

沉积压力对石墨共溅射沉积(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层结构及摩擦学性能的影响

张英豪^{1,2,3}, 侯雪滨^{3,4}, 蔡海潮^{1,3}, 薛玉君^{1,2,3*}, 裴露露¹, 田昌龄¹

(1.河南科技大学 机电工程学院, 河南 洛阳 471003; 2.河南省机械设计及传动系统重点实验室, 河南 洛阳 471003; 3.高端轴承河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471003; 4.漯河技师学院 机械工程系, 河南 漯河 462000)

摘要: **目的** 研究不同沉积压力对磁控溅射(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层微观结构及摩擦学性能的影响。**方法** 采用非平衡射频磁控溅射法制备(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层, 利用相关设备分析涂层成分、形貌、晶向结构及各元素的化学形态, 进一步采用纳米压痕仪、往复滑动摩擦磨损试验机和白光干涉形貌仪, 对涂层的硬度、弹性模量和摩擦磨损性能进行表征。**结果** 随着沉积压力的增大, (AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层表面形貌由分散柱状转变为花朵形柱状聚集, 涂层截面形貌间隙度呈现先降低、后升高的趋势。在沉积压力为 0.4 Pa 时, 涂层的致密性达到最优。(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层的硬度和弹性模量随着沉积压力的增大, 因受涂层中碳 sp^3 键相对含量变化的影响, 呈现出先升高、后降低的趋势, 硬度最大值为 21.23 GPa。在沉积压力为 0.4 Pa、载荷为 5 N 时, 涂层在摩擦磨损过程中因 sp^2 团簇在对磨球表面形成质量良好碳转移膜, (AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层的平均摩擦因数及磨损率达到了最低, 分别为 0.261 和 $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** 沉积压力的变化对(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层的微观结构、力学性能及摩擦学性能产生较大影响, 通过石墨共溅射可以制备出结构组织优良、摩擦性能较优异的(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层。

关键词: 磁控溅射; 沉积压力; (AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)19-0061-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.19.006

Effect of Deposition Pressure on Microstructure and Tribological Properties of (AlTiVCrNb) C_xN_y Coatings Deposited by Graphite Co-sputtering

ZHANG Yinghao^{1,2,3}, HOU Xuebin^{3,4}, CAI Haichao^{1,3}, XUE Yujun^{1,2,3*}, PEI Lulu¹, TIAN Changling¹

(1. School of Mechatronics Engineering, Henan University of Science and Technology, Henan Luoyang 471003, China;
2. Henan Key Laboratory for Machinery Design and Transmission System, Henan Luoyang 471003, China;
3. Henan Collaborative Innovation Center for High-end Bearing, Henan Luoyang 471003, China;
4. School of Mechanical Engineering, Luohe Technician College, Henan Luohe 462000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of different deposition pressure on the microstructure and tribological

收稿日期: 2023-12-28; 修订日期: 2024-02-28

Received: 2023-12-28; Revised: 2024-02-28

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3400401); 河南省科技攻关项目(232102220047)

Fund: National Key R & D Plan (2021YFB3400401); Henan Province Science and Technology Research Project (232102220047)

引文格式: 张英豪, 侯雪滨, 蔡海潮, 等. 沉积压力对石墨共溅射沉积(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层结构及摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(19): 61-69.

ZHANG Yinghao, HOU Xuebin, CAI Haichao, et al. Effect of Deposition Pressure on Microstructure and Tribological Properties of (AlTiVCrNb) C_xN_y Coatings Deposited by Graphite Co-sputtering[J]. Surface Technology, 2024, 53(19): 61-69.

*通信作者 (Corresponding author)

properties of magnetron sputtering (AlTiVCrNb) C_xN_y coatings. The (AlTiVCrNb) C_xN_y coating was prepared by unbalanced RF magnetron sputtering. The composition, morphology, crystal orientation structure and chemical morphology of each element were analyzed by related equipment. The hardness, elastic modulus and friction and wear properties of the coating were further characterized by nanoindentation, reciprocating sliding friction and wear tester and white light interference topography. With the increase of deposition pressure, the surface morphology of (AlTiVCrNb) C_xN_y coating changed from dispersed columnar to flower-shaped columnar aggregation, and the gap of coating cross-section morphology decreases first and then increased. When the deposition pressure was 0.4 Pa, the compactness of the coating was optimal. The hardness and elastic modulus of the (AlTiVCrNb) C_xN_y coating increased firstly and then decreased with the increase of the deposition pressure due to the change of the relative content of the carbon sp^3 bond in the coating. The maximum hardness was 21.23 GPa. When the deposition pressure was 0.4 Pa and the load was 5 N, the coating formed a good carbon transfer film on the surface of the grinding ball due to sp^2 clusters during the friction and wear process. The average friction coefficient and wear rate of (AlTiVCrNb) C_xN_y coating were the lowest, which were 0.261 and $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. The change of deposition pressure has a great effect on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of (AlTiVCrNb) C_xN_y coating, and (AlTiVCrNb) C_xN_y coating with excellent structure and friction properties can be prepared by graphite co-sputtering.

KEY WORDS: magnetron sputtering; deposition pressure; (AlTiVCrNb) C_xN_y coating; tribological properties

精密轴承作为航天装备的重要组成部分,其性能优劣直接影响着航天设备的整体性能。在复杂苛刻的工况下,精密轴承所要承受的耐久性、运转平稳性和工作可靠性需要进一步提升。在航天应用中,摩擦磨损引起的失效问题是轴承性能面临的关键问题,解决这一问题对于研发高性能轴承传动件具有重要意义^[1-3]。采用现代表面改性技术,在轴承接触表面制备良好性能的涂层,是确保航天发动机轴承在复杂工况下正常运行的有效手段。

在众多的涂层体系中,自 2004 年 Yeh 等^[4]提出高熵合金这一新型合金设计概念后,衍生出的高熵合金涂层,逐渐成为金属合金研究领域的热点,其中包括高熵合金涂层、高熵合金氮化物涂层、高熵合金碳化物涂层。高熵合金氮化物涂层因具有优异的力学强度、抗氧化性和热稳定性,已广泛应用于硬质防护涂层领域,且受到国内外学者的广泛关注。在对高熵合金涂层的众多研究中,Cui 等^[5]对(AlCrTiZrHf)N 高熵合金氮化物薄膜进行了研究,通过改变氮氩流量比,当 $N_2 : Ar$ 流量比为 5 : 4 时,制备出的涂层具有较高硬度及模量,最高硬度为 33.1 GPa,摩擦因数此时最低为 0.5。在 Lo 等^[6]的研究中,发现(AlCrNbSiTiMo)N 氮化物涂层的平均硬度均高于 28 GPa。畅为航等^[7]在对(AlCrNbTiVCo)N 涂层的研究中发现,涂层具有良好的硬度及摩擦性能,涂层在常温下硬度为 23.9 GPa,摩擦因数最低为 0.39。Chen 等^[8]在对(AlCrTiZrV)N 涂层的研究中发现,涂层硬度最高达 34 GPa。可见,高熵合金氮化物涂层均表现出优异的力学性能。Chen 等^[9]在对 $CoCrFeMnNiC_x$ 的研究中发现,掺入碳元素后,涂层的磨损率得到改善, $CoCrFeMnNiC_x$ ($x=0.6$) 涂层磨损率最低为 $0.47 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。卜善飞等^[10]研究了 Nb-Ti 含量对 $FeCoNiCrNb_xTi_y$ 高熵合金熔覆层韧脆转变与耐腐蚀性能的影响,研究发

