

TiN、TiCN 和 CrN 涂层在海水环境下的摩擦学性能^{*}

单 磊^{1,2}, 王永欣¹, 李金龙¹, 陈建敏¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 浙江纺织服装职业学院, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 为提高海洋机械系统关键摩擦零部件的摩擦学性能, 分别用多弧离子镀制备的 TiN、TiCN 和 CrN 涂层进行其表面防护。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X-射线衍射仪(XRD)表征涂层的结构, 用纳米压痕和划痕仪测试其硬度和结合力, 并用 UMT-3 往复式摩擦磨损试验机测试涂层的摩擦磨损性能。结果表明, 在海水环境中 CrN 涂层具有最低的摩擦因数。TiN 和 TiCN 涂层已被磨穿, 而 CrN 涂层在海水中最大磨痕深度为 1.5 μm 左右, 表明 CrN 在海水环境中具有良好的耐磨性。CrN 涂层在海水中涂层的磨损率小于在蒸馏水中, 说明海水的腐蚀作用在磨损过程中不明显, 而海水环境良好的润滑性能起了主导作用, 导致磨损率较低, 这表明 CrN 涂层在海水环境中主要的磨损机理为机械磨损。

关键词: 氮化物涂层; 磨损; 摩擦; 海水

中图分类号: TG174.444; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)06-0086-07

Tribological Property of TiN, TiCN and CrN Coatings in Seawater

SHAN Lei^{1,2}, WANG Yong-xin¹, LI Jin-long¹, CHEN Jian-min¹

(1a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 1b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. Department of Mechanical, Zhejiang Textile and Fashion College, Ningbo 315211, Zhejiang)

Abstract: To improve the tribological performance of sea frictional components, TiN, TiCN and CrN coatings, were used for surface protection of the components. The coatings were prepared by arc ion plating. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize their structure. Hardness and adhesion force were tested by nanoindentation and scratch tester, respectively. The friction and wear properties of coatings were investigated by ball-on-disk tribometer. The results show that the friction coefficients of CrN coatings in seawater are lower than others. The TiN and TiCN coatings are worn out. The depth of wear track for CrN coating was about 1.5 μm in seawater, which indicates the better wear resistance for CrN than that of TiN and TiCN in seawater. The wear rate of the CrN coating in seawater is lower than that in water, which indicates the wear-loss related to corrosion is not as much as wear-loss decreased by lower friction. This means that mechanical wear dominates the wear mechanism in seawater.

Key words: nitride coating; wear; friction; seawater

收稿日期: 2013-09-03; **修回日期:** 2013-10-29; **基金项目:** * 中国博士后科学基金 (2012M511393, 2013T60610); 浙江省教育厅科研项目(Y201326608); 宁波市自然科学基金 (2013A610012)

作者简介: 单磊(1982-), 男(汉), 浙江奉化人, 博士生; **研究方向:** 硬质涂层及其摩擦学性能

网络出版日期: 2013-11-07 14:59; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1459.016.html>

引文格式: 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN 和 CrN 涂层在海水环境下的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 86-92.

0 引 言

海洋环境中机械系统的关键摩擦副零部件同时承受摩擦和腐蚀的损伤,从而引起零部件过早的失效。然而,一些海洋设备中的关键摩擦零部件,如泵、液压系统、阀、齿轮、轴和螺旋桨,必须直接用海水润滑^[1-2]。其安全性、可靠性和使用寿命在很大程度上取决于它们在恶劣的海洋环境中的摩擦和腐蚀性的表现,因此当务之急是提高海洋摩擦零部件的摩擦学性能。最有效的方法之一,是利用先进的具有良好的润滑和保护作用的涂层,提高这些零部件在海水中使用寿命。

