GNiCr40Al3Ti 合金表面 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 薄膜在去离子水环境中的摩擦磨损性能

詹华[1,2]，李振东[1,2]，汪瑞军[1,2]

（1.中国农业机械化科学研究院，北京 100083；2.北京金轮坤天特种机械有限公司，北京 100083）

摘　要：目的 在去离子水环境中，研究 GNiCr40Al3Ti 合金表面制备的铬掺杂类金刚石（Cr-DLC）、氮化铬铝（CrAlN）和氮化铬（CrN）等薄膜的摩擦磨损性能。**方法** 在 GNiCr40Al3Ti 合金表面采用离子源辅助非平衡磁控溅射制备 Cr-DLC 薄膜，采用多弧离子镀技术制备 CrAlN 薄膜和 CrN 薄膜。利用冷场发射扫描电镜、拉曼光谱仪和 X 射线衍射仪，对薄膜的微观结构和形貌进行分析。利用显微硬度计、摩擦磨损试验机、白光干涉扫描轮廓仪等，对薄膜的硬度、摩擦磨损性能、磨痕二维轮廓等进行研究。**结果** 在 10 h 连续的去离子水环境摩擦过程中，CrN 薄膜的平均摩擦系数最低，仅为 0.17，比 GNiCr40Al3Ti 合金的摩擦系数降低了 54%。与 GNiCr40Al3Ti 合金相比，其表面制备的 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 薄膜在去离子水环境摩擦条件下都减小了磨损体积，其中，CrN 薄膜表现出最好的耐磨性，磨损体积为 0.017 mm^3，仅为 GNiCr40Al3Ti 合金磨损体积的 0.18%。Cr-DLC 薄膜与 CrAlN 薄膜的耐磨性不及 CrN 薄膜，主要是由薄膜的微观结构造成的，Cr-DLC 薄膜的柱状疏松结构造成薄膜过早的被磨穿，CrAlN 薄膜中存在的 Cr 相引起薄膜硬度降低，从而降低了抗剪切的能力。**结论** 在去离子水环境中，CrN 薄膜具有最低的摩擦系数和最佳的耐磨性。

关键词：去离子水环境；Cr-DLC 薄膜；CrAlN 薄膜；CrN 薄膜；摩擦磨损

中图分类号：TG174.4; TH117　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2020)11-0212-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.024

Friction and Wear Properties of Cr-DLC, CrAlN and CrN Films on GNiCr40Al3Ti Alloy Surface in Deionized Water Environment

ZHAN Hua[1,2], *LI Zhen-dong*[1,2], *WANG Rui-jun*[1,2]

(1.Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China;
2.Beijing Golden Wheel Special Machine Co. Ltd, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study friction and wear properties of chromium doped diamond-like carbon (Cr-DLC) films, chromium aluminum nitride (CrAlN) films and chromium nitride (CrN) films prepared on the surface of GNiCr40Al3Ti alloy in deionized water environment. Cr-DLC films were prepared on GNiCr40Al3Ti alloy in the method of ion source assisted

收稿日期：2019-05-22；**修订日期：**2020-02-11

Received：2019-05-22；**Revised：**2020-02-11

基金项目：国家国防科技工业局项目（JPPT-135-GH-2-101）

Fund：State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence Project (JPPT-135-GH-2-101)

作者简介：詹华（1982—），女，博士，高级工程师，主要研究方向为表面工程。邮箱：zhanhua1101@163.com

Biography：ZHAN Hua (1982—), Female, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: zhanhua1101@163.com

引文格式：詹华，李振东，汪瑞军. GNiCr40Al3Ti 合金表面 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 薄膜在去离子水环境中的摩擦磨损性能[J]. 表面技术，2020, 49(11): 212-217.

ZHAN Hua, LI Zhen-dong, WANG Rui-jun. Friction and wear properties of Cr-DLC, CrAlN and CrN films on GNiCr40Al3Ti alloy surface in deionized water environment[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 212-217.

