

W 含量对 CrWN 涂层在干摩擦和油润滑下的摩擦学性能影响

王 莉¹, 付志强¹, 岳 文¹, 康嘉杰¹, 朱丽娜¹, 王成彪¹, 屈盛官²

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

(2. 华南理工大学, 广东 广州 510060)

摘 要: 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、纳米压痕仪、3D 形貌仪和往复式摩擦磨损试验机考察了 W 含量对 CrWN 涂层在干摩擦和 PAO 润滑条件下的摩擦学性能影响。结果发现: 随 W 含量的增加, 利用离子束辅助沉积技术制备的 CrWN 涂层显微结构从致密柱状晶变成粗大柱状晶, 再变成纤维状晶。硬度随 W 含量的增加先增大后减小, 当 W 含量为 9.96%(原子分数)时硬度最大。CrWN 涂层在干摩擦条件下的摩擦系数随 W 含量的增加先减小后趋于不变, 但在 PAO 润滑条件下的摩擦系数随 W 含量的增加逐渐减小。干摩擦下, 掺少量 W 元素会加重 CrN 涂层试样及其对磨球的磨损; 但 W 掺杂可显著改善 CrN 涂层试样及其对磨球在 PAO 润滑条件下的耐磨性。

关键词: CrWN; 涂层; 摩擦学性能; W 含量; 润滑

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2371-08

近年来, 发动机不断向高功率、高转速、长寿命方向发展^[1]。发动机关键部件活塞环常处于高温高压的恶劣工作环境中, 与缸套间的摩擦磨损导致使用寿命降低、能耗增加^[2,3]。工业中常使用表面改性技术来提高活塞环的减摩抗磨性能。

CrN 涂层具有高耐磨性、耐腐蚀性和高温稳定性等优点^[4-6], 被广泛应用于活塞环及机械零部件。为提高其综合性能, 常掺入金属 (Al^[7]、Mo^[8]、Ti^[9]、W^[10]、V^[11]等) 或非金属元素 (C^[12]、Si^[13]、B^[14]等) 进行合金强化。这些第三元素不仅可以提高 CrN 涂层的硬度和耐磨性^[7,10,12,13], 还可增强 CrN 涂层的耐腐蚀和抗氧化等性能^[8,9,11,14]。研究发现, 掺钨 CrN 涂层不仅可以通过形成具有高共价键性和高硬度的 WN(或 W₂N) 来提高 CrN 涂层的硬度和耐磨性^[15,16], 而且还可通过形成置换固溶体来增强涂层的润滑性, 降低摩擦系数^[17], 因此受到广大学者关注。Su 等^[18]发现掺入适量 W 可提高 CrN 涂层的硬度, 过量 W 反而会降低硬度, 且干摩擦下低 W 含量 (3%~6%, 原子分数) 涂层可有效减摩抗磨。然而 Wu 等^[17]的研究结果表明, 在干摩擦条件下掺杂 W 含量较高 (>13%, 原子分数) 时更有利于 CrN 涂层获得低摩擦系数。因此, W 含量对 CrWN 涂层的摩擦学性能起着至关重要的作用。

此外, 成分和制备工艺对涂层摩擦学性能的影响

规律还与润滑条件密切相关; 在不同的润滑条件下, 其影响规律存在明显差异。Suzuki 等^[19]发现 H-DLC 薄膜在水中的摩擦系数不受氢含量影响, 而在空气中的摩擦系数却随氢含量的增加而明显下降。王海新等^[20]发现在干摩擦条件下, CrSiN 纳米复合薄膜的摩擦系数随 Si 含量先减小后急剧增大, 但在油润滑条件下, 摩擦系数随 Si 含量的增加逐渐降低。目前关于 CrWN 涂层的摩擦学行为研究多集中于干摩擦条件下, 而 W 含量对 CrWN 涂层在油润滑条件下摩擦学性能影响的研究还存在不足。

本研究利用离子束辅助沉积制备了不同 W 含量的 CrWN 涂层, 通过钢/CrWN 涂层在干摩擦和油润滑下的球-盘式摩擦学实验, 对比分析了润滑条件和 W 含量对 CrWN 涂层摩擦系数和磨损性能的影响, 并揭示其磨损机理。

1 实 验

基体选用 60 mm×60 mm×3 mm 的 316L 不锈钢抛光板。基体用丙酮和乙醇超声清洗各 15 min, 然后冷风吹干。采用 ISB700 型多功能离子束溅射镀膜机在基体上沉积厚度约 1 μm 的 CrWN 涂层。为提高与基体间的结合强度, 先用 Ar⁺轰击基体去除表层氧化物及其他污染物, 并沉积 Cr 过渡层。最后固定 Cr 靶溅