氨基涂层由于其高硬度,高粘接强度,低摩擦因数和良好的化学稳定性^[3-9],被广泛用于提高在摩擦和腐蚀条件下的性能。例如,如果能控制微结构孔隙和针孔等缺陷,TiN 涂层可以有效提高材料的抗腐蚀性能^[10]。另有报道厚 TiN 涂层能显著提高碳钢在质量分数 3.5%的氯化钠溶液抗腐蚀性能^[11]。而 CrN 涂层在质量分数 3.5%的氯化钠溶液中比 TiN 涂层具有更优的耐蚀性^[12]。同时有报道指出,TiCN 涂层在人工唾液的腐蚀环境中表现出良好的耐蚀性^[13]。然而,PVD 氨基涂层在海水中摩擦学行为的研究较少。文中研究在人工海水中的 TiN、TiCN 和 CrN 涂层摩擦学性能,分别研究了涂层在蒸馏水和人工海水的摩擦磨损行为,并进行了试验比较,不同介质对涂层的摩擦学性能的影响分别进行了讨论。

1 试验部分

1.1 涂层的制备

采用 316L 不锈钢(30 mm×20 mm×2 mm)和硅片(Φ 30 mm×0.8 mm)作为基片。沉积表面进行抛光至表面粗糙度为 30 nm,并分别在丙酮和乙醇中超声清洗。涂层由多弧离子镀系统制备,通过溅射钛靶和铬靶(纯度>99.5%(重量)),在氩气(99.99%)和氮气(99.99%)混合环境中实现。在沉积前,腔室气压抽至低于 2×10^{-2} Pa,此后,加载基片脉冲偏压-200 V,用 Ar⁺轰击清洗 10 min 以除去在基片上的薄氧化层和其它粘附的杂质。TiN 和 TiCN 沉积时的偏压为-200 V,电流为 80 A,靶材和基片的距离为 100 mm,沉积温度提高到 250 ℃,溅射气体的总压力控制在 0.45 Pa,Ar:N₂ 之比为 25:250 和 Ar:N₂:C₂H₂ 为 25:250:80。沉积 CrN 涂层时 N₂ 流量

为 600 mL/min。

1.2 涂层的表征

涂层的微观结构由 XRD (Bruker D8 X-ray facility)进行了表征,使用 Cu 靶($\lambda=0.154$ nm),40 kV 及 40 mA 的掠入射角 2°。4°/min 与 0.02°的步长,扫描速度介于 20°~80°的扫描角。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM) (FEI Quanta FEG 250)配备了 EDS (OXFORD X-Max)分析涂层的表面形貌和截面特征。

涂层的结合力由划痕仪(CSM Revetest)测定,仪器带有一个圆锥形为 0.2 mm 的半径和锥角 120°的金刚石针尖。测量参数如下:移动速度为 6 mm/min,加载速率 118 N/min,加载范围为 0~100 N 和划痕长度为 5 mm。涂层剥离时声波信号被检测到,剥离处加载的力称为结合力的临界负载(LC)。纳米压痕测试采用的设备为 MTS Nano Indenter@G200 系统,配备一个 Berkovich 压头进行连续硬度测试选项(CSM)。硬度和弹性模量从 Oliver-Pharr 曲线方法得到的^[14]。在分析之前,检查所有的负载-位移曲线。最大压痕深度为 500 nm。每个样本中配置 4 个不同区域的压痕,确保可靠的统计数据。

1.3 摩擦学试验

磨损试验采用往复式的滑动接触的球-盘试验机,在室温(20±5) ℃和相对湿度为(60±5)%下进行。WC 钢球作为对磨球,直径为 3 mm,表面粗糙度为 53 nm 和硬度约为 15 GPa。人工海水根据标准 ASTM D 1141-98 制备,化学成分见表 1。

表 1 人工海水的化学成分					
Table 1 Chemical composition of artificial seawater					
Component	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂
Concentration/ (g·L ⁻¹)	24.53	4.09	5.20	1.16	0.025
Component	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
Concentration/ (g·L ⁻¹)	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

UMT-3MT 摩擦磨损试验机(CETR 美国)被用于评价对磨副的摩擦磨损特性。在试验中使用往复模式进行测试,使用滑动频率为 5 Hz,5 N 的恒定负载和滑动行程 5 mm,并连续记录测试

过程中的摩擦因数。磨痕深度剖面由 Alpha-Step IQ 轮廓仪测试获得,磨损率 W 根据经典磨损方程,可以由下面的公式计算获得:

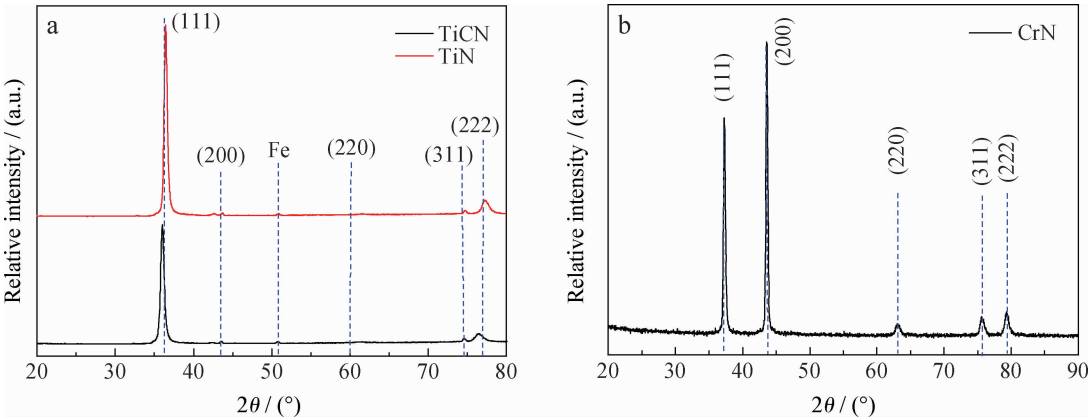
$$W = V/(S \times L) \tag{1}$$

S 是滑动距离, L 是加载的垂直力, V 是磨损体积。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构

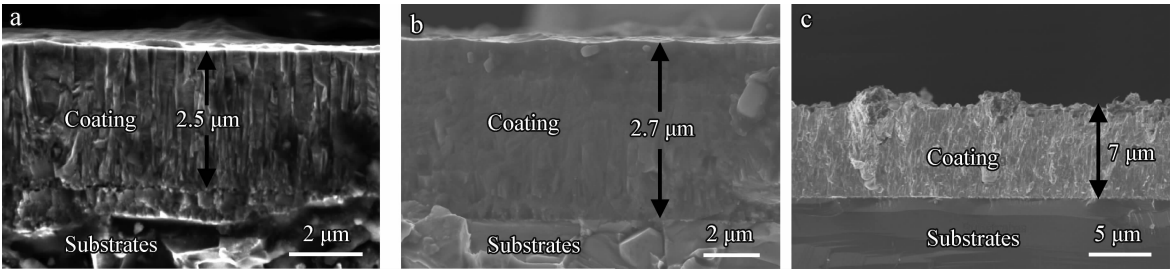
图 1 为 X 射线衍射所测得的涂层 XRD 图



(a) TiN and TiCN coatings (b) CrN coating

图 1 涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the coatings



(a) TiN (b) TiCN (c) CrN

图 2 涂层的截面形貌

Fig. 2 Cross section morphology of the coatings

2.2 结合力及硬度

图 3 为涂层的结合力测试图,通过声波信号可以发现 TiN 涂层第一次裂纹发生在 15 N,而整个涂层的剥离发生在约为 50 N(图 3(a))。TiCN 涂层第一次裂纹发生在 11 N,而涂层整体剥落发生在 42 N 左右(图 3(b))。对于 CrN 涂层,第一次明显的声波信号波动在 36 N 左右,表明涂层结合力较强(图 3(c))。

谱。结果表明,TiN 和 TiCN 涂层为面心立方结构,具有很强的(111)择优取向,同时也可观测到立方结构的(111), (200), (311) 和(222)面对应的衍射峰。而 CrN 涂层(111)和(200)峰都较为明显,无单一强峰,表明 CrN 涂层无单一生长方向,同时也可以观测到(220)、(311)和(222)峰。图 2 为 SEM 观察涂层的截面形貌,从图中可以观察到,TiN 涂层显示的柱状晶结构,其厚度大约是 2.5 μm ,而 TiCN 涂层也显示出柱状晶特征,厚度约为 2.7 μm ,但 CrN 涂层柱状晶特征不太明显,结构较为致密,厚度约为 7 μm 。

