

氮氩流量比对磁控溅射 CrAgCeN 涂层 摩擦学性能的影响

畅为航^{1,2}, 蔡海潮^{1a}, 薛玉君^{1,3}, 雷贤卿^{1a}, 李航¹

(1.河南科技大学 a.机电工程学院 b.河南省机械设计及传动系统重点实验室, 河南 洛阳 471003; 2.南阳理工学院, 河南 南阳 473004;
3.洛阳 LYC 轴承有限公司航空精密轴承国家重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘要:目的 研究不同氮氩流量比对磁控溅射制备 CrAgCeN 涂层微观组织结构和摩擦学性能的影响。方法 采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对涂层表面形貌、成分和微观组织进行分析。采用纳米压痕仪、球盘式摩擦磨损试验机 and 白光干涉三维形貌仪, 测试涂层的力学性能和摩擦学性能。结果 在给定的氮氩流量比下, CrAgCeN 涂层主要有 CrN、Cr₂N、Ag、AgN₃ 和 Ce 相构成, 引入 Ce、Ag 可改变组织结构, 随着氮氩流量比的增加, CrAgCeN 涂层表面形貌由三角锥状转变为球状, 在氮氩流量比为 1.5 时, 涂层组织更加致密。涂层硬度和弹性模量随着氮氩流量比的增加呈现先升高后降低的趋势, 在氮氩流量比为 1.5 时, 硬度 (H) 和弹性模量 (E) 最大, 分别为 14.1 GPa 和 213.8 GPa; H/E 值最高, 为 0.066, 反映涂层具有较好的抗塑性变形能力。随着氮氩流量比的增加, 摩擦因数和磨损率先减小后增大, 在氮氩流量比为 1.5 时, 涂层的摩擦因数和磨损率最小, 分别为 0.381 和 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相比于氮氩流量比为 0.6、1、3 时, 对磨球磨损表面能谱表明 Ce、Ag 含量最高, 减摩耐磨效应最优, 对磨球磨损表面最平整。结论 通过调整氮氩流量比可以获得摩擦磨损性能良好的 CrAgCeN 涂层。

关键词: 氮氩流量比; 磁控溅射; CrAgCeN 涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)08-0262-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.022



扫码查看文章讲解

Effect of Nitrogen-to-argon Flow Ratio on Properties of CrAgCeN Coating by Magnetron Sputtering

CHANG Wei-hang^{1,2}, CAI Hai-chao^{1a}, XUE Yu-jun^{1,3}, LEI Xian-qing^{1a}, LI Hang¹

(1. a. School of Mechatronics Engineering, b. Henan Key Laboratory for Machinery Design and Transmission System, Henan University of Science and Technology, Henan Luoyang 471003, China; 2. Nanyang Institute of Technology, Henan Nanyang 473004, China; 3. State Key Laboratory of Aviation Precision Bearing,

收稿日期: 2021-11-14; 修订日期: 2022-03-15

Received: 2021-11-14; Revised: 2022-03-15

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3400401); 河南省科技攻关项目(202102210073); 国家国防基础科研计划项目(JCKY2018419C101)

Fund: National Key Research and Development Program (2021YFB3400401); Project of Science and Technology Development of Henan Province (202102210073); National Defense Industrial Technology Development Program (JCKY2018419C101)

作者简介: 畅为航(1979—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为表面技术。

Biography: CHANG Wei-hang (1979-), Male, Ph.D. candidate, Lecturer, Research focus: surface technology.

通讯作者: 薛玉君(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为特种加工与表面工程。

Corresponding author: XUE Yu-jun (1971-), Male, Doctor, Professor, Research focus: non-traditional machining and surface engineering.

引文格式: 畅为航, 蔡海潮, 薛玉君, 等. 氮氩流量比对磁控溅射 CrAgCeN 涂层摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 262-271.

CHANG Wei-hang, CAI Hai-chao, XUE Yu-jun, et al. Effect of Nitrogen-to-argon Flow Ratio on Properties of CrAgCeN Coating by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 262-271.

Luoyang LYC Bearing Corporation, Henan Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: It is an advanced surface modification technology by magnetron sputtering a several-micron-thick hard ceramic coating, which have been widely used in industry owing to their high hardness and toughness, good oxidation and corrosion resistance, wear resistance, and excellent adhesion to substrates. The coating performance is strongly affected by the deposition parameters such as applied pressure, N_2 -gas partial pressure, and target power. A change in these parameters may alter the structural and mechanical properties and hence the friction resistance of the coating. The work aims to investigate the effect of nitrogen-to-argon flow ratios on the microstructure and tribological properties of CrAgCeN coatings prepared by magnetron sputtering.

The sputtering targets were Cr (99.95%) and CeAg alloy (5:5 Ce: Ag), 304 stainless steel was selected as the substrate. A Cr transition layer was deposited for 20 minutes to improve the adhesion of the coating to the substrate. The main process parameters were set as follows: vacuum pressure was 5×10^{-4} Pa, deposition temperature was 200 °C, total coating-deposition time was 120 min. The nitrogen-to-argon flow ratio was 0.6, 1, 1.5 and 3. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the microstructure, composition and crystal structure of the coatings. The mechanical properties and friction and wear properties of the coatings were tested by nano indentation, tribometer and white light interfering profilometer. The wear rates of three tests were averaged to reduce the error, and were used to evaluate the wear performances of the coatings.

A well-formed CrAgCeN coating is successfully prepared by a magnetron sputtering system on the surface of 304 steel. The key parameters were set as follows, deposition pressure was 0.6 Pa, DC power was 200 W, RF power was 60 W, N_2 flow was 30 mL/min, Ar flow was 20 mL/min. The microstructure of CrAgCeN coatings could be improved by doping Ce. The phases of CrAgCeN coatings, are mainly composed of CrN, Cr_2N , Ag, AgN_3 and Ce. With the increase of nitrogen-to-argon flow ratios, the surface morphology of coatings changes from triangular cone to sphere, the structure is uniform and dense. When the nitrogen-to-argon flow ratios was 1.5, the H and E of the CrAgCeN coating are maximum, namely 14.1 GPa and 213.8 GP, the friction coefficient of CrAgCeN coating was as low as about 0.381, and the wear rate was as low as $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$.

The wear mechanism was mild adhesive and small oxidation wear at the nitrogen-to-argon flow ratios of 1.5. The energy spectrum showed that there were Fe, Cr, Ce, Ag and O elements on the surface of the counter-grinding balls, indicating that Cr, Ce and Ag were transferred to the worn surface of counter-faces. The EDS of the worn surface of the counter-grinding balls shows that the content of Ce is the highest, which implied the formation of ceria oxide groups on the surface of the coatings. Ceria groups appearing on the worn surface may perform as a solid lubricant that reduces friction. The lubricant can decrease the interaction forces with the sliding counterpart and contribute to the lowering of friction after the Ce incorporation. At the nitrogen-to-argon flow ratios of 1.5, the effect of antifriction and wear resistance is the outstanding, the worn surface of the counter-grinding balls is the most flat. Amazing friction and wear properties of CrAgCeN coating could be obtained by adjusting appropriate nitrogen and argon flow.