unbalanced magnetron sputtering. CrAlN films and CrN films were prepared by multi-arc ion plating technique. The microstructure and morphology of films were analyzed by scanning electron microscope, Raman spectrometer and X-ray diffractometer. The hardness, friction and wear properties and two-dimensional profile curves of wear scar of the films were tested by microhardness tester, tribo-tester as well as white light interference scanning profiler. In the 10 h continuous friction process of deionized water environment, the CrN films had the lowest average friction coefficient of only 0.17, which was 54% lower than that of the GNiCr40Al3Ti alloy. Compared with GNiCr40Al3Ti alloy, Cr-DLC films, CrAlN films and CrN films reduced wear volume under deionized water environment. The CrN films exhibited the best wear resistance with wear volume of 0.017 mm^3, which was only 0.18% of the wear volume of the GNiCr40Al3Ti alloy. The wear resistance of Cr-DLC films and CrAlN films were not as good as that of CrN films, which was mainly caused by the microstructure of the films. The columnar loose structure of the Cr-DLC film caused the film to be worn through prematurely, and the Cr phase in the CrAlN film caused the hardness of the film to decrease, thereby reducing the ability to resist shear. CrN films have the lowest friction coefficient and the best wear resistance in deionized water environment.

KEY WORDS: deionized water environment; Cr-DLC films; CrAlN films; CrN films; friction and wear

由于水润滑具有高效节能、环境友好、粘-温特性好、温升低等显著优点[1-2]，其在食品、医药以及液压系统等领域是替代油润滑的最佳选择。但目前摩擦副零部件在水环境中应用还存在一些亟待解决的问题，如水的低黏度，使得摩擦表面之间形成的水膜厚度仅为传统油润滑膜的百分之一甚至千分之一，难以形成有效的流体动压润滑，从而造成严重的磨粒磨损和粘着磨损等[3-5]。另外，水（无论海水，还是去离子水）具有很强的腐蚀性，使得大多数的金属材料容易被腐蚀和老化，造成零部件的使用寿命不足。为了提高水环境用零部件的耐磨和耐蚀性能，延长零部件的服役寿命，表面改性技术被引入水润滑系统。

表面改性方法包括电镀、热喷涂、激光表面改性、渗氮、阳极氧化、气相沉积等[6-9]。相较于电镀层的污染环境、热喷涂层的脆性大、激光熔覆层的精度低和阳极氧化层的致密性差，研究人员发现气相沉积薄膜[10-15]（如类石墨膜[10]、类金刚石膜[11]、碳氮化铬[12]、氮化铬铝[13]、氮化钛、氮化铬硅[14]和氮化钛铝等），在水润滑摩擦副的启停阶段和瞬时过载情况下起到良好的减摩抗磨作用，保证了水润滑摩擦副在不同运动状态下稳定运转。

目前，已报道的气相沉积薄膜的研究工作多是以316不锈钢作为基体进行的研究，关于GNiCr40Al3Ti合金表面的薄膜制备和性能研究未见相关报道。GNiCr40Al3Ti 合金是一种镍铬为主要成分的合金，具有无磁、耐腐蚀、抗磨损、高硬度等特性，特别适合在高温水环境下作为轴承套圈和滚动体材料。但是，在某些特殊工况下（如核动力应用）应用时，GNiCr40Al3Ti 合金材料仍然出现严重的磨损，不能满足服役寿命需求。本文针对去离子水的工作环境，研究 GNiCr40Al3Ti 轴承材料表面制备的 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 三种陶瓷薄膜的微观结构、机械性能和摩擦磨损性能，通过对磨痕形貌的观察和分析，探讨了薄膜在去离子水环境中的摩擦行为，为四点接触球轴承在去离子水环境中服役寿命的提高和实际的工程应用提供解决方案。

1　试验

1.1　薄膜的制备

基体材料选用水环境条件下具有良好耐蚀性的 GNiCr40Al3Ti 合金，其主要成分（以质量分数计）为：40%Cr，3%Al，1%Ti，余量为 Ni。试样经磨抛、清洗、烘干处理后，备用。

薄膜沉积在配置有阳极层离子源、直流磁控溅射源和电弧源的多功能离子镀膜系统中进行。在本系统中，阳极层离子源主要用于样品表面等离子体清洗和薄膜制备过程中反应气体的离化。薄膜的制备过程：首先将磨抛清洗处理好的 GNiCr40Al3Ti 合金放入真空室，预抽真空至 2×10^{-3} Pa，然后在−800 V 的偏压下用氩等离子体清理基体表面 30 min，清理时离子源功率设定 2 kW，氩气流量为 200 mL/min，之后再进行薄膜的沉积。其中 Cr-DLC 薄膜的制备采用离子源辅助非平衡磁控溅射的方法进行制备，CrAlN 薄膜和 CrN 薄膜采用多弧离子镀方法制备。采用合金 CrAl 靶（Cr 和 Al 两种元素组分的质量比为 3∶7）和纯 Cr 靶作为靶材。Cr-DLC 薄膜的制备工艺参数如表 1 所示，CrAlN 和 CrN 薄膜的制备工艺参数如表 2 所示。