图 4 为涂层的纳米硬度测试结果。由图可以看出基片对显微硬度有明显影响,随着压痕深度增加,硬度减小。同时可以看出 TiCN 涂层硬度最大,排序结果为 TiCN(33 GPa) > TiN(31 GPa) > CrN(26 GPa)。TiN 中的 N 原子被 C 原子所取代,导致 TiCN 涂层硬度较 TiN 更高,而一般认为 CrN 涂层硬度较 TiN 更低^[15-16]。

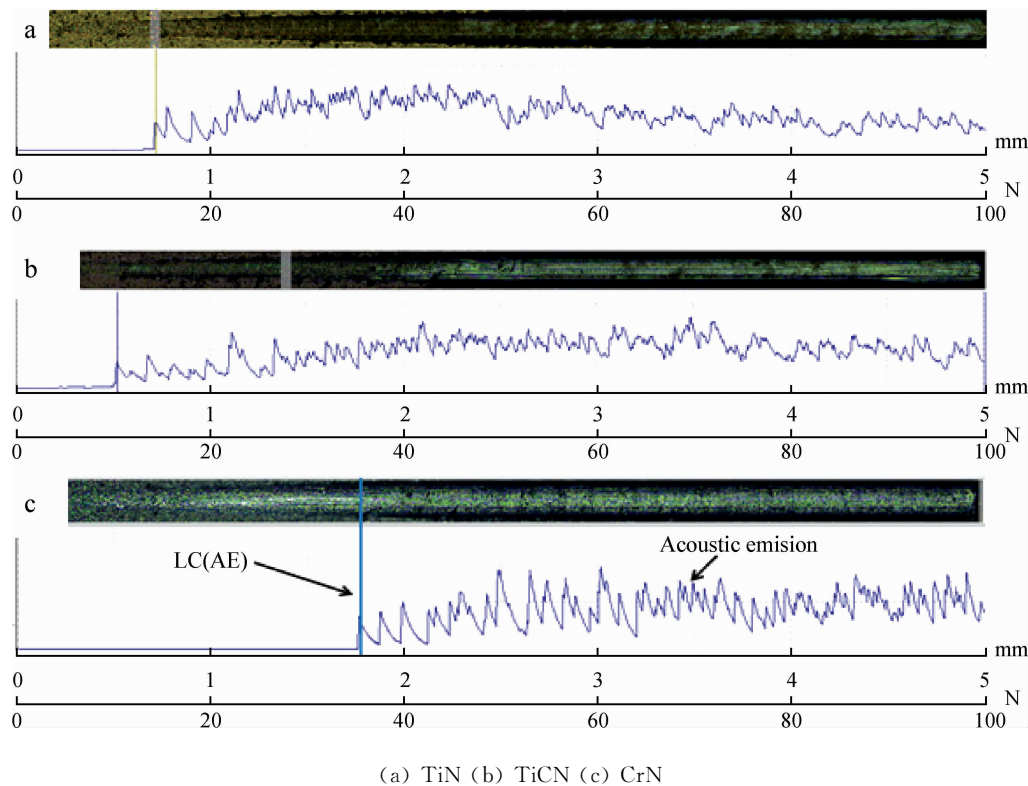


图 3 涂层结合力和划痕形貌图

Fig. 3 Indenter track and scratch test results

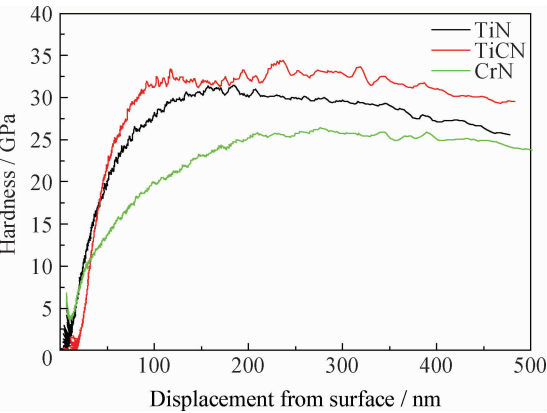


图 4 涂层的纳米硬度

Fig. 4 Nano-indentation hardness curves for coatings

2.3 摩擦性能

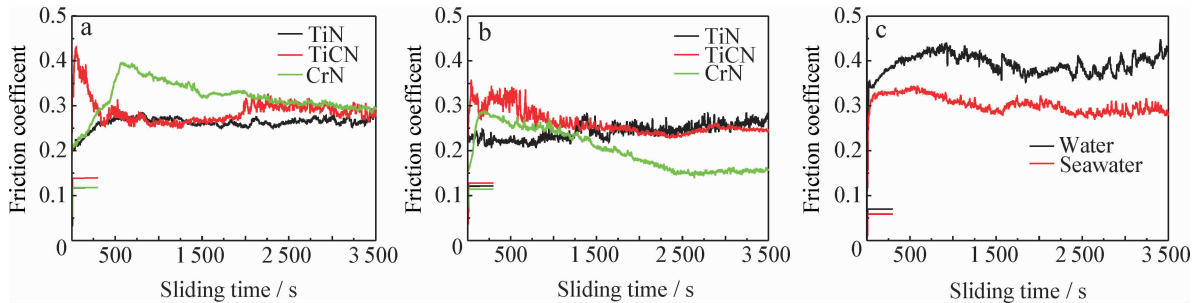
图 5 为 TiN、TiCN 和 CrN 涂层在不同的环境中与对 WC 钢球对磨的摩擦行为。如图 5(a) 所示,在纯水环境中涂层的摩擦因数具有相似的特点:摩擦因数先增加最大后达到相对稳定阶段或不断减小。磨合期后的减少是由于对磨副磨损所造成的,随着磨损率迅速增加,涂层表面突起的大颗粒不断被去除,导致摩擦副之间的对磨界面

变得更平滑,使摩擦因数减小。此外,磨损碎片吸附的水分后,生成氧化物(Cr_2O_3) 粒子,从而导致低的剪切强度的水合表面层的形成,使其作为一种固体润滑剂并减少摩擦因数^[17]。