

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.07.007

磁控溅射 CrSiN 涂层及其摩擦磨损性能研究

付保英*

(鹤壁职业技术学院 机电工程学院, 河南 鹤壁 458030)

摘要: 采用磁控溅射沉积方法, 改变 Si 靶功率制备不同 Si 含量的 CrSiN 涂层。通过 X 射线能谱仪、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱分析仪、扫描电镜分析涂层的化学成分、晶体结构和微观形貌, 使用纳米划痕仪和摩擦磨损试验机测试涂层的硬度、结合力和摩擦磨损行为。结果表明: 随着 Si 靶功率的增加, CrSiN 涂层中 Si 含量增加, 涂层由疏松的三角锥结构转变为致密的 CrN 纳米晶粒和 Si_3N_4 非晶复合结构, 涂层硬度、结合力和摩擦系数均呈现先增加后减小的趋势, 当 Si 靶功率为 60 W 时, 涂层具有最佳的摩擦磨损性能, 涂层硬度、结合力和摩擦系数分别为 23.7 GPa、29.4 N 和 0.29。

关键词: 磁控溅射; CrSiN 涂层; Si 含量; 微观结构; 摩擦磨损

中图分类号: TB742

文献标识码: A

Study on Friction and Wear Properties of CrSiN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering

FU Baoying*

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Hebi College of Vocation and Technology, Hebi 458030, China)

Abstract: The CrSiN coating with different Si content was prepared through controlling Si target power using magnetron sputtering method. By means of X-ray energy dispersion spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, the chemical component, crystal structure and microstructural of CrSiN coated samples was studied. The hardness, adhesion strength and frictional wear behavior of the coated CrSiN samples were tested by nano-scratch tester, friction and wear testing systems. The results showed that: with the increasing Si target power, the Si content of CrSiN coating increased and the surface microstructure of coating changed from loose triangular grains to smooth and compact composite structure consisting of CrN crystal and Si_3N_4 amorphous. The hardness, adhesion strength and frictional coefficient of CrSiN coating firstly increased and then decreased with the increasing Si target power. The CrSiN coating with Si target power of 60 W has the best wear resistance, and its hardness, adhesion strength and frictional coefficient are about 23.7 GPa, 29.4 N 0.29, respectively.

Keywords: magnetron sputtering; CrSiN coating; Si content; microstructural; friction and wear

为了减少机械零部件的摩擦磨损, 通常会在机械的关键部位添加润滑油, 以维持机械的运行并提高机械的寿命, 但润滑油的添加增加了机械保养的成本, 另外润滑油中的部分有毒化学成分也会危害

工作人员的健康, 因此研究材料在大气环境下的摩擦磨损性能越来越受重视^[1-4]。无润滑油条件下, 零部件之间摩擦剧烈, 温度快速升高, 零部件磨损严重。在零部件表面制备过渡金属氮化物如 $\text{CrN}^{[5-6]}$ 、

TiN^[7-8]、ZrN^[9-10]等硬质涂层,可有效提高零部件的摩擦磨损性能,是一种切实降低经济损失、增加机械寿命的方法。其中 CrN 涂层因其高硬度、高抗氧化性和良好的热稳定性,成为极具研究潜力的防护涂层,但单一的 CrN 涂层硬度较低,摩擦系数较高,难以满足许多复杂的工业环境要求。研究表明,Al、Si、Ni、B 等元素掺杂可以极大改善涂层性能,逐渐被引入工业生产中^[11-15]。其中, Si 掺杂可以提高 CrN 涂层硬度、耐磨损、高温抗氧化和耐腐蚀性能, CrSiN 涂层不但应用于模具和切削工具表面强化,还可应用于工业领域的表面防腐。 Si 掺杂含量是影响 CrSiN 涂层结构和性能的重要因素,成为当前研究的热点。目前关于 Si 掺杂含量对 CrSiN 复合涂层的影响多为润滑油条件下的摩擦性能研究,而对大气环境下的摩擦性能研究较少^[16-18]。本文以 Cr 和 Si 为靶材,以 N₂ 为反应气体,改变 Si 靶的溅射功率,制备具有高硬度、低摩擦系数的 CrSiN 复合涂层,讨论了 Si 靶功率对 CrSiN 复合涂层晶体结构、形貌、硬度和结合力的影响,并研究了大气环境下的摩擦磨损性能。