现,BCC 相及 Laves 相的增加均有利于显微硬度的提升,但却导致抗拉强度和伸长率变差,甚至发生韧脆转变。Xin 等^[11]在对 $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}$ 的研究中,发现掺杂碳元素后,其磨损率处于 $(2.64 \sim 23.90) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,磨损率得到明显改善。杜波^[12]在 $CrMnFeCoNi$ 涂层中引入 TiC (质量分数为 4%) 后,相比于没有添加 TiC 的涂层,涂层摩擦因数下降 51.89%。以上研究表明,高熵合金碳化物涂层表现出较优异的耐磨损性能,且在涂层中引入碳元素具有降低磨损率的作用。

在磁控溅射制备高熵合金涂层的过程中,工艺条件对涂层性能有较大影响,例如基体偏压、石墨靶功率、反应气体流量等。其中,沉积压力值的变化影响溅射粒子的自由度^[13],而自由度的变化会影响溅射粒子到达基体前的碰撞次数和概率,从而影响涂层的微观结构和性能。为了进一步提升高熵合金氮化物涂层的摩擦学性能,在高熵合金氮化物涂层中引入碳元素,有望满足轴承在复杂苛刻工况下的减摩需求。本文采用非平衡磁控溅射技术,在(AlTiVCrNb)N 涂层中引入碳元素,制备(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层,通过分析涂层的微观结构及力学性能,来进一步研究工艺条件沉积压力 (D_e) 变化对(AlTiVCrNb) C_xN_y 涂层摩擦学性能的影响。

1 试验

采用磁控溅射沉积系统制备涂层,以 9Cr18 钢(硬度为 60 HRC)和 Si 片为基体。在试验前,首先对 9Cr18 钢进行抛光处理,使用丙酮和乙醇进行超声清洗,在真空室内安装靶材。其中,靶材采用 AlTiVCrNb 高熵合金块材以及石墨靶材,其成分见表 1。沉积过程中,高纯氩气和氮气分别作为溅射气体

和反应气体, 氮气流量为 20 mL/min, 氩气流量为 20 mL/min, 详细参数见表 2。

表 1 靶材的化学成分
Tab.1 Chemical composition of the target

Target	at. %					
	Al	Cr	Nb	Ti	V	C
AlTiVCrNb	19.3	19.8	20.5	20.3	20.1	—
Graphite	—	—	—	—	—	99.99

利用场发射扫描电镜 (ZEISS Sigma300)、EDS 能谱仪、X 射线衍射仪 (Smartlab RIGAKU, Cu 靶 Ka 辐射, 扫描速度范围为 10°~90°, 扫描速度为

1 (°)/min) 对涂层的表面及磨痕形貌进行观测, 分析其化学成分及物相结构。采用纳米压痕仪 (iNano) 测试涂层的硬度、弹性模量, 测试载荷为 50 mN, 压入深度为 100 nm。通过摩擦磨损试验机 (MFT-5000) 进行试验测试涂层的摩擦磨损性能, 选用 GCr15 (φ6 mm) 钢球, 摩擦时间为 1 000 s, 滑动频率为 3 Hz, 滑动距离为 1 cm。利用白光干涉三维形貌仪对磨痕进行检测相关数据, 根据式 (1) 计算出磨损率:

$$W = \frac{V}{LF}$$

(1)

式中: W 为磨损率, mm³/(N·m); V 为磨痕磨损体积, mm³; F 为施加的法向载荷, N; L 为摩擦总行程, m。

表 2 涂层的沉积参数及涂层结合力
Tab.2 Coating deposition parameters and coating bond

Samples	Graphite target powe P_C /W	AlTiVCrNb target power/W	Deposition Pressure/Pa	Vacuum degree of vacuum chamber/Pa	Deposition time/min	Deposition temperature/°C	Adhesion of coating/N
D1	150	150	0.3	5.0×10 ⁻⁴	120	300	20.9
D2	150	150	0.4				23.6
D3	150	150	0.5				21.4
D4	150	150	0.6				19.5
D5	0	150	0.4				25.3

2 结果与分析

2.1 涂层结构表征

不同 D_e 下(AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的微观形貌如图 1 所示。D1 涂层表面形貌呈现出蜂窝状圆柱形不规则排列结构, 其表面结构疏松, 存在较多孔隙以及少量空洞, 组织致密性差。D2、D3、D4 涂层表面呈现出花朵状球体颗粒聚集, D2 涂层花朵状颗粒更加致密, 涂层致密性相比于 D3、D4 涂层更加良好, 且涂层裂痕也相对较少, 平面较为平整。D3 涂层颗粒尺寸增加, 涂层出现较多裂痕。随着 D_e 进一步增加, 可以看出, D4 涂层裂痕也进一步增多, 孔隙率提高, 涂层缺陷也较多。由截面形貌 (如图 1b 所示) 可以看出, D1 涂层截面形貌为较致密的柱状结构, D2 涂层截面形貌为纵向不规则刀片状层叠, 且涂层致密性达到最优。随着 D_e 增加, D3、D4 涂层为粗大柱状晶生长结构, 且涂层致密性逐渐下降, 柱状结构间孔隙增大。随着 D_e 的增大, 涂层表面形貌由柱状疏松结构转变为花朵状球体聚集, 涂层截面致密性先升高后降低。分析其原因为, 沉积压力的改变影响了靶的溅射率, 影响靶材溅射出的粒子运动方式, 影响粒子的碰撞次数, 靶材的溅射率受到影响, 进而影响真空室氩离子密度, 减弱了再溅射作用。涂层在 D_e 值为 0.4 Pa 时, D5 涂层为(AlTiVCrNb)N 涂层相比于 D2 涂层(AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层, D2 涂层致密性达到最优。分

析其原因为, 引入碳元素后, 易于向晶界偏聚富集, 促使晶体排列有序生长, 改善了涂层致密度。

由表 3 涂层的成分测试结果可以看出, 随着 D_e 的增加, 碳元素的质量分数呈现先升高、后减小的趋势, 靶材在溅射过程中受沉积压力变化的影响, 产生的粒子在到达基片的过程中碰撞次数较少, 粒子的轰击和反射作用较强, 进而影响粒子到达基片的数量。已有研究表明, 在涂层中添加碳元素可以产生室温强化、表面硬化等多种效应^[14], 且碳可以作为溶质元素, 起到细化晶粒的作用, 从而改善(AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的致密度。惠俊杰等^[15]研究发现, 碳元素引起的间隙合金化可以进一步改善高熵合金的力学性能。He 等^[16]在对间隙 C/N 原子 HEAN 的研究中发现, 小尺寸的间隙原子可以激发各种强化机制, 这是提高涂层性能的有效方法。在 D_e 为 0.4 Pa 时, 碳元素的质量分数达到最大值 30.61, 涂层结构达到最优。表明 D_e 的改变对涂层结构有较大影响, 且涂层中碳元素含量一定值时, 涂层致密度达到最优。

2.2 涂层结构分析

不同 D_e 下(AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的 XRD 衍射谱如图 2a 所示, 可以看出在 2θ 约为 44°及 82°时有明显的择优取向。随着 D_e 的增加, 发现在 2θ 约为 44°的 FCC 相 (面心立方晶格) 峰值的强度先升高、后减小, 表明沉积压力值的改变影响了涂层中晶体的生长形式。在 2θ 约为 26°附近发现微弱的石墨化碳特征

