

MoN/CrN 自润滑防护涂层制备及其摩擦学性能研究

丁文博^{1*} 吴正涛¹ 王启民¹ 林奕嵩² 林亮亮² 刘超³

(1. 广东工业大学机电工程学院 广州 510006; 2. 厦门金鹭特种合金有限公司 厦门 361199;
3. 厦门钨业股份有限公司 厦门 361008)

Preparation of MoN/CrN Self-Lubricating Protective Coating and Its Tribological Properties

DING Wenbo^{1*}, WU Zhengtao¹, WANG Qimin¹, LIN Yisong², LIN Liangliang², LIU Chao³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Xiamen Golden Gret Special Alloy Co., Ltd., Xiamen 361199, China; 3. Xiamen Tungsten Co., Ltd., Xiamen 361008, China)

Abstract High-temperature alloys have excellent high-temperature thermal strength and are suitable for applications such as aerospace industries, which suffer high loads and temperatures. High-temperature-alloy based components require a wide temperature range protection by self-lubricating materials. Traditional self-lubricating coating such as MoN suffers poor oxidation resistance and low service temperatures. The introduction of the CrN interlayer suppresses the fast oxidation of the Mo components thus improving the resistance of the MoN to oxidation and high-temperature wear. Therefore, this work designed and prepared MoN/CrN multilayer coatings on the surface of the high-temperature alloy substrates. The wear resistance and high-temperature oxidation resistance of the MoN coatings were improved by introducing the CrN interlayers. This work investigated the wear and oxidation resistance of the MoN and the MoN/CrN coatings at elevated temperatures. The results show that the MoN/CrN multilayer coatings have excellent wear resistance and high-temperature oxidation resistance. The friction coefficient and wear rate at 600 °C are 0.466 and $1.59 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively.

Keywords Dual-magnetron co-sputtering, Multilayer coatings, Wide temperature range, Wear resistance, Self-lubricating coatings

摘要 高温合金具有优异的高温强度,适用于高负载及高温应用环境,广泛应用于航空航天领域,其滑动构件需要针对性设计宽温域自润滑材料。传统 MoN 自润滑涂层抗氧化性能较差、服役温度较低,利用 CrN 插入层制备纳米多层涂层可抑制 Mo 组元快速氧化,从而提高涂层抗氧化能力及高温耐磨性。因此文章于高温合金基体表面设计制备 MoN/CrN 纳米多层涂层,通过引入 CrN 插入层提高 MoN 涂层的耐磨性及高温抗氧化性。同时研究了 MoN 与 MoN/CrN 纳米多层涂层在不同温度下的摩擦学性能及抗氧化性能,结果表明 MoN/CrN 纳米多层涂层具有优异的耐磨性及高温抗氧化性,在 600 °C 温度下的摩擦系数低至 0.466,磨损率低至 $1.59 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

关键词 双磁控共溅射 多层涂层 宽温域 耐磨 自润滑涂层

中图分类号: TB43 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202403015

高温合金制备的航空构件常服役于宽温域、高压及负载变载荷等苛刻条件,在高温环境下,传统的润滑材料已无法满足机械传动部件的润滑需求。开发耐高温氧化性能良好、力学性能优异、耐磨性

能优异的固体自润滑涂层得到了研究者的关注^[1-3]。为满足航空构件从室温至高温宽温域服役条件下兼具低摩擦系数和耐磨损的特性要求,近年来基于物理气相沉积(PVD)技术制备的硬质氮化物基多层

涂层具有较好摩擦学性能,成为国内外航空用固体耐磨润滑涂层领域的研究热点。

已报道的 PVD 高温润滑涂层主要有三种类型^[4-9]: (1)多元金属涂层如 Cu/Ni/Ag、Ag/Ti、Au/Cr 等; (2)双金属氧化物 $Me_xTM_yO_z$ (其中, Me 为贵金属, TM 为过渡金属)涂层, 如 $AgMo_xO_y$ 、 AgV_xO_y 、 $CuMo_xO_y$ 等; (3)氮化物基温度自适应润滑涂层, 该类涂层以 MeN 为基础耐磨相, 采用润滑剂复配技术, 在温度连续变化过程中, 引发涂层发生润滑剂扩散迁移、生成氧化物等变化, 使得涂层具备优异的宽温域润滑性能。与前两类相比, 第三类 PVD 自润滑涂层力学性能更好, 耐磨耐高温性能也较好; 如 MoN、VN 涂层^[10-11] 具有优异的硬度、良好的化学稳定性, 升温后能生成具有低离子电势的 Magnéli 相固体氧化物 (如 MoO_3 、 M_4O_{11} 、 V_2O_3 等润滑相), 从而具备自润滑特性。然而, 二元 VN 和 MoN 薄膜在高温环境下氧化速率快、氧化磨损严重, 表现出低摩擦系数、高磨损率的特性。二元 MoN 薄膜难以满足从室温至高温宽温域服役条件下兼具低摩擦系数和耐磨损的要求。