1 实验

1.1 CrSiN 涂层制备

以 SS-304 不锈钢为基底,尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm,将基底依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min,然后用氮气吹干备用。采用双靶磁控溅射系统在不锈钢基底上共溅射制备 CrSiN 涂层,溅射条件如表 1 所示。为增加涂层与基底的结合力,在沉积 CrSiN 涂层之前,先依次在基底上沉积约 50 nm 的 Cr 和 50 nm 的 CrN 层。

1.2 涂层性能表征

利用 X 射线能谱仪(EDS,日立 S4800,日本)测试 CrSiN 涂层的元素含量变化;扫描电镜(SEM,日立 S4800,日本)测试 CrSiN 涂层的表面形貌和厚度;利用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu XRD-6100,日本)测试 CrSiN 涂层的晶体结构;利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Perkin-Elmer PHI-5702,美国)测试 CrSiN 涂层表面元素的化学态。

利用微纳米力学综合测试系统(Nano-indentation/ Nano-scratch, Nanovea PB1000,美国)测试

表 1 CrSiN 涂层沉积基本参数

Tab.1 Deposition basic parameters of CrSiN coating

沉积参数	数值
本底真空/Pa	$<2 \times 10^{-4}$
工作压力/Pa	1.5
靶基距/mm	50
Si 靶纯度/%	99.99
Si 靶尺寸/mm	$\Phi=100$
Si 靶功率/W	0~80, RF
Cr 靶纯度/%	99.99
Cr 靶尺寸/mm	$\Phi=100$
Cr 靶功率/W	150, DC
沉积时间/min	120
基底温度/°C	300
气体比例	Ar:N ₂ =1:1

CrSiN 涂层的显微硬度和结合强度,在样品的中心及靠近四角的位置各测试 3 个点,取平均值,加载载荷为 20 mN,压入深度 100 nm,加载速度 40 N/min,划痕长度 3 mm;利用 UMT-2MT 型多功能微摩擦磨损测试系统(Micro friction and wear testing system, UMT-2MT,美国)测试 CrSiN 涂层的摩擦磨损性能,对偶件为 GCr15 钢球($\Phi=3$ mm, $R_a<0.05$ μm ,硬度 580 HV),测试条件为:室温、相对湿度 50 %、法向载荷 1 N、单次滑动行程 5 mm、滑动频率 2 Hz、时间 800 s。

2 结果与讨论

2.1 Si 靶功率对 CrSiN 涂层成分和厚度的影响

采用 EDS 和 SEM 测试不同 Si 靶功率下 CrSiN 涂层的主要化学成分和厚度,结果图 1 和表 2 所示。随着 Si 靶功率的增加, CrSiN 涂层中 Si 的原子数分数和涂层厚度逐渐增加。

2.2 Si 靶功率对 CrSiN 涂层晶体结构的影响

从图 2 可知, CrSiN 涂层主要由面心立方结构的 CrN 相和微量的 Cr₂N 相构成, Si 靶功率对晶体结构影响较大。当 Si 靶功率较低(0、20 W)时,涂层沿(111)晶面择优生长,涂层结晶性较好,晶粒尺寸较大;继续增加 Si 功率,涂层的(111)晶面衍射峰强度逐渐减弱并消失,表明涂层的结晶性降低,晶粒尺寸减小。从图 3 可知, Si 2p 的结合能为 101.9 eV,认为 CrSiN 涂层中 Si 以 Si₃N₄ 非晶态存在^[19],且随着 Si 靶