表 1　Cr-DLC 薄膜的制备工艺参数

Tab.1 Preparation process parameters of Cr-DLC films

Film process	Total gas pressure/Pa	Gas	Current/A	Bias/V	Time/min
CrN layer	0.3	$Ar+N_2$	12	−120	60
Cr-DLC layer	0.4	CH_4	From 12 down to 8	−80	150

表 2　CrAlN 和 CrN 薄膜的制备工艺参数

Tab.2 Preparation process parameters of CrAlN and CrN films

Film type	Total gas pressure/Pa	N_2 flow/ ($mL \cdot min^{-1}$)	Current/ A	Bias/ V	Time/ min
CrN	1.5	1000	100	–80	180
CrAlN	4	2000	120	–100	150

1.2　薄膜表征

采用 S-4800 冷场发射扫描电镜观察薄膜的表面和断口形貌。采用 LabRAMHREvolution 型高分辨拉曼光谱仪测试分析 Cr-DLC 薄膜的微观结构，选用 532 nm 激光器激发，束斑直径为 1.25 μm，功率密度为 150 μW/cm^2，扫描时间为 60 s，累加次数为 1 次。采用 X 射线衍射仪测试 CrAlN 薄膜和 CrN 薄膜的相组成。采用 EM1500DL 型显微硬度计测量薄膜的显微硬度，试验载荷设定为 25 g，保压时间为 10 s，取 5 次测量的平均值作为薄膜的显微硬度。采用划痕仪，按照 ASTM C 1624—2005 测定膜基结合力。

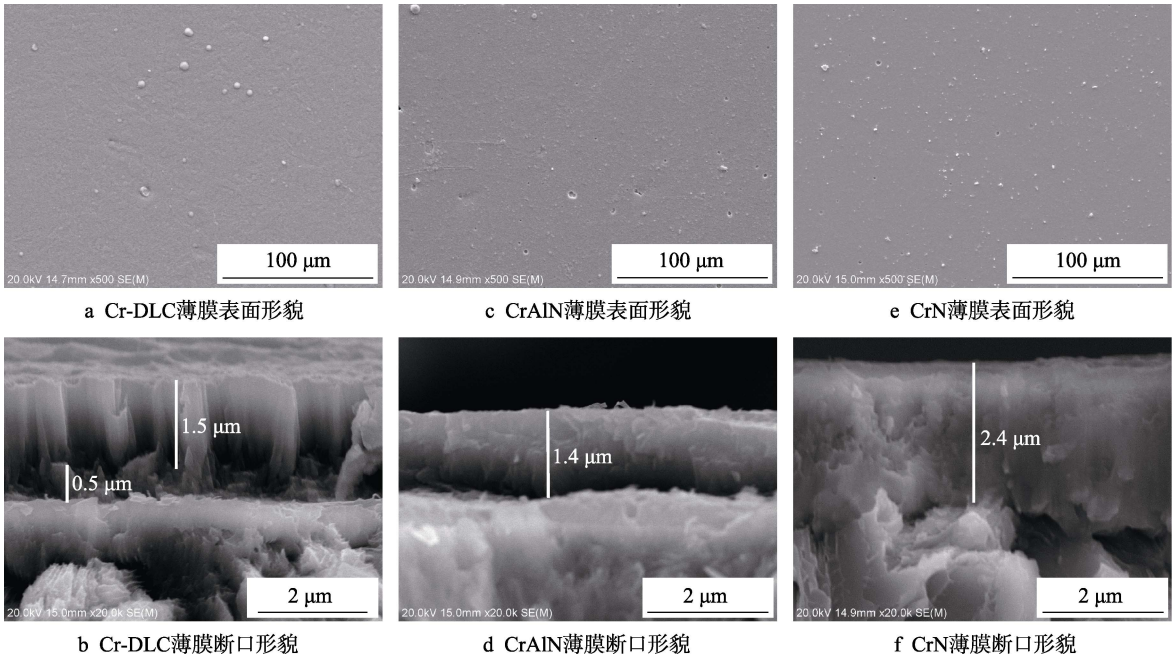
采用球-盘摩擦的方式进行去离子水条件下的摩擦磨损试验，对磨材料为 ϕ6 mm 的 Si_3N_4 球，摩擦载荷设定为20 N，摩擦转速为80 r/min，摩擦时间为600 min。采用 Nexview 白光干涉扫描轮廓仪测定膜层磨损轮廓曲线。

