

沉积偏压对 MoN 涂层结构和柴油中 摩擦学性能的影响

龚小红^{1,3}, 蔡立昕^{1,3}, 苏永要^{2,3}, 余伟杰⁴, 马育铨¹

(1.重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054; 2.重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 3.重庆文理学院 材料科学与工程学院, 重庆 402160;
4.重庆工程职业技术学院 智能制造与交通学院, 重庆 402260)

摘要: **目的** 研究沉积偏压对 MoN 涂层微观结构、性能, 以及在柴油介质中摩擦学行为的影响机制。**方法** 采用磁控溅射技术在 304 不锈钢基体上沉积 MoN 涂层。利用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、X 射线能谱仪、原子力显微镜、纳米压痕仪、薄膜应力测试仪和电化学工作站研究 MoN 涂层的微观结构、成分、表面粗糙度、力学性能、耐腐蚀性能。利用球-盘式摩擦实验机和激光拉曼光谱仪对 MoN 涂层在 0 号柴油中的摩擦学行为及机制进行研究。**结果** 随着偏压的增加, 涂层的厚度和膜-基结合力均呈先增大后减小的趋势; 涂层的表面粗糙度、内应力和硬度呈先升高后降低的趋势。在偏压为-120 V 时, 沉积的 γ -Mo₂N 涂层组织致密、表面光滑 (Sa 7.78 nm)、硬度高 (18.02 GPa)、膜-基结合力高 (253 mN)。随着偏压的增加, 涂层的摩擦因数呈先减小后增加的趋势。在偏压为-120 V 时, 沉积的 γ -Mo₂N 涂层的摩擦因数和磨损率均最小, 分别为 0.10 和 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。拉曼光谱分析结果表明, 在摩擦催化作用下, 柴油在磨痕表面产生了碳基膜。此外, 通过电化学腐蚀分析发现, 在偏压-120 V 下沉积的 γ -Mo₂N 涂层具有优异的耐腐蚀性能。**结论** MoN 涂层结构、性能受到偏压的影响显著。柴油在摩擦催化作用下发生了降解, 形成了碳基膜, 这有利于降低 MoN 涂层的摩擦因数和磨损率。

关键词: 磁控溅射; MoN 涂层; 偏压; 摩擦磨损; 柴油

中图分类号: TH117.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)07-0158-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.013

Effect of Deposition Bias Voltage on Structure of MoN Coating and Tribological Properties in Diesel

GONG Xiao-hong^{1,3}, CAI Li-xin^{1,3}, SU Yong-yao^{2,3}, YU Wei-jie⁴, MA Yu-cheng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. College of Materials

收稿日期: 2022-04-16; 修订日期: 2022-08-09

Received: 2022-04-16; Revised: 2022-08-09

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项 (cstc2019jscx-fxydX0046); 重庆文理学院研究生项目 (M2020 ME21)

Fund: Chongqing Technology Innovation and Application Development Project (cstc2019jscx-fxydX0046); The Graduate Student Scientific Research Project of Chongqing University of Arts and Sciences (M2020 ME21)

作者简介: 龚小红 (1997—), 男, 硕士生, 主要研究方向为摩擦学。

Biography: GONG Xiao-hong (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: tribology.

通讯作者: 苏永要 (1980—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性及其性能。

Corresponding author: SU Yong-yao (1980-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: material surface modification and tribology.

引文格式: 龚小红, 蔡立昕, 苏永要, 等. 沉积偏压对 MoN 涂层结构和柴油中摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 158-166.

GONG Xiao-hong, CAI Li-xin, SU Yong-yao, et al. Effect of Deposition Bias Voltage on Structure of MoN Coating and Tribological Properties in Diesel[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 158-166.

Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China; 4. School of Intelligent Manufacturing and Transportation, Chongqing Vocational Institute of Engineering, Chongqing 402260, China)

ABSTRACT: This article aims to investigate the effects of deposition bias voltage on the microstructure of MoN coatings and its tribological behavior in diesel. MoN coatings were deposited through magnetron sputtering on the 304 stainless substrate by adjusting the deposition bias voltage (-50 – -200 V). The crystal structure, elementary composition, surface roughness, hardness, film-substrate bonding force, internal stress, corrosion resistance, and other properties of MoN coatings were detected by an X-Ray diffractometer, an X-ray photoelectron spectroscopy, an X-ray energy spectrometer, an atomic force microscopy, a nanoindenter, a film stress testing apparatus, and an electrochemical workstation. The tribological behavior of MoN coatings in 0# diesel was detected by a tribometer in ball-on-disk type, and the morphology of the worn surface of MoN coatings was examined on a Laser Raman spectrometer and an SEM. According to the results, the phase structure of MoN coatings was B1-MoN when the bias voltage was -50 V. When the bias voltage was increased to -80 V, the phase structure of MoN coatings changed from B1-MoN to γ -Mo₂N. When the bias voltage was further increased to -200 V, the phase structure of these coatings was found to remain the same. With the increase of the deposition bias voltage, the ion sputtering effect was enhanced, the Mo content increased and the N content decreased, the surface roughness, nano-hardness and internal stress of the films first decreased and then increased, and the thickness of the coatings and the film-substrate bonding force first increased and then decreased. When the deposition bias voltage was -50 V, the deposited MoN coating had a loose structure, rough surface, low hardness (14.96 GPa), high internal stress, poor film-substrate bonding and poor corrosion resistance. When the deposition bias voltage was higher than -80 V, increasing the deposition bias voltage was accompanied by increasing the structural compactness of the coating. The surface roughness decreased from 8.38 nm to 7.78 nm and then increased to 8.59 nm. The hardness was high (18.02 GPa) and the binding force of film and substrate was high (253 mN). The internal stress increased from 0.13 GPa to 0.29 GPa. The nano-hardness increased from 14.72 GPa to 19.55 GPa. The film-substrate adhesion decreased from 263 mN to 241 mN. The tribological behavior of the MoN coating in diesel was tested and found that when the bias voltage was -50 V, the coating peeled off during the test and the friction coefficient and wear rate showed high values of 0.16 and $5.48 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. At a bias voltage of -120 V, the coating was found to have the best tribological behavior with a lower coefficient of friction and wear rate (0.1 and $1.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). Furthermore, Raman and SEM analyses showed that the wear scars of the coatings were covered by carbon-based films. This was because, during the friction process, the diesel fuel was degraded into a carbon-based film due to the catalytic effect of MoN and friction, which served to protect the coating to reduce friction and wear. The structure and properties of MoN coating are affected by the bias voltage, while the γ -Mo₂N coating has the best mechanical and tribological properties and high corrosion resistance. In diesel oil, friction catalysis makes diesel oil degrade to form a carbon-based film, which is beneficial to reduce the friction coefficient and wear rate of MoN coating.