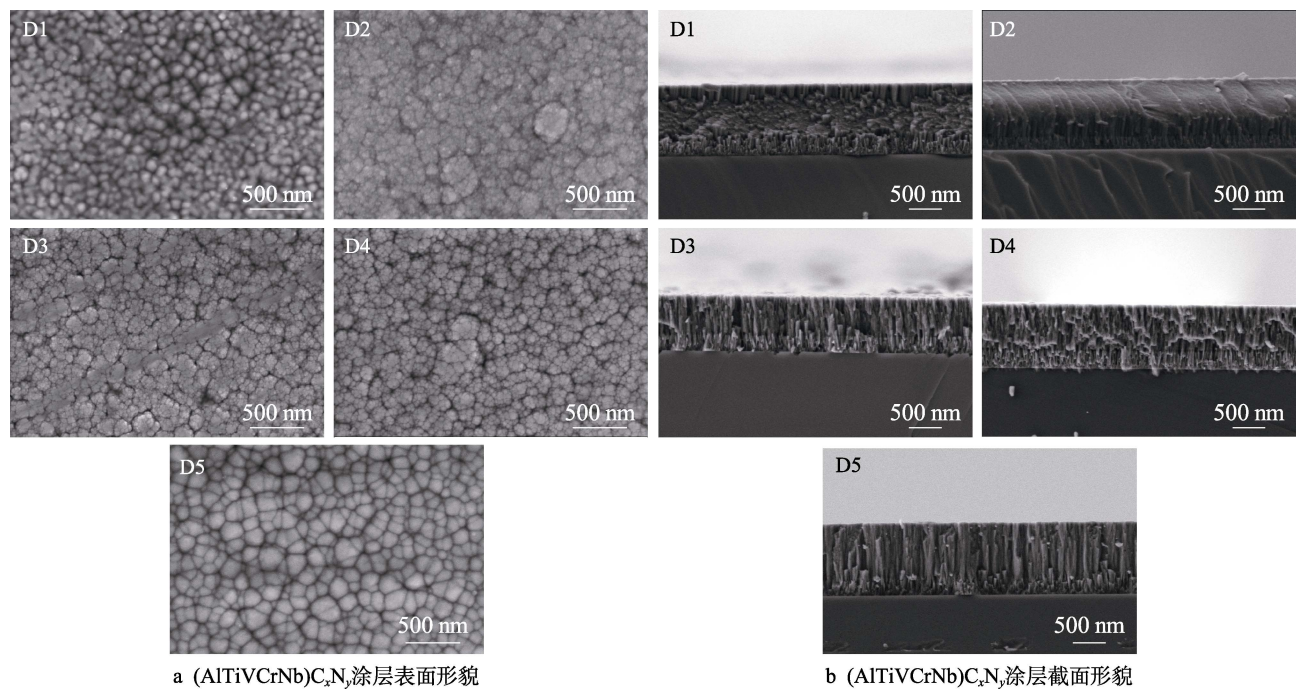


图 1 不同 D_e 下 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层的表截面形貌
Fig.1 Surface and cross-section morphology of $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ coatings with different D_e values:
a) surface morphology; b) Cross-section morphology

表 3 涂层元素成分变化
Tab.3 Changes of coating element composition

Sample	at. %						
	Al	Ti	V	Cr	Nb	C	N
D1	9.43	8.33	8.12	11.28	8.65	28.54	25.75
D2	8.15	8.87	7.99	9.91	8.56	30.61	25.91
D3	8.20	8.35	8.28	9.51	7.85	29.44	26.37
D4	9.17	8.47	7.92	9.97	7.39	28.86	28.22
D5	13.6	9.2	8.7	14.5	11.6	0	43.4

峰(002)。涂层在 $41^\circ\sim 43^\circ$ 附近出现峰值较弱鼓包衍射峰。不同 D_e 的 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层的拉曼图谱如图 2b 所示,非晶碳膜的拉曼光谱主要由 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 附近的 D 峰和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 附近的 G 峰构成^[17]。D 峰源于环状结构 sp^2 态的呼吸振动,此峰突出说明在 sp^2 团簇中产生了石墨环。而 G 峰的半峰全宽对应由键长和键角无序造成的结构无序度^[18],这也是涂层结构致密的原因之一。从拉曼图谱中可以观察到较明显的 D 峰和 G 峰信号。此结果表明,随着 D_e 值的改变,涂层中晶相发生改变, $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层中含有非晶碳相。结果表明, $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层由 FCC、BCC (体心立方晶格)、B2 相^[19]、碳化物晶相及少量非晶碳相组成,且由于 D_e 的改变影响了涂层晶粒的尺寸大小。

为进一步研究 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层中元素存在的化学状态,对其进行了 XPS 测试,通过 NIST XPS 数据库以及部分文献^[20-23]对元素的化学形态进行标定。图 3a 为 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层的 Nb 3d 的高分辨谱,可以看出,涂层表面的 Nb 与碳结合形成碳化物

NbC,一部分以 NbN 和 Nb_2O_5 形式存在 (205.31 、 207.68 、 $210.32\text{ eV}^{[20]}$),也有极小部分 Nb 以金属态存在。由图 3b 可以看出,Al 在涂层表面以 Al_2O_3 和 AlN 的形式存在 (74.61 、 $74.7\text{ eV}^{[21-22]}$),小部分 Al 以金属态存在。随着 D_e 增加,Nb 3d 5/2 峰及 Al 2p 1/2 峰都向高结合能移动,表明它们与氧反应,并且化学价态增加。由图 3c 可以观察到,在 D_e 为 0.4 Pa 时,碳与 Cr 反应生成出现 CrC,其余以金属态 Cr 与氮化物 CrN 及氧化物 Cr_2O_3 形式存在 (579.99 、 $586.59\text{ eV}^{[22-23]}$)。图 3d 中 V 2p 1/2 峰没有随着 D_e 的增加而发生改变,表明 D_e 的改变对其影响较小。与 Nb 类似,从图 3e 可以看出,随着 D_e 增加,涂层中开始生成 TiC,其余 Ti 以 TiC 和 TiO_2 的形式存在 (455 、 461.12 、 $464.57\text{ eV}^{[20-21]}$),以及部分 Ti 以金属态形式存在。随着 D_e 的增加,Ti 2p 3/2 峰向高结合能偏移,表明其与碳、氧反应,并且化学价态增加。从 C 1s 峰 (见图 3f) 可以看出,涂层中存在 sp^3 态 C—C 与 sp^2 态 C=C,表明涂层中存在碳化物陶瓷相及非晶碳相。

根据以上结果分析,金属元素与氧反应在涂层表面形成氧化物,此结果与图 2a XRD 分析结果一致,表明涂层中存在少量氧化物。其中碳元素由于与其余金属元素之间混合焓^[24]的差异,促进 Nb、Cr、Ti 与碳结合形成 FCC 陶瓷相,V、Al 与部分剩余 Nb、Cr、Ti 形成非晶相。在 D_e 为 0.4 Pa 时,涂层中碳的存在形式以 sp^2 态 C=C 形式及 sp^3 态 C—C 存在。表明因 D_e 的改变,影响了碳元素在涂层中的存在形式^[25]。分析原因为,碳元素有较小的原子半径,可以与其他元素结合形成复杂的碳链,从而形成多种碳化物,有助

