铜靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 04\ \text{nm}$)，扫描范围是 30°到 90°。对于均质 CrCN 薄膜，Cr $_7$ C $_3$ (421)、CrN(220)衍射峰强度变高，宽度变窄，结晶程度高，晶粒尺寸增大。梯度 CrCN 薄膜在均质 CrCN 薄膜的基础上，产生了 3 个新的衍射峰，分别是 CrN(111)、CrN(200)和 C $_3$ N $_4$ (311)，说明乙炔流量在梯度变化的过程中有利于 CrN(111)、CrN(200)和 C $_3$ N $_4$ (311)生长。

另外研究表明，乙炔流量梯度变化使得薄膜的平均晶粒尺寸下降。依据文献报道^[8,9]，薄膜晶粒尺寸的减小有利于提高涂层的力学性能(如硬度)，从而提高断裂应力；梯度 CrCN 薄膜中的择优取向使得存在于柱状晶晶界间的孔隙路径趋于复杂化，甚至能形成阻断腐蚀介质渗透的通道。而择优取向与薄膜的耐磨损能力有一定的关联，C 原子掺入薄膜后取代原有的原子，形成置换固溶体，进而形成新相。Cr $_7$ C $_3$ 是一种斜方晶系的强化相，C $_3$ N $_4$ 相硬度高，它们的产生对梯度 CrCN 薄膜的力学性能有较大的改善。对于(421)晶面的结晶度计算发现，随着乙炔流量的变化，(421)晶面的结晶度显著升高，说明薄膜除了有择优取向的改变之外，还伴有特定晶相结晶度的变化。

碳元素的存在形式对薄膜的摩擦学性能具有很大的影响。如图 2 所示，均质和梯度 CrCN 薄膜的 C 1s 及 N 1s 图谱。经拟合分析可知，C 1s 图谱中 283 eV 附近的峰对应的键为 C-Cr，结合键能可知对应的相为 Cr $_7$ C $_3$ 。通过拟合 285 eV 附近的峰发现，C 元素大部分是 sp 2 键和 sp 3 键的形式存在，对应的键能分别为 284.6 和 286 eV^[10,11]。通过对 N 元素的拟合分析，均质 CrCN 薄膜中 N 1s 峰仅拟合成 1 个 N-Cr 峰，对应的键能为 396.6 eV^[12]；梯度 CrCN 薄膜中的 N 1s 峰则可以拟合成 3 个峰，分别为 N-Cr，N-C，N=C，对应的键能分别为 396.6，399.1 和 400.5 eV^[13-15]。

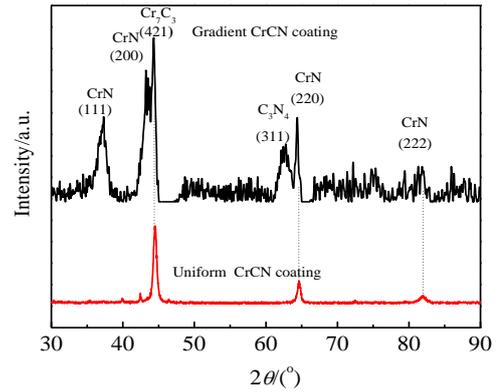


图 1 均质和梯度 CrCN 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CrCN coatings

据文献记载^[5]，C 元素掺入到氮化铬薄膜中主要分成两部分，一部分与 Cr 元素组成强化相，另一部分形成杂化键(sp 3 键和 sp 2 键)。sp 3 键和强化相(Cr $_7$ C $_3$)具有很高的硬度，而石墨结构的 sp 2 键具有很好的润滑作用。通过计算得出 C 1s 峰中各键的含量(表 1)表明，梯度 CrCN 薄膜中 sp 2 键和 sp 3 键的含量明显高于均质 CrCN 薄膜。