KEY WORDS: magnetron sputtering; MoN coating; bias voltage; friction and wear; diesel

柱塞偶件作为船用柴油机燃料喷射系统中的重要部件之一,长期在高温、高压、燃料腐蚀等环境中服役,导致其磨损严重,因此提高柱塞的表面质量、延长其服役寿命,对于船舶航行安全至关重要,该技术也是我国船舶行业发展的关键技术之一^[1]。氮化物涂层具有高硬度、高耐磨性和良好的化学稳定性,因而被广泛用于表面保护涂层^[2-4]。MoN 涂层具有高硬度^[5],与钢基体的黏附性良好^[6],在摩擦过程中能够被氧化,形成具有润滑作用的 MoO₃ 相,从而减少摩擦副的磨损^[7-8],引起了人们的广泛关注。

研究表明,工艺参数(如偏压、氮气流量等)对 MoN 涂层的结构和性能有着重要影响。Wang 等^[9]采用磁控溅射技术,通过改变氮气压在 AISI316 钢基

底上沉积 MoN 涂层。结果表明,随着氮含量的增加,涂层结构由 γ -Mo₂N 转变为 B1-MoN。其中,氮气分压为 $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时,沉积的 γ -Mo₂N 涂层表现出较高的膜-基结合力和较低的磨损率,分别为 80 N 和 $1.2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。Tillmann 等^[10]采用直流磁控溅射方法,通过改变基底偏压,在 AISI-H11 钢基体上沉积 MoN 涂层。结果表明,当偏压从 -55 V 增至 -125 V 时,涂层的硬度从 9.2 GPa 提高到 23.4 GPa,涂层附着力提高至 1 级。Heo 等^[11]采用电弧离子镀与不平衡磁控溅射相结合的混合 PVD 技术,通过改变基底偏压,在商用钢(SKD11)上沉积了 Cr-Mo-N 涂层。研究表明,在偏压为 -200 V 时,硬度最高达到 30 GPa,摩擦因数最低为 0.5。可见,沉积偏压是影响

MoN 涂层结构、性能的关键因素。

近年来,国内外研究者对 MoN 涂层在油润滑环境下的摩擦学性能进行了研究。Xu 等^[12]研究了 MoN 涂层在 PAO 润滑条件下的摩擦学性能,通过 XPS 检测发现磨屑含有润滑相 MoO_3 ,因而表现出低的摩擦因数和磨损率,摩擦因数为 0.06,磨损率为 $3.50 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。Liu 等^[13]研究了 MoN 涂层在含有润滑添加剂 h-BN 的 PAO 油环境下的摩擦学性能,与纯 PAO10 油相比,加入 h-BN 后的摩擦因数和磨损率分别降低了 42%和 29%。上述研究集中于 MoN 涂层在 PAO 介质中的摩擦学行为,由于实际工况中柴油机柱塞服役于柴油环境,因此研究 MoN 涂层在柴油环境下的摩擦学行为具有重要意义,可为 MoN 涂层的应用提供可靠的理论支撑。文中采用磁控溅射技术在不锈钢基底上沉积 MoN 涂层,探讨沉积偏压对 MoN 涂层结构、性能的影响机制,研究 MoN 涂层在 0[#]柴油介质中的摩擦学行为。

1 实验

1.1 涂层制备

选用经抛光处理的 304 不锈钢 ($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$) 为涂层沉积的基底,分别在丙酮、无水乙醇中超声清洗 10 min,以清除表面的油污等,经干燥后放入真空室。当背底真空度低于 3 mPa 时,通入 Ar,其流量控制在 100 mL/min,工作气压控制在 0.8 Pa。依次对基底和靶材分别进行 30 min、20 min 的刻蚀清洗,然后用直流电源溅射纯 Cr 靶 (99%,质量分数) 制备过渡层,沉积 30 min (约 400 nm)。然后通入 N_2 ,流量控制在 30 mL/min,用中频电源溅射纯 Mo 靶 (99%,质量分数),制备 MoN 涂层。将溅射电流固定为 0.5 A,电压约为 512 V,沉积温度控制在 $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$,将基体偏压分别设置为 -50、-80、-120、-200 V,沉积时间为 120 min。

1.2 性能表征

用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical Empyrean Series 2) 对 MoN 涂层的结构进行表征 (掠射角为 3° ,步长为 0.05,扫描范围为 $30^\circ \sim 85^\circ$)。通过薄膜应力测试仪测量涂层的残余应力^[14]。利用扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司 SIGMA HDTM) 观测涂层的化学成分、横截面形貌和厚度。用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析薄膜中元素的化学键合状态,元素结合能用 $\text{C } 1s$ (284.8 eV) 标定。

采用纳米压痕仪 (Nano Indenter, G200) 测量涂层的硬度、弹性模量和膜-基结合力。其中,压入深度控制在膜厚的 10% 以内,避免基体对检测结果造成影响,每个样品的硬度和弹性模量取 9 个测试点的平均值。在进行划痕测试时,将加载力由 0 mN 增至

400 mN,长度为 500 μm ,定义涂层开始脱落时对应的载荷为临界载荷 (Critical load, L_c),即膜-基结合力。基于电化学工作站 (CHI700E),采用动电位模式测试涂层在 NaCl 溶液 (质量分数为 0.9%) 中的腐蚀行为。

采用球盘式磨损试验机 (MS-T3001) 研究 MoN 涂层在商用 0[#]柴油润滑条件下的摩擦学行为。将直径为 6 mm 的 GCr15 钢球作为对偶球。在摩擦试验前,将镀层试样和 GCr15 球置于酒精中超声清洗 10 min。所有摩擦试验均在室温和相对湿度为 45% 的环境下进行。在摩擦过程中,载荷为 3 N,转速为 160 r/min,滑动直径为 6 mm (线速度为 50 mm/s),时间为 150 min。通过台阶仪 (Alpha-Step D-100) 检测磨痕,以计算磨损率。所有样品的磨损率均根据式 (1) 计算^[15]。采用激光波长为 532 nm、激光功率为 10 mW 的激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman, FINDER Vista) 分析涂层磨痕表面的化学成分。采用光学显微镜和钨灯丝扫描电镜 (SEM, Quanta 250) 分析涂层和对偶球的磨损表面形貌。

$$K = \frac{V}{L \cdot F} \quad (1)$$

式中: K 为磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; V 为磨损体积, mm^3 ; L 为总滑动距离, m; F 为法向载荷, N。