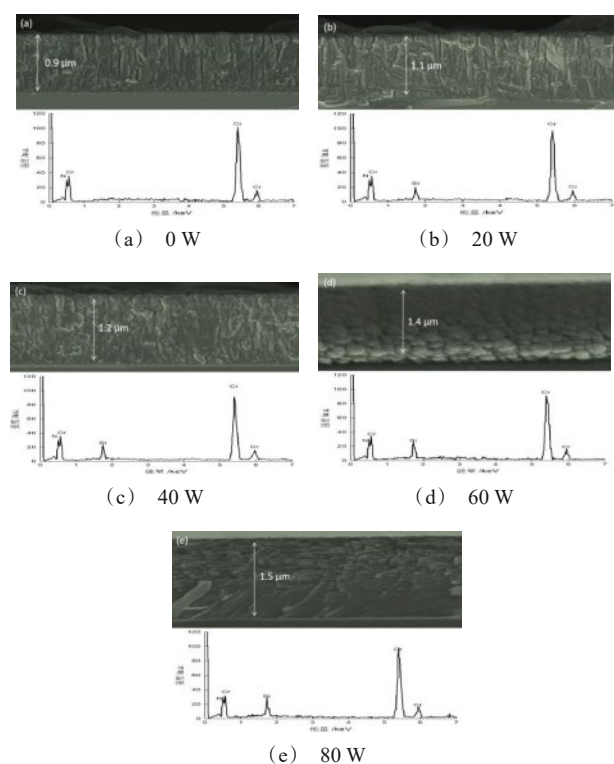


图1 不同Si靶功率下CrSiN涂层的SEM截面图和能谱图
Fig.1 Sectional morphologies and energy dispersive X-ray spectrometer of CrSiN coating with different Si target power

表2 CrSiN涂层的化学组成及厚度

Tab.2 Chemical composition and thickness of CrSiN coating

Si靶功率/W	Si含量/%	Cr含量/%	N含量/%	厚度/ μm
0	0	50.3	49.7	0.9
20	2.9	53.6	43.5	1.1
40	4.9	49.3	45.8	1.2
60	6.5	48.4	45.1	1.4
80	8.3	46.2	45.5	1.5

功率增加, Si_3N_4 非晶态含量越多。另外, Cr 2p 的结合能为 575.8 eV 的峰对应 CrN 晶体, 随着 Si 靶功率增加, 峰的强度逐渐降低。相比纯 CrN 涂层, CrSiN 涂层的 (111) 晶面衍射峰角度存在偏移, 这可能是由于 Si_3N_4 非晶相与 CrN 的热物理性能不同, 涂层中存在较多晶格畸变, 进而导致衍射峰角度偏移^[20]。