总结而言, 现阶段高温耐磨润滑涂层仍存在急需解决的难题有: (1)如何在较宽的温度范围内, 及较高的温度下同时保证低摩擦系数和低磨损率; (2)探究高温耐磨润滑涂层的摩擦磨损机制, 系统研究高温摩擦过程中涂层的物理化学性质变化, 利用其性质演变优化宽温域耐磨润滑涂层的高温服役性能。

与 MoN 涂层相比, CrN 涂层具有优异的耐磨性和抗氧化性^[12], 制备 MoN/CrN 纳米多层涂层可以提高 MoN 韧性、硬度、抗氧化能力^[13-14], 相关 MoN/CrN 纳米多层涂层的高温摩擦磨损性能研究未见报道。

高温合金 (牌号 GH5188) 具有优异的高温强度, 适用于高负荷的高温应用环境, 广泛应用于航空航天以及化工领域。因此, 本文于高温合金 GH5188 基体表面沉积 MoN/CrN 纳米多层涂层, 研究其在 25℃、200℃、400℃、600℃ 环境下的摩擦磨损性能及抗氧化性能, 阐明其高温自润滑和耐磨损机制。

1 实验过程

本研究采用华升 MC800 脉冲磁控溅射镀膜设备进行涂层制备。该镀膜设备配备两组直流磁控

(direct current magnetron sputtering, dcMS) 系统和 2 组脉冲电弧 (Pulse Arc) 系统, 所搭配磁控靶材尺寸均为 500 mm×100 mm×10 mm。基体为高温合金 GH5188 及硅片 (用于涂层截面 SEM 表征), 放置于中心转架上, 可定速进行公转与自转。设备结构如图 1 所示。

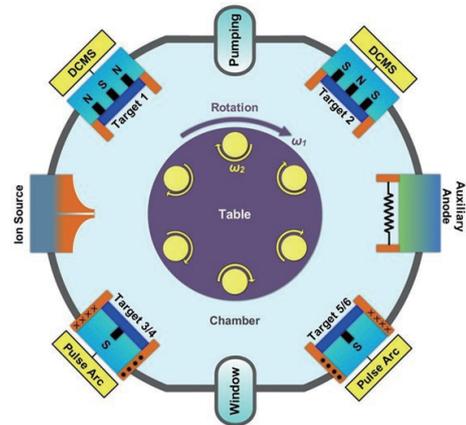


图1 磁控溅射镀膜设备结构示意图^[15]

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of magnetron sputtering coating equipment^[15]

MoN 涂层与 MoN/CrN 纳米多层涂层制备工艺如下: (1)先使用金属油污清洗剂超声清洗基体、再使用乙醇超声清洗 30 min; 基体安装固定后, 待腔体加热至 350℃、抽真空至 5.0×10^{-3} Pa 后, 通入 Ar 控制腔压为 2.0 Pa、基体偏压为 -1000 V, 辉光清洗 30 min; 随后将偏压调整为 -800 V, 采用 Cr 金属离子源对基体进行离子刻蚀 5 min; (2)采用高纯 (99.9%) 钼靶直流磁控溅射制备 MoN 涂层。其中, 将钼靶平均功率恒定为 3500 W, 基体偏压为 -100 V、沉积温度为 350℃、沉积腔压为 0.6 Pa, N_2 气体流量为 240 mL/min (标准状态)、Ar 气体流量为 160 mL/min, 沉积时间为 180 min。 (3)采用高纯 (99.9%) 钼靶与高纯 (99.9%) 铬靶多靶溅射沉积 MoN/CrN 纳米多层薄膜。其中, 钼靶的平均功率恒定为 3500 W、铬靶的平均功率恒定为 2100 W, 基体偏压为 -100 V、沉积温度为 350℃、沉积腔压为 0.6 Pa, N_2 气体流量为 240 mL/min、Ar 气体流量为 160 mL/min, 沉积时间 180 min。通过调整转架转速制备调制周期 $A = 12$ nm (转架公转转速为 2 r/min) 与 $A = 26$ nm (转架公转转速为 1 r/min) 的 MoN/CrN 纳米多层涂层。