2 结果和讨论

2.1 涂层成分及微观结构

MoN 涂层中 Mo 和 N 的含量随偏压的变化趋势如图 1 所示。当偏压从 -50 V 增至 -80 V 时,Mo 和 N 的含量发生了明显变化,Mo 的原子数分数从 54.72% 增至 64.55%,而 N 的原子数分数从 16.14% 降至 12.31%。继续增大偏压至 -200 V 时,Mo 和 N 的含量未发生明显变化。

通过对比 JCPDS 卡片,对 MoN 涂层的 XRD 谱进行分析,如图 2 所示。可以发现,在偏压为 -50 V 时,出现的衍射峰对应 B1-MoN 的 (111)、(200)、(220)、

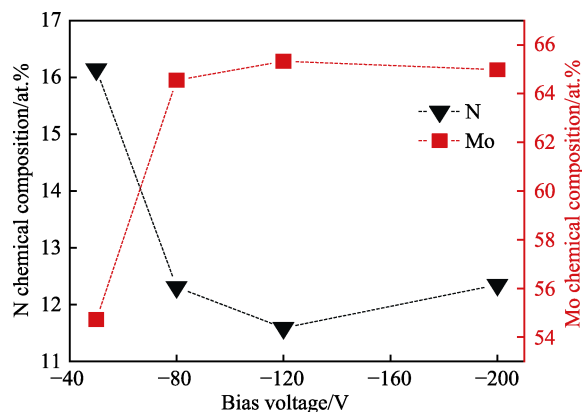


图1 不同偏压下 MoN 涂层的化学成分
Fig.1 Chemical composition of MoN coating at different bias voltage

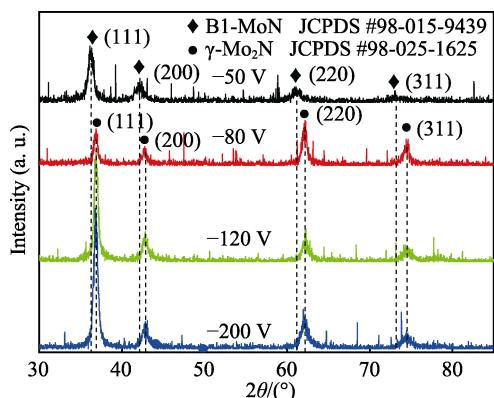


图 2 不同偏压下 MoN 涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of MoN coating at different bias voltage

(311)晶面。在偏压为-80 V 时,出现的衍射峰对应 γ -Mo₂N 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面;当偏压增至-200 V 时,涂层衍射峰未发生变化。这可能是因为当偏压较低时(-50 V),到达基体表面的 Mo(Mo^+)较少, N(N^+)相对较富裕,形成了 B1-MoN 结构^[16-17]。当沉积偏压高于-80 V 时, Mo^+ 能量升高,使到达试样表面的 Mo(Mo^+)原子数量增加,从而促进 MoN 的相结构向富 Mo 的 γ -Mo₂N 结构转变^[18]。

在偏压为-50 V 和-80 V 时, MoN 涂层的 Mo 3d、N 1s 和 O 1s 高分辨谱的分峰拟合结果如图 3 所示。如图 3a 和 3b 所示,当偏压为-50 V 时,在 228.5 eV 和 397.45 eV 处出现的 Mo 3d_{5/2} 和 N 1s 峰对应 B1-MoN^[19];当偏压为-80 V 时,在 228.37 eV 和

397.0 eV 处出现的 Mo 3d_{5/2} 和 N 1s 峰对应 γ -Mo₂N^[19]。说明偏压由-50 V 增至-80 V 时,涂层的相结构由 B1-MoN 转变成 γ -Mo₂N,与图 2 中 XRD 分析结果一致。此外,在图 3a 中均出现了 Mo^{6+} 和 Mo^{4+} 峰位,表明涂层中生成了钼氧化物。如图 3c 所示,当偏压为-50 V 时,位于 530.24、530.85、531.96 eV 的峰分别代表 MoO₂、MoO₃ 和吸附氧;当偏压为-80 V 时,位于 530.2、530.98、532.3 eV 的峰也分别代表 MoO₂、MoO₃ 和吸附氧。表明涂层中钼氧化物的主要成分为 MoO₂、MoO₃。

在不同偏压下沉积的 MoN 涂层截面形貌如图 4 所示。如图 4 所示, MoN 涂层呈现明显的柱状晶结构。当偏压从-50 V 增至-80 V 时,涂层的厚度由 3.06 μm 增至 3.26 μm 。继续增大偏压至-200 V 时,涂层的厚度降至 2.81 μm 。涂层的沉积速率与沉积过程中脉冲偏压对涂层的离子轰击和沉积机制有关^[20],当偏压较低时(≤ -80 V),原子、离子主要参与沉积,溅射作用较弱;升高偏压,可以提高沉积离子的能量,涂层的沉积速率较大;当偏压继续升高时(> -80 V),溅射作用增强,使得吸附在基体上的未成膜原子被溅射,导致沉积速率降低。此外,较低的偏压(≤ -80 V)有利于大颗粒的团聚,从而增大沉积速率^[21],导致涂层结构疏松多孔,降低了涂层的致密性,如图 4a、b 所示。继续增加偏压(> -80 V)对大颗粒的沉积有轰击作用,大颗粒数目减少,减少了涂层结构孔隙的生成,使涂层更加致密,如图 4c、d 所示。当偏压由-50 V 增至-120 V 时,涂层的表面粗糙度

