

# 氮气流量对 CrCN 镀层摩擦学性能的影响

范国栋<sup>1</sup>, 施文彦<sup>2</sup>, 程欢欢<sup>1</sup>, 陈迪春<sup>1</sup>, 彭新玲<sup>1</sup>, 蒋百灵<sup>2</sup>, 李洪涛<sup>2</sup>

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 厦门材料研究院, 福建 厦门 361006;

2.南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

**摘要:**目的 研究氮含量对 CrCN 镀层结构和摩擦学性能的影响。方法 采用微弧离子镀技术制备 CrCN 镀层, 通过改变氮气的流量来改变镀层中氮元素含量。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察镀层的截面和表面形貌, 采用划痕法对镀层与基体的结合强度进行评价, 采用维氏硬度计测试镀层的显微硬度, 利用针盘式摩擦磨损试验机测定镀层的摩擦系数。结果 当通入的氮气流量逐渐增大时, 镀层由致密细小的颗粒逐步演变为含微孔的柱状组织。当氮气流量为 3 mL/min 时, 镀层中生成的弥散分布的硬质相具有显著的强化作用, 镀层的膜基结合力和硬度分别达到最大值 41 N 和 1476HV, 摩擦系数略微增大。继续增大氮气流量后, 镀层性能有所下降。结论 通过控制氮气流量来控制镀层中氮元素的含量, 可以显著优化镀层结构和性能, 达到结合强度、硬度和摩擦系数的最优化配置。

**关键词:** 离子镀; 氮流量; CrCN; 结合强度; 硬度; 摩擦系数

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0077-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.013

## Effects of Nitrogen Flow on Tribological Properties of CrCN Coatings

FAN Guo-dong<sup>1</sup>, SHI Wen-yan<sup>2</sup>, CHENG Huan-huan<sup>1</sup>, CHEN Di-chun<sup>1</sup>,  
PENG Xin-ling<sup>1</sup>, JIANG Bai-ling<sup>2</sup>, LI Hong-tao<sup>2</sup>

(1.Xiamen Advanced Materials Academy, Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361006, China;

2.School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore effects of N content on microstructures and tribological properties of CrCN coatings. The CrCN coatings were prepared by adopting micro-arc ion plating technology. The N content of the coatings was changed by regulating flow amount of nitrogen gas. Cross section and surface morphology of the coatings were evaluated with SEM and AFM. Bonding strength between the coatings and substrate was determined in scratch method. Microhardness of the coatings was characterized with Vickers hardness tester. Friction coefficient of the coatings was measured with pin-on-disc friction and wear tester. As the nitrogen flow increased gradually, microstructure of the coatings evolved from dense and small grains to a larger columnar structure with porous grains. When the nitrogen flow was 3 mL/min, dispersed hard phases in the coatings had obvious strengthening effect, the bonding strength increased to 41 N and hardness to 1476HV, while the friction coefficient increased slightly. Properties of the coatings degraded as the nitrogen flow further increased. The structure and properties of CrCN

收稿日期: 2017-08-30; 修订日期: 2017-09-21

Received: 2017-08-30; Revised: 2017-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51401106); 江苏省自然科学基金 (BK20130935)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51401106) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130935)

作者简介: 范国栋 (1982—), 男, 博士, 主要研究方向为金属表面工程和金属热处理与成形。

Biography: FAN Guo-dong (1982—), Male, Doctor, Research focus: metal surface engineering and metal heat treatment and forming.

coatings can be greatly optimized, and an optimal combination of bonding strength, hardness and friction coefficient can be achieved by controlling N content in the coatings based upon nitrogen flow regulation.