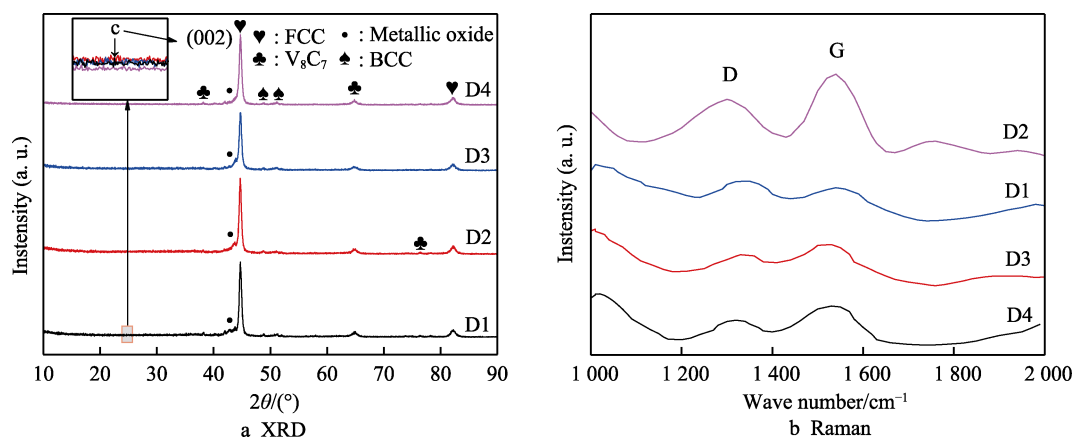


图 2 不同 D_e 值 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层的 XRD 和涂层表面 Raman 图谱
Fig.2 XRD and Raman spectra of $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ coatings with different D_e values

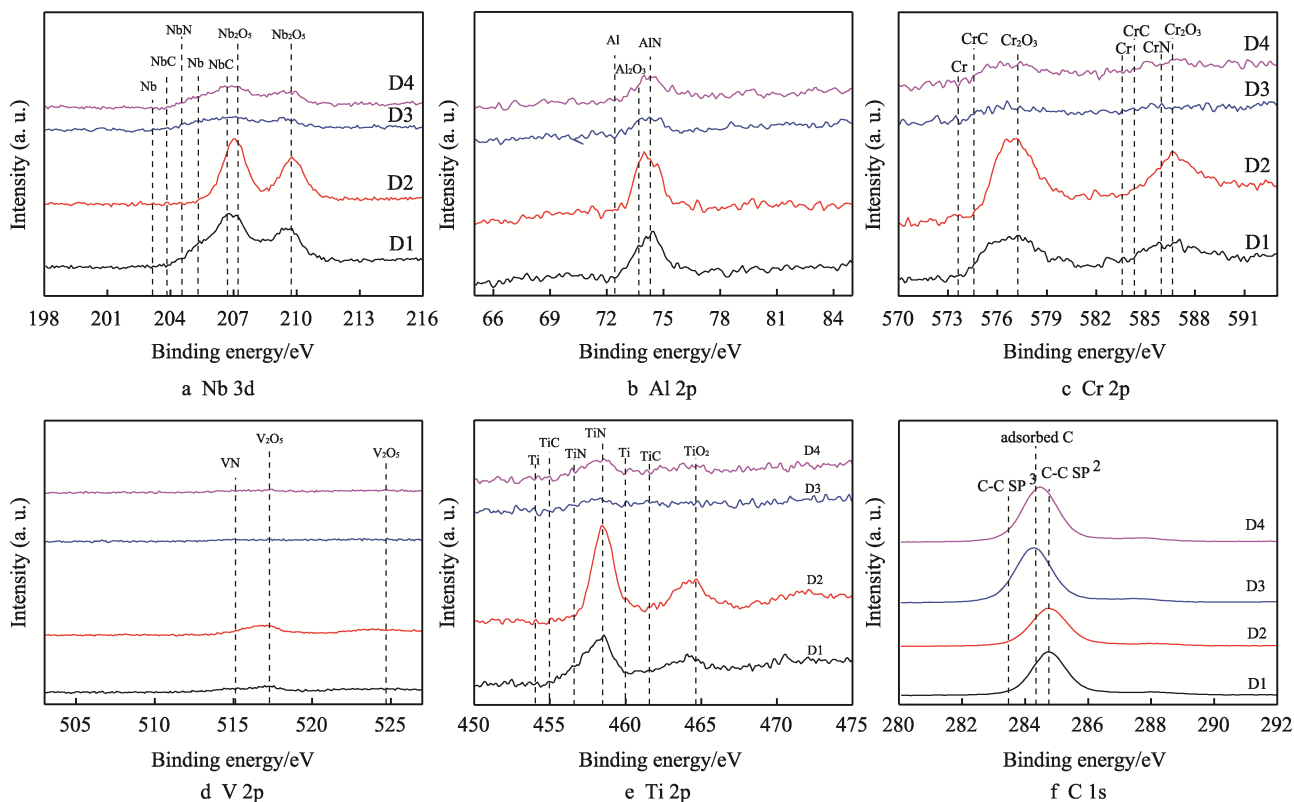


图 3 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层 XPS Nb 3d、Al 2p、Cr 2p、V 2p、Ti 2p 及 C 1s 谱图
Fig.3 XPS Nb 3d, Al 2p, Cr 2p, V 2p, Ti 2p and C 1s spectra of $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ coating

于改善晶胞间的位错缺陷, 进而提高涂层的性能。此外, 在涂层中添加碳元素可以引发显著的室温强化、表面硬化和韧化等效应, 从而影响涂层的微观结构及摩擦学性能。

2.3 硬度及弹性模量分析

不同 D_e 下 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层的硬度 H 与弹性模量 E 、 H/E 及 H^3/E^2 如图 4 所示^[26]。由图 4a 可以看出, 本实验制备涂层的 H/E 最小值为 0.094, 最大值为 0.113, H^3/E^2 最小值为 0.153, 最大值为 0.271。 D_e 为 0.4 Pa 时, $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层具有最高的硬

度 21.23 GPa, H/E 为 0.113, H^3/E^2 为 0.271。经过分析, 涂层力学性能改变的主要原因一方面是由于涂层中的 Al、Ti、V、Cr、Nb 金属本身具有较高的硬度易形成固溶体, 并在制备过程中形成了高硬度的金属碳化物及 B2 相晶体。

另一方面是由于 D_e 的改变, 溅射粒子到达基体前碰撞的次数和概率发生变化, 导致晶格畸变^[27]。此外, 根据 Hall-Petch 关系^[28]认为, 涂层硬度的增加与晶粒度的减小有关。图 1b 结果也表明, D_e 为 0.5、0.6 Pa 时, 涂层的晶粒度较大, 在此时涂层的硬度也较低。随着 D_e 的增加, 涂层硬度有所降低, 其原因