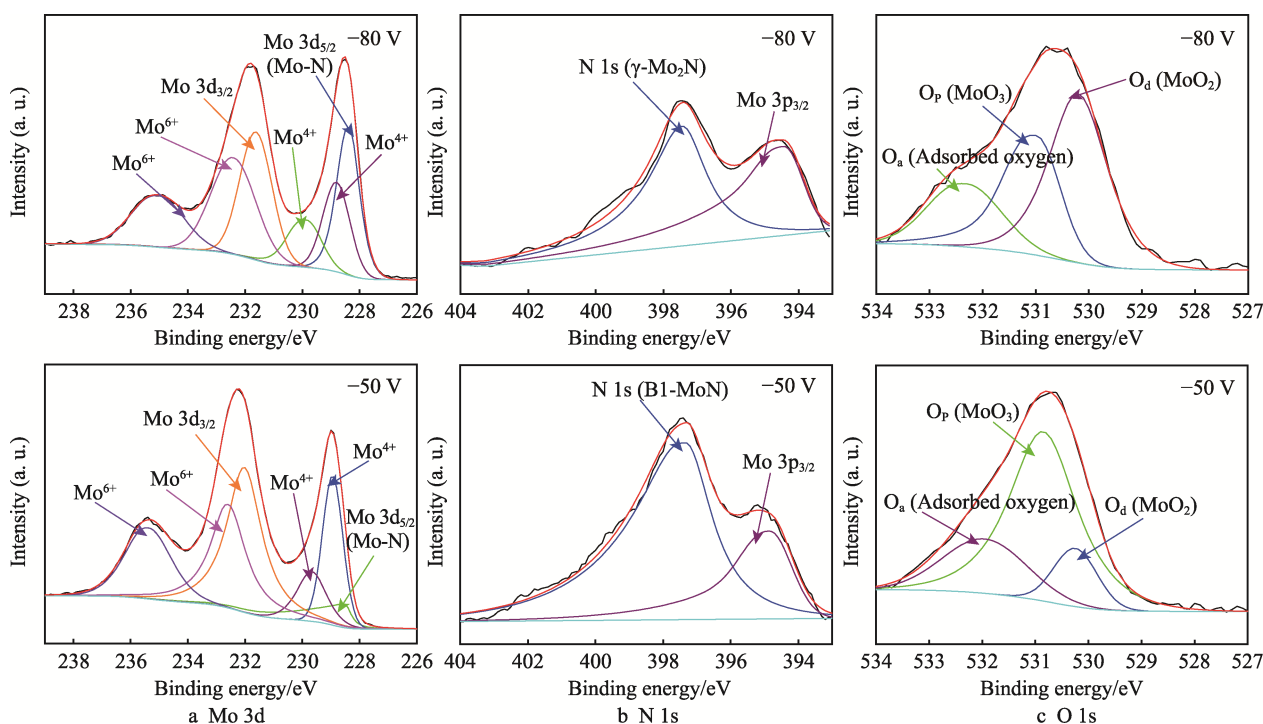


图 3 MoN 涂层的 Mo 3d、N 1s、O 1s 的 XPS 图谱
Fig.3 XPS spectra of Mo 3d, N 1s and O 1s of MoN coating

Sa 由 9.53 nm 减至 7.78 nm, 这是离子轰击调控沉积原子的表面迁移率的结果^[22]。当偏压继续增至-200 V 时, 涂层表面粗糙度增至 8.59 nm, 这是由高偏压下高能粒子对亚表层的轰击作用所致^[22]。

2.2 涂层的力学性能

通过 Stoney 公式计算不同偏压下 MoN 涂层的内应力, 如图 5a 所示。当偏压从-50 V 增至-80 V 时, 涂层内应力从 0.29 GPa 降至 0.13 GPa。这是因为增加偏压导致 MoN 涂层由 B1-MoN 相转变为 γ -MoN₂ 相, 使得涂层结构内部的晶格畸变程度减弱, 从而导致内应力下降^[23]。当偏压高于-80 V 时, 内应力随着偏压的升高而增大, 在-200 V 时获得最大值 (0.42 GPa)。这主要是因为高能离子轰击促进了表面和亚表面缺陷 (如离子注入、点缺陷) 的形成^[24]。此外, 增加偏压会引起 Mo₂N 涂层的晶格扭曲, 导致涂层的内应力

增大。涂层中存在的残余压应力可以抑制裂纹的萌生和扩展, 提高耐磨性^[25]。不同偏压下 MoN 涂层的硬度如图 5b 所示。当偏压从-50 V 增至-80 V 时, 涂层的硬度未发生明显变化。继续增大偏压至-200 V 时, 涂层的硬度增至 19.55 GPa。这是因为随着偏压的增大, 涂层残余内应力逐渐增大, 同时高能粒子促进了缺陷的形成, 导致位错运动受到阻碍, 硬度增加。此外, 沉积大颗粒数量减少, 涂层结构致密性增大, 也有利于涂层硬度的增大。

MoN 涂层划痕测试的微观形貌如图 6 所示。可以发现, 当偏压为-50 V 时, 涂层周围出现大面积脱落, 临界载荷仅为 52 mN。这是因为在低偏压下, 等离子体的轰击作用和 Mo⁺ 的扩散能力较弱, 导致涂层的膜-基结合力较低。在偏压为-80 V 时, 获得临界载荷最大值 (263 mN), 可以解释为偏压使得等离子体对基底的注入作用增强, 在界面处形成混合层, 因

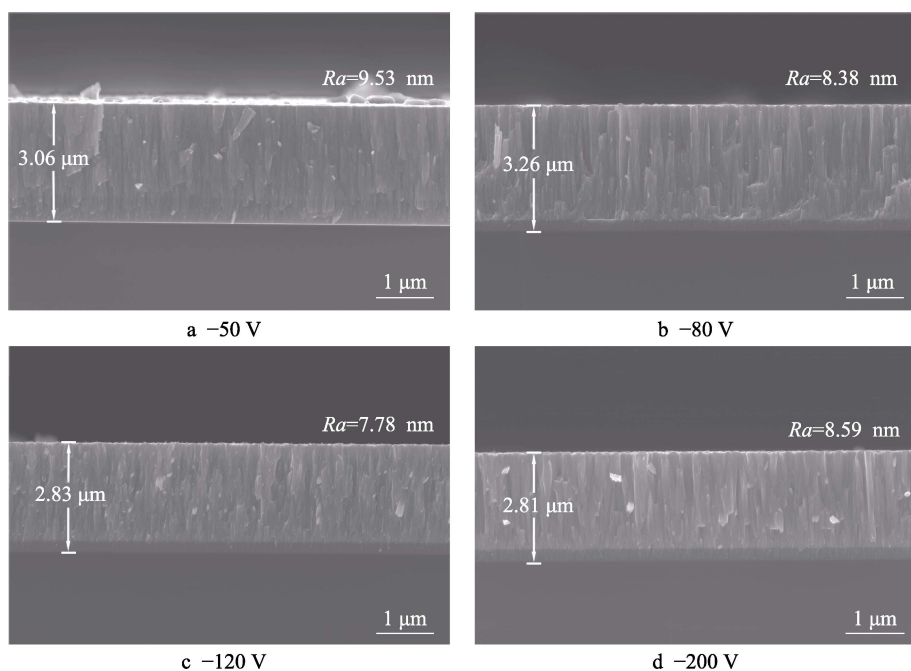


图 4 不同偏压下 MoN 涂层的截面形貌和表面粗糙度

Fig.4 Cross-sectional morphology and surface roughness of MoN coating at different bias voltage