2　结果与讨论

2.1　薄膜的微观结构

图 1 为 GNiCr40Al3Ti 合金表面采用不同的工艺方法制备的 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 薄膜的表面和断口形貌。可以看出，Cr-DLC 薄膜表面致密，无针眼、凹坑，但存在一些颗粒，可能是由于宏观大粒子团的粘附导致的[16]。电弧离子镀工艺制备的 CrAlN 和 CrN 薄膜表面存在部分微颗粒和针孔，这是由于电弧离子镀过程中，靶材表面微小熔池产生的熔滴造成表面微颗粒，镀膜过程中微颗粒再次被溅射掉[17]，从而形成了表面的针孔。

从薄膜的断口形貌看，薄膜与基体结合良好，并且膜层厚度均匀。Cr-DLC 薄膜呈现柱状结构，膜层由厚度为 0.5 μm 的 CrN 过渡层和厚度的 1.5 μm 的 Cr-DLC 工作层组成。CrAlN 和 CrN 薄膜都是单层结构，薄膜的厚度分别为 1.4 μm 和 2.4 μm。



a Cr-DLC薄膜表面形貌　c CrAlN薄膜表面形貌　e CrN薄膜表面形貌

b Cr-DLC薄膜断口形貌　d CrAlN薄膜断口形貌　f CrN薄膜断口形貌

图 1　GNiCr40Al3Ti 合金表面沉积薄膜的表面和断口形貌

Fig.1 Surface and fracture morphology of films on the surface of GNiCr40Al3Ti alloy: (a) surface morphology of Cr-DLC films; (b) fracture morphology of Cr-DLC films; (c) surface morphology of CrAlN films; (d) fracture morphology of CrAlN films; (e) surface morphology of CrN films; (f) fracture morphology of CrN films

图 2 是 Cr-DLC 薄膜的拉曼光谱图。在非晶碳中，含氢碳膜 G 峰的峰位与 sp^2 团簇的尺寸有关，D 峰与 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 与 sp^2 团簇的数量和尺寸有关，同时反映着 sp^3 和 sp^2 的比值变化，即 G 峰向高波数移动、I_D/I_G 值变大则对应 sp^2 含量增加，反之亦然。从图 2 中可以看出，该薄膜在 1500 cm^{-1} 附近具有一个不对称的宽峰，符合碳基薄膜的典型特征。利用双 Gaussians 峰拟合该宽峰分解，得到 G 峰的峰位位于 1537 cm^{-1} 处，D 峰的峰位位于 1373 cm^{-1} 处，计算获得 Cr-DLC 薄膜的 I_D/I_G 的比值为 0.72。由 G 峰峰位向低波数偏移和 I_D/I_G 的小比值，可推断 Cr-DLC 薄膜中 sp^3 杂化键的比例较高。

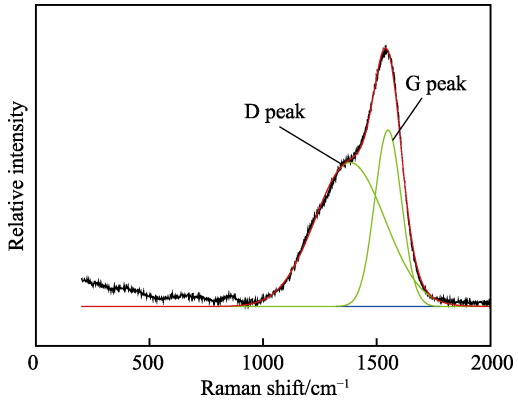


图 2　Cr-DLC 薄膜拉曼光谱图
Fig.2 Raman spectrum of Cr-DLC films

图 3 为 CrN 薄膜和 CrAlN 薄膜的 XRD 图谱。结果显示：CrN 薄膜是具有（111）择优取向的面心立方结构。CrAlN 薄膜同时存在 CrN、Cr 和 AlCrNi15 等相结构。其中，AlCrNi15 相来自基体，因薄膜厚度较薄，采用常规衍射，粒子不可避免地打出了基体的相。此外，CrAlN 薄膜图谱中的 Cr 相有两种不同的晶体结构，分析认为一个是基体中的 Cr，一个是薄膜中的 Cr 相。CrAlN 薄膜中的 CrN 相具有（110）、（200）、（220）、（311）和（222）等衍射峰，并以（200）晶面为择优取向。