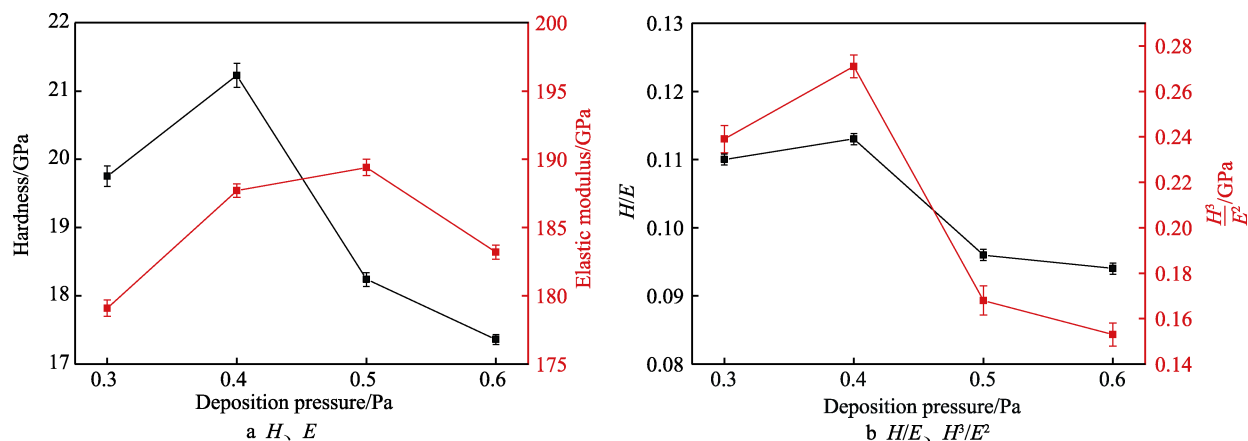


图4 不同 D_e 值下(AlTiVCrNb)C_xN_y涂层硬度 H 及弹性模量 E , H/E 和 H^3/E^2 值
Fig.4 Hardness H and elastic modulus E (a) and H/E and H^3/E^2 values (b) of (AlTiVCrNb) C_xN_y coatings with different D_e values

为在制备涂层的过程中真空室内等离子体密度增加,靶材在溅射过程中沉积到样片表面的粒子增多,样片受到的粒子轰击和二次溅射作用减弱和涂层致密性的改变。涂层中碳化物晶体的生成及非晶碳相的形成对涂层硬度及弹性模量产生影响。由上文分析结果可以看出,随着 D_e 改变,在 D_e 为0.4 Pa时,涂层硬度达到最高,表明此时涂层硬度、涂层抗塑性及抗弹性变形能力受到细晶强化及涂层 sp^3 键的相对含量增加的影响。

2.4 摩擦学性能分析

不同 D_e 下(AlTiVCrNb)C_xN_y涂层的摩擦因数曲线变化趋势如图5a所示。结果显示,涂层最高平均摩擦因数为0.329,涂层最低平均摩擦因数为0.261。根据上文分析得知,由于不同 D_e 的影响,在 D_e 为0.4 Pa时,D2涂层致密的结构对涂层摩擦学性能产生较大影响,涂层D3、D4呈现疏松的柱状生长结构(见图1b)。在图2a的XRD图谱中,晶体峰值也较大,表明其晶粒尺寸较大,是导致其摩擦学性能受到影响的原因之一。为分析涂层的摩擦磨损机制,观察(AlTiVCrNb)C_xN_y涂层表面的磨损形貌。从图5b中观察到涂层D1磨损较为严重,有明显的沟纹与刮擦痕迹,证明磨粒磨损^[29]为其主要磨损机制。涂层D2磨损宽度最小为0.136 mm,涂层D3、D4其磨痕较宽,D4宽度最大为0.369 mm,且在涂层D3、D4磨痕中都存在少量的坑状,斑块及较细小的横向裂纹,可以在磨痕中观察到沟纹及刮擦痕迹,表明磨损过程中发生了磨粒磨损及轻微黏着磨损^[30]。

另外,通过分析磨痕表面的化学成分(见图5c),发现磨痕处存在氧元素,表明涂层中存在氧化磨损机制^[31]。说明在(AlTiVCrNb)C_xN_y涂层摩擦的过程中,由于摩擦及变形产生大量的热及涂层变形导致涂层表面发生氧化。这是由于在涂层中有较多的金属相,在摩擦过程中,金属相容易被氧化,生成氧化物

Nb₂O₅、Al₂O₃、TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃(见图3),而氧化层的形成也可以避免涂层与对磨球之间直接接触,进而提升了涂层耐磨损性能。图5c中,涂层D1、D2的磨痕位置氧元素均较少,表明涂层中在磨损过程中存在的氧化磨损机制较微弱;涂层D3、D4磨痕处氧元素明显增多,表明涂层在磨损过程中存在的氧化磨损机制较强,磨损过程中接触副表面氧化层的形成,提升了涂层耐磨损性能。

观察图5b发现,在D1、D3、D4涂层磨损表面有明显的剥落,耐磨性能较差。图6a为钢球磨斑的图片,可以看出,钢球有明显的摩擦损耗,在摩擦过程中,剥落的磨屑其中一部分会碾压至磨道底部,另一部分则挤压至磨痕外侧。此时,由于会在对磨球对偶面上形成转移膜而起到润滑作用,这也是涂层有较优异的摩擦因数的原因。从涂层磨痕处拉曼(见图6b)可以看出,相比于其余涂层,在D2涂层磨痕拉曼图中出现明显的D峰和G峰信号。在图6c钢球磨斑的拉曼检测中,发现在钢球磨斑部位也出现了不同强度的D峰和G峰信号,此结果表明,随着摩擦的进行,涂层表面微凸体逐渐被磨平,涂层中的 sp^2 团簇在摩擦过程中从涂层表面剪切下来,一部分留存在磨痕位置,一部分碾黏到对磨球上,形成了一层转移膜。这种在涂层磨损过程中形成的碳转移膜可以有效防止涂层与对磨球之间直接接触,从而降低摩擦因数,并形成稳定的摩擦。转移膜主要有2种存在形式,分别为接触副表面形成的氧化层及碳转移膜构成,涂层呈现出较低且平稳的摩擦因数及力学性能。一部分原因为,磨损过程中凸起的硬质点会有较好的支撑效果,可以提高涂层的承载能力^[21]。D2涂层具有较低且平稳的摩擦因数,表明在涂层摩擦磨损过程中转移膜形成更加良好,分析原因为, D_e 的改变影响了涂层的致密性结构,进而影响了转移膜的形成质量。

(AlTiVCrNb)C_xN_y涂层的磨损率如图7所示。涂层D1的磨损率最大,达到 $2.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,其