**KEY WORDS:** ion plating; nitrogen flow; CrCN; bonding strength; hardness; friction coefficient

工业的快速发展对重承载及高速运转工况下精密部件的性能要求不断提高,而该类部件的耐磨损性能往往不尽如人意<sup>[1-2]</sup>。精密传动部件装配间隙极小,外来润滑介质加入后难以形成连续的润滑保护层,导致摩擦副表面产生高的摩擦系数,最终造成部件严重破损失效。采用 PVD 法制备的 CrN 镀层因具有较高的膜基结合强度、硬度和良好的热稳定性,常被用在耐磨要求高的工件表面以延长其使用寿命<sup>[3-4]</sup>。但在实际运用中发现, CrN 镀层处理后, 钢基材料的摩擦系数较大, 高达 0.7 左右<sup>[5]</sup>, 难以实现机械零部件“减摩延寿”的目的。而石墨碳是一种常用的固体润滑材料, 碳的掺杂能明显降低硬质镀层的摩擦系数, 同时保持一定的强硬度<sup>[6-7]</sup>。基于这些特征, CrCN 镀层被广泛应用在有高耐磨要求的摩擦副表面, 以达到降低摩擦系数、延长工件使用寿命的目的。CrCN 镀层中 N 元素的含量对镀层性能有重要的影响<sup>[8-9]</sup>, 而该类研究和相关报道却较缺少。

微弧离子镀<sup>[10-11]</sup>是一种电压脉冲宽度小于“诱发出微区熔池”的临界时间、电流脉冲宽度又足以维持有效沉积的电压电流独立调制技术。该技术集合了磁控溅射

和多弧离子镀的优点,膜层结合力高,兼具低摩擦系数和高硬度,同时工艺低温可控,避免了金属熔滴的出现,在精密基础件表面减磨处理上具有巨大的优势。本文采用微弧离子镀技术在高速钢材料表面制备了 CrCN 镀层,通过氮气流量的变化来改变镀层中氮元素含量,探讨了氮含量对镀层性能的影响机制。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 镀层的制备

选用的基体材料为 M2 高速钢 (W6Mo5-Cr4V2) 和 N 型单晶硅 Si (100) 片。分别采用 400<sup>#</sup>~1500<sup>#</sup> 水砂纸在预磨机上对高速钢基片进行研磨,抛光后分别于酒精和丙酮中超声波清洗 10 min。利用自制的四靶 MSIP-019 型微弧离子镀设备沉积镀层,真空腔的背底真空度为  $3\times 10^{-3}$  Pa,按照表 1 设计的工艺参数进行膜层制备。工艺流程为:首先进行等离子清洗,然后依次镀制打底层、过渡层和工作层。表 1 中的 X 为氮气流量,3 组氮气流量分别为 0、3 和 6 mL/min (气体流量均为标准状态下的值,全文同)。

表 1 CrCN 镀层制备的工艺参数  
Tab.1 Process parameters of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

步骤	时间/s	Ar 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	靶电流/A	
				靶 1 (Cr)	靶 3 (C)
离子清洗	1800	15	0	0.3	0
打底层	300	15	0	0.3~2.5	0
过渡层	900	15	X	2.5~0.08	0~2
工作层	7200	15	X	0.08	2

### 1.2 镀层的性能检测

采用 SPI3800-SPA-400 型原子力显微镜观测镀层的表面形貌。使用 JSM-6700F 型场扫描电子显微镜观察镀层的截面形貌。采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪感应镀层破坏临界载荷,测试膜基结合强度,金刚石压头以 60 N/min 的加载速度加载至 60 N,测试长度为 4 mm。采用 GX71 倒置金相显微镜观察划痕形貌。采用 HX-1000 显微硬度计测定原始硅片基体和镀层硬度,载荷 50 g,保压加载时间 10 s。采用 XLGT200 针盘式摩擦磨损仪测试薄膜的摩擦磨损性能,以  $\varphi 5$  mm 的 GCr15 小球作为摩擦副,转速为

400 r/min, 载荷为 10 N, 测试时间为 45 min。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 氮气流量对镀层截面形貌的影响