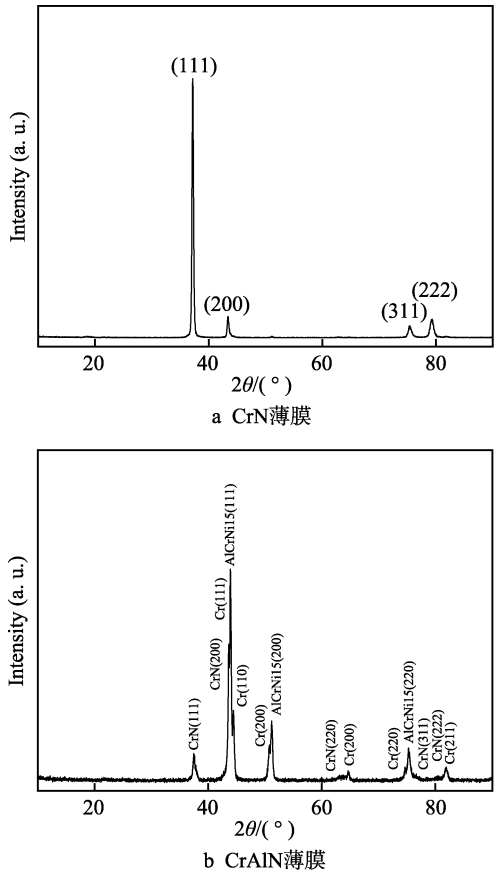


图 3　CrN 薄膜和 CrAlN 薄膜 XRD 谱图
Fig.3 XRD spectra of CrN film and CrAlN film: (a) CrN film; (b) CrAlN film

2.2　薄膜的硬度和结合力

图 4 为 GNiCr40Al3Ti 合金与三种薄膜的显微硬度。GNiCr40Al3Ti 合金的显微硬度大约为 700$HV_{0.025}$，在其表面制备薄膜后，显微硬度明显增大。其中，CrN 薄膜呈现出最高的硬度值，为 2107$HV_{0.025}$，CrAlN 薄膜的显微硬度次之，为 1814$HV_{0.025}$，Cr-DLC 薄膜的显微硬度最低，为 1536$HV_{0.025}$。通常报道的 CrAlN 薄膜硬度超过 3000$HV_{0.025}$，造成 CrAlN 薄膜硬度偏低的原因一方面是薄膜厚度较薄，受到了基体硬度的影响；另一方面在于薄膜中存在 Cr 相，未形成有效的 Al 的氮化物相。

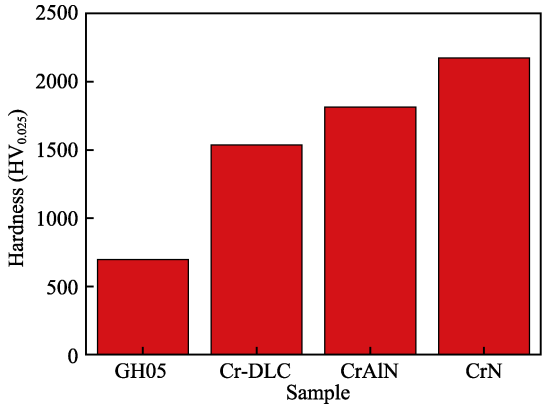


图 4　GNiCr40Al3Ti 合金及其表面薄膜的硬度
Fig.4 Hardness of GNiCr40Al3 Ti alloy and its surface films

图 5 为薄膜的膜基结合力。CrN 薄膜的膜基结合力最高，为 60 N，Cr-DLC 薄膜次之，为 54 N，CrAlN 薄膜的最低，不到 40 N。

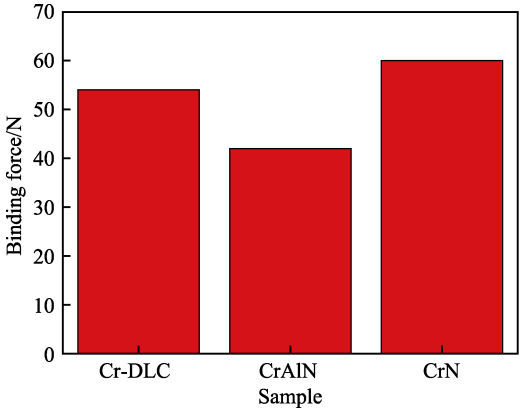


图 5　GNiCr40Al3Ti 合金表面薄膜的结合力
Fig.5 Binding force of GNiCr40Al3Ti alloy surface films