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51775524, 51275494)

作者简介: 王 莉, 女, 1993 年生, 硕士, 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083, E-mail: cugbwang@163.com

射离子束和氮辅助沉积离子束的参数,通过改变 W 靶溅射离子束参数控制涂层的 W 含量。镀膜工艺为:本底真空度 2×10^{-4} Pa,沉积压强 1.2×10^{-2} Pa,基体旋转速度 16 r/min,加热温度 200 °C,时间 2 h。

用 PHI Quantera SXM 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析涂层主要元素成分。用配有 Genesis XM-2 型能量色散 X 射线谱 (EDS) 仪的 JSM-6510 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层表面及横断面形貌并测量微区成分。用 D-max/2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测涂层物相结构,采用 Cu K α 射线。采用 XP 型纳米压痕仪测量涂层的硬度及弹性模量,测量 8 次取平均值。

采用 Optimal SRV-4 高温摩擦磨损试验机 (往复式) 进行 CrWN 涂层的摩擦学实验。上试样是 $\Phi 10$ mm 的 GCr15 钢球 (硬度 HV 7700 MPa),下试样是涂覆 CrWN 涂层的不锈钢板。在摩擦实验前 2 min 内设置 5 N 的预加载磨合期,以降低涂层和对磨球表面氧化层、污染物对实验结果的影响。摩擦测试条件:温度 80 °C,载荷 20 N (赫兹应力约 0.84 GPa),滑动速度 0.01 m/s,行程 1 mm,时间 15 min,干摩擦或和油润滑摩擦。摩擦磨损实验使用的润滑油基础油为聚 α 烯烃 (PAO4),体积 1 mL。

用 NanoMap-D 型 3D 形貌仪观察磨痕宏观形貌,根据磨痕横断面形貌测得的磨损面积计算磨损率,每条磨痕测 10 个位置,取平均值。用 BX51M 型光学显微镜测量对磨球的磨斑直径并计算磨损率。采用配有 Genesis XM-2 型能量散谱 (EDS) 仪的 JSM-6510 型低真空扫描电子显微镜 (SEM) 观察磨损表面及对磨球磨斑的微观形貌并测量其成分。

2 结果与分析

2.1 成分及相结构

表 1 为使用 XPS 测定的 CrWN 涂层主要元素含量。可以看出,随着 W 靶束流增加,涂层中 W 原子分数增加,Cr 原子分数减少,N 原子分数保持在 50% 左右。原因是随着 W 靶束流增大,轰击 W 靶的离子数量增多,导致溅射沉积到衬底的 W 粒子数量逐渐增多^[21]。

图 1 是 CrWN 涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知,涂层的择优取向为(200),属于 fcc 的 B1-NaCl 结构,当 W 含量为 3.91%(原子分数,下同)时,择优取向稍有减弱。从图 1 还可看出,随着 W 含量增加,衍射峰向低角度偏移,当 W 含量为 9.96%时,偏移最大。原因是 W 原子进入 CrN 晶格置换 Cr 原子,形成具有 CrN 结构的(Cr,W)N 置换固溶体,导致晶格畸变,晶格常数增大^[22]。

表 1 CrWN 涂层的主要元素含量

Coating	Beam current of Cr, W target/mA	Element content/at%		
		Cr	W	N
CrN	80/-	46.71	-	53.29
CrW _{1.82} N	80/5	47.84	1.82	50.34
CrW _{3.91} N	80/10	46.25	3.91	49.84
CrW _{9.96} N	80/20	41.07	9.96	48.97
CrW _{22.27} N	80/40	28.82	22.27	48.91

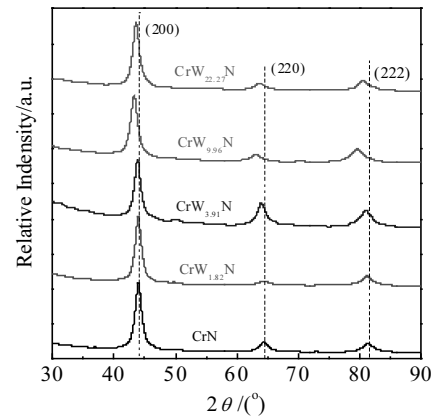


图 1 CrWN 涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CrWN coatings

2.2 表面与截面形貌

图 2、图 3 分别是不同 W 含量 CrWN 涂层的表面和截面形貌。从图 2 可以看到, CrN 涂层表面光滑致密,掺入 W 元素后,表面缺陷增多,出现明显簇状晶胞。从图 3 可以看到, CrWN 涂层的厚度在 1.1 μ m 左右,随 W 含量增加,晶体结构从致密柱状晶变为粗大柱状晶,当 W 含量为 22.27%时为致密纤维状晶,伴有较多针孔状通道,缺陷密度高。