采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima IV) 进行涂层的物相组成分析, Cu K α

射线作为射线源,扫描范围从 $30^\circ \sim 70^\circ$, X射线的入射角 1° ,步长 0.02° ,每步停留时间 1.0 s 。采用 X射线光电电子能谱(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析涂层键价结构,所用设备型号为美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 XPS 能谱仪。该仪器采用 Al K_α 线作为入射 X 射线光源,能够提供聚焦 $50\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ 的分析区域。 Ar^+ 离子能量范围 $100 \sim 4000\ \text{eV}$,最大束流为 $4\ \mu\text{A}$ 。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi Regulus8100)观察涂层的微观表、截面形貌。采用能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS, Oxford Instruments)测量材料的化学组成及元素状态。采用马弗炉(KSL-1700X)进行高温氧化实验,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氧化温度分别设置为 200°C 、 400°C 、 600°C ,保温时间均为 $2\ \text{h}$,恒温氧化结束后随炉冷却至 50°C 后取出样品。采用销-盘式高温摩擦磨损试验机(Anton Paar THT-1000)开展 $25^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的摩擦磨损实验,摩擦副选择高温合金 GH5188 销,直径 $6\ \text{mm}$ 。摩擦磨损测试实验参数为线速度 $0.1\ \text{m/s}$,磨痕半径为 $2\ \text{mm}$,摩擦滑动距离 $50\ \text{m}$,摩擦温度设置为 25°C 、 200°C 、 400°C 、 600°C ,载荷为 $2\ \text{N}$ 。采用激光共聚焦显微镜(Olympus OLS4100)观察磨痕三维形貌,结合轮廓曲线计算涂层磨损率,如式 1 所示。

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

式中, W_r 为磨损率, V 为磨损体积, F 为垂直载荷, L 为磨损距离。

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能分析

GH5188 高温合金基体、MoN 涂层及 MoN/CrN 纳米多层涂层在不同温度(25°C 、 200°C 、 400°C 、 600°C)下的摩擦系数曲线如图 2 所示。平均摩擦系数如表 1 所示。从图中可以看出, GH5188 高温合金基体(图 2(a))在 25°C 下摩擦系数曲线波动巨大、摩擦系数较高,表面 GH5188 与 GH5188 室温下对磨发生严重粘附。温度升高至 200°C 后摩擦系数曲线逐渐趋于平稳,但因湿度下降导致其摩擦系数仍较高,为 0.792 。 400°C 及 600°C 下摩擦系数分别为 0.760 、 0.681 ,相较 200°C 下摩擦系数下降原因可能为基体表面部分氧化,形成的氧化物(如 Cr_2O_3 、 WO_3)具有减摩效果。总之, GH5188 高温合金基体从低温至 600°C 下均呈现出较高的摩擦系数。

表 1 不同涂层及不同温度下的摩擦系数

Tab. 1 Friction coefficients of different coatings and temperatures

温度	摩擦系数/ μ			
	GH5188	MoN	MoN/CrN, $\lambda = 12\ \text{nm}$	MoN/CrN, $\lambda = 26\ \text{nm}$
25°C	0.682	0.718	0.742	0.803
200°C	0.792	0.691	0.545	0.600
400°C	0.760	0.582	0.594	0.702
600°C	0.681	0.623	0.466	0.427

MoN 涂层(图 2(b))磨损温度由 25°C 升至 400°C ,其摩擦系数由 0.718 逐渐降低至 0.582 ,原因为 MoN 在温度升高过程中发生氧化,生成的 MoO_2 、 MoO_3 及 $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 氧化物^[15-16]具有润滑效果,降低了涂层的摩擦系数。在 600°C 摩擦实验开始时摩擦系数曲线较平滑,在 1500 圈以后摩擦系数曲线波动较大并出现上升趋势,接近基体摩擦系数曲线,通过观察样品,发现涂层脱落。