2.3 Si靶功率对CrSiN涂层形貌的影响

不同 Si 靶功率下 CrSiN 涂层的表面形貌如图 4 所示。Si 靶功率为 0 W 时, 涂层表面为疏松的三角

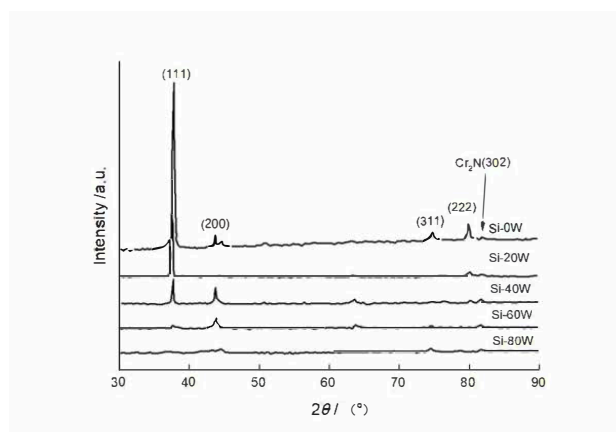
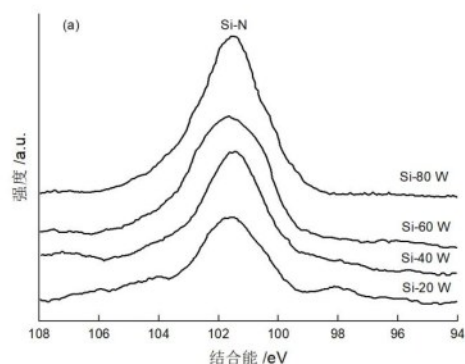
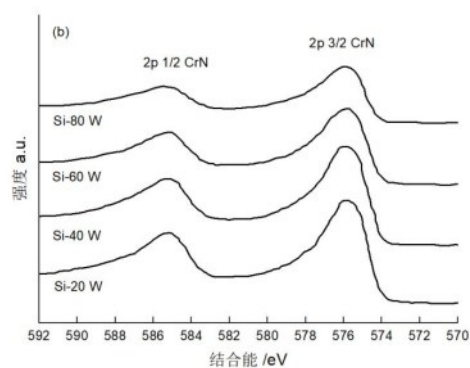


图2 不同Si靶功率下CrSiN涂层的XRD谱
Fig.2 XRD patterns of CrSiN coating with different Si target power



(a) Si 2p



(b) Cr 2p

图3 不同Si靶功率下CrSiN涂层的结合能
Fig.3 Si 2p binding energy (a) and Cr 2p binding energy (b) of CrSiN coating with different Si target power

锥结构,这是由于CrN的(111)晶面择优生长;增加Si靶功率(20 W、40 W),三角锥结构晶粒尺寸变小,晶粒棱角逐渐模糊,涂层表面致密;当Si靶功率增至60 W时,涂层表面无三角锥结构,晶粒界限模糊,涂层表面更加平整致密;当Si靶功率升至80 W时,涂层表面存在部分大的沉积颗粒,这可能是由于Si功率过高,部分Si原子与N直接沉积到不锈钢基底表面。

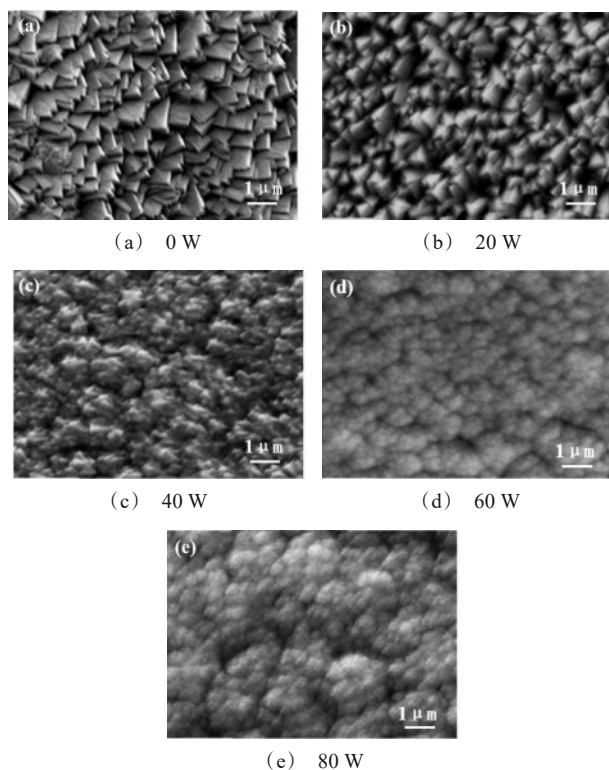


图4 不同Si靶功率下CrSiN涂层的SEM图

Fig.4 SEM of CrSiN coating with different Si target power

2.4 Si靶功率对CrSiN涂层显微硬度的影响

从图5可以看出,随着Si靶功率的增加,CrSiN涂层的显微硬度呈现先增大后减小的趋势,Si靶功率为60 W时,涂层的显微硬度最高。这是由于Si靶为0W或功率较低(20 W)时,Si相对含量较低,根据XRD和SEM可知,涂层沿CrN的(111)晶面择优生长,涂层由三角锥状晶粒堆叠而成,晶粒之间较分散,导致涂层显微硬度相对较低;随着Si靶功率的增加(40 W),Si含量进一步增加,CrN晶粒的生长被抑制,涂层中晶粒尺寸明显变小,涂层致密性增加,