Smith^[23]指出沉积原子或分子的动能是决定原子团流动和形成的主要因素。随着 W 靶束流持续增大,溅射到基底上的低能 W 粒子增多,导致沉积在基底上的成膜粒子平均能量降低,这不利于涂层的表面扩散和结晶,因此涂层的缺陷增多,致密程度下降。

2.3 力学性能

图 4a 是 CrWN 涂层的纳米硬度 H 和有效弹性模量 E^* 。可以看出,随着 W 含量的增加, H 和 E^* 先增大后减小,当 W 含量为 9.96%时, H 和 E^* 最大。由 XRD 分析可知,掺杂 W 原子使晶格发生畸变,进而阻碍位错运动和滑移进行。由于 CrW_{9.96}N 涂层晶格畸变最为严重,固溶强化显著,所以硬度最高。当 W 含量超过 9.96%时,涂层内部形成多孔道、低强度的纤维状晶,这导致涂层的硬度降低。

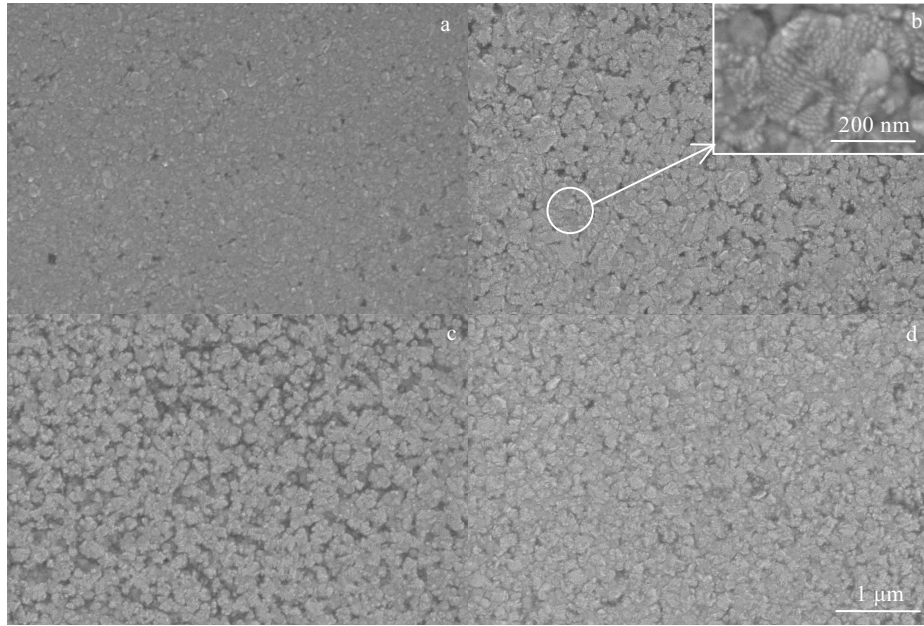


图 2 CrWN 涂层的表面形貌 SEM 照片

Fig.2 SEM images of CrWN coatings: (a) CrN, (b) CrW_{1.82}N, (c) CrW_{3.91}N, and (d) CrW_{22.27}N