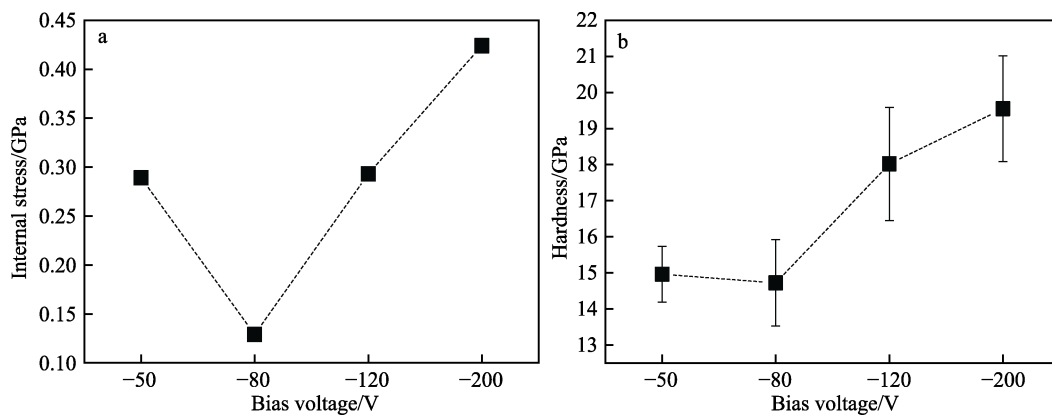


图 5 不同偏压下 MoN 涂层的内应力 (a) 和硬度 (b)

Fig.5 Internal stress (a) and hardness (b) of MoN coating at different bias voltage

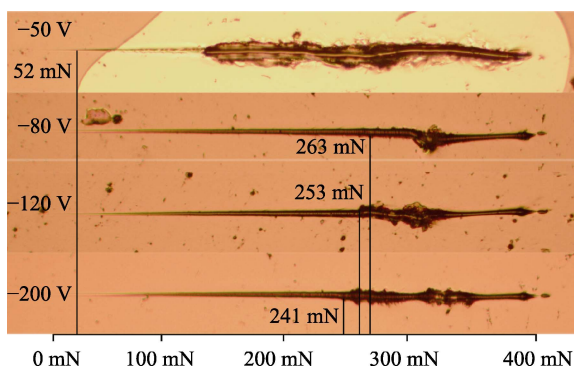


图 6 不同偏压下 MoN 涂层划痕的微观形貌
Fig.6 Microstructure of MoN coating scratch
at different bias voltage

此增加偏压能够提高涂层的膜-基结合力^[26]。进一步提高偏压, 临界载荷减小。主要原因是偏压的增加导致涂层内应力增大, 降低了涂层的结合强度^[27]。

2.3 涂层摩擦学性能

2.3.1 摩擦因数与磨损率

在柴油的润滑下, 不锈钢样品和不同偏压下沉积的 MoN 涂层的摩擦因数-时间曲线如图 7a 所示。从图 7a 中可以看出, MoN 涂层试样的摩擦因数随着偏压的增加呈先减小后增加的趋势, 并且均高于不锈钢样品的摩擦因数。通过计算摩擦因数(图 7b)可知, 不锈钢样品的摩擦因数为 0.096, 在-50、-80、-120、-200 V 偏压下制备的涂层的摩擦因数分别为 0.13、0.11、0.10、0.12。可见, MoN 涂层的减摩效果不明显。这是因为涂层的硬度较高, 在磨损过程中对摩擦副进行切削, 产生了“犁沟效应”, 导致摩擦因数较高。通过式(1)计算不锈钢样品和不同偏压下涂层的磨损率, 结果如图 7b 所示。在偏压为-50 V 时, 涂层的磨损率($5.48 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)高于不锈钢样品的磨损率($3.94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。这是因为在摩擦过程中 MoN 涂层脱落, 产生了大量的硬质颗粒, 涂

层发生了严重的磨粒磨损。在高偏压($\geq 80 \text{ V}$)下, 制备的 MoN 涂层的磨损率均小于不锈钢基体的磨损率。可见, MoN 涂层提高了膜-基体系的耐磨损性能。其中, 在偏压-120 V 时, 沉积涂层的摩擦因数和磨损率最低, 这与涂层平滑的表面和高硬度有关^[28-29]。

2.3.2 磨痕形貌及产物

为了探究 MoN 涂层的磨损机制, 采用 SEM-EDS 和光学显微镜对不锈钢样品和涂层的磨痕形貌及对偶球的磨斑形貌进行分析。从图 8a、b 可以发现, 不锈钢样品和偏压为-50 V 时制备的涂层磨损严重, 磨痕上出现了大量犁沟, 发生了磨粒磨损。这是由于在摩擦过程中形成的硬质产物在切向力的作用下对不锈钢基体进行切削所致。当偏压高于-80 V 时, 涂层的磨痕上出现了少量的浅犁沟, 随着偏压的升高, 磨痕宽度减小, 耐磨损性能提高, 这与图 7b 中磨损率的变化趋势相同。值得注意的是, 与涂层对应的磨斑直径均大于与不锈钢样品对应的磨斑直径。这是因为涂层硬度高于 GCr15 的硬度($10.05 \text{ GPa} \pm 0.21 \text{ GPa}$), 在磨损过程中对 GCr15 摩擦副形成了微切削作用, 加速了对偶球的磨损^[30], 这也是磨斑表面划痕形成的主要原因。此外, EDS 的分析结果表明, 在所有磨痕表面都检测出 Fe、O、Mo、C 元素, O 元素和 C 元素的存在说明磨痕表面生成了氧化物和无定型碳。