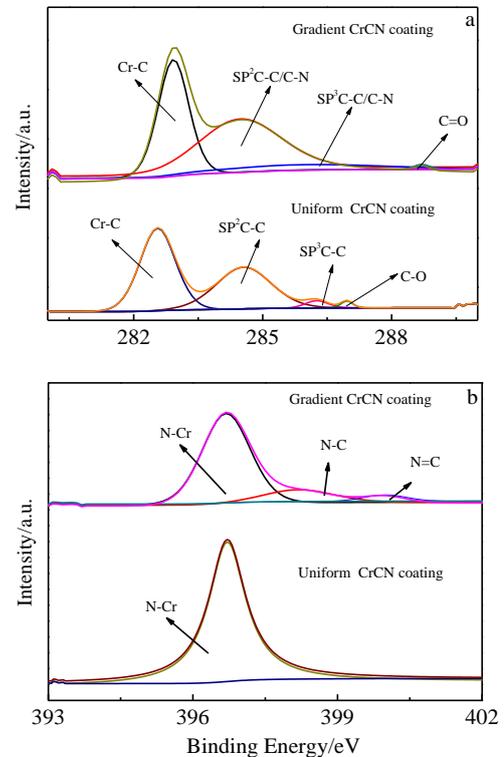


图 2 均质和梯度 CrCN 薄膜的 C 1s 和 N 1s 图谱

Fig.2 C 1s (a) and N 1s (b) spectra in CrCN coatings

表 1 C 1s 峰中各键含量比

Table 1 Calculated concentration of C 1s in CrCN coatings (%)

Concentration	C-Cr	sp ²	sp ³	C=O
Uniform	43.9	49.8	3.7	2.6
Gradient	37.9	55.6	5.24	1.26

图 3 为均质和梯度 CrCN 薄膜的表面及截面微观形貌。在图 3a 和 3b 中，薄膜表面均存在一些大颗粒液滴和孔洞，均质 CrCN 薄膜表面颗粒分布广、数量多；梯度 CrCN 薄膜表面较为平整。经测量，梯度 CrCN 薄膜表面粗糙度为 73 nm，均质 CrCN 薄膜表面粗糙度为 99 nm。在图 3c 和 3d 中，2 种结构的薄膜厚度相当，表明沉积速率比较接近。均质 CrCN 薄膜具有均

匀，致密的结构，Cr 过渡层清晰可见。和均质 CrCN 薄膜相比，梯度 CrCN 薄膜的断面结构存在由疏松到致密的显著变化区域。

2.2 力学性能

硬度和弹性模量是衡量硬质薄膜力学性能的重要参数。*H/E* 越大，说明材料局部能量消耗越小，卸载后的压头弹性恢复越大^[16,17]；另外，*H/E* 还与材料的耐磨损程度密切相关。本研究采用纳米压入测试技术来表征薄膜的硬度，采用 CSM revetest 划痕测试仪测量薄膜的结合力，结果表明（如表 2 所示）：相比于均质 CrCN 薄膜，梯度 CrCN 薄膜表现出较高的硬度。

2.3 耐腐蚀性能

2 种薄膜的极化曲线如图 4 所示。梯度 CrCN 薄

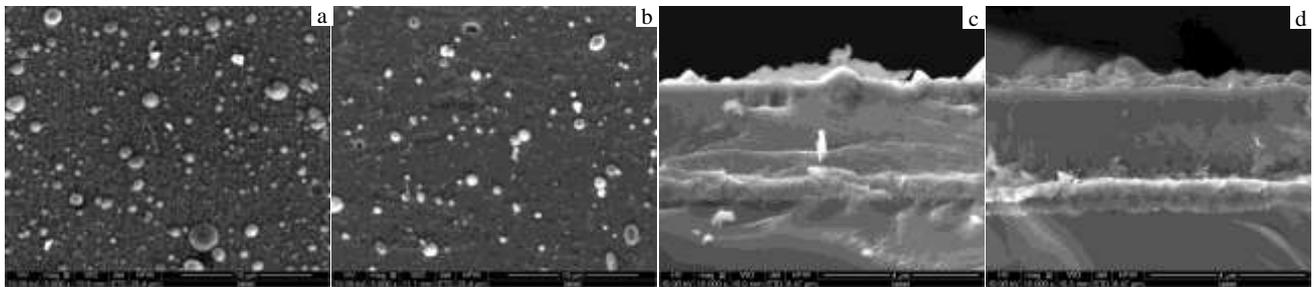


图 3 均质和梯度 CrCN 薄膜的表面及截面微观形貌

Fig.3 Surface (a, b) and section (c, d) morphology of CrCN coatings: (a,c) uniform CrCN coating and (b,d) gradient CrCN coating

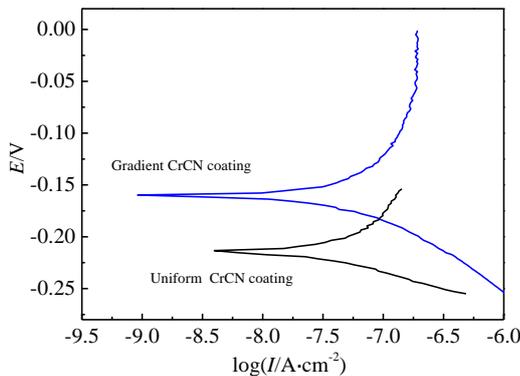


图 4 均质和梯度 CrCN 薄膜在海水环境下的极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of CrCN coatings