在图 5(b)海水环境中,有相似的先升高再降低的过程,相对于纯水中磨合阶段时间减少,这是由于海水作为腐蚀环境使不光滑的颗粒在有裂纹的情况下更易剥落,从而导致更快的形成光滑的对磨界面。对比图 5(c),发现 316L 没有明显的摩擦因数减小或者平稳的阶段,波动较大,说明 316L 在海水中摩擦性能较差。

如图 6 所示,对于同一种涂层海水中的摩擦因数稍低于在纯水中,这是因为当在海水中的摩擦副对磨时,海水中润滑性能较好的 NaCl 、 CaCl_2 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等物质作为润滑介质^[18],降低其摩擦因数,从而形成一个易于剪切摩擦层。此外,在人工海水中的滑动摩擦副的润滑介质包裹的碎片可作为滚动的球,从而使磨损过程更平滑^[19]。因此和纯水中进行比较,海水中摩擦因数减少。从图 6 可以看出,有涂层的摩擦副的摩擦因数比未镀膜的基片在相同的环境中低得多,在海水环境

中 CrN 涂层的摩擦因数最低。这是由于 CrN 涂层在海水环境中较好的耐蚀性,导致摩擦过程中摩擦较为平稳;而 TiN 和 TiCN 耐蚀性较

差^[20-21],并且涂层为柱状晶结构,海水更易进入到晶界之间,使涂层发生破坏,导致摩擦过程不断出现不光滑摩擦界面,从而使摩擦因数增大。



(a) Coating in water (b) Coating in seawater (c) 316L in water and seawater
图 5 涂层和基体与 WC 钢球在纯水和海水中的摩擦行为
Fig. 5 Friction behavior of coatings and substrates sliding against WC balls in water and seawater