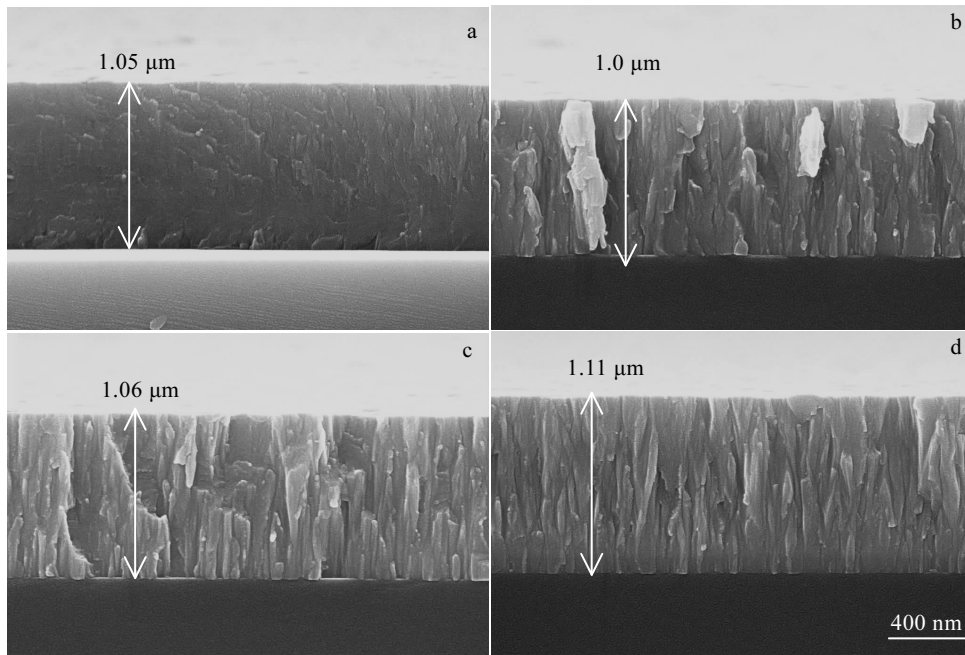


图 3 CrWN 涂层的横截面 SEM 形貌

Fig.3 SEM cross section morphologies of CrWN coatings: (a) CrN, (b) CrW_{1.82}N, (c) CrW_{3.91}N, and (d) CrW_{22.27}N

图 4b 是 CrWN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} , 二者分别表征了涂层的抗塑性变形能力和抗裂纹扩展能力(断裂韧性)。由图 4b 可知, 掺杂少量 W (1.82%) 使 CrN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 均显著降低; 但继续增加 W 含量, 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 表现出先明显增加而后略有降低的趋势, 当 W 含量为 9.96% 时, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 最大。

2.4 摩擦学性能

图 5 是不同 W 含量 CrWN 涂层在干摩擦和 PAO 润滑下的摩擦系数。由图 5 可知, 干摩擦下, 随着 W 含量的增加, 摩擦系数先减小后增大后基本不变, W 含量为 3.91% 时最小。在 PAO 润滑条件下, CrWN 涂层的摩擦系数显著降低, 原因是涂层与对磨球间形成了吸附油膜, 避免了两摩擦副的直接接触^[24]。

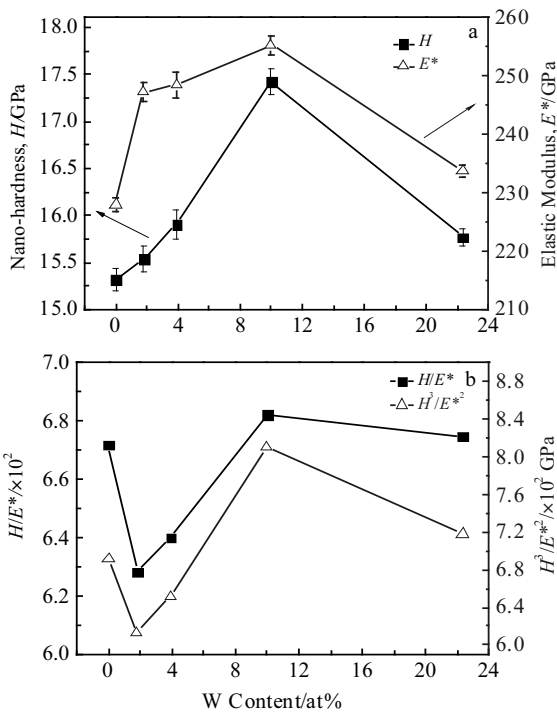


图 4 CrWN 涂层的 H, E^* 和 H/E^* , H^3/E^{*2}

Fig.4 H, E^* (a) and H/E^* , H^3/E^{*2} (b) of CrWN coatings

从图 5 还可以看到, 在 PAO 润滑下, CrWN 涂层的摩擦系数随 W 含量的增加逐渐降低, 原因是掺 W 涂层表面的大量簇状晶胞具有高表面能, 可显著提高涂层与油膜间的化学结合能力。同时, 涂层表面的大量微孔可储油^[25], 使两摩擦副处于边界润滑状态, 也有助于降低摩擦系数。

图 6 是不同 W 含量 CrWN 涂层试样及其对磨球在干摩擦和 PAO 润滑条件下的磨损率。从图 6 可以看到, 同种润滑条件下, CrWN 涂层及其对磨球的磨损率变化规律几乎一致。在干摩擦条件下, 掺杂少量 W (1.82%) 加剧了 CrN 涂层及对磨球的磨损情况, W 含量超过 3.91% 时, W 含量对涂层试样及对磨球的磨损率影响不大。