MoN/CrN 纳米多层涂层的摩擦系数曲线均相对平稳,摩擦系数呈现出先下降($25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$)再上升($200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$)再下降($400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$)的趋势,最终降低到较低的摩擦系数(0.466 ($\lambda = 12\ \text{nm}$)、 0.427 ($\lambda = 26\ \text{nm}$))。这是因为涂层氧化生成了 MoO_x 氧化物,降低了摩擦系数。由于 CrN 涂层的抗氧化性能良好,纳米多层涂层中, CrN 阻止了 Mo 组元的快速外扩散氧化进程,由于在 200°C 时生成的 $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 蒸发、湿度下降,在磨痕中残留的 CrN 与 MoO_2 作为硬质磨粒,会增大摩擦系数,使摩擦系数在 400°C 时增大。随着温度的进一步升高, 600°C 时 MoN 与 CrN 大量氧化,生成厚氧化层,在表面氧化物层下有富氮层,具有润滑效果的同时提高涂层的耐磨性,同时磨痕内的氧化物液化导致摩擦系数减小^[17-18],使得摩擦系数进一步降低。

在 25°C 下对比上述四组样品, MoN 涂层并未开始氧化生成具有润滑性的氧化物,展现出更多的氮化物耐磨特性,所以摩擦系数会略高于基体。MoN/CrN 纳米多层涂层的摩擦系数要略高于 MoN 涂层,这是因为纳米多层涂层中含有 CrN 涂层,在室温下较硬,会增大摩擦系数。即在 25°C 下,上述涂层均未生成具有减磨效果的润滑相,摩擦系数均略高于 GH5188 基体。在 200°C 、 400°C 、 600°C 温度下 MoN、MoN/CrN 涂层的摩擦系数均低于 GH5188 基体,表明涂层在摩擦磨损过程中均生成

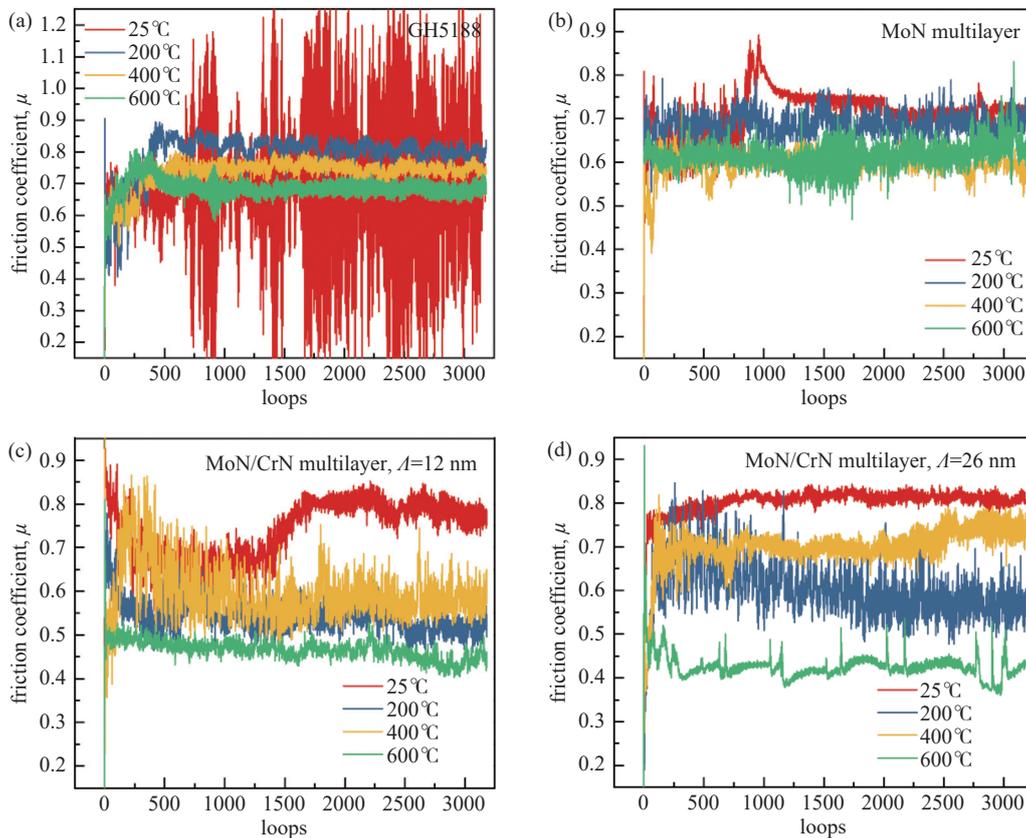


图2 在不同温度(25℃、200℃、400℃、600℃)下四个涂层的摩擦系数。(a) GH5188 基底, (b) MoN 涂层, (c) MoN/CrN($\lambda = 12$ nm)多层涂层, (d) MoN/CrN($\lambda = 26$ nm)多层涂层