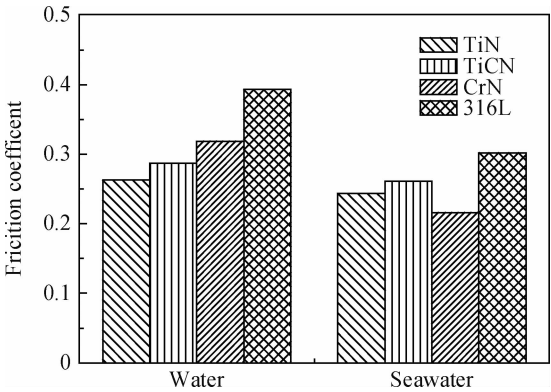
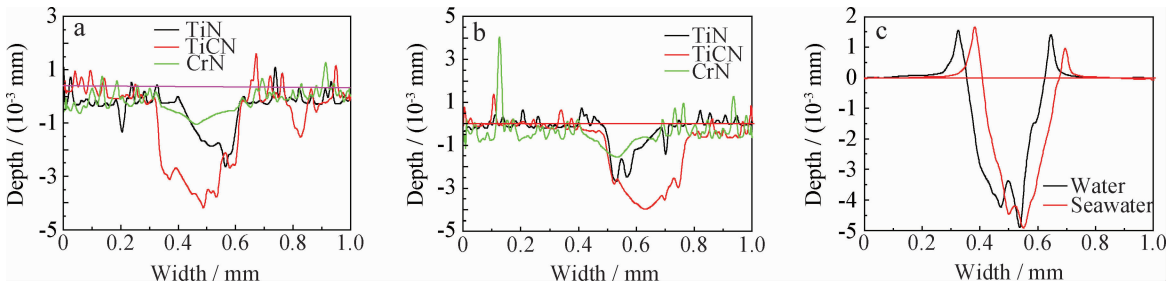


图 6 涂层和 316L 在蒸馏水和人工海水中的平均摩擦因数
Fig. 6 Average friction coefficient of coatings and substrates sliding against WC balls in water and seawater

2.4 磨损特性

图 7 为涂层在纯水和海水磨痕的截面轮廓。从图 7(a)中可以发现 TiN 和 TiCN 涂层磨痕最大深度分别为 2.7 μm 和 4.2 μm ,说明涂层已经被磨穿,而 CrN 涂层最大深度为 1 μm ,没有被磨穿。三者磨痕的宽度几乎相同,说明抵抗塑性变形的能力相差不大。很显然从图 7(b)中可看出,在海水中 TiN 和 TiCN 涂层也已被磨穿,而 CrN 涂层最大深度为 1.5 μm ,但磨痕宽度相比于纯水水中的较小。海水中磨痕深度较大是由于腐蚀介质对于涂层的破坏,涂层存在一定的点蚀现象,而磨痕宽度较小是由于海水中较小的摩擦因数导致的。图 7(c)中可以明显看出,316L 在纯水和海水中磨痕深度和宽度都远大于 3 种涂层。



(a) Coating in water (b) Coating in seawater (c) 316L in water and seawater
图 7 涂层和基体磨痕的截面轮廓
Fig. 7 Sectional profile of wear track on coatings and 316L

由于 TiN 和 TiCN 涂层在对磨时已被磨穿,故不做磨损率的计算。如图 8 所示为 CrN 涂层和 316L 的磨损率,发现相比于 316L,CrN 涂层在

纯水中磨损率降低了 4 倍,而在海水中磨损率降低了 5 倍左右。在海水中,涂层的磨损包括在海水中的阳极溶解,往往高于在纯水中。在海水中

的摩擦是一个典型的磨蚀系统,其中的腐蚀和磨损通过机械和化学过程破坏材料^[22]。在人工海水中,高的 Cl⁻ 浓度对钝化层有强烈的破坏性,在摩擦过程中它很容易分解或除去,产生的新鲜表面暴露在腐蚀性环境中,涂层上的活性物质在腐蚀介质中导致阳极溶解,增加的磨损(腐蚀加速磨损)。增加的磨损引起更多的缺陷,更加快腐蚀速度。其结果是在海水中腐蚀和磨损的协同作用导致更高的磨损率。但在图 8 中发现涂层在海水中的磨损率低于纯水中,这是由于 CrN 涂层良好的耐蚀性以及海水环境较好的润滑性能导致的。因此需要综合考虑材料的耐蚀性来评价海水环境中材料的摩擦学性能。

图 9 为涂层的磨痕形貌以及对应的 EDS 分析。在纯水中磨痕表面出现很多裂纹,尤其是在磨痕的两侧,这是由于对磨副之间反复碾压粗糙的颗粒而形成的,而海水中这些裂纹消失,这是由于海水的腐蚀作用使裂纹更易剥落,同时通过 EDS 分析发现,海水中的某些组分沉降到磨痕处,同时