采用拉曼光谱仪对不锈钢样品和涂层磨痕表面积累的磨屑进行分析。如图 9 所示, 在试样的拉曼光谱中均出现了 Fe_2O_3 的峰和 D 峰、G 峰。D 峰、G 峰的出现说明摩擦产物中均含有非晶态的碳基膜。这是因为摩擦过程促使柴油分解, 在界面处生成了具有润滑作用的碳基膜^[30-32]。D 峰和 G 峰的强度比值(I_D/I_G)反映了石墨化程度, I_D/I_G 越大, 石墨化程度越高。石墨为层状结构, 在摩擦过程中易剪切, 从而产生润滑的摩擦界面, 可以有效减小摩擦力^[33]。通过计算发现, 不锈钢样品和偏压为-50 V 的涂层试样的 I_D/I_G 分别为 1.9 和 2.6, 高于其他 3 种试样。这是因为金属可

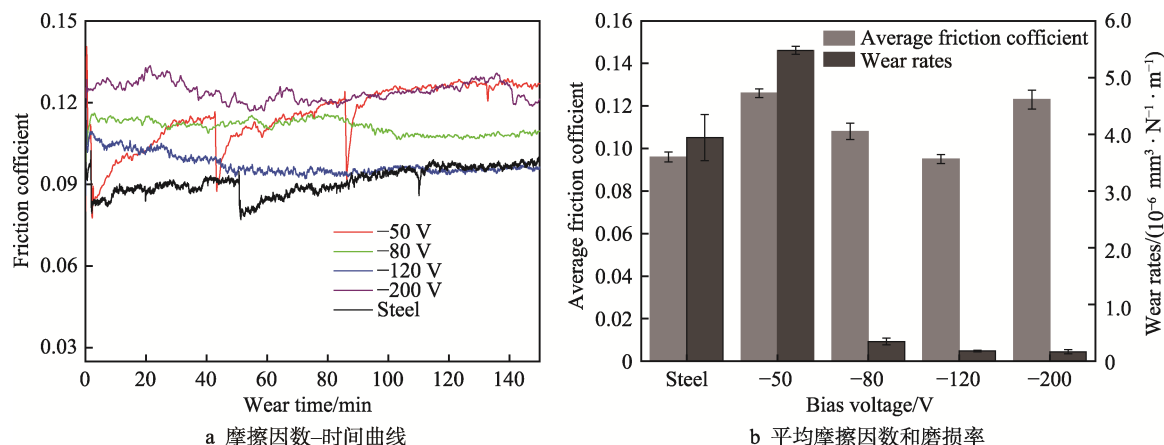


图 7 在柴油润滑下不锈钢样品和 MoN 涂层摩擦磨损性能的变化

Fig.7 Friction and wear performance change of stainless sample and MoN coating under diesel lubrication:
a) friction coefficient-time curve; b) average friction coefficient and wear rate

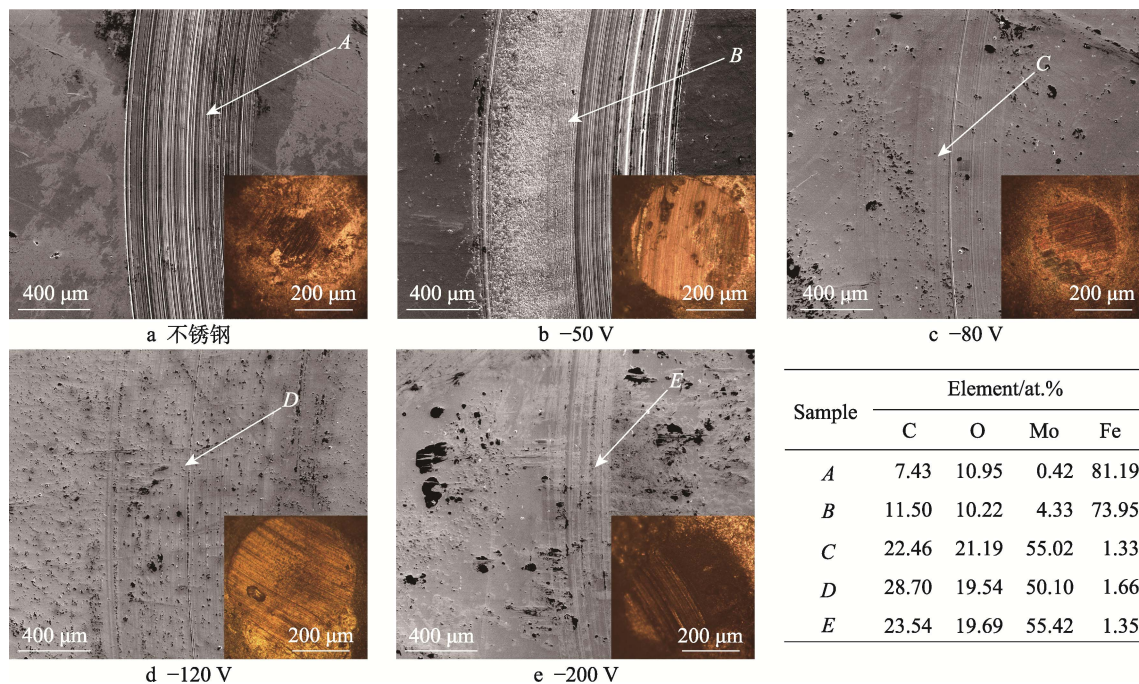


图8 不锈钢样品和 MoN 涂层的磨痕形貌及摩擦球的磨斑形貌

Fig.8 Wear track morphologies of stainless sample and MoN coating and wear scar morphologies of friction ball: a) steel; b) -50 V; c) -80 V; d) -120 V; e) -200 V