Fig. 2 Friction coefficients of four coatings at four temperatures (25℃, 200℃, 400℃, 600℃). (a) GH5188 substrate, (b) Molybdenum nitride coating, (c) Modulation period of 12 nm molybdenum nitride/chromium nitride nano multilayer coating, (d) Modulation period of 26 nm molybdenum nitride/chromium nitride nano multilayer coating

了具有润滑效果的氧化物。虽然 MoN 涂层在 400℃ 下的摩擦系数小于 MoN/CrN 多层涂层, 但 MoN 在 600℃ 下氧化严重、易剥落, 所以 MoN 涂层不适用于 400℃ 以上的服役工况。MoN/CrN 多层涂层在逐渐升高服役温度条件下的摩擦系数呈现先降低后升高再降低的趋势, 最终降到一个较低值($\lambda = 12$ nm 为 0.466、 $\lambda = 26$ nm 为 0.427)。

MoN、MoN/CrN 涂层的磨损率如表 2。从表 2 中可以看出, MoN 涂层与 MoN/CrN 纳米多层涂层均比高温合金基体磨损率低, 说明涂层均具有良好的室温下耐磨性。MoN 涂层在升温过程中表现出磨损率先增大后减小的趋势, 原因为在 200℃ 时生成一层厚的疏松的氧化物层, 在摩擦磨损的过程中被对磨副推至磨痕边缘, 导致磨损率增大。400℃ 时磨损率减小, 说明其磨痕及周围氧化物已经被磨去, 涂层已大量氧化, 可生成润滑相氧化物减少。MoN/CrN 纳米多层涂层在温度增加的过程中体现

表 2 不同涂层及不同温度下的磨损率

Tab. 2 Wear rates of different coatings and temperatures

温度	磨损率/ $\times 10^{-6}$ mm ³ /(N·m)			
	GH5188	MoN	MoN/CrN, $\lambda = 12$ nm	MoN/CrN, $\lambda = 26$ nm
25℃	794.5	62.2	94.6	38.3
200℃	119.6	101.6	0.29	20.4
400℃	260.8	30.3	1.36	25.7
600℃	247.8	74.2	10.4	1.59

出磨损率先减小再逐渐增大的趋势(除 MoN/CrN ($\lambda = 26$ nm)多层涂层在 600℃ 下的磨损率), 这是因为多层涂层阻止了 MoN 涂层的快速氧化, 同时 CrN 层提供了较好的耐磨性能, 其在升温过程中处于逐渐被氧化的状态, 导致其磨损率逐渐上升, MoN/CrN($\lambda = 26$ nm)多层涂层 600℃ 的磨损率降低原因可能为在 25℃ 至 400℃ 的磨损过程中涂层缓慢氧化, 至 600℃ 时磨痕中剩余未完全氧化的

CrN层, CrN具有较好耐磨性能, 导致磨痕较浅, 磨损率较低。

上述结果表明 MoN、MoN/CrN 涂层的磨损率均显著低于 GH5188 高温合金基体, 表明涂层均具有较好的耐磨性。MoN 涂层磨损率呈现先升高再降低最后升高的趋势, 但在 200℃、400℃、600℃ 下的磨损率仍大于 MoN/CrN 多层涂层。在温度升高的过程中, MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 多层涂层磨损率呈现出先减小再逐渐增大的趋势, 调制周期为 26 nm 的多层涂层磨损率呈现先减小再增大最后减小的趋势。在 200℃、400℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 多层涂层磨损率远小于 $\lambda = 26$ nm 的多层涂层, 表现出更优异的耐磨性, 但在 600℃ 下却大于 $\lambda = 26$ nm 的多层涂层。在 600℃ 下 $\lambda = 26$ nm 的多层涂层具有更小的摩擦系数与磨损率, 表明其具有更优异的摩擦学性能, 在保护工件方面更具优势。

2.2 涂层的摩擦磨损机理探究

图3为硅片沉积相应涂层后高温退火两小时的涂层截面形貌, 从图中可以看出, 200℃ 下 MoN 已产生氧化层, 而 MoN/CrN 几乎没产生氧化层, 涂

层的氧化并不明显, 摩擦系数及磨损率并未显著降低。400℃ 下 MoN 表面已经出现~150 nm 厚度氧化层, MoN/CrN 涂层发生轻微氧化。600℃ 下 MoN 因发生剧烈氧化已剥落, 而 MoN/CrN 涂层其氧化层厚度仅为~140 nm ($\lambda = 12$ nm)、~120 nm ($\lambda = 26$ nm)。上述结果表明 MoN/CrN 纳米多层涂层的抗氧化性能显著优于二元 MoN 单层涂层。