图 1 为不同氮气流量下 CrCN 镀层的截面形貌,镀层由打底层、过渡层和工作层组成,打底层与过渡层界面不明显,各层之间结合良好。镀层均匀平整,厚度约为 2.3  $\mu\text{m}$ ,改变氮气流量对镀层厚度影响较小。当氮气流量为 0 时,镀层截面光滑、致密,主要以非晶结构的形式存在<sup>[12-14]</sup>;当氮气流量为 3 mL/min

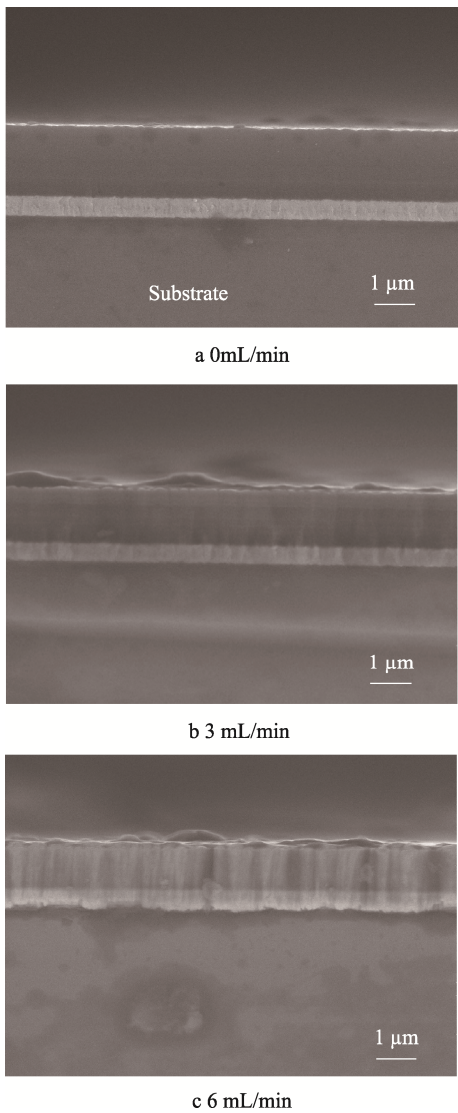


图 1 不同氮气流量下 CrCN 镀层截面形貌  
Fig.1 Cross-sectional morphology of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

时，沿镀层生长方向上形成了不明显的柱状晶结构；当氮气流量为 6 mL/min 时，柱状晶结构变得清晰明显。

这是因为，当氮气流量为 0 时，周期性掺入的碳阻碍了 Cr 柱状晶的正常生长，由于碳长程无序，所以截面形貌没有观察到明显的柱状晶。而随着腔室中氮气的增多，导致镀层沉积速率下降，从而沉积的原子有更多扩散时间，促进了 N 原子与 Cr 原子结合形成 CrN 晶粒，CrN 晶粒互相合并，最终形成柱状晶体。当氮气流量为 3 mL/min 时，CrN 晶体弥散分布在非晶碳中；随着氮气流量增大至 6 mL/min，CrN 晶体在镀层中的含量增加，形成非晶碳弥散分布于柱状晶体的结构。