KEY WORDS: nitrogen-to-argon flow ratios; magnetron sputtering; CrAgCeN coating; friction and wear

采用物理或化学的方法在零件表面沉积厚度在微米量级的陶瓷基涂层,能够有效改善零件表面的硬度、抗腐蚀、耐磨损和耐高温等性能,提高工件的使用寿命^[1-2]。研究表明,CrN 涂层具有较高的硬度和韧性^[3-4]、良好的抗氧化性^[5-6]和耐磨性等性能^[7-8],制备 CrN 涂层时添加 Al、Ti、Si、Ag、Cu 等元素,可制备出综合性能优良的多元陶瓷基涂层^[9-13]。由于金属 Ag 具有低切变强度、稳定的热化学性,制备出的 CrN/Ag 复合涂层可以减少摩擦,可应用于宽温域下的大气环境及真空状态^[9,14-15]。但 Ag 元素作为固体润滑相会引起复合涂层硬度降低,Ag 相迅速耗尽引起 CrN/Ag 涂层的磨损寿命较低,不利于保证工件的

服役性能和寿命。稀土元素被称为金属工业中的“维生素”,制备涂层时,添加少量的稀土元素可以改善涂层的微观结构,提高涂层的表面硬度、减摩耐磨性和光学性能等^[16-18]。研究表明,稀土元素 Ce 的原子半径较大(0.182 4 nm),原子对外层电子的吸引力低,外层和次外层容易失去电子,化学性质非常活泼,Ce 元素有助于改善 TiN 涂层的耐磨性能^[19]。铝青铜涂层中加入少量的 Ce(质量分数 0.1%),涂层的微观组织细化,硬度和耐磨性提升^[20]。NbN 涂层中加入少量 Ce 元素,提高了硬度和韧性,减小了摩擦因数并提高了耐磨性^[21]。(Cu,Ce)/Ti 共掺杂类金刚石薄膜,降低了摩擦因数和磨损率^[22]。稀土元素具有特殊的物理

化学性质,在表面工程领域应用广泛,一直受到众多学者的关注。

磁控溅射是物理气相沉积(PVD)的一种,具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点,可以制备多品种、具有优异性能的功能涂层^[23-25]。磁控溅射工艺参数对涂层成分、组织结构和性能具有重要的影响,磁控溅射制备 CrN 涂层随着沉积压力的增加,结晶强化、厚度减小、显微硬度先升后降^[4,26]。随着基体偏压的增加,磁控溅射 CrAlN 涂层表面孔隙减少,组织致密性得到改善,硬度和弹性模量提高,在偏压为-80 V 时达到最大^[27]。磁控溅射 CrBN 涂层随沉积压力的增加,磨损率降至 $16 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ^[28]。目前采用磁控溅射方法且引入稀土元素来改善 CrN/Ag 涂层的研究报道尚不多见,而且需要进一步研究氮氩流量比等工艺参数对 CrAgCeN 涂层性能的影响。

为此,本文采用非平衡反应磁控溅射技术,在不同氮氩流量比下制备 CrAgCeN 涂层,对涂层的表面形貌和微观结构进行分析,探讨不同氮氩流量比对涂层摩擦磨损性能的影响,为制备综合性能优良的含稀土元素的多元陶瓷基涂层提供借鉴。

1 试验

1.1 制备方法

采用中科院沈阳科仪公司生产的磁控溅射沉积系统制备 CrAgCeN 涂层,该系统由真空腔室、循环水路、气路、真空系统和电源供给等组成,工作时靶材在真空室下部,工件安装于真空室上方可旋转的工作台。试验材料特征及用途见表 1。对 304 不锈钢砂代磨及抛光处理,在放入真空室前用丙酮和无水乙醇分别超声波清洗 15 min。沉积 20 min 的 Cr 过渡层来提高 CrAgCeN 涂层的膜基结合力。沉积过程中,2 个溅射靶同时工作,工件台则以 20 r/min 的速度转动,样品依次通过 2 个溅射靶制备 CrAgCeN 涂层,主要工艺参数:本底真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,沉积压力 0.6 Pa,沉积温度 200 ℃,沉积时间 120 min,具体氮氩流量比和沉积功率见表 2。

1.2 表征与分析

利用场发射扫描电镜(Jeol JSM-7900F)对涂层的表面及磨痕形貌进行观测,并使用 EDS 能谱仪分析涂层的化学成分。用 X 射线衍射仪(Smartlab RIGAKU, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$)表征物相组成。

利用 iNano 纳米压痕仪分析涂层的硬度、弹性模量,选用 Berkovich 压头在单晶硅片上进行硬度测试。为避免误差,随机选取 5 个不同位置测试,结果取平均值。试验载荷为 50 mN,最大压入深度不超过膜厚的 1/10。

表 1 试验材料特征及用途

Tab.1 Characteristics and application of test materials

Materials	Characteristic	Purpose
304 stainless steel	$\phi 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$	Substrate, characterize microstructure of coatings, testing friction and wear properties of the coatings
Si(100)	$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$	Characterize hardness of coatings
Cr	Purity, 99.95% $\phi 50.8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$	Sputtering target
CeAg	Ce : Ag, 1 : 1 $\phi 50.8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$	Sputtering target
Ar	Purity, 99.99%	Work gas
N ₂	Purity, 99.99%	Reaction gas

表 2 CrAgCeN 涂层的沉积参数

Tab.2 Deposition parameters of CrAgCeN coating

Sample	Nitrogen-argon flow ratio	N ₂ flow/(mL·min ⁻¹)	Ar flow/(mL·min ⁻¹)	Cr target power/W	CeAg target power/W
A1	0.6	30	50	200	60
A2	1	30	30	200	60
A3	1.5	30	20	200	60
A4	3	30	10	200	60

在 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机上测试涂层的摩擦磨损性能,选用 GCr15 ($\phi 6 \text{ mm}$) 钢球为对磨球,摩擦半径为 2 mm,加载载荷为 3 N,对磨时间为 10 min,转速为 336 r/min,测试条件为室温大气环境,摩擦方式为干摩擦状态下的圆周循环滑动摩擦。利用白光干涉三维形貌仪测试磨痕截面轮廓,通过对截面轮廓进行积分得出磨损面积,再乘以摩擦距离得到磨损体积,根据公式(1)计算出磨损率。

$$W=V/(LF) \quad (1)$$

式中: W 为磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; V 为磨痕磨损体积, mm^3 ; F 为施加的法向载荷, N; L 为摩擦总行程, m。通过计算 3 次摩擦试验磨损率的平均值来减少误差,并以磨损率作为本试验涂层磨损性能的衡量指标。

2 结果及分析

2.1 微观组织结构

不同氮氩流量比下沉积的 CrAgCeN 涂层表面形貌如图 1 所示。可以看出,所制备的 CrAgCeN 涂层表面呈“三角锥状”与“球状”形貌。当氮氩流量比为 0.6 时,涂层表面呈现三角锥状形貌,颗粒较大,组织疏松(图 1a),这是因为 Ar 流量最大,轰击靶材的效应也最高,但会引起溅射原子与 Ar 离子碰撞次数大量增加,导致溅射原子能量在碰撞过程中损失巨大,致使粒子到达基片的数量减少,成膜质量不高;