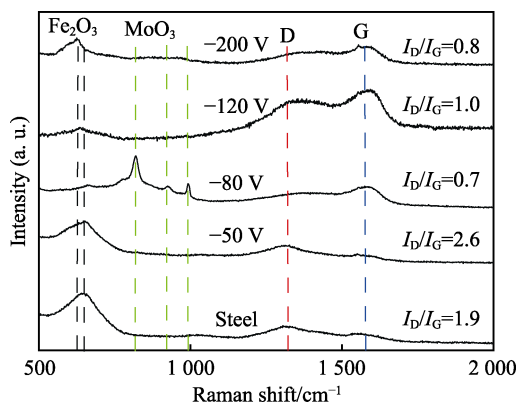
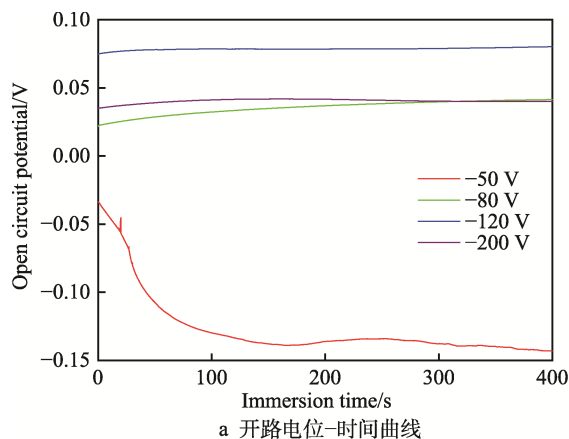
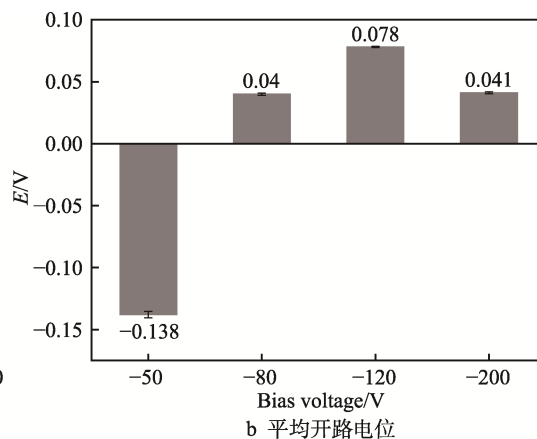


图9 不锈钢样品和 MoN 涂层磨痕表面的 Raman 图谱

Fig.9 Raman patterns on wear track surface of stainless sample and MoN coating



a 开路电位-时间曲线



b 平均开路电位

图10 MoN 涂层的开路电位图谱

Fig.10 Open circuit potential spectra of MoN coatings: a) open circuit potential-time curve; b) average open circuit potential

以促进 sp^3 键向 sp^2 转变, 因此不锈钢样品的摩擦因数较低^[34]。结合磨痕形貌分析结果可知, 不锈钢样品和偏压为-50 V 的 MoN 涂层的主要磨损机制为无定型碳润滑作用下的磨粒磨损和氧化磨损。当沉积偏压高于-80 V 时, 涂层的硬度增大, 磨粒磨损减弱, 磨损机制主要为无定型碳润滑作用下的机械研磨和氧化磨损。此外, 在沉积偏压为-80 V 时, 涂层试样的拉曼光谱中出现了 MoO_3 峰。这是因为该试样的磨损率较高, 磨屑中的 Mo 元素被氧化, 生成了 MoO_3 。在沉积偏压为-50 V 的涂层试样拉曼光谱中未出现 MoO_3 峰, 这归因于 B1-MoN 具有较高的抗氧化性^[35]。

2.4 涂层腐蚀性能

MoN 涂层的开路电位 (OCP) -时间曲线和平均开路电位的变化如图 10 所示。开路电位是一种混合

电位, 表征样品在给定环境中的反应性或被动性。OCP 值越正, 表明该样品在给定环境下的被动性越强, 其耐腐蚀性能越好。如图 10a 所示, 随着时间的增加, 在-50 V 下沉积涂层的 OCP 值稳定在-0.138 V; 当沉积偏压高于-80 V 时, OCP 值为正。由图 10b 可以发现, 在稳定状态下开路电位的平均值从小到大依次为-0.138 V (-50 V 涂层) < 0.04 V (-80 V 涂层) < 0.041 V (-200 V 涂层) < 0.078 V (-120 V 涂层)。说明在-120 V 下沉积的 MoN 涂层最稳定, 具有良好的耐腐蚀性能。这归因于-120 V 下沉积的 MoN 涂层表面平整、结构致密, 更好地阻碍了腐蚀的进行, 使得涂层的耐腐蚀性能提高。

3 结论

采用磁控溅射技术在 304 不锈钢基底上沉积了 MoN 涂层, 研究了沉积偏压对涂层结构及在柴油介质润滑下磨损行为的影响, 结论如下。

1) 在偏压为-50 V 时, 涂层主要为 B1-MoN 相。当偏压增至-80 V 时, B1-MoN 相转变为 γ -Mo₂N 相。将偏压继续增至-200 V 时, 涂层结构不变。

2) 随着沉积偏压的增加, 涂层的内应力和硬度均呈现先减小后增大的趋势, 涂层的膜-基结合力呈先增大后减小的趋势。 γ -Mo₂N 表现出比 B1-MoN 更优异的力学性能。当沉积偏压为-120 V 时, 沉积的 γ -Mo₂N 涂层的综合性能最好, 其内应力、硬度和膜-基结合力分别为 0.29 GPa、18.02 GPa、253 mN。