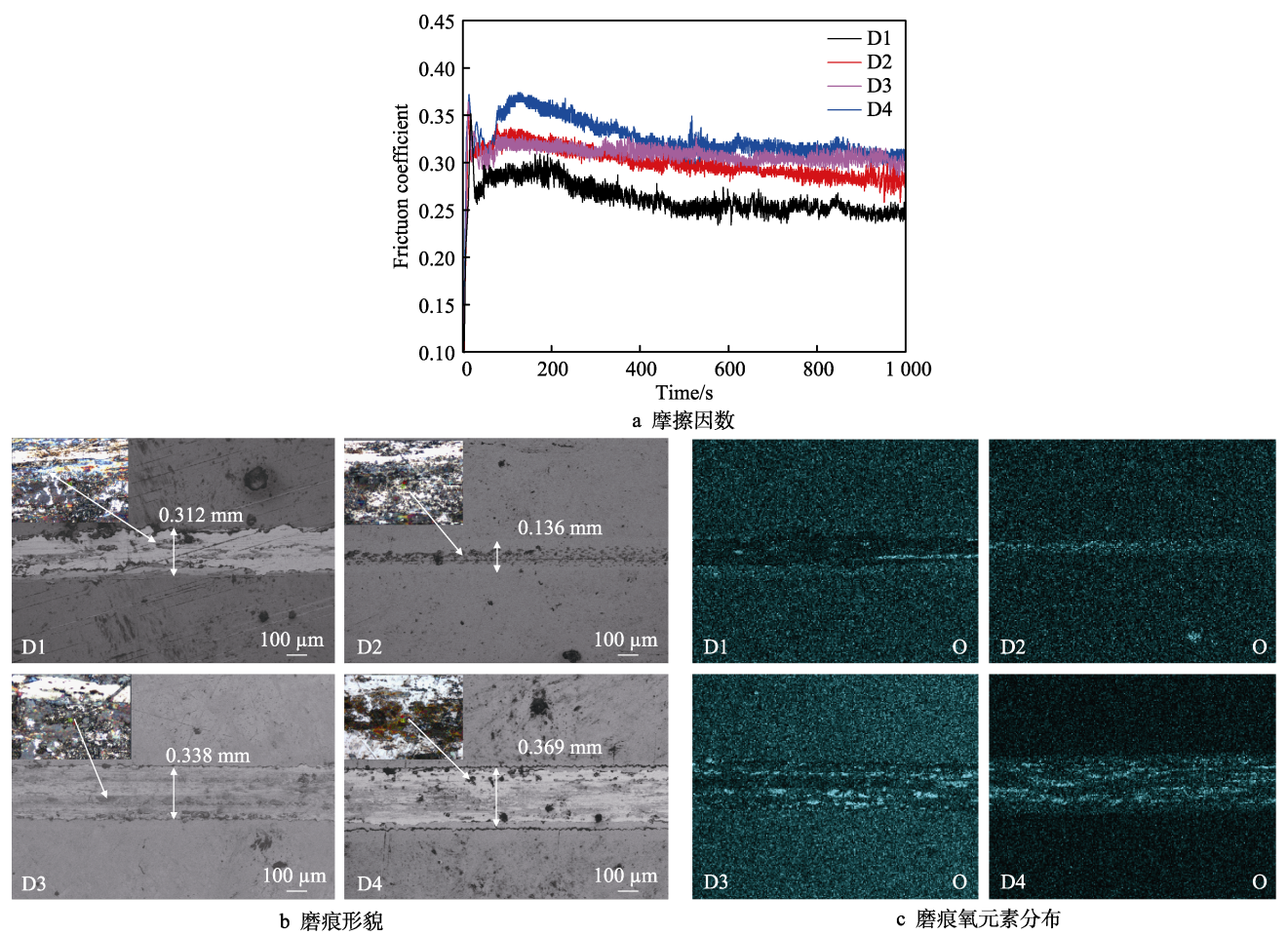


图 5 不同 D_e 下 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层摩擦因数、磨痕形貌及磨痕氧元素分布
Fig.5 Friction coefficient, wear scar morphology and oxygen element distribution of $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ coatings with different D_e values: a) friction coefficient; b) wear scar morphology; c) oxygen element distribution

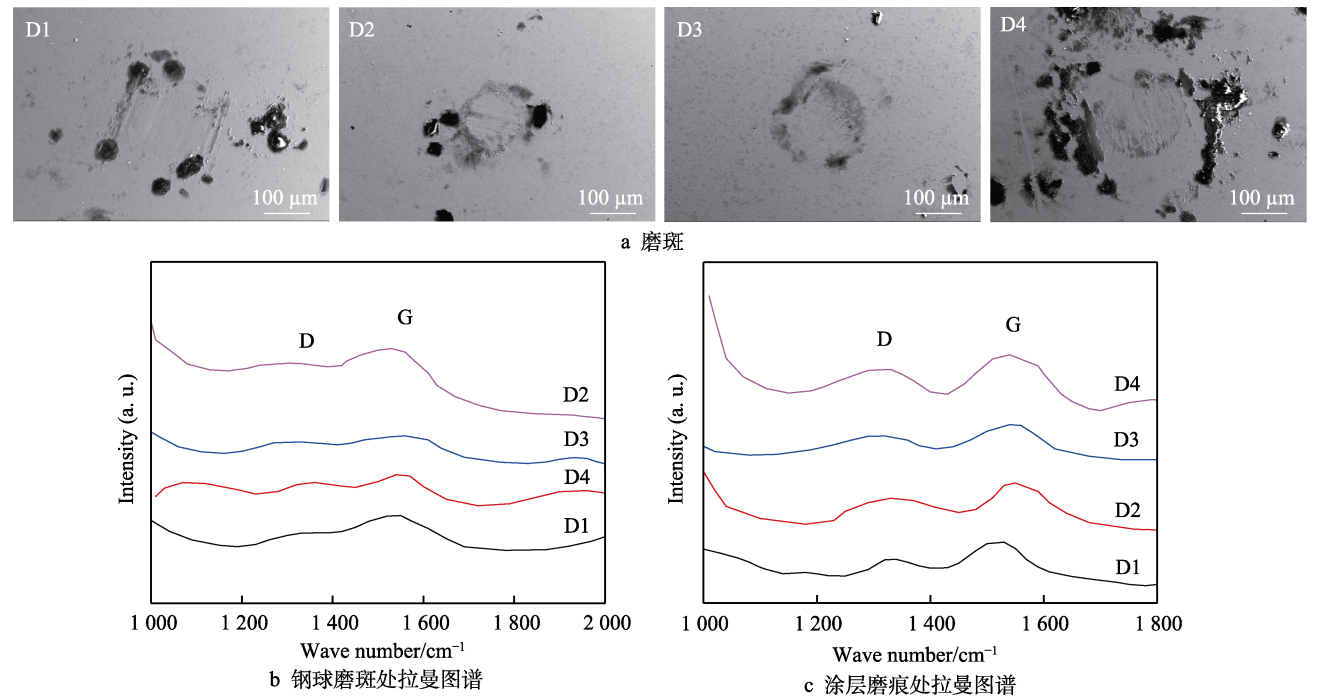
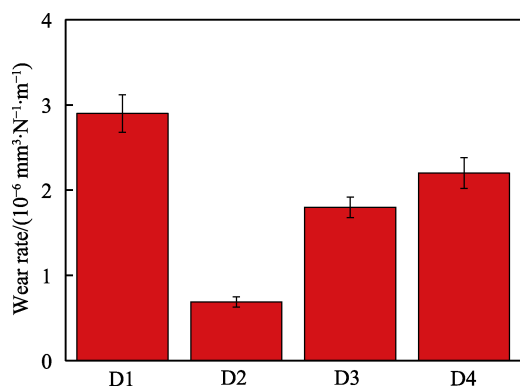
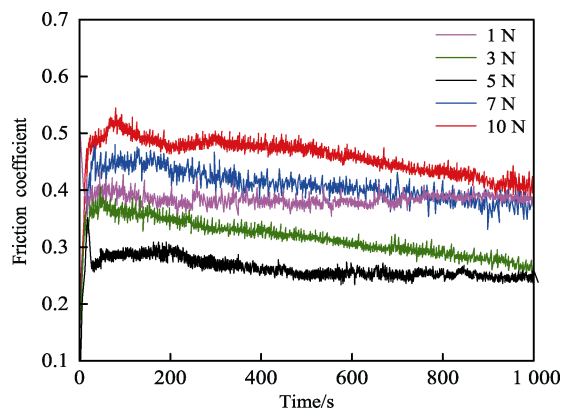


图 6 不同 D_e 下 $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ 涂层钢球磨斑照片、钢球磨斑处拉曼及涂层磨痕处拉曼图谱
Fig.6 Wear scar photos of $(\text{AlTiVCrNb})\text{C}_x\text{N}_y$ coated steel balls under different D_e values, Raman at the steel ball wear scar and Raman at the coating wear scar: a) wear scar photos; b) Raman at the steel ball wear scar; c) Raman at the coating wear scar