显微硬度也随之增加;继续提高Si靶功率(60 W),涂层中 Si_3N_4 非晶相增加,涂层的晶粒进一步细化,涂层表面更加平整致密,显微硬度进一步增大到23.7 GPa;当Si靶功率为80 W时,涂层中 Si_3N_4 非晶相的含量增加,晶粒进一步变小,但由于CrN结晶相和 Si_3N_4 非晶相的热物理性能差异,涂层中存在过多的晶格畸变,反而导致涂层的显微硬度降低。

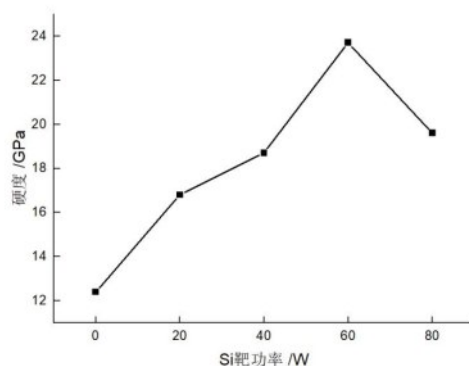


图5 不同Si靶功率下CrSiN涂层的显微硬度

Fig.5 Microhardness of CrSiN coating with different Si target power

2.5 Si靶功率CrSiN涂层结合力的影响

图6为不同Si靶功率下CrSiN涂层的结合力。从图6可以看出,随着Si靶功率的增加,CrSiN涂层的结合力呈现先增加后降低的趋势,当Si靶功率为60 W时,涂层的结合力达到最大值29.4 N。这是由于Si靶功率较低时,涂层中Si含量较低,涂层硬度较低、结构疏松,涂层与不锈钢基体的结合强度也较弱^[21];随着Si靶功率的增大,涂层中Si含量增加, Si_3N_4 非晶相增多,晶粒尺寸减小,涂层缺陷较少且更加致密,涂层内聚力增加,与不锈钢基体的结合力也增强;当Si靶功率过大时,涂层中 Si_3N_4 非晶相进一步增多,由于 Si_3N_4 与CrN的热物理性能差异,以及涂层中缺陷增加,导致涂层的内聚力减弱,与不锈钢基体的结合力反而降低^[22]。图7为Si靶功率60 W时CrSiN涂层的划痕图,可以看出,仅涂层表面有轻微的磨痕,涂层基本没有被磨损。