在 PAO 润滑条件下, 涂层与对磨球被吸附油膜隔开, 使磨损率显著降低, 从图 6 还可以看到, 在 PAO 润滑条件下, 涂层磨损率随 W 含量增加先减小后趋于不变, 对磨球磨损率随 W 含量增加逐渐降低。这是因为在 CrWN 涂层试样与对磨球之间的润滑状态比 CrN 涂层具有更好的减摩抗磨作用所致。

2.5 磨损机制

图 7 是干摩擦下 CrWN 涂层及其对磨球的磨损形貌图。从图 7a 和 7b 可以看到, CrN 涂层的磨痕上分

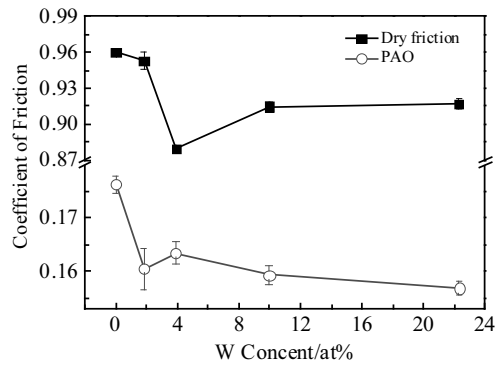


图 5 CrWN 涂层在干摩擦和 PAO 润滑条件下的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficients of CrWN coatings under dry friction and PAO-lubricated conditions

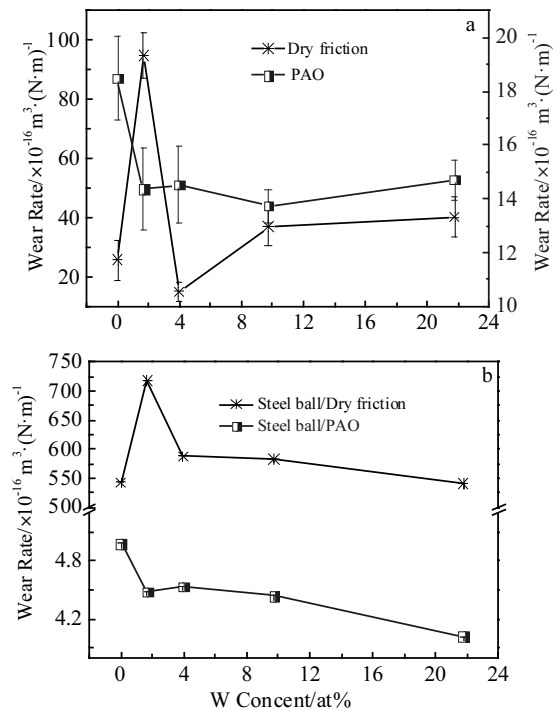


图 6 在干摩擦和 PAO 润滑条件下 CrWN 涂层试样和对磨球的磨损率

Fig.6 Wear rates of CrWN coated samples (a) and counterpart balls (b) under dry friction and PAO-lubricated conditions

布着不均匀的犁沟和塑性变形, 磨斑上的犁沟浅而均匀, 有少量氧化铁磨屑黏着, 磨损机制以塑性变形引起的磨粒磨损为主。由表 2 中的 A-A' 可知, 磨痕处以铬为主, 犁沟处含有大量铁。这是由于 CrN 涂层的 H/E^* 高, 抗塑性变形能力差, 对磨球压入使涂层易发

生塑性变形,在滑动过程中,涂层的表面微凸体犁削对磨球产生铁磨屑,在两滑动面内被反复碾碎、嵌入材料表面持续犁削,造成材料去除形成犁沟。

从图 7c 和 7d 可以看到,加入少量 W 元素后, CrW_{1.82}N 涂层磨痕上的犁沟加深、剥落严重,磨斑上出现大量微坑。由表 2 中的 C-C'可知,深色犁沟处含氧化铁和氧化铬,浅色犁沟处主要是氧化铁,磨损机制以断裂引起的磨粒磨损为主。这是由于 CrW_{1.82}N 涂层的 H^3/E^{*2} 低,抗裂纹扩展能力差,对磨球压入使涂层内容易形成横向及径向裂纹,在滑动过程中,裂纹快速扩展使涂层发生微观断裂和严重剥落,产生的大量硬质磨屑进而加剧了磨粒磨损,从而使涂层及对磨球的磨损量显著增大。