图 7 不同 D_e 值下 (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层磨损率Fig.7 Wear rate of (AlTiVCrNb)C_xN_y coatings with different D_e values

磨损率较大。分析原因为,一方面在涂层 D1 的磨损位置氧化磨损机制较微弱,另一方面涂层微观组织结构较疏松,硬度及弹性模量较小,摩擦过程中外界应力也较集中,故磨损率也较大。涂层 D2 的磨损率最小,为 $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,分析认为,在 D_e 为 0.4 Pa 时,涂层的致密性最好,硬度及弹性模量也较大,颗粒间的细小孔隙减少,增强了涂层的承载能力。涂层 D3 的磨损率为 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,涂层 D4 的磨损率为 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,涂层 D3、D4 的磨损率相对涂层 D1 的磨损率相对下降,分析其原因为,涂层 D3、D4 磨痕处存在的氧化磨损机制相对较强。此外,涂层中形成的碳化物晶相及少量非晶碳相影响了涂层的微观结构,进而影响了涂层的摩擦磨损性能。在摩擦的过程中, (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的对磨球对偶面上形成碳转移膜,这也是 D_e 为 0.4 Pa 时 (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层磨损率较低的原因。以上结果表明,在 D_e 为 0.4 Pa 时,涂层具有较优异的耐磨性能。

D_e 为 0.4 Pa 时, (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层在不同载荷下的摩擦因数曲线如图 8 所示。由图 8 中曲线的变化趋势可以看出,随着载荷的升高,涂层的摩擦因数发生变化。在载荷为 5 N 时,涂层的平均摩擦因数最

图 8 D_e 为 0.4 Pa 时不同载荷下 (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层涂层的摩擦因数Fig.8 Friction coefficient of (AlTiVCrNb)C_xN_y coatings under different loads when D_e is 0.4 Pa

低;载荷为 10 N 时,涂层的平均摩擦因数最高。分析其原因为,在载荷较高时,涂层磨损严重,涂层由轻微磨损转变为磨粒磨损,磨粒的出现加速了涂层磨损,进而导致涂层摩擦因数升高。在较小载荷时,涂层磨损主要为轻微磨损,其摩擦因数较高。分析其原因为,在磨损过程中,未能在对磨球表面生成质量良好的碳转移膜。在载荷为 5 N 时,涂层的摩擦因数最低,表明 (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层在载荷为 5 N 时具有较优异的摩擦磨损性能。

3 结论

1) 沉积压力的变化对 (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的结构有较大影响,在沉积压力为 0.4 Pa 时,涂层的致密性最优。(AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层中的物相由 FCC 陶瓷相、非晶合金相、非晶碳相及碳化物纳米晶相组成,碳元素以非晶碳相及碳化物形式存在涂层中。

2) 随着沉积压力的变化, (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层的硬度呈现出先升高、后降低的趋势,涂层具有较优良的力学性能,涂层的 H/E 最小值 0.094,最大值 0.113, H^3/E^2 最小值为 0.153,最大值 0.271。在沉积压力为 0.4 Pa 时, (AlTiVCrNb)C_xN_y 涂层具有最高的硬度 21.23 GPa、 H/E 为 0.113、 H^3/E^2 为 0.271,具有优良的抗塑性变形能力。

3) 沉积压力的改变影响涂层的摩擦学性能。在沉积压力为 0.4 Pa 时,承受载荷为 5 N 时,涂层具有较优异的摩擦磨损性能,涂层平均摩擦因数及磨损率最低分别为 0.261, $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。磨损过程中对磨球接触部位伴随着氧化磨损,在接触副表面生成氧化膜以及涂层中的 sp^2 团簇在磨损过程中在对磨球对偶面上形成碳转移膜,改善了涂层的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] FIELD S K, JARRATT M, TEER D G. Tribological Properties of Graphite-Like and Diamond-Like Carbon Coatings[J]. Tribology International, 2004, 37(11/12): 949-956.
- [2] 杨颜如, 张伟彬, 李嘉雯, 等. 高熵合金化研究现状[J]. 冶金工程, 2021, 8(1): 10.
YANG Y R, ZHANG Y Q, LI J W, et al. Research Status of High Entropy Alloying[J]. Metallurgical Engineering, 2021, 8(1): 10.
- [3] 李星, 王亚强, 张金钰, 等. 高熵合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 1-20.
LI X, WANG Y Q, ZHANG J Y, et al. Research Progress of High-Entropy Alloy Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 1-20.
- [4] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced

- Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [5] CUI P P, LI W, LIU P, et al. Effects of Nitrogen Content on Microstructures and Mechanical Properties of (AlCrTiZrHf)N High-Entropy Alloy Nitride Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155063.
- [6] LO W L, HSU S Y, LIN Y C, et al. Improvement of High Entropy Alloy Nitride Coatings (AlCrNbSiTiMo)N on Mechanical and High Temperature Tribological Properties by Tuning Substrate Bias[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 401: 126247.
- [7] 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 W H, CAI H C, XUE Y J, 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.
- [8] CHEN L Q, LI W, LIU P, et al. Microstructure and Mechanical Properties of (AlCrTiZrV) N_x High-Entropy Alloy Nitride Films by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2020, 181: 109706.
- [9] CHEN J, XIAO J, ZHANG L. Interdiffusion Behaviors between NiCrFe Alloy and High-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-State Chemistry and Physics, 2022, 896: 162711.
- [10] 卜善飞, 姜芙林, 魏长生, 等. Nb-Ti 含量对 $\text{FeCoNiCrNb}_x\text{Ti}_y$ 高熵合金熔覆层韧脆转变与耐腐蚀性能影响研究[J/OL]. 表面技术, 2024, 53(20): 1-22. [2024-02-26]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFD&dbname=CCJDLAST2&filename=BMJS20240221003>.
- BU S F, JIANG F L, WEI C S, et al. The Effect of Nb-Ti Content on the Ductile-brittle Transition and Corrosion Resistance of $\text{FeCoNiCrNb}_x\text{Ti}_y$ High Entropy Alloy Cladding Layer was Studied[J/OL]. Surface Technology, 2024, 53(20): 1-22. [2024-02-26]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CJFD&dbname=CCJDLAST2&filename=BMJS20240221003>.
- [11] XIN B B, ZHANG A J, HAN J S, et al. The Tribological Properties of Carbon Doped $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$ High Entropy Alloys[J]. Wear, 2021, 484: 204045.
- [12] 杜波. 超声辅助激光熔覆 TiC 增强 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- DU B. Study on Microstructure and Properties of TiC Reinforced CrMnFeCoNi High Entropy Alloy Coating by Ultrasonic Assisted Laser Cladding[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.
- [13] 李鹏德. $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFe}_x\text{Ni}_{1.5}\text{TiC}_y$ 系高熵合金的微观组织、力学和摩擦学性能[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- LI P D. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFe}_x\text{Ni}_{1.5}\text{TiC}_y$ High Entropy Alloy [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.
- [14] QI Z B, SUN P, ZHU F P, et al. Effect of Working Pressure on Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered ZrN Coatings[J]. Advanced Materials Research, 2010, 154/155: 1659-1663.
- [15] 惠俊杰, 贾均红, 白甘雨, 等. (MgCoNiCuZn)O 高熵氧化物陶瓷涂层的制备及性能[J]. 机械工程材料, 2023, 47(5): 41-46.
- HUI J J, JIA J H, BAI G Y, et al. Preparation and Properties of (MgCoNiCuZn)O High Entropy Oxide Ceramic Coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2023, 47(5): 41-46.
- [16] HE C Y, GAO X H, YU D M, et al. Scalable and Highly Efficient High Temperature Solar Absorber Coatings Based on High Entropy Alloy Nitride AlCrTaTiZrN with Different Antireflection Layers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(10): 6413-6422.
- [17] KAO W H, SU Y L, HORNG J H, et al. Effects of Carbon Doping on Mechanical, Tribological, Structural, Anti-Corrosion and Anti-Glass-Sticking Properties of CrNbSiTaZr High Entropy Alloy Coatings[J]. Thin Solid Films, 2021, 717: 138448.
- [18] CASILLAS-TRUJILLO L, JANSSON U, SAHLBERG M, et al. Interstitial Carbon in Bcc HfNbTiVZr High-Entropy Alloy from First Principles[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(12): 123601.
- [19] 李迎春, 邹春生, 邱明, 等. 乏油环境下不同掺杂 GLC 膜的摩擦学行为[J]. 中国机械工程, 2019, 30(20): 2431-2438.
- LI Y C, ZOU C S, QIU M, et al. Tribological Behaviors of GLC Films with Different Dopants under Starved-Oil Conditions[J]. China Mechanical Engineering, 2019, 30(20): 2431-2438.
- [20] LI Z M. Interstitial Equiatomic CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys: Carbon Content, Microstructure, and Compositional Homogeneity Effects on Deformation Behavior[J]. Acta Materialia, 2019, 164: 400-412.
- [21] YU K D, ZHAO W, LI Z, et al. Effects of Pulse Frequency on the Microstructure and Properties of AlCoCrFeNiMo (TiC) High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 458: 129352.
- [22] KLIMOVA M, SHAYSULTANOV D, SEMENYUK A, et al. B2 Precipitates Formation in Al-Containing CoCrFeMnNi -Type High Entropy Alloy[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1014(1): 012018.
- [23] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(6): 689-706.
- [24] WANG J W, LIU B, LIU C T, et al. Strengthening Mechanism in a High-Strength Carbon-Containing Powder Metallurgical High Entropy Alloy[J]. Intermetallics, 2018, 102: 58-64.
- [25] CUI G, HAN B, YANG Y, et al. Sulfurizing of $\text{CoCrFeNiSi}_{0.4}$ and CoCrFeMoNi High Entropy Alloys Fabricated by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 381: 125182.