当氮氩流量比为 1 时, 涂层表面的颗粒由三角锥状向近球状转变, 颗粒逐渐变小, 颗粒间缝隙变小 (图 1b), 由于 Ar 流量下降, 溅射原子与 Ar 离子的碰撞次数减少, 溅射原子能量在碰撞过程中损耗降低, 粒子到达基片的数量增加, 成膜质量有所提升; 当氮氩流量比为 1.5 时, 涂层表面呈现小而致密的球状颗粒形貌 (图 1c), 可能是 Ar 流量适中, 轰击靶材产生的溅射原子与 Ar 离子碰撞的概率降低, 溅射原子到达基片的能力最强, 成膜质量最好; 当氮氩流量比为 3 时, 涂层表面呈现球状颗粒形貌, 颗粒增大, 组织致密度下降 (图 1d), 这是由于 Ar 流量过低, 造成

轰击靶材效应变弱, 溅射出的原子数量减少, 同时, 氮浓度相对较高会导致靶材表面形成氮化物 (靶材中毒现象), 成膜质量下降。可见, 图 1c 中涂层表面球状颗粒小且致密, 这是由于 Ar 离子轰击靶材的效应最优, 沉积涂层表面形貌最好^[29]。分析认为, 涂层中稀土元素 Ce 可以提升涂层致密性^[30], CrAgCeN 涂层中的 Ce 元素能促使涂层颗粒排列紧凑, 且在氮氩流量比为 1.5 时, CrAgCeN 涂层组织更加细致。

图 2 为不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层的截面形貌。可看出, 不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层微观结构均为致密柱状晶。涂层的厚度随着氮氩流量比

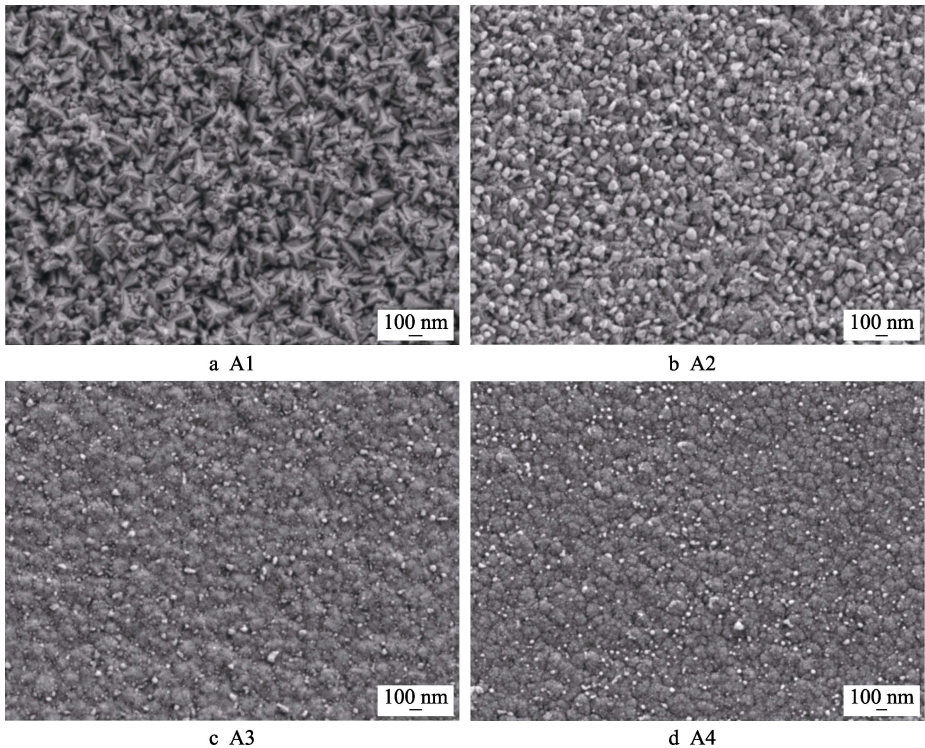


图 1 不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层的 SEM 形貌
Fig.1 SEM morphologies of the CrAgCeN coating at different nitrogen-to-argon flow ratios

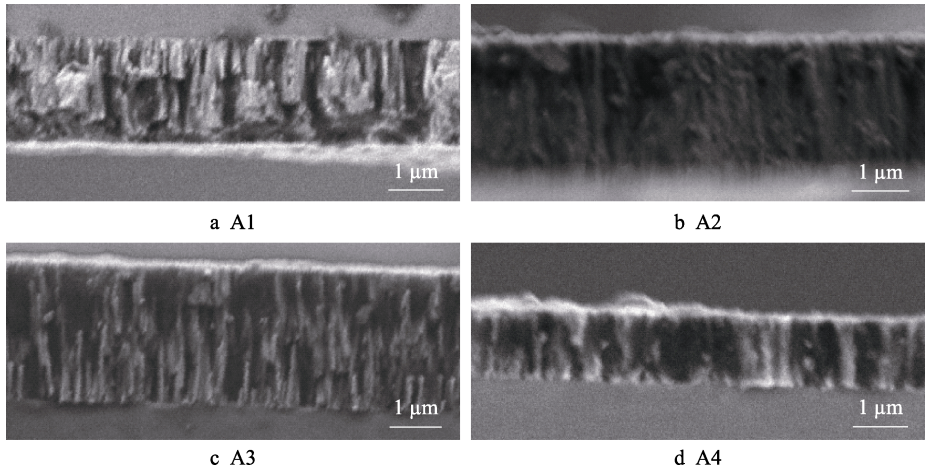


图 2 不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层的截面形貌
Fig.2 Cross-sectional morphologies of the CrAgCeN coatings at different nitrogen-to-argon flow ratios

的增加呈现出先增大后减小的变化,分析原因:采用磁控溅射技术制备涂层时,沉积到基体的化合物由溅射金属粒子与反应气体的反应速率共同决定^[29]。当氮氩流量比由0.6逐渐增大到3时,Ar流量由大变小,Cr靶的溅射速率也有由高到低的变化,同时溅射导致Cr靶表面化合物的分解速率与生成化合物的速率比由高到低,在这两方面的共同作用下使得薄膜沉积速率先升高后降低。

表3为不同氮氩流量比下CrAgCeN涂层的成分。可知,CrAgCeN涂层主元素Cr的含量明显高于Ce、Ag元素含量,约是两者之和的10倍,N元素含量为42.1%~43.3%。随着氮氩流量比的增加,薄膜中Cr元素含量未发生明显变化,几乎保持恒定,表明氮氩流量比对薄膜主成分无明显影响。

表3 不同氮氩流量比下CrAgCeN涂层的成分

Tab.3 Composition of CrAgCeN coatings at different nitrogen-to-argon flow ratios

Samples	at. %			
	Cr atomic fraction	N atomic fraction	Ce atomic fraction	Ag atomic fraction
A1	52.4	42.1	3.6	1.9
A2	52.1	42.9	2.8	2.2
A3	51.9	43.3	2.5	2.3
A4	52.9	42.2	2.7	2.2