3) MoN 涂层的摩擦因数随着偏压的增加呈现先降后升的趋势, 磨损率减小。 γ -Mo₂N 表现出比 B1-MoN 更为优异的摩擦学性能。当偏压为-120 V 时, 沉积的 γ -Mo₂N 涂层的摩擦因数和磨损率分别为 0.10 和 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。此外, 电化学腐蚀分析结果表明, 在-120 V 下沉积的 γ -Mo₂N 涂层具有最优的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 王峻森, 王海宽. 精密偶件磨损后对柴油机工作的影响[J]. 农村牧区机械化, 2011(6): 39-40.
WANG Jun-sen, WANG Hai-kuan. Influence of Wear of Precision Couplers on Diesel Engine Work[J]. Nong Cun Mu Qu Ji Xie Hua, 2011(6): 39-40.
- [2] ZHANG K, BALASUBRAMANIAN K, OZSDOLAY B D, et al. Growth and Mechanical Properties of Epitaxial NbN(001) Films on MgO(001)[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 288: 105-114.
- [3] ABADIAS G. Stress and Preferred Orientation in Nitride-Based PVD Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(11): 2223-2235.
- [4] XI Ye-ting, BAI Yan-yun, GAO Ke-wei, et al. Residual Stress and Microstructure Effects on Mechanical, Tribological and Electrical Properties of TiN Coatings on 304 Stainless Steel[J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15851-15858.
- [5] YUAN Z G, SUN L, GONG W B, et al. Synthesis and Mechanical Properties of Mo-Al-Si-N Films Deposited by Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2016, 603: 75-79.
- [6] GILEWICZ A, WARCHOLINSKI B, MURZYNSKI D. The Properties of Molybdenum Nitride Coatings Obtained by Cathodic Arc Evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 149-158.
- [7] SHIN J H, WANG Qi min, KIM K H. Microstructural Evolution and Tribological Behavior of Mo-Cu-N Coatings as a Function of Cu Content[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(3): 870-879.
- [8] LIU Chen-kai, JU Hong-bo, YU Li-hua, et al. Tribological Properties of Mo₂N Films at Elevated Temperature[J]. Coatings, 2019, 9(11): 734.
- [9] WANG Jian, MUNROE P, ZHOU Zhi-feng, et al. Nanostructured Molybdenum Nitride-Based Coatings: Effect of Nitrogen Concentration on Microstructure and Mechanical Properties[J]. Thin Solid Films, 2019, 682: 82-92.
- [10] TILLMANN W, KOKALJ D, STANGIER D. Influence of the Deposition Parameters on the Texture and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Cubic MoN_x Thin Films[J]. Materialia, 2019, 5: 100186.
- [11] HEO S J, KIM S W, YEO I W, et al. Effect of Bias Voltage on Microstructure and Phase Evolution of Cr-Mo-N Coatings by an Arc Bonded Sputter System[J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 5231-5237.
- [12] XU Xing, SU Feng-hua, LI Zhu-jun. Microstructure and Tribological Behaviors of MoN-Cu Nanocomposite Coatings Sliding Against Si₃N₄ Ball under Dry and Oil-Lubricated Conditions[J]. Wear, 2019, 434/435: 202994.
- [13] LIU Chao-lin, TANG Gong-bin, SU Feng-hua, et al. Functionalised h-BN as an Effective Lubricant Additive in PAO Oil for MoN Coating Sliding Against Si₃N₄ Ball[J]. Lubrication Science, 2021, 33(2): 33-42.
- [14] GUO C Q, PEI Z L, FAN D, et al. Microstructure and Tribomechanical Properties of (Cr, N)-DLC/DLC Multilayer Films Deposited by a Combination of Filtered and Direct Cathodic Vacuum Arcs[J]. Diamond and Related Materials, 2015, 60: 66-74.
- [15] TASDEMIR H A, TOKOROYAMA T, KOUSAKA H, et al. Friction and Wear Performance of Boundary-Lubricated DLC/DLC Contacts in Synthetic Base Oil[J]. Procedia Engineering, 2013, 68: 518-524.
- [16] JAUBERTEAU I, BESSAUDOU A, MAYET R, et al. Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and some other Properties[J]. Coatings, 2015, 5(4): 656-687.

- [17] SAVVIDES N. High T_c Superconducting B1 Phase MoN Films Prepared by Low-Energy Ion-Assisted Deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(2): 600-610.
- [18] KAZMANLI M K, ÜRGEN M, ÇAKIR A F. Effect of Nitrogen Pressure, Bias Voltage and Substrate Temperature on the Phase Structure of Mo-N Coatings Produced by Cathodic Arc PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167(1): 77-82.
- [19] SANJINÉS R, WIEMER C, ALMEIDA J, et al. Valence Band Photoemission Study of the Ti-Mo-N System[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290/291: 334-338.
- [20] LI Ming-sheng, WANG Fu-hui. Effects of Nitrogen Partial Pressure and Pulse Bias Voltage on (Ti, Al)N Coatings by Arc Ion Plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167(2/3): 197-202.
- [21] NITTER T, ASLAKSEN T K, MELANDSO F, et al. Levitation and Dynamics of a Collection of Dust Particles in a Fully Ionized Plasma Sheath[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1994, 22(2): 159-172.
- [22] WANG Zhen-yu, ZHANG Dong, KE Pei-ling, et al. Influence of Substrate Negative Bias on Structure and Properties of TiN Coatings Prepared by Hybrid HIPIMS Method[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(1): 37-42.
- [23] SARIOGLU C, DEMIRLER U, KAZMANLI M K, et al. Measurement of Residual Stresses by X-Ray Diffraction Techniques in MoN and Mo₂N Coatings Deposited by Arc PVD on High-speed Steel Substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 190(2/3): 238-243.
- [24] GRASSER S, DANIEL R, MITTERER C. Microstructure Modifications of CrN Coatings by Pulsed Bias Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(22): 4666-4671.
- [25] FERREIRA R, CARVALHO Ó, SOBRAL L, et al. Influence of Morphology and Microstructure on the Tribological Behavior of Arc Deposited CrN Coatings for the Automotive Industry[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 397: 126047.
- [26] SELLERS J. Asymmetric Bipolar Pulsed DC: The Enabling Technology for Reactive PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 98(1/2/3): 1245-1250.
- [27] ZHAO Yan-hui, WANG Xue-qi, XIAO Jin-quan, et al. Ti-Cu-N Hard Nanocomposite Films Prepared by Pulse Biased Arc Ion Plating[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(1): 370-376.
- [28] LI Hai-tao, SUN Peng-fei, CHENG Dong-hai. Structure and Properties of DLC Films Deposited on Mg Alloy at Different C₂H₂ Flows of Magnetron Sputtering Process [J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 815.
- [29] MO J L, ZHU M H, LEYLAND A, et al. Impact Wear and Abrasion Resistance of CRN, AlCrN and AlTiN PVD Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 215: 170-177.
- [30] YUDASAKA M, KIKUCHI R. Graphitization of Carbonaceous Materials by Ni, Co and Fe[C]/ Yoshimura S, Chang RPH. *Supercarbon*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998: 99-105.
- [31] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-Based Tribofilms from Lubricating Oils[J]. *Nature*, 2016, 536(7614): 67-71.
- [32] WANG Cong, LV Xing-shuai, ZHOU Peng, et al. Molybdenum Nitride Electrocatalysts for Hydrogen Evolution more Efficient than Platinum/Carbon: Mo₂N/CeO₂@Nickel Foam[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29153-29161.
- [33] LIU Kang, KANG Jia-jie, ZHANG Guang-an, et al. Effect of Temperature and Mating Pair on Tribological Properties of DLC and GLC Coatings under High Pressure Lubricated by MoDTC and ZDDP[J]. *Friction*, 2021, 9(6): 1390-1405.
- [34] LIAO Y, POURZAL R, WIMMER M A, et al. Graphitic Tribological Layers in Metal-on-Metal Hip Replacements[J]. *Science*, 2011, 334(6063): 1687-1690.
- [35] KASSAVETIS S, OZSDOLAY B D, KALFAGIANNIS N, et al. Near-Zero Negative Real Permittivity in far Ultraviolet: Extending Plasmonics and Photonics with B1-MoN_x[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(34): 21120-21129.

责任编辑：彭颀