2.2 氮气流量对镀层表面形貌的影响

图 2 为不同氮气流量下 CrCN 镀层的表面形貌。由图 2a 可以看出，当氮气流量为 0 时，镀层表面由

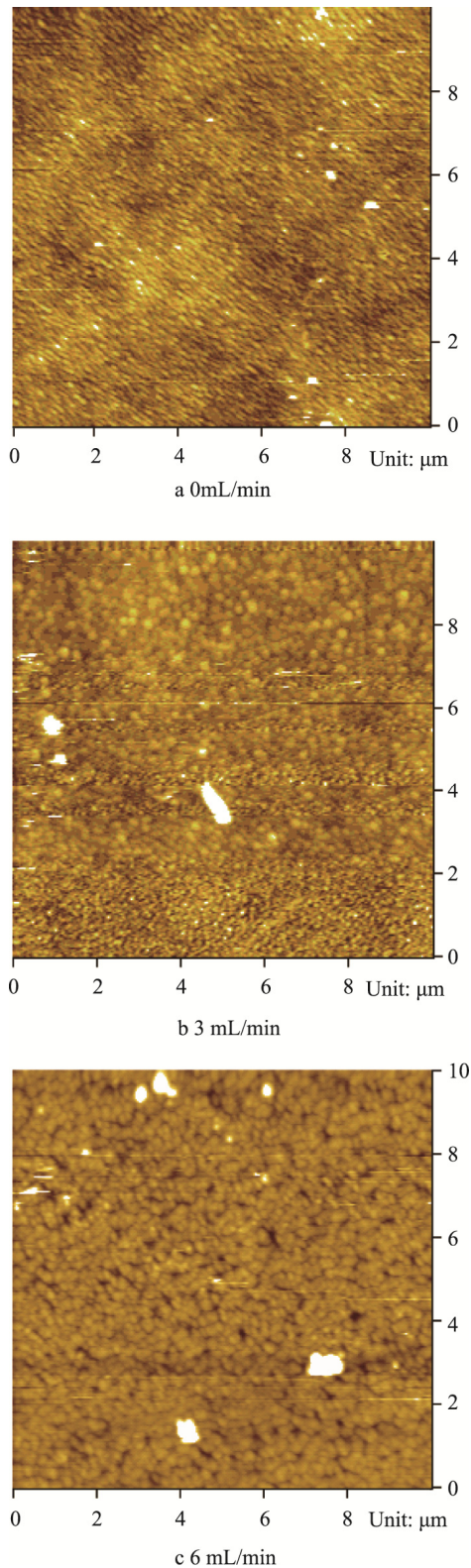


图 2 不同氮气流量下 CrCN 镀层表面的二维 AFM 照片  
Fig.2 2D AFM photographs of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

细小颗粒堆积而成，结构致密。当氮气流量提升到 3 mL/min 时，镀层表面部分颗粒直径略有增大，仍以细小的颗粒为主。当氮气流量继续增大到 6 mL/min 时，镀层表面基本由粗大的颗粒堆积而成，颗粒直径

约为 200 nm 左右,颗粒之间存在明显的微孔。以上分析说明,随着氮气流量的增大,镀层的颗粒直径逐渐增大且致密性下降。

这是因为,当氮气流量为 0 时,试样随着工件夹旋转,从 Cr 靶溅射出来的 Cr 原子和从 C 靶溅射出来的 C 原子周期性地沉积到衬底上,由于 C 的周期性掺入,Cr 的柱状生长被破坏,从而镀层形成了非晶结构<sup>[12-14]</sup>,且膜层致密,颗粒细小。当氮气流量为 3 mL/min 时,由于真空腔中引入了 N 原子,N 原子在镀层的沉积过程中具有较强的移动能力,与 Cr 结合易形成 CrN 晶体结构,CrN 晶粒互相合并,最终形成岛状的 CrN 大颗粒,但 CrN 颗粒在镀层中的含量相对较低,所以形成部分大颗粒与细小颗粒共存的结构,如图 2b 所示。当氮气流量继续升高到 6 mL/min 时,因为 N 原子含量增多,CrN 颗粒在镀层中的含量