图3为不同氮氩流量比下CrAgCeN涂层的XRD谱图。可以看出,CrAgCeN涂层主要由CrN、Cr₂N、Ag、AgN₃和Ce相构成。CrN相存在(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰,当氮氩流量比为3时,CrN(111)晶面的衍射峰较弱,Cr₂N相存在(111)、(211)、(113)晶面的衍射峰,当氮氩流量比为1.5时,CrN相(111)晶面、Cr₂N相(111)的晶面的衍射峰较强,Ce相存在(101)、(211)晶面的衍射峰,Ce的(101)衍射峰在氮氩流量比为0.6~1.5时较强,在比值为3时最弱;Ag元素在图谱中呈现了Ag(111)、AgN₃(121)衍射峰,形成AgN₃相是由于提供了所需的生长动力^[31]。随着氮氩流量比的变化,CrAgCeN涂层中CrN、Cr₂N(111)晶面衍射峰发生演变的原因是:一方面随着氮氩流量比的增大,形成氮化铬化合物的几率增大,导致CrN、Cr₂N相(111)晶面的衍射峰增强;另一方面引入稀土元素Ce增强了(111)的取向并促使晶界强化,涂层更加致密^[32-33];Ag具有促进CrN形核及细化晶粒的作用^[14,34]。由于晶粒通常优先沿总能量最低的CrN(111)晶面生长,因此,这有利于组织排列致密^[35]。Ce、Ag利于改变组织结构,且由于沉积条件的差异使表面相貌发生转变,在氮氩流量比为1.5时,Ce沉积效应较优,由于Ce原子半径较大,容易填补生长中的晶粒相表面缺陷,涂层组织更加致密。

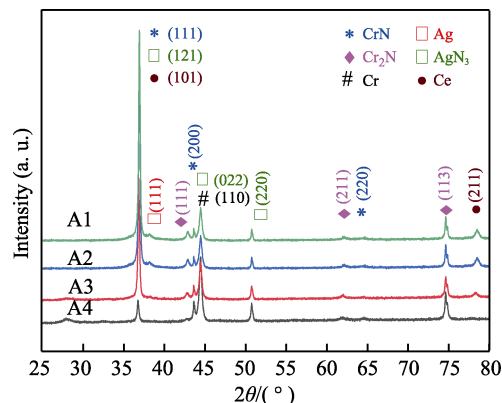


图3 不同氮氩流量比下CrAgCeN涂层的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of the CrAgCeN coating at different nitrogen-to-argon flow ratios

2.2 力学性能

图4为CrAgCeN涂层的硬度、弹性模量和H/E变化趋势。可知,随着氮氩流量比的增大,CrAgCeN涂层的硬度和弹性模量值均先增后降。当氮氩流量比为0.6时,硬度较低,与涂层三角锥晶粒疏松结构有关;当氮氩流量比为1时,硬度提升,这与涂层越来越致密有关;当氮氩流量比为1.5时,CrAgCeN涂层的硬度和弹性模量均达到最大值,分别为14.1 GPa和213.8 GPa,与涂层颗粒小而致密有关;当氮氩流量比为3时,涂层致密度下降且颗粒增大,同时在XRD图谱中无Cr₂N(111)晶面的衍射峰,且Cr₂N(211)晶面的衍射峰较弱,而Cr₂N相赋予了涂层较高的硬度^[36],由此导致硬度值下降。随着氮氩流量比的增加,涂层的硬度先升后降的主要原因有:一是根据霍尔-佩奇效应,晶粒尺寸会影响涂层的硬度,晶粒尺寸小,晶界较多,能抑制位错滑移,致硬度提升;二是在沉积过程中,Ar流量较少时,溅射金属粒子能力下降,影响粒子到达基体,过量的氮浓度会导致在多元靶材表面形成氮化物(靶材中毒现象),然而

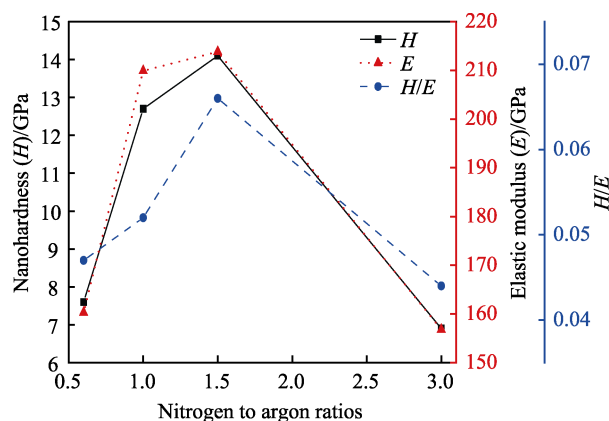


图4 不同氮氩流量比下CrAgCeN

涂层的硬度、弹性模量和H/E值

Fig.4 Hardness, elastic modulus, and H/E of the CrAgCeN coatings at different nitrogen-to-argon flow ratios

过高的氩离子导致溅射出的靶材粒子在向基体运动过程中受到碰撞的次数和概率增大, 均可影响溅射粒子到达基体^[25], 从而降低涂层的硬度和弹性模量。分析认为, 氮氩流量比为 1.5 时, 溅射粒子数量及碰撞次数最优时, CrAgCeN 涂层的均匀性和致密性最好, 硬度和弹性模量最大。由图 4 还可以看出, 随氮氩流量比的增大, CrAgCeN 涂层的 H/E 先升高后降低, 当氮氩流量比为 1.5 时, CrAgCeN 涂层的 H/E 值最高, 为 0.066。这表明 A3 涂层抵抗塑性变形的能力强, 较高的 H/E 值往往具有较优异的摩擦磨损性能^[34,37]。

2.3 摩擦学性能

图 5 为不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层的摩擦因数及磨损率。可以看出, 随着氮氩流量比的增加, CrAgCeN 涂层的平均摩擦因数和磨损率呈现出先降后升的变化规律, 这是因为不同磁控溅射沉积工艺参数制备涂层的微观组织和力学性能不同, 摩擦磨损性能也发生变化^[38]。通常, 硬度提高有利于改善耐磨性能, 而耐磨性受颗粒大小和致密化的影响, 当氮氩流量比为 0.6 时, 涂层表面颗粒大且疏松 (图 1a), 硬度和 H/E 值较低 (图 4), 摩擦时承载能力差, 阻碍对磨球的滑动, 易产生磨屑, 挤压对磨球, 导致摩擦因数和磨损率较大 (图 5); 随着氮氩流量比增加到 1, 涂层微观组织逐渐致密 (图 1b), 且硬度和 H/E 值增大 (图 4), 摩擦时承载能力增强, 影响对磨球的滑动变弱, 擦伤减少, 摩擦因数和磨损率降低; 当氮氩流量比为 1.5 时, 涂层表面颗粒小而致密 (图 1c), 硬度和 H/E 值最大 (图 4), 摩擦时承载能力最强, 对磨球的磨损轻微, 而且从图 3 可观测到 A3 涂层 CrN、Cr₂N 相 (111) 晶面的衍射峰较强。由于 Cr₂N 相赋予了涂层高硬度、CrN 相赋予涂层优异的摩擦性能^[39], 导致摩擦因数和磨损率减至最小; 氮氩流量比为 3 时, 涂层表面颗粒大且疏松 (图 1a), 硬度和 H/E 值最低 (图 4), 摩擦时承载能力差, 严重阻碍对磨球的滑动, 易产生磨屑和黏着物, 对磨球磨损严重,