- Coating Fabricated by Laser Cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 153: 108232.
- [32] LIANG J, LIU Y, YANG S, et al. Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding Ti-Al-Ni-Si Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 445: 128727.
- [33] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
YE D L, HU J H. Handbook of Practical Inorganic Thermodynamic Data[M]. 2nd Edition. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [34] WANG L T, CHEN S Y, SUN X R, et al. Effects of Y_2O_3 on the Microstructure Evolution and Electromagnetic Interference Shielding Mechanism of Soft Magnetic FeCoSiMoNiBCu Alloys by Laser Cladding[J]. Additive Manufacturing, 2022, 55: 102811.
- [35] ZHANG Z Q, YANG Q, YU Z M, et al. Influence of Y_2O_3 Addition on the Microstructure of TiC Reinforced Ti-Based Composite Coating Prepared by Laser Cladding [J]. Materials Characterization, 2022, 189: 111962.
- [36] BRAMFITT B L. The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [37] LIU D K, LU Z, LIU W, et al. Precipitation of Homogeneous Nanoscale $HfRe_2$ in NiAl by Strain-Induced Precipitation[J]. Materials Characterization, 2022, 193: 112280.
-
- (上接第 69 页)
- [26] LI Z, YOU J H, GUO Y Z, et al. Phase Transition Mechanism and Mechanical Properties of $AlCrFe_2Ni_2$ High-Entropy Alloys with Changes in the Applied Carbon Content[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(3): 201901363.
- [27] 聂辉文, 曾松盛, 聂俊红, 等. VC 添加量对激光熔覆 $Fe_{50}Mn_{30}Cr_{10}Co_{10}$ 高熵合金涂层组织和性能的影响[J]. 机械工程材料, 2023, 47(4): 7-11.
NIE H W, ZENG S S, NIE J H, et al. Effect of VC Addition on Microstructure and Properties of Laser Cladding $Fe_{50}Mn_{30}Cr_{10}Co_{10}$ High-Entropy Alloy Coating [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2023, 47(4): 7-11.
- [28] 车路长, 刘俊, 彭菲菲, 等. C 合金化对 $AlCrFeCoNi_{2.1}$ 共晶高熵合金微观组织和拉伸性能的影响[J]. 精密成形工程, 2022, 14(8): 148-154.
CHE L C, LIU J, PENG F F, et al. Effect of C Alloying on Microstructure and Tensile Properties of $AlCrFeCoNi_{2.1}$ Eutectic High Entropy Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(8): 148-154.
- 蔡海潮, 薛玉君, 叶军, 等. 溅射功率对 La-Ti/ WS_2 复合薄膜高温摩擦学行为的影响(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(4): 1201-1209.
- CAI H C, XUE Y J, Y J, et al. The Effect of Sputtering Power on the Tribological Behavior of La-Ti/ WS_2 Composite Films at High Temperature was Investigated[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(4): 1201- 1209.
- [29] 郭志明, 张爱军, 韩杰胜, 等. Si 掺杂对 NbTaWMo 难熔高熵合金的高温摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(2): 197-205.
- GUO Z M, ZHANG A J, HAN J S, et al. Effect of Si Addition on Tribological Properties of NbTaWMo Refractory High Entropy Alloy at High Temperature[J]. Tribology, 2021, 41(2): 197-205.
- [30] UMANSKYI O, STOROZHENKO M, HUSSAINOVA I, et al. Effect of TiB_2 Additives on Wear Behavior of NiCrBSi-Based Plasma-Sprayed Coatings[J]. Materials Science, 2016, 22(1): 1392-1320.
-
- (上接第 92 页)
- [44] MISHRA A, KELLY P J, BRADLEY J W. The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition Rate[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2010, 19(4): 045014.
- [45] 韩明月, 李刘合, 李花, 等. 高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 等离子体放电时空特性研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 20-52.
HAN M Y, LI L H, LI H, et al. Temporal/Spatial Characteristics of Plasma Discharge by High Power Impulse Magnetron Sputtering(HiPIMS)[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 20-52.
- [46] ASTM-G76, Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets[S].
- [47] PARK H S, JUNG D H, NA H D, et al. The Properties of (Ti, Al)N Coatings Deposited by Inductively Coupled Plasma Assisted D.C. Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142: 999-1004.
- [48] CHANG Y Y, CAI M C. Mechanical Property and Tribological Performance of $AlTiSiN$ and $AlTiBN$ Hard Coatings Using Ternary Alloy Targets[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 1120-1127.
- [49] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76: 328-336.
- [50] HASSANI S, BIELAWSKI M, BERES W, et al. Impact Stress Absorption and Load Spreading in Multi-Layered Erosion-Resistant Coatings[J]. Wear, 2010, 268(5/6): 770-776.
- [51] YUAN Z W, HAN Y T, ZANG S L, et al. Damage Evolution Behavior of TiN/Ti Multilayer Coatings under High-Speed Impact Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 426: 127807.