从图 7e~7g 可以看到, CrW_{3.91}N 样品的磨痕中心以犁沟和塑性变形为主,涂层的脱落比 CrW_{1.82}N 涂层试样显著减轻。由表 2 的 E-E'和 G-G'可知, CrW_{3.91}N 样品磨痕的组成元素以铬和铁为主, CrW_{22.27}N 样品磨痕的组成元素以氧化铁为主。表 2 的 H-H'表明磨痕周围的浅色区域以铬为主的涂层,深色区域以氧化铁和氧化铬为主。这是由于 W 含量超过 1.82%时,涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 逐渐增大,抗塑性变形能力和断裂韧性增强,排出,并作为第三体磨粒持续犁削两接触面,造成图 7f 和 7h 磨斑中部严重的犁沟与剥落。同时,小颗粒磨屑易滚出滑动中心,被挤压而黏着在磨痕周围,造成磨斑两端犁沟极浅。

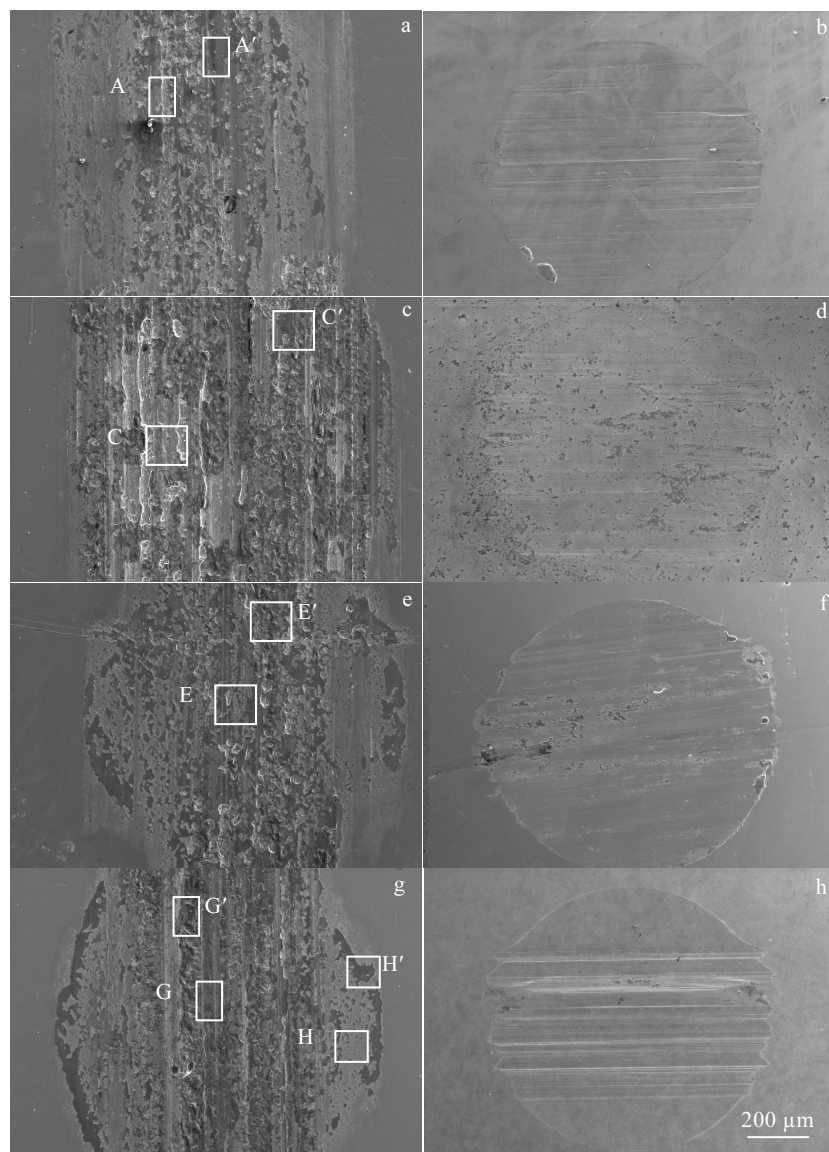


图 7 干摩擦时 CrWN 涂层试样及对磨球的磨痕表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of worn scars of CrWN-coated samples (a, c, e, g) and their counterpart balls (b, d, f, h) under dry friction condition: (a, b) CrN, (c, d) CrW_{1.82}N, (e, f) CrW_{3.91}N, and (g, h) CrW_{22.27}N

表 2 图 7 中干摩擦下 CrWN 涂层和对磨球磨损表面的微区成分

Table 2 Micro-area composition of worn scars of CrWN-coated samples and counterpart balls under dry friction condition in Fig.7 (at%)