导致摩擦因数和磨损率增大 (图 5)。分析认为: 随着氮氩流量比的增大, 涂层颗粒大而疏松转为小而致密 (图 1), 硬度和 H/E 值先增大后减小 (图 4), 当氮氩流量比为 1.5 时, 涂层表面致密, EDS 分析表明 Ce 的含量最少、Ag 的含量最多 (表 3), 说明 Ce、Ag 在含量一定时对涂层性能的影响最优, 硬度和 H/E 值最高, 涂层的耐磨性最好, 摩擦因数和磨损率最小, 值分别为 0.381 和 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

图 6 为不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层表面的磨损形貌。可以看出, CrAgCeN 涂层的磨损形式主要是黏着磨损和磨粒磨损, 同时摩擦过程中产生的磨屑对磨痕两侧挤压和研磨形成犁沟磨损。随着氮氩流量比的增加, 图 6a—c 中磨痕宽度值分别为 0.486、0.565、0.532 mm, 图 6d 中磨痕宽度值最大, 为 0.687 mm。当氮氩流量比为 0.6 时, 涂层表面黏着磨损严重, 伴有少量犁沟, 这是由于涂层颗粒大而疏松 (图 1a), 与对磨球接触面积大, 塑性变形和位移大, 抗塑性变形能力差, 涂层表面黏着磨损严重, 磨痕宽度大; 当氮氩流量比为 1 时, 发生少量剥落, 这是由于涂层颗粒变小 (图 1b), 与对磨球接触面积虽减小, 但塑性变形和位移没有明显减小, 这是由于硬度不高, 涂层表面黏着磨损较重, 磨痕宽度略增大; 当氮氩流量比为 1.5 时, 涂层表面黏着磨损较轻, 磨粒磨损占比加大, 因为涂层颗粒小而致密 (图 1c), 塑性变形和位移最小, 抗塑性变形能力最强, 磨痕最窄; 当氮氩流量比为 3 时, 涂层表面磨粒磨损和黏着磨损均增大且犁沟较深, 伴有剥落, 这是由于颗粒增大且致密度下降 (图 1d), 塑性变形和位移变大, 抗塑性变形能力最差, 磨痕最宽。摩擦时涂层表面的颗粒与对磨球形成微凸体接触, 产生塑性变形和位移变化, 影响磨痕形貌和宽度^[40], 分析认为, 随着氮氩流量比的增大, 涂层颗粒大而疏松转为小而致密 (图 1), 抗塑性变形能力和位移也随之变化, 当氮氩流量比为 1.5 时硬度最高, 抗塑性变形能力最强和位移变化最小, 因此, 涂层的表面磨痕最窄。

图 7 为不同氮氩流量比对磨球的磨损形貌和能谱图。可以观察到, 对磨球的磨损形式主要是黏着磨损和磨粒磨损。图 7a 中对磨球表面凹凸不平, 犁沟较深, 伴有剥落。图 7b 中对磨球表面黏着物较多, 存在少量犁沟, 边缘堆积磨屑。图 7c 中对磨球表面平整, 黏着物最少, 磨粒细而均匀。图 7d 中表面凸起较多, 黏着严重。随着氮氩流量比的增大, 涂层表面形貌的颗粒形状、大小和致密度发生变化, 抗塑性变形能力也不同, 对磨球表面的磨损程度也不同。分析认为, 在氮氩流量比为 1.5 时, 涂层表面颗粒小而致密, 抗塑性变形能力高, 对磨球表面的磨损程度轻, 对磨球表面平整。

CrAgCeN 涂层的摩擦磨损性能不仅受氮氩流量比的影响, 而且还受 Ce、Ag 元素的影响。涂层中含

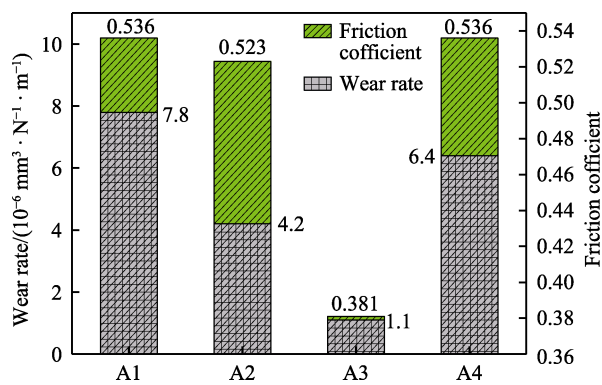


图 5 不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层的摩擦因数和磨损率

Fig.5 The friction coefficient and wear rate of CrAgCeN coatings at different nitrogen-to-argon flow ratios

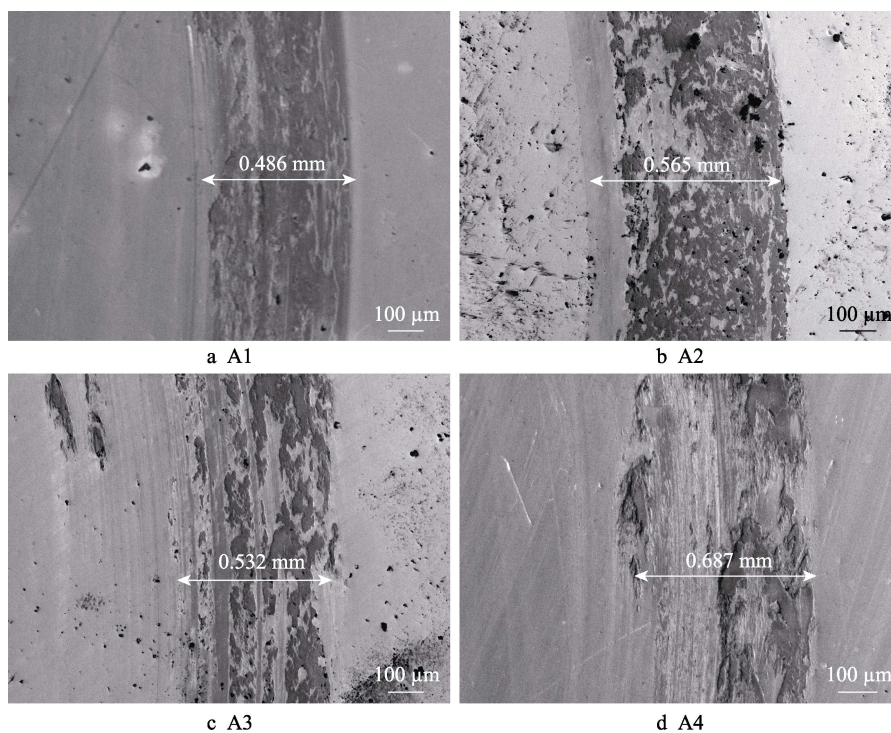


图6 不同氮氩流量比下 CrAgCeN 涂层表面的磨损形貌

Fig.6 Worn surface morphologies of CrAgCeN coatings at different nitrogen-to-argon flow ratios