2.3　薄膜的摩擦磨损性能

在去离子水环境中设定相同的试验条件进行摩擦磨损试验，图 6 为摩擦系数随时间的变化曲线。可以看出，在去离子水环境中，经过 10 h 连续的摩擦，GNiCr40Al3Ti 合金的摩擦曲线与 CrAlN 薄膜的摩擦

曲线一致，平均摩擦系数值也相差不大，分别为 0.36 和 0.34。Cr-DLC 薄膜的摩擦系数随着摩擦时间的延长呈现增大趋势，从摩擦开始到 18 000 s 时，摩擦系数呈线性增加，约从 0.02 增大到 0.3，当摩擦时间大于 18 000 s 后，Cr-DLC 薄膜的摩擦系数在 0.3~0.4 之间变化，与 GNiCr40Al3Ti 合金基本一致。Cr-DLC 薄膜摩擦系数变化的原因可能是由于膜层的柱状结构带来的影响，一般 DLC 薄膜会呈现无定型态结构，摩擦过程中由于碳的润滑作用表现出低的摩擦系数，而当薄膜生长为柱状结构后，降低了无定型碳的润滑作用，使得摩擦磨损性能变差，当摩擦时间大于 18 000 s 后，此时薄膜可能已被磨穿。CrN 薄膜在整个试验过程中具有最低的平均摩擦系数，值为 0.17，比 GNiCr40Al3Ti 合金降低了 54%。

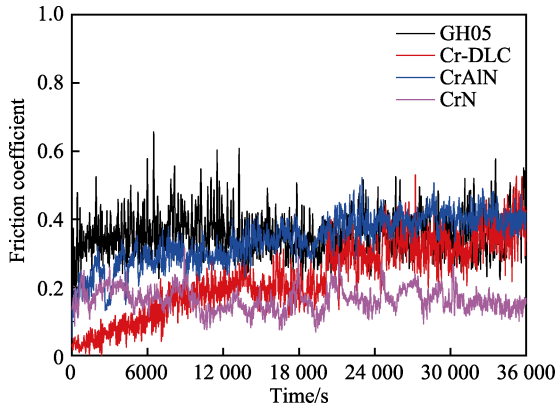


图 6　GNiCr40Al3Ti 合金及其表面薄膜的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curve of GNiCr40Al3Ti alloy and its surface films

图 7 为 GNiCr40Al3Ti 合金和表面薄膜在去离子水环境中磨损后的二维轮廓。在相同的测试条件下，GNiCr40Al3Ti 合金磨损严重，测量可知其磨损的宽度为 1708.73 μm，磨损的最大深度达到 116.19 μm。与之相比，在 GNiCr40Al3Ti 合金表面制备薄膜后，其耐磨性得到极大的提高。Cr-DLC 薄膜的磨损最大，磨痕的宽度为 1381.52 μm，磨痕的最大深度为 4.57 μm，由薄膜的断面形貌图 1b 可知，摩擦 10 h 后，Cr-DLC 薄膜已经被磨穿；CrAlN 薄膜的磨损量比 Cr-DLC 薄膜少，磨痕的宽度为 946.97 μm，磨痕的最大深度为 1.85 μm，薄膜有部分位置被磨穿；CrN 薄膜的磨损量最少，其磨痕的宽度为 898.34 μm，磨痕的最大深度仅 0.39 μm。通过计算得到 GNiCr40Al3Ti 合金的磨损体积为 9.351 mm^3，Cr-DLC 薄膜的磨损体积为 0.297 mm^3，为 GNiCr40Al3Ti 合金的磨损体积的 3%；CrAlN 薄膜的磨损体积为 0.083 mm^3，比 Cr-DLC 薄膜的磨损体积减少 72%，仅为 GNiCr40Al3Ti 合金磨损体积的 0.89%；CrN 薄膜的磨损体积仅为 0.017 mm^3，比 CrAlN 薄膜的磨损体积又减少 80%，仅为 GNiCr40Al3Ti 合金磨损体积的 0.18%。