Element	A	A'	C	C'	E	E'	G	G'	H	H'
O K	8.5	13	31	27	24	27	21	35	14	33
Cr K	19	63	13	33	46	11	19	6.9	68	27
Fe K	65	21	53	38	28	57	53	55	5.8	35
Ni K	7.8	2.7	3.2	2.9	0.7	3.6	4.6	2.4	0.6	0.7
W L	-	-	-	-	1.4	0.6	1.8	0.6	12	4.4

图 8 是 PAO 润滑下 CrWN 涂层及其对磨球的磨损形貌。从图 8 可以看到，CrN 涂层的磨痕以犁沟和塑性变形为主，磨斑上分布着犁沟和微坑。加入 W 元素后，犁沟变浅变轻，磨痕中的塑性变形区域消失。原因是掺 W 涂层表面形成的高强度吸附油膜能有效

承载，从而减少了接触面间的微观切削和磨粒磨损，保护了涂层及其对磨球。其中，CrW_{22.27}N 涂层的磨痕上存在黏着，使对磨球上微坑减少，减轻了对磨球的磨损。所以，CrWN 涂层的磨损机制是磨粒磨损和轻微氧化磨损。

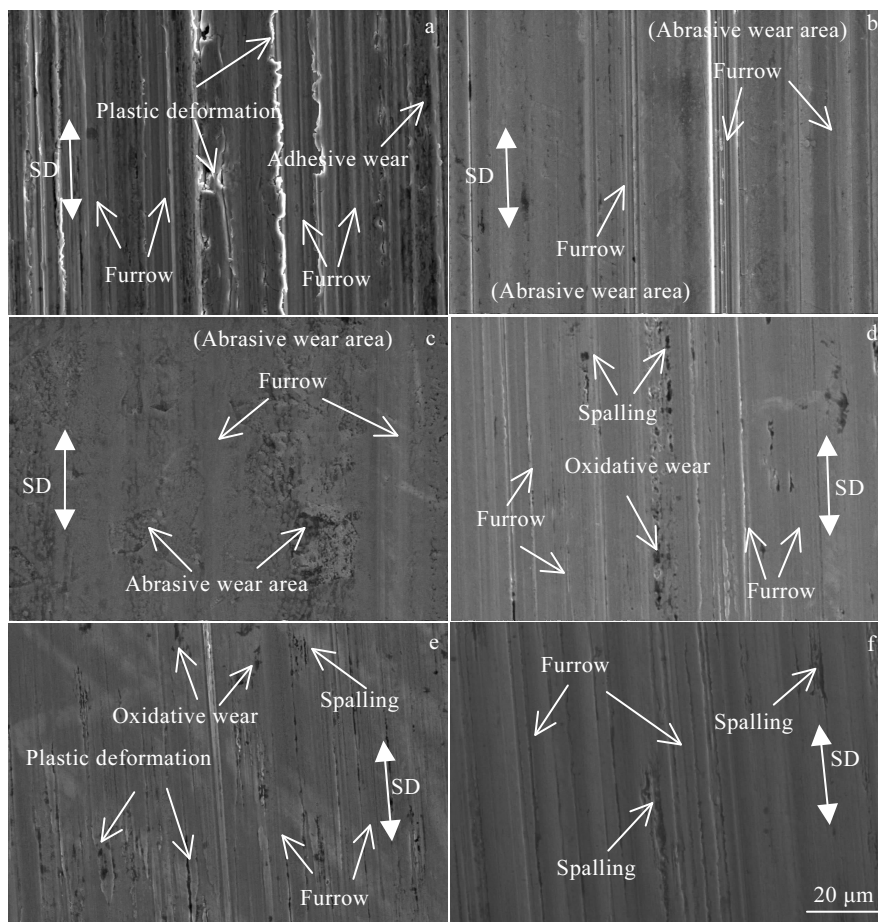


图 8 PAO 润滑条件下 CrWN 涂层试样及对磨球的磨痕表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of worn scars of CrWN-coated samples (a~c) and their counterpart balls (d~f) under PAO-lubricated conditions: (a, d) CrN, (b, e) CrW_{1.82}N, and (c, f) CrW_{22.27}N

3 结 论

1) 随 W 含量增加, 晶体结构由致密柱状晶变为粗大柱状晶、致密纤维状晶。

2) CrWN 涂层的摩擦系数在干摩擦条件下随 W 含量的增加先减小后趋于不变, 在 PAO 润滑条件下随 W 含量的增加逐渐减小。掺 W 涂层表面的微孔可以储油, 促进油润滑条件下油膜形成和摩擦系数降低。