表 2 均质和梯度 CrCN 薄膜的部分力学性能参数

Table 2 Adhesion, hardness, *H/E* and *H³/E²* of CrCN coatings

CrCN	Adhesion/N	<i>H</i> /GPa	<i>H/E</i>	(<i>H³/E²</i>)/GPa
Uniform	38	18	0.06	0.065
Gradient	80.2	22	0.068	0.104

膜具有比均质 CrCN 薄膜更高的自腐蚀电位与更低的自腐蚀电流密度。均质 CrCN 薄膜的腐蚀电位为 -0.2133 V，梯度 CrCN 薄膜的腐蚀电位为 -0.1597 V。较之于自腐蚀电位的升高，梯度薄膜自腐蚀电流密度的降低更为显著，均质 CrCN 薄膜的自腐蚀电流密度 *I*_{corr} 为 3.9673×10⁻⁹A/cm²，明显高于梯度 CrCN 薄膜 9.1553×10⁻¹⁰A/cm² 的电流密度，即其发生腐蚀反应的速率高于梯度 CrCN 薄膜。

2.4 摩擦学性能

2 种薄膜在海水环境下的摩擦磨损行为如图 5 所示，其中经摩擦实验后已被磨穿的实验点无法计算磨损率数据。两种薄膜在不同摩擦条件下摩擦系数均不相同，在相应的环境下，梯度 CrCN 薄膜的摩擦系数均低于均质 CrCN 薄膜。其中最大值出现在均质 CrCN 薄膜低载荷低频率(10 N, 2 Hz)的实验点上，平均值为 0.3；最小值出现在梯度 CrCN 薄膜的高载荷高频率(20 N, 10 Hz)实验点上，平均值为 0.15，但不同测试条件下摩擦系数及磨损率呈现出较好的规律性。2 种薄膜大部分实验点的平均摩擦系数都随着频率的升高而降低，低载荷实验点的摩擦系数高于高载荷实验点，磨

损率也呈现类似的变化趋势。本研究从施加载荷、薄膜在摩擦过程中的塑性变形以及海水润滑介质等方面综合分析其摩擦磨损行为。相比于去离子水环境，海水中含有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能够在摩擦过程中生成 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ ，从而提供较好的润滑效果^[18]。同时，海水的腐蚀作用也存在，一方面海水能够在摩擦过程中渗入到薄膜裂纹内部，在摩擦过程中导致裂纹扩展，加剧磨损；另一方面会出现局部电化学腐蚀破坏，从而加速薄膜失效。

薄膜与对偶球之间发生相对滑动时，足够的硬度与韧性是提高其耐磨损能力的前提^[19]。高硬度可以使薄膜发生塑性形变的应力增大，而韧性的改善则可使薄膜在承受法向高载荷时不易发生脆性断裂，进而综合提高材料在海水环境下的摩擦学性能。在低载荷(10 N)条件下，均质 CrCN 薄膜具有最大的摩擦系数及磨损率，主要是因为其相对于梯度 CrCN 薄膜具有较小的硬度与韧性，在摩擦过程中更容易发生塑性形变甚至剥落。此外，梯度 CrCN 薄膜中平均晶粒尺寸较小能有效阻止裂纹的扩展^[20]。在高载荷(20 N)条件下，均质 CrCN 薄膜在 3 种频率下均被磨穿，在海水的渗透腐蚀作用下而失效，而梯度 CrCN 薄膜保持完好。主要是梯度 CrCN 薄膜内晶粒细小和致密组织结构使得海水渗入的能力降低，减缓了海水的腐蚀作用，从而有效延长了薄膜的寿命。