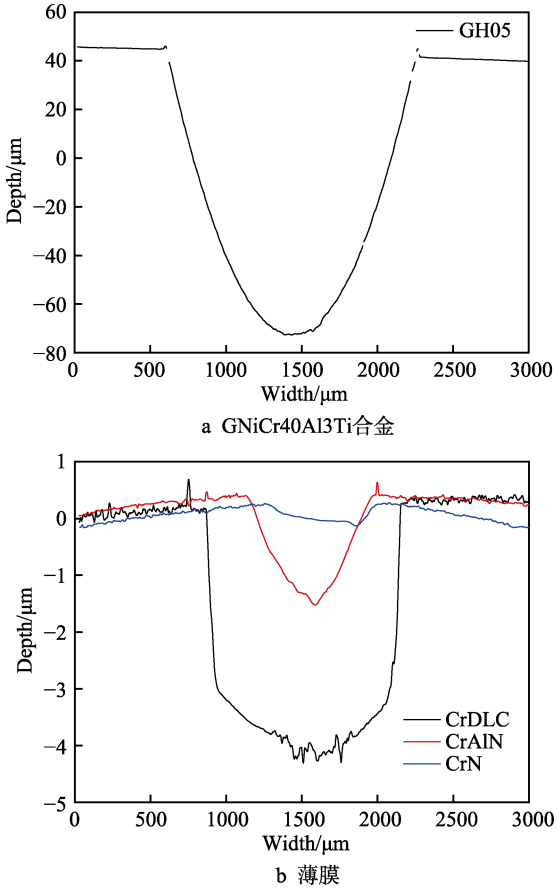


图 7　磨痕的二维轮廓图

Fig.7 Two-dimensional profile curves of wear scar: (a) GNiCr40Al3Ti alloy, (b) films

为进一步分析 GNiCr40Al3Ti 合金及其表面薄膜在去离子水环境中的磨损机制，采用扫描电镜观察摩擦磨损后样品的磨痕形貌，如图 8 所示，可以看出，GNiCr40Al3Ti 合金磨痕表面呈现深浅不一的沟槽，这是因为 GNiCr40Al3Ti 合金与 Si_3N_4 球之间发生了机械啮合摩擦磨损，从而产生了犁沟；而且在 GNiCr40Al3Ti 合金的磨痕中还存在部分剥落坑，这可能是因为 GNiCr40Al3Ti 合金在去离子水环境中磨损较为剧烈，过程中产生瞬时高温使 Si_3N_4 球和 GNiCr40Al3Ti 合金发生粘着，当粘着结点被剪切时就形成了块状剥落。Cr-DLC 薄膜因经过 10 h 的摩擦后已经被磨穿，所以在磨痕的最深位置存在沟槽特征，同时在沟槽上还有粘接物，即表现出同 GNiCr40Al3Ti 合金相同的磨损特征。这主要是因为 Cr-DLC 薄膜呈现疏松的柱状结构，水分子在交变应力作用下容易深入膜层内部，致使 Cr-DLC 薄膜在水环境中摩擦时迅速被破坏。CrAlN 薄膜的磨痕形貌中存在局部位置的薄膜剥落现象，这与 CrAlN 薄膜本身的硬度偏低以及制备态 CrAlN 薄膜表面存在的孔隙和液滴相关。由于 CrAlN 薄膜硬度低，在摩擦过程中承载能力差、抗剪切的能力弱，从而降低了其抗磨损的能力。CrAlN 薄膜表面存在的孔隙和液滴，也是造成薄膜表面存在剥落蚀坑

的原因之一，因为孔隙成为水分子进入的通道，而液滴通常在摩擦过程中极易被带走而在原位置留下凹坑，同时在循环应力和水环境的共同作用下，薄膜表面就出现了局部的疲劳剥落。CrN 薄膜的磨痕形貌呈现轻微的磨粒磨损形貌，且制备时熔滴造成的表面微颗粒已经被完全去除，这是因为 CrN 薄膜的硬度和结合力高，薄膜在摩擦过程中表面微颗粒在循环应力和去离子水环境的作用下被摩擦去除，当磨屑未被去离子水及时去除时，在摩擦副之间残留引起磨粒磨损，在磨痕表面形成沟槽。