有 O 元素存在,说明摩擦过程中有一定的氧化。在海水中也发现 Ca、Mg 等元素,这可能是摩擦过程中形成了 CaCO₃ 和 Mg(OH)₂ 等物质,而这些物质是良好的润滑介质。由图中也可看出海水中摩擦过程中材料主要损伤为塑性变形、氧化磨损、磨料磨损以及点蚀。

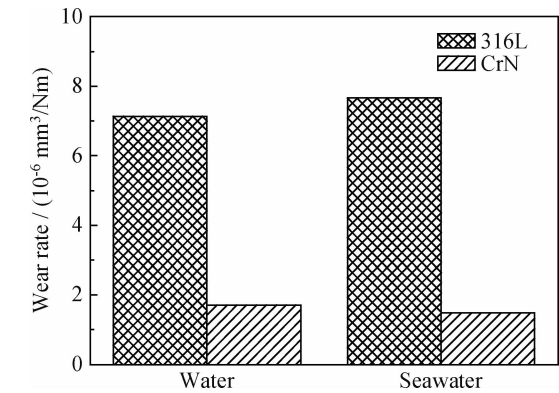
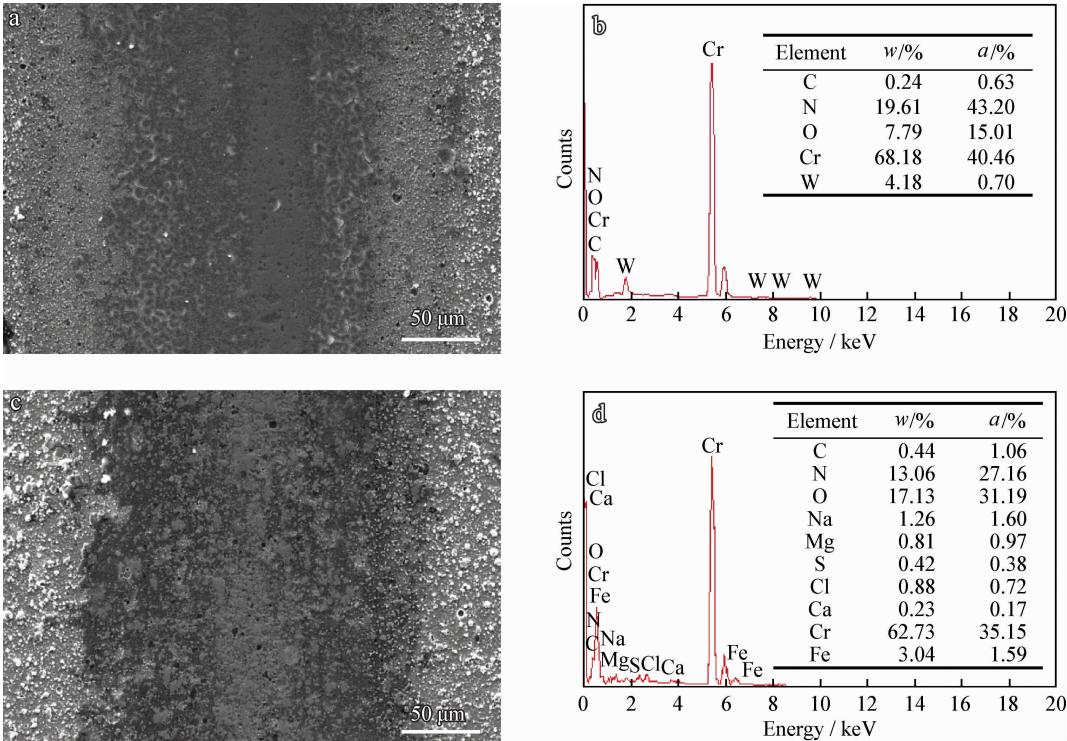


图 8 CrN 涂层和 316L 在不同环境中的磨损率
Fig. 8 Wear rate of CrN coatings and uncoated substrates in water and seawater



(a) SEM, in water (b) EDS, in water (c) SEM, in seawater (d) EDS, in seawater

图 9 CrN 涂层磨痕形貌和对应的 EDS 能谱分析

Fig. 9 SEM morphologies with corresponding EDS analysis of wear track on CrN coating