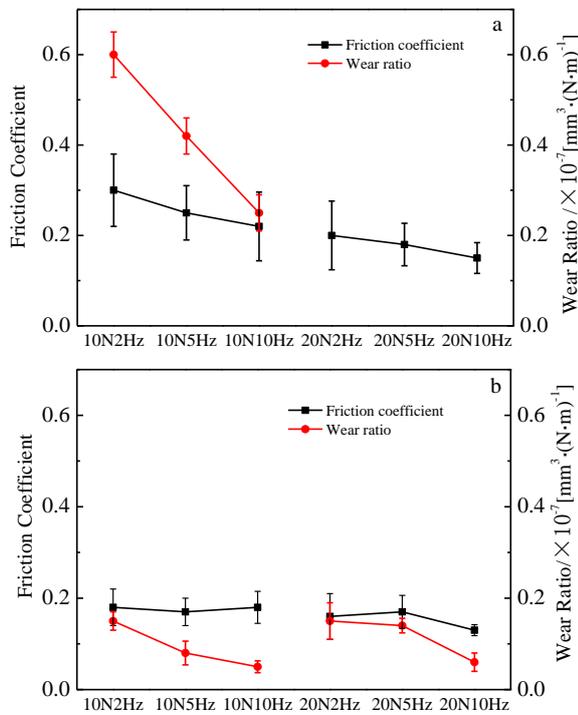


图 5 均质和梯度 CrCN 薄膜的摩擦系数曲线及磨损率

Fig.5 Friction coefficients and wear ratios of uniform (a) and gradient (b) CrCN coatings under dry and water conditions

为进一步研究均质和梯度 CrCN 薄膜在海水环境下与 WC 对偶球对磨时的摩擦磨损机理，利用 SEM 来观测薄膜在海水环境下的磨痕形貌，结果如图 6 所示。图 6a、6c 和 6e 为均质 CrCN 薄膜在 10 N, 10 Hz 时的磨痕轮廓、形貌及磨痕局部放大图。该情况下磨痕较深，磨痕边缘有较多磨屑堆积，磨痕中间存在明显微裂纹区及剥落迹象，剥落颗粒在机械作用下反复滑动，容易造成表面划伤；图 6b、6d 和 6f 为梯度 CrCN 薄膜在 20 N, 10 Hz 时的磨痕轮廓、形貌及磨痕局部放大图。该情况下磨痕较浅，表面相对光洁，表现出较轻微的磨损特点，且在整个摩擦过程中未表现出摩擦失效行为。

综上分析表明，在摩擦过程中，薄膜与 WC 对偶球处于长时间的相对运动，一方面容易使表面原子键断裂而形成大量疏松的磨粒，在反复碾压过程中被挤到磨痕边缘；另一方面，在颗粒剥落后，磨痕表面形成的空隙，这些空隙作为裂纹的发源地，在摩擦过程中容易产生裂纹，海水可以通过微裂纹渗透到内部而形成局部腐蚀，进一步加剧磨损。较之于均质 CrCN 薄膜，梯度 CrCN 薄膜晶粒细小，结构致密，综合力学性能和耐腐蚀性能较好，从而表现出较优异的摩擦学性能。

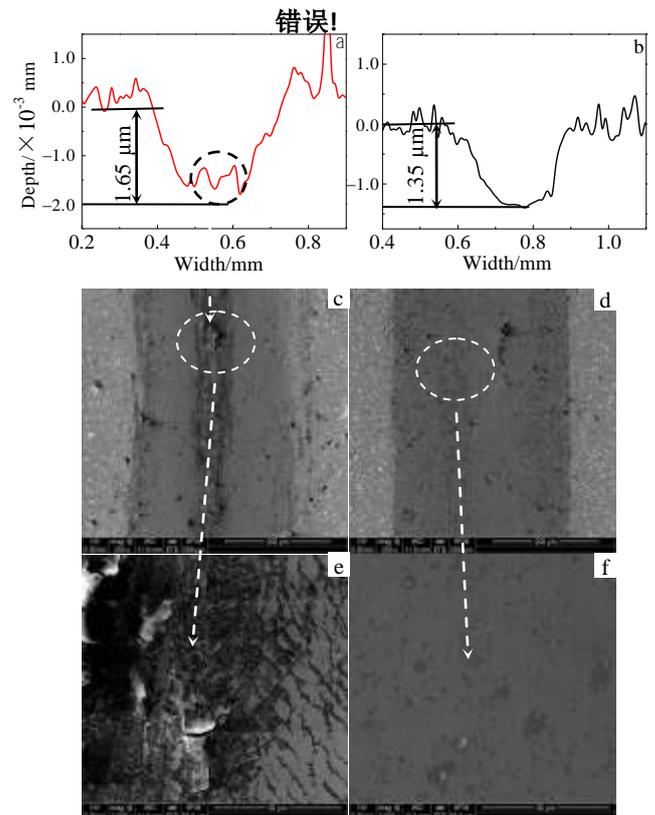


图 6 均质和梯度 CrCN 薄膜海水环境下的磨痕形貌及轮廓图

Fig.6 Wear scars and sectional profile of CrCN coatings in seawater: (a,c,e) uniform CrCN coating, and (b,d,f) gradient CrCN coating