也随之增多,呈现出众多大颗粒相互堆积的表面形貌,并且颗粒之间存在明显的空隙。

## 2.3 氮气流量对镀层结合强度的影响

图 3 为在不同氮气流量下制备的镀层的划痕形貌。当氮气流量为 0 时,形成类石墨结构的镀层<sup>[14-15]</sup>,石墨结构中片层间的结合力较小,导致镀层强韧性不足。由于 Cr 元素与 C 元素晶格差异较大,少量 Cr 元素的引入只能以单质形式存在于镀层中,且 Cr 元素与 C 元素间的热膨胀系数差异会引起较大的内应力。因此,纯 CrC 镀层之间的结合强度仅为 23 N(见表 2)。由图 3a 中可以看出,划痕处存在小面积的褶皱,表明镀层间先发生剥离,然后镀层与基体之间出现大面积的剥落。整个划痕贯穿基体,周边存在塌陷,表明镀层本身承载力较弱。

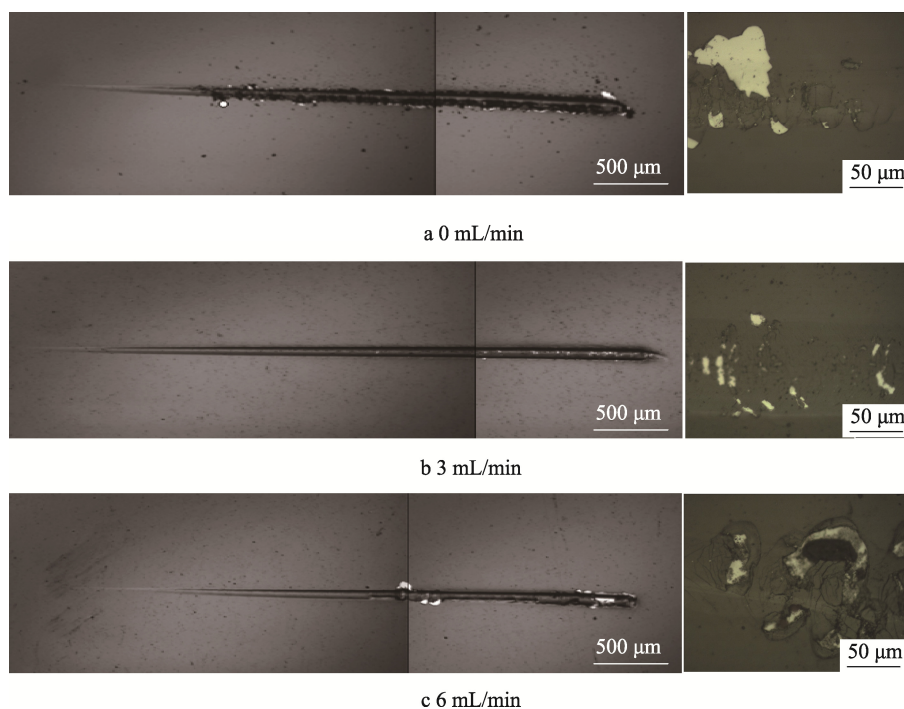


图 3 不同氮气流量下 CrCN 镀层划痕形貌及破损处局部放大图片

Fig.3 Surface scratching micrographs of CrCN coatings and enlarged micrographs of coating breakage at different  $N_2$  flows

表 2 不同氮气流量下 CrCN 镀层的结合力

Tab.2 Binding force of CrCN coatings at different  $N_2$  flows

氮气流量/( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	膜基结合力/N
0	23
3	41
6	35

引入少量的氮元素后,镀层的结合强度明显提升至 41 N(见表 2)。由划痕行脉可以看出,镀层在前段并未出现褶皱或者剥落,划痕中间段平滑,随后出现小面积剥落。从放大形貌上可以观察到,镀层小面积脱落并未伴随褶皱和塌陷。随着划痕的继续,镀层

出现褶皱,但并未露出大面积的基体。这是因为氮气的引入促使了 CrN 硬质相的生成,在镀层中起到弥散强化作用,从而提高了镀层的强度和韧性。

随着氮元素的进一步增多,大量 CrN 的生成导致镀层的柱状结构越来越明显,而柱状晶之间存在孔隙、未反应的氮原子等诸多缺陷,因此,镀层结合强度略微下降至 35 N(见表 2)。镀层失效后出现裂痕和部分剥落,伴随着划痕边缘少量镀层的崩落,如图 3c 所示。