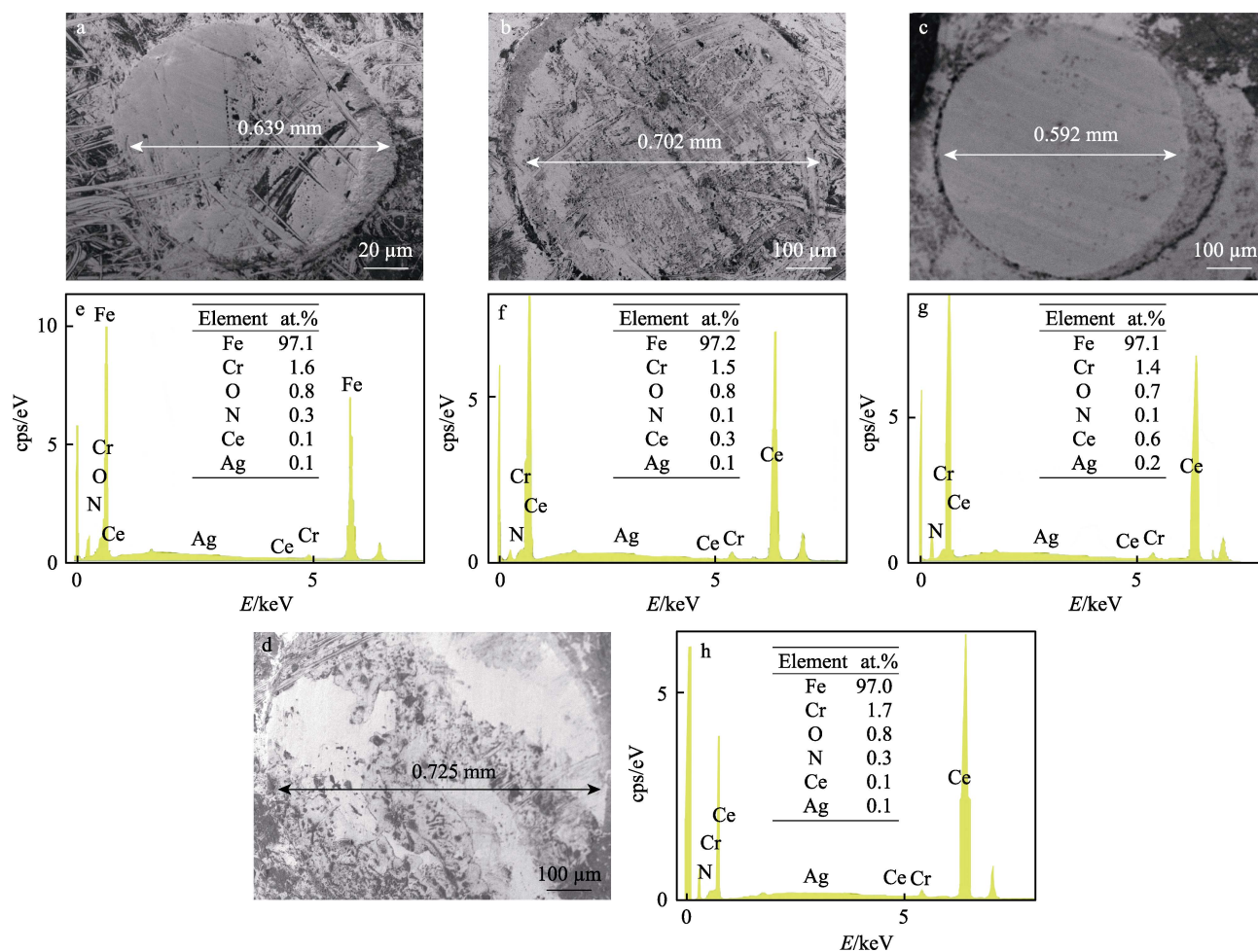


图7 不同氮氩流量比下对磨球表面磨损形貌和能谱

Fig.7 SEM morphologies and EDS of the counter-grinding balls at different nitrogen-to-argon flow ratios

有 Ag 和 AgN₃ 相, 随着摩擦时间的推移, AgN₃ 分解成 Ag 和 N₂^[41], Ag 具有较低的剪切强度, 在涂层与对磨球界面处充当润滑颗粒, 能够减缓摩擦副与磨痕表面的相互作用, 从而降低涂层的磨损^[14-15,42]。研究报道在 WC 涂层中添加 Ce 元素, 涂层的抗磨损性能提高了 1.23 倍^[33], 分析表明 Ce 元素在 NbN 涂层中的减摩耐磨机理, 使其在磨损表面形成了 Ce₂O₃ 和 CeO₂, 氧化铈作为固体润滑剂起到减摩耐磨作用^[21]。在 CrAgCeN 涂层摩擦试验中, 涂层表面的硬质颗粒在磨损过程中出现剥离, 在压应力和剪切应力作用下, 转移到对磨球表面(图 7e—h), 能谱显示对磨球表面有 Fe、Cr、Ce、Ag、O 元素, 说明 Cr、Ce、Ag 被磨损转移到对磨球表面, Ce 元素可能与 O 形成氧化铈。相比于 A1、A2、A4 涂层对磨球表面的能谱, A3 涂层对磨球表面的 Ce、Ag 含量最高(图 7g), 推测在摩擦表面形成氧化铈和 Ag 相的几率最大, 两者均是良好的固体润滑剂, 具有优越的润滑性能, 起到了一定的润滑效果, 有助于减小涂层的摩擦因数, 降低磨损, 观测到磨损表面磨痕最窄、黏着最轻(图 6c), 对磨球表面平整(图 7c), 摩擦磨损性能达到最优。

3 结论

1) 不同氮氩流量比下制备的 CrAgCeN 涂层表面呈现“三角锥状”与“球状”形貌, 随着氮氩流量比的增加, 表面形貌由三角锥转变为球状形貌, 当氮氩流量比为 1.5 时, 表面呈现出致密的小球状颗粒形貌, 颗粒间紧凑, CrN 相(111)和(200)晶面的衍射峰较强, 引入元素促使涂层更致密。

2) 随着氮氩流量比的增加, 涂层的纳米压痕硬度和弹性模量均呈先增大后减小的变化趋势, 当氮氩流量比为 1.5 时, Ce、Ag 的强化效应明显, 涂层结构致密, 硬度、弹性模量和 H/E 值分别为 14.1 GPa、213.8 GPa 和 0.066。

3) CrAgCeN 涂层的摩擦因数和磨损率随氮氩流量比的增加呈现先降后升的趋势。当氮氩流量比为 1.5 时, Ce、Ag 影响涂层摩擦学性能的效果最优, 摩擦因数和磨损率值达到最小值, 分别为 0.381 和 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 对磨球表面最为平整, 涂层的耐磨性能最好。