2.6 Si靶功率CrSiN涂层摩擦系数的影响

图8为大气环境下不同Si靶功率时CrSiN涂层同GCr15钢球对摩的摩擦系数随摩擦时间的变化趋势。可以看出,Si靶功率为0 W时,涂层在100 s内

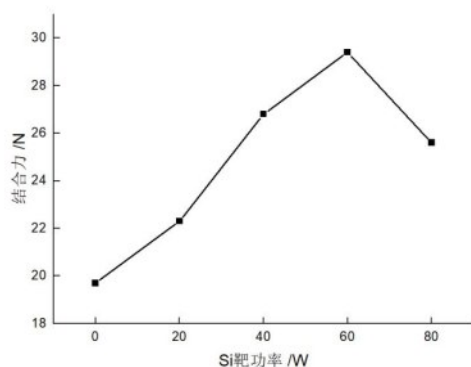


图6 不同Si靶功率下CrSiN涂层的结合力

Fig.6 Adhesion strength of CrSiN coating with different Si target power

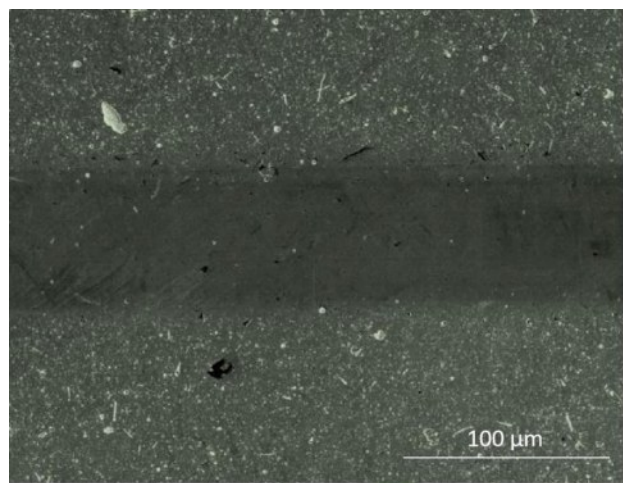


图7 Si靶材功率60 W时CrSiN涂层的划痕划痕形貌

Fig.7 Wear morphologies of CrSiN coatings with 60 W of Si target power

即达到稳定磨损阶段,但摩擦因数较高;随着Si靶功率的增大(20、40 W),CrSiN涂层达到稳定磨损阶段的时间增加,稳定磨合阶段的摩擦因子低于CrN涂层但仍维持在较高的水平,这是因为Si的加入增加了薄膜的硬度,但由于涂层中Si原子数相对较低,摩擦过程中难以形成稳定的转移膜和化学润滑组织^[23];当Si靶功率为60 W时,摩擦因子在150 s左右达到第一阶段稳定,400 s时开始缓慢降低并在600 s后稳定,这是由于涂层的硬度很高,另外摩擦过程中涂层中的Si与空气中的水蒸气或氧气反应生成具有润滑作用的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 或硅氧化物,从而降低了稳定磨损后的摩擦因数^[24],此时涂层的摩擦因数约为0.29,远低于CrN涂层的摩擦因数;当Si靶功

率为80 W时,由于涂层硬度相对较低,Si相对含量较高,摩擦过程中易形成稳定的转化膜,因此磨合稳定时间较短,但由于涂层硬度降低,磨粒对涂层的切削作用增强,摩擦系数相对较高。

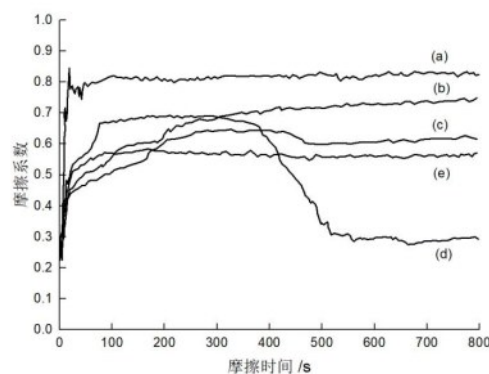


图8 不同Si靶功率下CrSiN涂层的摩擦系数。(a)0 W;(b)20 W;(c)40 W;(d)60 W;(e)80 W。

Fig.8 Frictional coefficient of CrSiN coating with different Si target power (a) 0 W, (b) 20 W, (c) 40 W, (d) 60 W, (e) 80 W

3 结论

采用磁控溅射沉积方法,通过改变Si靶功率制备不同Si含量的CrSiN涂层。随着Si靶功率的增加,CrSiN涂层中Si相对含量逐渐增加,涂层由疏松的三角锥结构转变为致密的CrN纳米晶粒和 Si_3N_4 非晶体复合结构。随着Si靶功率的增加,涂层硬度、结合力和摩擦系数均呈现先增加后减小的趋势,当Si靶功率为60 W时,涂层具有最佳的摩擦磨损性能,硬度、结合力和摩擦系数依次约为:23.7 GPa、29.4 N和0.29。