3 结 论

- (1) 同一涂层在海水中的摩擦因数低于在纯
- 水中,其中 CrN 涂层在海水具有最低的摩擦
- 因数。
- (2) TiN 和 TiCN 在两种环境中均被磨穿,

而 CrN 涂层的最大深度分别为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $1.5\ \mu\text{m}$, 表明 CrN 涂层具有最低的磨损率; 同时 CrN 涂层在海水中的磨损率低于纯水中的磨损率。

(3) 在海水中, 与 316L 基体材料相比, CrN 涂层摩擦因数和磨损率都显著降低。

参考文献

- [1] Cui G J, Bi Q L, Zhu S Y, et al. Tribological properties of bronze-graphite composites under sea water condition [J]. Tribology International, 2012, 53: 76-86.
- [2] Nie S L, Huang G H, Li Y P. Tribological study on hydrostatic slipper bearing with annular orifice damper for water hydraulic axial piston motor [J]. Tribology International, 2006, 39(11): 1342-54.
- [3] Wang C T, Gao N, Gee Mark G, et al. Processing of an ultrafine-grained titanium by high-pressure torsion: An evaluation of the wear properties with and without a TiN coating [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 17: 166-175.
- [4] Deng B, Tao Y, Guo D L. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9080-6.
- [5] Ono T, Uemura M, Yatsuzuka M. Adhesion improvement of TiN film on tool steel by a hybrid process of unbalanced magnetron sputtering and plasma-based ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007, 257(1/2): 786-789.
- [6] 李国亮, 肖厚群, 揭晓华, 等. 液相脉冲放电制备 Ti(C,N) 多元陶瓷涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 82-86.
- [7] 古柏林, 刘捍卫, 朱旻昊, 等. TiN/Ti 复合涂层高温微动磨损特性研 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 89-94.
- [8] 龚才, 代明江, 陈明安, 等. 基体材料对 TiN 薄膜表面液滴及薄膜结合力的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 27-33.
- [9] 付英英, 李红轩, 吉利, 等. CrN 和 CrAlN 薄膜的微观结构及在不同介质中的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 34-41.
- [10] Shieu F S, Sung Y C, Cheng L H, et al. Control of the corrosion resistance of TiN-coated AISI 304 stainless steel [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 893-899.
- [11] Mao Z P, Ma J, Wang J, et al. Properties of TiN-matrix coating deposited by reactive HVOF spraying [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2009, 6(2): 243-250.
- [12] Grips VK William, Barshilia Harish C, Selvi V Ezhil, et al. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 514(1/2): 204-211.
- [13] 杜锦锦, 于卫强, 汪大林. TiN, TiCN 涂层对牙科纯钛耐腐蚀性能的影响 [J]. 上海口腔医学, 2011, 20(4): 385-389.
- [14] Warren Carl Oliver, George Mathews Pharr. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-83.
- [15] 谢红梅, 聂朝胤. TiN, CrN 的环境摩擦磨损对比研究 [J]. 新技术新工艺, 2010, (6): 63-66.
- [16] Chim Y C, Ding X Z, Zeng X T, et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4845-9.
- [17] Zhou F, Wang Y, Liu F, et al. Friction and wear properties of duplex MAO/CrN coatings sliding against Si₃N₄ ceramic balls in air, water and oil [J]. Wear, 2009, 267(9/10): 1581-8.
- [18] 王建章, 陈贝贝, 阎逢元. 海水组分对海水润滑性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2011, 36(11): 1-5.
- [19] Neville A, Morina A, Haque T, et al. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—how friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies [J]. Tribology International, 2007, 40(10/11/12): 1680-95.
- [20] Feng Hui-Ping, Hsu Cheng-Hsun, Lu Jung-Kai, et al. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 347(1/2): 123-129.
- [21] Grips V K William, Barshilia Harish C, Selvi V Ezhil, et al. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 514(1/2): 204-211.
- [22] Landolt D, Mischler S, Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24/25): 3913-29.

作者地址: 宁波市镇海区中官西路 1219 号

315201

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Tel: (0574) 8668 5175

E-mail: shanlei@nimte.ac.cn