3) 干摩擦下, 掺少量 W 元素加重了 CrN 涂层及对磨球的磨损; PAO 润滑条件下, 掺杂 W 元素可明显改善 CrN 涂层及其对磨球的磨损。

4) 干摩擦下, CrN 涂层的磨损机制以塑性变形引起的磨粒磨损为主, 掺少量 W 的 CrWN 涂层在磨损时产生了严重的涂层微观断裂和脱落现象, 但高 W 含量的 CrWN 涂层的磨损机制以三体磨粒磨损和氧化磨损为主。在 PAO 润滑条件下, CrWN 涂层及对磨球的磨损机制主要是磨粒磨损和轻微氧化磨损。

参考文献 References

- [1] Li Qi(李奇), Wang Xiancheng(王宪成), Di Yuelan(底月兰) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2014, 34(3): 251
- [2] Soderfjall M, Herbst H M, Larsson R *et al. Tribology International*[J], 2017, 116: 272
- [3] Cai Zhihai(蔡志海), Zhang Ping(张平), Du Jun(杜军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 336
- [4] Sresomroeng B, Premanond V, Kaewtatip P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205: 17
- [5] Gilewicz A, Warcholinski B. *Tribology International*[J], 2014, 80: 34
- [6] Liang Jingjing(梁静静), Wei Hua(韦华), Hou Guichen(侯桂臣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1134
- [7] Fan Q X, Zhang J J, Wu Z H *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2017, 30(12): 1221
- [8] Song Yize(宋沂泽), Gao Yuan(高原), Wang Chenglei(王成磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3503
- [9] Kong J Z, Hou T J, Wang Q Z *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 307: 118
- [10] Yao S H, Su Y L, Kao W H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 389: 88
- [11] Panjan P, Drnovsek A, Kovac J *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 591: 323
- [12] Choi E Y, Kang M C, Kwon D H *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187: 566
- [13] Park J H, Chung W S, Cho Y R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 188: 425
- [14] Jahodova V, Ding X Z, Seng D H L *et al. Thin Solid Films*[J], 2013, 544: 335
- [15] Hones P, Consiglio R, Randall N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 125: 179
- [16] Yau B S, Chu C W, Lin D *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516: 1877
- [17] Wu W Y, Wu C H, Xiao B H *et al. Vacuum*[J], 2013, 87: 209
- [18] Su Y L, Su C T, Yao S H *et al. Vacuum*[J], 2006, 80: 1021
- [19] Suzuki M, Ohana T, Tanaka A. *Diamond & Related Materials*[J], 2004, 13(11-12): 2216
- [20] Wang Haixin(王海新), Geng Zhongrong(耿中荣), Zhang Guangan(张广安). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2013, 26(5): 24
- [21] Ohring M. *The Materials Science of Thin Film*[M]. California: Academic Press, 1992: 109
- [22] Lin C H, Duh J G, Yau B S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201: 1316
- [23] Smith D L. *Thin Film Deposition*[M]. New York: McGraw-Hill Education, 1995: 477
- [24] Xie Hongmei(谢红梅), Nie Chaoyin(聂朝胤). *New Technology & New Process*(新技术新工艺)[J], 2010(6): 63
- [25] Ortmann S. *Wear*[J], 2003, 254: 1099

Effect of W Content on Tribological Performance of CrWN Coating under Dry Friction and Oil Lubrication Conditions

Wang Li¹, Fu Zhiqing¹, Yue Wen¹, Kang Jiajie¹, Zhu Lina¹, Wang Chengbiao¹, Qu Shengguan²

(1. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

(2. South China University of Technology, Guangzhou 510060, China)

Abstract: The effects of W content on the tribological properties of CrWN coatings under dry friction and PAO lubrication conditions were investigated by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, nano-indentation tester, 3D profile-meter, and reciprocating tribometer. The results show that the microstructure of CrWN coatings prepared by ion beam assisted deposition is changed from dense columnar crystals to coarse columnar crystals and then to fibrous crystals. The hardness is first increased and then decreased with the increase of W content, and the maximum hardness is obtained when the W content is 9.96 at%. Under dry friction condition, the friction coefficients of CrWN coatings decrease first and then almost unchange with the increase of W content; however, under PAO oil lubrication condition, the friction coefficients of CrWN coatings gradually decrease with the increase of W content. Under dry friction, the introduction of W into CrN coatings at a low content will aggravate the wear of CrN-coated samples and their counterpart balls; but the wear resistance of CrN-coated samples and their counterpart balls are obviously improved by W doping under PAO oil lubrication condition.

Key words: CrWN; coating; tribological performance; W content; oil lubrication

Corresponding author: Fu Zhiqiang, Ph. D., Professor, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82320255, E-mail: fuzq@cugb.edu.cn