3 结 论

1) 相比于均质 CrCN 薄膜, 利用多弧离子镀制备的梯度 CrCN 薄膜结构致密, 晶粒细小, 择优取向有显著差异。

2) 相比于均质 CrCN 薄膜, 梯度 CrCN 薄膜表现出较高的硬度, 较好的韧性以及结合力。在海水环境下梯度 CrCN 薄膜具有更低的自腐蚀电流密度、更高的自腐蚀电位及阻抗, 表现出更好的耐腐蚀性能。

3) 相对于均质 CrCN 薄膜, 梯度 CrCN 薄膜在高载荷时对裂纹的萌生、扩展有较强的抑制作用, 在摩擦过程中能有效抵制海水渗透, 与 WC 对偶球对磨时平均摩擦系数与磨损率均较低, 磨痕形貌较为光洁, 未观察到明显薄膜剥离失效区域。

参考文献 References

- [1] Yang Shudong, Li Zhuangyun. *Ocean Engineering*[J], 2000, 18(1): 81
- [2] Cui G J, Bi Q L, Zhu S Y *et al. Tribology International*[J], 2012, 53: 76
- [3] Nie S L, Huang G H, Li Y P. *Tribology International*[J], 2006, 39(11): 1342
- [4] Li Mingsheng(李明升), Feng Changjie(冯长杰), Wang Fuhui(王福会). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S2): 699
- [5] Hu Pengfei, Jiang Bailing. *Vacuum*[J], 2011, 85: 994
- [6] Cheng Xiyun(程西云), He Jun(何俊), Wang Rutuan(王如团). *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2010, 35 (11): 111
- [7] Gilewicz A, Warcholinska B, Szymanski W *et al. Tribology International*[J], 2013, 57: 1
- [8] Cunha L, Andritschky M, Pischow K *et al. Thin Solid Films*[J], 1999, 355: 465
- [9] Patscheider J, Zehnder T, Diserens M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 146: 201
- [10] Dai W, Ke P L, Wang A Y. *Vacuum*[J], 2011, 85: 792
- [11] Zhou F, Adachi K, Kato K. *Diamond and Related Materials*[J], 2005, 14: 1711
- [12] Wang Q Z, Zhou F, Ding X D *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 268: 579
- [13] Cheng Y H, Qiao X L, Chen J G *et al. Diamond Relat Mater*[J], 2002, 11(8): 1511
- [14] Lin Y, Munroe P. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 4862
- [15] Bao Y, Wang W, Zhou Y C. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(18): 5397
- [16] Oberle T L. *Journal of Metals*[J], 1951, 3(6): 438
- [17] Patscheider J, Zehnder T, Diserens M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 146: 201
- [18] Chen B B, Wang J Z, Yan F Y. *Tribology Letters*[J], 2011, 42(1): 17
- [19] Polcar T, Kubart T, Novák R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 193(1-3): 192
- [20] Zhang Guangan, Wang Liping, Liu Qianxi *et al. Tribology*[J], 2011, 31(2): 181

Tribological Properties of Uniform and Gradient CrCN Coatings in Seawater

Chen Hao^{1,2}, Ye Yuwei^{1,2}, Wang Yongxin², Li Jinlong², Zhou Shengguo¹, Lu Xia²

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In order to improve the tribological properties of sea frictional key components, uniform and gradient CrCN coatings were deposited on 316L stainless steel and single crystal silicon by a multi arc ion plating technique. The microstructures, mechanical performance, corrosion resistance and tribological properties in seawater were investigated by XRD, XPS, SEM, Scratch test system, nano-indentation, 273 A electrochemical workstation and ball-on-disc tribol-meter. The results show that the gradient CrCN coating possesses smaller grain size, higher crystallinity of Cr₇C₃(421), better mechanical performance than the uniform CrCN coating. Therefore, in the seawater the gradient CrCN coating can suppress the initiation and propagation of cracks, and inhibits the penetration of seawater; thus it exhibits good corrosion resistance. Friction coefficient and wear ratio in seawater of the gradient CrCN coating are lower than those of the uniform CrCN coating, which indicates the tribological properties of the gradient CrCN coating are superior to those of the uniform CrCN coating.

Key words: uniform CrCN coating; gradient CrCN coating; microstructure; seawater; tribological properties

Corresponding author: Chen Hao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, E-mail: chen hao_168168@163.com