参考文献

- [1] 詹华, 李振东, 汪瑞军. GNiCr40Al3Ti合金表面Cr-DLC、CrAlN和CrN薄膜在去离子水环境中的摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2020, 49(11):212-217+244.
- [2] Chen Y, Du H, Chen M, et al. Structure and wear behavior of AlCrSiN-based coatings[J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 176-183.
- [3] Su K, Liu D M, Shao T M. Microstructure and mechanical properties of Ti Al Si N nano-composite coatings de-

- posited by ion beam assisted deposition[J]. Science China(Technological Sciences), 2015, 58(10): 1682-1688.
- [4] 宋智辉, 代明江, 李洪, 等. 电弧离子镀偏压对 TiAlSiN 涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 306-314.
- [5] 魏娟. PEMS 工艺参数对 CrN/Al 配副摩擦学行为影响的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [6] 卢帅, 王砚军, 孟德章, 等. 氮气流量比对 CrN 涂层结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2020, 45(6): 90-94.
- [7] 谢启, 付志强, 岳文, 等. N_2 流量对等离子体增强磁控溅射 TiN 涂层的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 161-167.
- [8] 闫奎呈, 田宪华, 刘亚, 等. (Ti,Al)N+TiN 涂层硬质合金刀具加工铁基高温合金正交切削试验研究[J]. 工具技术, 2020, 54(5):3-8.
- [9] 赵强. ZrMoN、ZrAlMoN 复合膜及 ZrAlN/Mo₂N 多层膜的性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2013.
- [10] 孟庆南. ZrN 和 ZrC 薄膜的微观结构、化学键态、应力、硬度和摩擦学性能关系的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- [11] Shen H. Friction-wear performances of cathodic arc ion plated CrN coating at elevated temperatures[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2019, 58(1-2): 73-80.
- [12] Chang W J, Zhang H, Chen Y Y, et al. Tribological performances of CrSiN coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering[J]. Solid State Phenomena, 2018, 281: 540-545.
- [13] 曹磊, 宋金鹏, 高杰. TiB₂-TiN-Ni-C(sf)陶瓷刀具与 316L 奥氏体不锈钢间的干摩擦磨损性能研究[J]. 工具技术, 2019, 53(3):24-27.
- [14] 宋佳伟, 王欣, 李哲辉, 等. CrAlN 纳米梯度涂层的切削性能研究[J]. 装备制造技术, 2019, 12:110-111+123.
- [15] 尹凌鹏, 王宇星. 磁控溅射沉积 CrAlN 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(5):1073-1075.
- [16] Wang H X, Ye Y W, Wang Y X. Structure, corrosion, and tribological properties of CrSiN coatings with various Si contents in 3.5% NaCl solution[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(4): 471-479.
- [17] Geng Z G. Effect of Si content on the tribological properties of CrSiN films in air and water environments[J]. Tribology International, 2014, 79: 140-150.
- [18] 袁庆, 李伟, 刘平, 等. Si 含量对 NbN/CrSiN 纳米多层膜微观结构和力学性能的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(1): 1044-1048.
- [19] 王海新, 耿中荣, 张广安. CrSiN 纳米复合薄膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 24-30.
- [20] 周子超, 张豪, 张雪, 等. 等离子体增强磁控溅射 CrSiN 涂层摩擦磨损行为[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 185-191.
- [21] 贾丛丛, 王恩青, 葛芳芳, 等. Si 含量对 CrSiN 涂层结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 62-68+105.
- [22] Shah H N, Jayaganthan R, Kau R D. Influence of silicon content on the microstructure and hardness of CrN coatings deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(3): 567-571.
- [23] 蔡习军. 钛合金表面 Cr/CrXN(X=Al,Si)多层涂层制备及磨损性能[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.
- [24] Park J H, Chung W S, Cho Y R, et al. Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188-189: 425-430.