## 2.4 氮气流量对镀层硬度的影响

膜层显微硬度测试结果如表 3 所示。未通入氮气



时, 工作层主要由掺入少量 Cr 的类石墨结非晶碳组成, 同时 Cr 元素的加入具有软化作用, 导致镀层硬度较低。当氮气流量为 3 mL/min 时, 镀层中生成具有弥散强化作用的硬质相 CrN, 因此, 镀层硬度迅速增加到 1476HV。当氮气流量为 6 mL/min 时, 镀层中生成大量的 CrN, 导致柱状结构越来越明显, 晶粒粗大, 致密性下降, 镀层硬度随即下降至 1413HV。

表 3 不同氮气流量下 CrCN 镀层的显微硬度  
Tab.3 Average friction coefficient of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

氮气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	显微硬度 (HV)
0	887
3	1476
6	1413

2.5 氮气流量对镀层摩擦系数的影响

图 4 为不同氮气流量下镀层的摩擦系数曲线, 平均摩擦系数见表 4。未通入氮气时, 镀层表面工作层为类石墨结构, 组织细小且致密, 镀层摩擦系数较低且平稳。当氮气流量增加到 3 mL/min 时, 镀层中存在部分粗晶, 但仍以细小晶粒为主, 因此摩擦系数由 0.22 略微增大到 0.25。继续增大氮气流量后, 镀层摩擦系数升高, 同时摩擦系数曲线的波动幅度明显变大。这是因为镀层中 CrN 柱状结构逐渐增多, 导致晶粒粗化、孔隙率增加。同时, 硬质相 CrN 的产生不利于振动能的吸收。

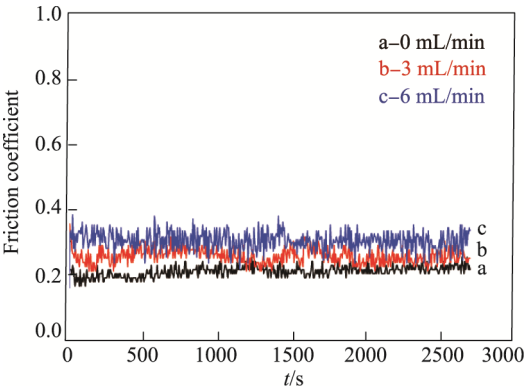


图 4 不同氮气流量下 CrCN 镀层的摩擦系数  
Fig.4 Friction coefficients of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

表 4 不同氮气流量下 CrCN 镀层的平均摩擦系数  
Tab.4 Microhardness of CrCN coatings at different N<sub>2</sub> flows

氮气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	平均摩擦系数
0	0.22
3	0.25
6	0.30

3 结论

- 1) 微弧离子镀层总厚度约为 2.3 μm, 镀层均匀平滑, 其中打底层、过渡层和工作层梯度分布, 界面结合良好。
- 2) 当氮气流量逐渐增大到 6 mL/min 时, 沿镀层生长方向的 CrN 粗大柱状晶逐渐增多, 镀层表面由致密细小的晶粒逐步演变为众多大颗粒相互堆积的疏松岛状结构。
- 3) 少量的氮原子引入镀层后, 产生弥散分布的 CrN 硬质相, 镀层自身的强韧性及镀层与基体的结合强度得到明显提高。当氮原子含量过高时, 产生柱状粗晶和孔隙等缺陷, 导致镀层的结合强度和硬度有所下降, 摩擦系数上升。因此, 可以通过氮气流量的变化来调整镀层中的氮含量, 从而调控镀层的微观组织结构, 达到结合强度、硬度和摩擦系数等摩擦学性能的最优化配置。

参考文献:

[1] MEICKE S, PAASCH R. Seawater Lubricated Polymer Journal Bearings for Use in Wave Energy Converters[J]. Renewable Energy, 2012, 39: 463-470.