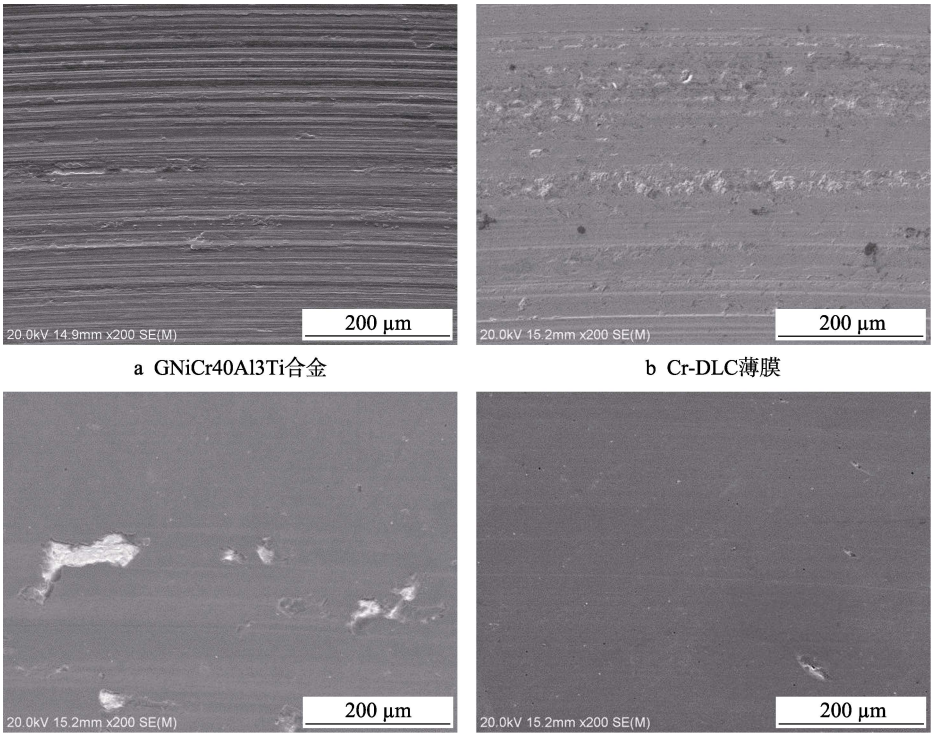


图 8　GNiCr40Al3Ti 合金及其表面薄膜的磨痕形貌

Fig.8 Morphology of wear scars on GNiCr40Al3Ti alloy and its surface films: (a) GNiCr40Al3 Ti alloy; (b) Cr-DLC films; (c) CrAlN films; (d) CrN films

3　结论

1）在 10 h 连续的去离子水环境摩擦过程中，GNiCr40Al3Ti 合金和 CrAlN 薄膜的平均摩擦系数值也相差不大，分别为 0.36 和 0.34，Cr-DLC 薄膜的摩擦系数随摩擦时间的延长而增大，CrN 薄膜的平均摩擦系数最低，仅为 0.17，比 GNiCr40Al3Ti 合金降低了 54%。

2）与 GNiCr40Al3Ti 合金基体相比，其表面制备的 Cr-DLC、CrAlN 和 CrN 薄膜在去离子水环境摩擦条件下均减小了磨损体积。其中，CrN 薄膜表现出最好的耐磨性，磨损体积为 0.017 mm^3，仅为 GNiCr40Al3Ti 合金磨损体积的 0.18%。

3）通过磨痕形貌观察可以得出，在去离子水环境中，GNiCr40Al3Ti 合金的磨损形式主要表现为粘着磨损和磨粒磨损，Cr-DLC 薄膜因被磨穿，在磨痕最深处表现出与 GNiCr40Al3Ti 合金相同的粘着磨损和磨粒磨损，CrAlN 薄膜表现为局部疲劳剥落，CrN 薄膜为轻微的磨粒磨损。

参考文献：

[1] NOSONVSKY M, BHUSHAN B. Green tribology[M]. Berlin: Springer Publishing, 2012: 347-391.

[2] LIAO M Y, XIN B, LI Q B. Study on friction and wear properties of water lubricated rubber bearing[J]. Applied mechanics and materials, 2013, 423-426: 920-924.

[3] WANG Y X, WANG L P, XUE Q J. Controlling wear failure of graphite-like carbon film in aqueous environment: Two feasible approach[J]. Applied surface science, 2011, 257: 4370-4376.

[4] ZHANG X L, YIN Z W, JIANG D, et al. Comparison of the lubrication performances of water-lubricated and oil-lubricated plain journal bearings[J]. Applied mechanics and materials, 2015, 711: 27-30.

[5] 王海新. 用于水环境下的 CrSiN 纳米复合薄膜结构与性能研究[D]. 兰州：兰州交通大学, 2014.
WANG H X. Microstructure and properties of CrSiN nanocomposite films in water environment[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.

（下转第 244 页）