参考文献:

- [1] VEPREK S, HOLUBAR P, VEPREK-HEIJMAN M. Industrial Applications of Hard and Superhard Nanocomposite Coatings on Tools for Machining, Forming, Stamping and Injection Molding[J]. Advanced Materials Research, 2016, 1135: 218-233.
- [2] TANAKA S, TAKAGI M, MANO T. Development of Advanced Coating Techniques for Highly-Durable Casting Dies[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2013, 417: 012032.
- [3] MAYRHOFER P H, MITTERER C, HULTMAN L, et al. Microstructural Design of Hard Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(8): 1032-1114.
- [4] ALYONES J, SALAMEH M, ABDALLAH B. Investigation of Pressure Effect on Structural, Mechanical Properties and Corrosion Performance of CrN Thin Films[J]. Silicon, 2020, 12(10): 2489-2495.
- [5] YAO S H, SU Y L, KAO W H, et al. Performance of Nanolayer CrN/Ag Coated Cutting Tools[J]. Surface Engineering, 2011, 27(3): 180-188.
- [6] TRINDADE B, LI W Z, FERNANDES F, et al. Effect of Nb Target Power on the Structure, Mechanical Properties, Thermal Stability and Oxidation Resistance of Cr-Al-Nb-N Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 285: 270-277.
- [7] 蔡志海, 张平, 牛庆银, 等. 多弧离子镀 CrN_x 涂层的工艺与摩擦磨损性能[J]. 装甲兵工程学院学报, 2009, 23(3): 77-80.
CAI Zhi-hai, ZHANG Ping, NIU Qing-yin, et al. Preparation Parameters and Tribological Properties of Multi-Ion Plated CrN_x Coatings[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2009, 23(3): 77-80.
- [8] RUDEN-MUÑOZ A, RESTREPO-PARA E, SEQUEDA F. CrN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering: Mechanical and Tribological Properties[J]. DYNA, 2015, 82(191): 147-155.
- [9] KUTSCHEJ K, MITTERER C, MULLIGAN C P, et al. High-Temperature Tribological Behavior of CRN-Ag Self-Lubricating Coatings[J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(11): 1125-1129.
- [10] 梁杨梦甜, 范其香, 王欣, 等. CrAlN 纳米梯度涂层的组织结构与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 348-355.
LIANG Y, FAN Qi-xiang, WANG Xin, et al. Study on Microstructure and Properties of CrAlN Nano-Gradient Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 348-355.
- [11] KONG Ji-zhou, HOU Tian-jiao, WANG Qian-zhi, et al. Influence of Titanium or Aluminum Doping on the Electrochemical Properties of CrN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 118-124.
- [12] OU Y, OUYANG X, LIAO B, et al. Hard yet Tough CrN/Si₃N₄ Multilayer Coatings Deposited by the Combined Deep Oscillation Magnetron Sputtering and Pulsed Dc Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2020, 502(C): 144168.
- [13] HONG Chun-fu, HE Ping, TIAN Jun, et al. On the Microstructure and Mechanical Properties of CrN_x/Ag Multilayer Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Materials, 2020, 13(6): 1316.
- [14] MULLIGAN C P, GALL D. CRN-Ag Self-Lubricating Hard Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005,

- 200(5-6): 1495-1500.
- [15] MULLIGAN C P, PAPI P A, GALL D. Ag Transport in CRN-Ag Nanocomposite Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(22): 6774-6779.
- [16] 徐进, 朱昊, 周仲荣, 刘家浚. 稀土表面工程及其摩擦学应用的研究现状[J]. *中国表面工程*, 2001, 14(1): 20-23, 1.
XU Jin, ZHU Hao, ZHOU Zhong-rong, et al. The State-of-Art of Researches on Rare Earth Surface Engineering and Its Tribological Applications[J]. *China Surface Engineering*, 2001, 14(1): 20-23, 1.
- [17] LIU Xue-jie, WANG Wei, ZHANG Hong-lv, et al. La-Doped Diamond Films Prepared through Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 692: 137620.
- [18] CHEN Zi-shang, LIANG Xiao-ping, ZHU Shuang-yuan, et al. Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ag/Ce/La Co-Modified TiO₂ Photocatalysts[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 522(1): 136-143.
- [19] 邱秀丽, 汝强, 胡社军, 等. 电弧离子镀(Ti,Ce)N 涂层组织与性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2007, 1(1): 27-30.
QIU Xiu-li, RU Qiang, HU She-jun, et al. Effect of Ce on Microstructure and Properties of Ti-Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. *Materials Research and Application*, 2007, 1(1): 27-30.
- [20] LI Wen-sheng, ZHAI Hai-min, WANG Shun-cai, et al. Dry Sliding Wear Mechanisms of Ce in Aluminum Bronze Coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(7): 3045-3055.
- [21] HAO Jun, ZHANG Kan, REN Ping, et al. Tuning the Wettability, Mechanical and Tribological Properties of NbN Films by Doping Rare Earth Cerium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152339.
- [22] WU Yang-min, MA Li-qiu, ZHOU Sheng-guo, et al. Effect of Methane Flow Rate on Microstructure and Tribological Properties of (Cu,Ce)/Ti Co-Doped DLC Films Fabricated via Reactive Magnetron Sputtering Technology[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(7): 076405.
- [23] BAPTISTA A, SILVA F, PORTEIRO J, et al. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands[J]. *Coatings*, 2018, 8(11): 402.
- [24] 马胜利, 徐可为, 介万奇. 气相沉积制备硬质薄膜技术与应用述评[J]. *真空科学与技术*, 2002, 22(6): 438-443.
MA Sheng-li, XU Ke-wei, JIE Wan-qi. Review of Growth of PCVD Hard Coatings and Its Applications[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2002, 22(6): 438-443.
- [25] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications[J]. *Vacuum*, 2000, 56(3): 159-172.
- [26] 陈勇, 李晖, 许洪斌, 等. 氮气含量对反应射频磁控溅射制备 CrN_x 薄膜组织与性能的影响[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2012, 26(12): 21-25.
CHEN Yong, LI Hui, XU Hong-bin, et al. Impact of Nitrogen Content on the Structure and Properties of Reactive RF Magnetron Sputtering CrN_x Films[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2012, 26(12): 21-25.
- [27] 王宇星, 张侠. 基体偏压对磁控溅射制备 CrAlN 纳米多层薄膜微观结构和力学性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(3): 41-45.
WANG Yu-xing, ZHANG Xia. Influence of Substrate Bias Voltage on Microstructure and Mechanical Properties of CrAlN Nano-Multilayer Film Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, 45(3): 41-45.
- [28] MA Qiang, ZHOU Fei, GAO Song, et al. Influence of Boron Content on the Microstructure and Tribological Properties of Cr-B-N Coatings in Water Lubrication[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 394-405.
- [29] 王璘, 余欧明, 杭凌侠, 等. 磁控溅射镀膜中工作气压对沉积速率的影响[J]. *真空*, 2004, 41(1): 9-12.
WANG Lin, YU Ou-ming, HANG Ling-xia, et al. Influence of the Working Gas Pressure on the Deposition Rate in Magnetron Sputtering for Thin Coating[J]. *Vacuum*, 2004, 41(1): 9-12.
- [30] LI Jia-ning, CHEN Chuan-zhong, ZHANG Cui-fang. Effect of Nano-CeO₂ on Microstructure Properties of TiC/TiN+nTi(CN) Reinforced Composite Coating[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2012, 35(3): 399-404.
- [31] ZHOU X, LI H D, LIU B X. Formation of Silver Trinitride by Nitrogen Implantation[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21(19): L683-L687.
- [32] 连亚峰, 党鸿辛. 稀土元素的摩擦学研究发展概况[J]. *摩擦学学报*, 1993, 13(2): 183-190.
LIAN Ya-feng, DANG Hong-xin. A Survey on Tribology Research of the Rare Earth[J]. *Tribology*, 1993, 13(2): 183-190.
- [33] 赵坚, 陈小明, 伏利, 等. 纳米Ce改性对WC陶瓷涂层微观结构及抗磨损性能的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2018, 41(2): 43-46.
ZHAO Jian, CHEN Xiao-ming, FU Li, et al. Effects of Nano Ge Modification on Microstructure and Wear Resistance of WC Ceramic Coatings[J]. *Ordinance Material Science and Engineering*, 2018, 41(2): 43-46.
- [34] 喻利花, 叶刚, 鞠洪博, 等. Ag 含量对 CrN/Ag 薄膜微观结构、力学及摩擦磨损性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(4): 413-417.
YU Li-hua, YE Gang, JU Hong-bo, et al. Effect of Ag-Content on Tribological Properties of CrN/Ag Coatings [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2016, 36(4): 413-417.
- [35] LEE D N. A Model for Development of Orientation of Vapour Deposits[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(12): 4375-4378.
- [36] HONES P, SANJINES R, LEVY F. Characterization of Sputter-Deposited Chromium Nitride Thin Films for Hard

- Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94-95: 398-402.
- [37] SAHUL M, SMYRNOVA K, HARŠÁNI M, et al. Effect of Lanthanum Addition on the Structure Evolution and Mechanical Properties of the Nanocomposite Ti-Si-N Coatings[J]. Materials Letters, 2020, 276: 128180.
- [38] MENEZES P L. Surface Texturing to Control Friction and Wear for Energy Efficiency and Sustainability[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 85(5): 1385-1394.
- [39] 郭金保, 马付良, 曾志翔. 氮气流量对反应磁控溅射制备 CrN_x 涂层性能的影响[J]. 机械工程材料, 2020, 44(4): 25-29, 34.
- GUO Jin-bao, MA Fu-liang, ZENG Zhi-xiang. Effect of Nitrogen Flow Rate on Properties of CrN_x Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(4): 25-29, 34.
- [40] 彭润玲, 刘鹏, 曾群锋, 等. TiNi60 合金与钢球和陶瓷球配副的摩擦学性能对比分析[J]. 润滑与密封, 2016, 41(4): 95-100.
- PENG Run-ling, LIU Peng, ZENG Qun-feng, et al. Comparative Analysis of Tribological Properties of TiNi60 Alloy with Steel Balls and Ceramic Balls[J]. Lubrication Engineering, 2016, 41(4): 95-100.
- [41] GORDIENKO A B, ZHURAVLEV Y N, POPLAVNOI A S. Energy Band Structure of Silver Azide (AgN_3)[J]. Russian Physics Journal, 1992, 35(2): 130-132.
- [42] 王云锋, 李永军, 李安, 等. TiN/Ag 涂层在真空环境下的摩擦学行为[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 220-228.
- WANG Yun-feng, LI Yong-jun, LI An, et al. Tribological Properties of TiN/Ag Coatings in Vacuum Environment [J]. Surface Technology, 2021, 50(6): 220-228.

责任编辑: 万长清

(上接第 251 页)

- [18] 石宇, 刘瑞良, 杨前程. 不锈钢表面低温气体渗氮层组织结构及合金元素对其的影响[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(4): 145-152.
- SHI Yu, LIU Rui-liang, YANG Qian-cheng. Microstructure of Low Temperature Gas Nitriding Layer on Stainless Steel Surface and Influence of Alloying Elements on it[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(4): 145-152.
- [19] DUONG N N, ANH X N, VAN B N, et al. Control Gas Nitriding Process: A Review[J]. Journal of Mechanical Engineering Research and Developments, 2019, 42(1): 17-25.
- [20] 伍强, 秦涛, 沈明学, 等. CL60 车轮表面气体软氮化对轮轨滚动接触条件下界面黏着与表面损伤的影响[J]. 机械强度, 2020, 42(2): 319-324.
- WU Qiang, QIN Tao, SHEN Ming-xue, et al. Effect Surface Nitriding Treatment on Interface Adhesion and Surface Damage of CL60 Railway Wheels under Rolling Contact Conditions[J]. Journal of Mechanical Strength, 2020, 42(2): 319-324.
- [21] 李春红, 伍强, 李波, 等. 表面氮化处理 718H 模具钢的表面组织与磨损性能[J]. 材料保护, 2020, 53(7): 41-45.
- LI Chun-hong, WU Qiang, LI Bo, et al. Surface Structure and Wear Resistance of 718H Die Steel Treated by Nitriding[J]. Materials Protection, 2020, 53(7): 41-45.
- [22] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 4 版. 北京: 清华大学出版社, 2012: 128-282.
- WEN Shi-zhu, HUANG Ping. Principles of Tribology[M]. 4th ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 128-282.
- [23] ALAJMI M, ALRASHDAN K R, ALSAEED T, et al. Tribological Characteristics of Graphite Epoxy Composites Using Adhesive Wear Experiments[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13671-13681.
- [24] YANAGIHARA S, UEKI K, UEDA K, et al. Development of Low-Yield Stress Co-Cr-W-Ni Alloy by Adding 6 Mass Pct Mn for Balloon-Expandable Stents[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021, 52(9): 4137-4145.
- [25] MENG Li, ZHU Bei-bei, HU Qian-wu, et al. Laser-Induction Hybrid Cladding of Different Coatings on Rail Surface: Microstructure, Wear Properties and Contact Fatigue Behaviors[J]. Applied Surface Science, 2021, 566: 150678.
- [26] MORITA T, INOUE K, DING Xiao-teng, et al. Effect of Hybrid Surface Treatment Composed of Nitriding and DLC Coating on Friction-Wear Properties and Fatigue Strength of Alloy Steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 661: 105-114.
- [27] BANDEKAR N, ANANTHA PRASAD M G. Fractographic and Three Body Abrasion Behaviour of Al-Garnet-C Hybrid Chill Cast Composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 225: 012290.
- [28] FAN Jun-kai, CHEN Hui-tao, ZHAO Wu, et al. Study on Flake Formation Behavior and Its Influence Factors in Cr5 Steel[J]. Materials, 2018, 11(5): 690.

责任编辑: 彭颖