[2] WANG Q Z, ZHOU F, WANG X N, et al. Comparison of Tribological Properties of CrN, TiCN and TiAlN Coatings Sliding Against SiC Balls in Water[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 7813-7820.

[3] STALLARD J, YANG S, TEER D G. The Friction and Wear Properties of CrN, Graphitic and Dymonic Coatings in Air and under Oil-lubrication[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 858-861.

[4] ODÉN M, ERICSSON C, HÅKANSSON G, et al. Microstructure and Mechanical Behavior of Arc-evaporated Cr-N Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 114(1): 39-51.

[5] MULLIGAN C P, GALL D. CrN-Ag Self-lubricating Hard Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5): 1495-1500.

[6] ZHANG G J, LI B, JIANG B L, et al. Microstructure and Tribological Properties of TiN, TiC and Ti (C,N) Thin Films Prepared by Closed-field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(21): 8788-8793.

[7] WANG Y J, LI H X, JI L, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Graphite-like Amorphous Carbon Films Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8): 3058-3065.

[8] 王浩琦, 覃礼钊, 官家建, 等. 磁过滤阴极弧法制备

- CrCN 薄膜结构与组分研究[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 9-14.
- WANG Hao-qi, QIN Li-zhao, GUAN Jia-jian, et al. Structure and Composition Investigation of CrCN Films Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 9-14.
- [9] 贾贵西, 孙小捞, 李彬, 等. 掺 N 对 CrC 涂层轴承寿命可靠性的影响[J]. 润滑与密封, 2017, 42(1): 53-56.
- JIA Gui-xi, SUN Xiao-lao, LI Bin, et al. Effect of N Doped CrC Coating on the Life Reliability of Rolling Bearings[J]. Lubrication Engineering, 2017, 42(1): 53-56.
- [10] 曹政. 溅射离子镀的磁场效能表征和微弧离子镀的电场作用机制模型建立[D]. 西安: 西安理工大学, 2014: 77-95.
- CAO Zheng. Performance Characterization of Magnetic Field Configuration of Sputtering Ion Plating and Model Building of the Electric Mechanism of Micro arc Ion Plating[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2014: 77-95.
- [11] 施文彦, 蒋百灵, 李洪涛. 过渡层结构对类石墨镀层结合强度的影响研究[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 41-48.
- SHI Wen-yan, JIANG Bai-ling, LI Hong-tao. Effects of Transition Layer Structure on Bonding Strength of GLC Films[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 41-48.
- [12] 蒋百灵, 胡鹏飞, 李洪涛. 基于磁控溅射技术的 CrCN 镀层中碳元素的存在状态[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(12): 134-138.
- JIANG Bai-ling, HU Peng-fei, LI Hong-tao. Existing Form of Carbon in CrCN Coating Based on Magnetron Sputtering Plating Technique[J]. Transactions of Materials and Heat treatment, 2010, 31(12): 134-138.
- [13] BUGAEV S P, PODKOVYROV V G, OSKOMOV K V, et al. Ion-assisted Pulsed Magnetron Sputtering Deposition of Ta-C Films[J]. Thin Solid Films, 2001, 389(1-2): 16-26.
- [14] 王佳凡, 王永欣, 陈克选, 等. Cr 掺杂对 GLC 薄膜结构及其摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 206-213.
- WANG Jia-fan, WANG Yong-xin, CHEN Ke-xuan, et al. Effect of Cr Doping on the Microstructure and Tribological Performances of Graphite-like Carbon Films[J]. Tribology, 2015, 35(2): 206-213.
- [15] VIANA G A, LACERDA R G, JR F L F, et al. Investigation of Graphite-like Amorphous Carbon Films Revealing Itinerant States as the Ones Responsible for the Signal[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2008, 354(19-25): 2135-2137.