图4为 MoN 涂层及 MoN/CrN 多层涂层在 25℃、200℃、400℃、600℃ 下摩擦磨损实验后的面形态图, 图5为对应样品的 SEM 图像。

如图4所示, 由于对磨副为销形高温合金(未涂层), 所以在磨痕最中间相对较深, 在主要磨痕外会出现较轻副磨痕, 这是由于销接触面磨损变大由线接触转向面接触导致。在 25℃ 下, MoN 与 MoN/CrN 涂层的磨损形式主要为磨粒磨损, 三个样品表面出现有犁沟状磨痕与材料损失区域。MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 样品表面出现了较多的材料损失区域。因为该薄膜结构较为致密, 可能有较大的内应力, 导致其室温下耐磨性能不佳。25℃ 下 MoN 涂层出现部分磨粒磨损与少量黏着磨损, 400℃ 下 MoN 涂

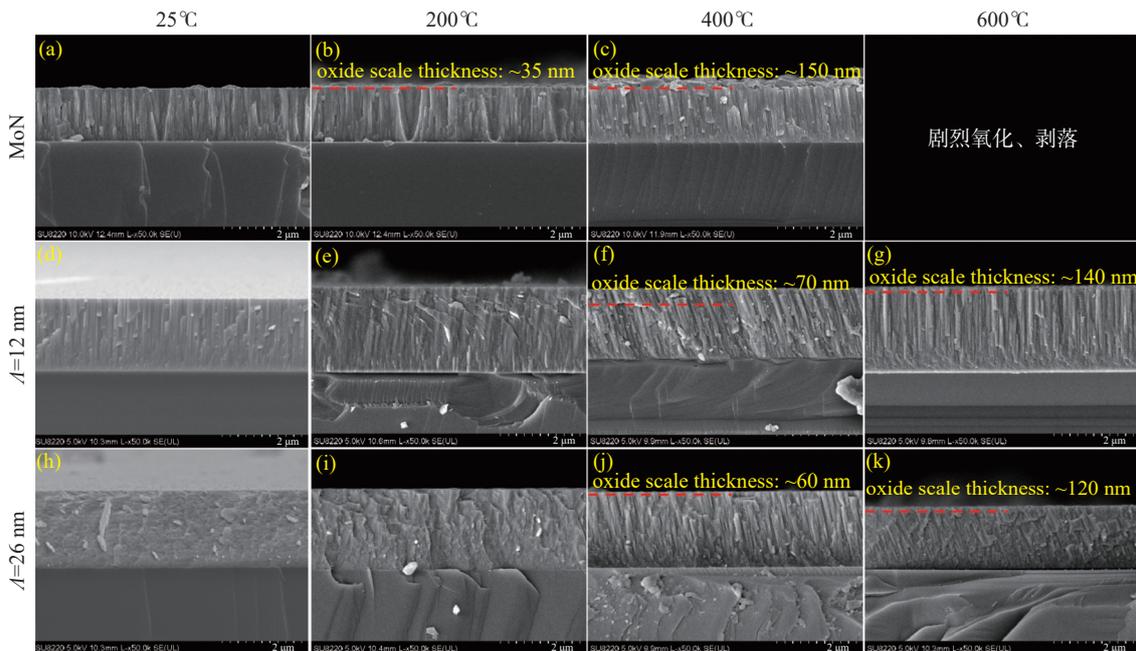


图3 MoN 涂层在(a) 25℃、(b) 200℃、(c) 400℃ 氧化 2 h 后的 SEM 截面图像; MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 多层涂层在(d) 25℃、(e) 200℃、(f) 400℃、(g) 600℃ 氧化 2 h 后的 SEM 截面图像; MoN/CrN ($\lambda = 26$ nm) 多层涂层在(h) 25℃、(i) 200℃、(j) 400℃、(k) 600℃ 氧化 2 h 后的 SEM 截面图像

Fig. 3 SEM cross-sectional images of MoN coating after 2 hours of oxidation at (a) 25℃, (b) 200℃, and (c) 400℃; SEM cross-sectional images of MoN/CrN multilayer coatings ($\lambda = 12$ nm) after oxidation at (d) 25℃, (e) 200℃, (f) 400℃, and (g) 600℃ for 2 hours; SEM cross-sectional images of MoN/CrN multilayer coatings ($\lambda = 26$ nm) after oxidation at (h) 25℃, (i) 200℃, (j) 400℃, and (k) 600℃ for 2 hours

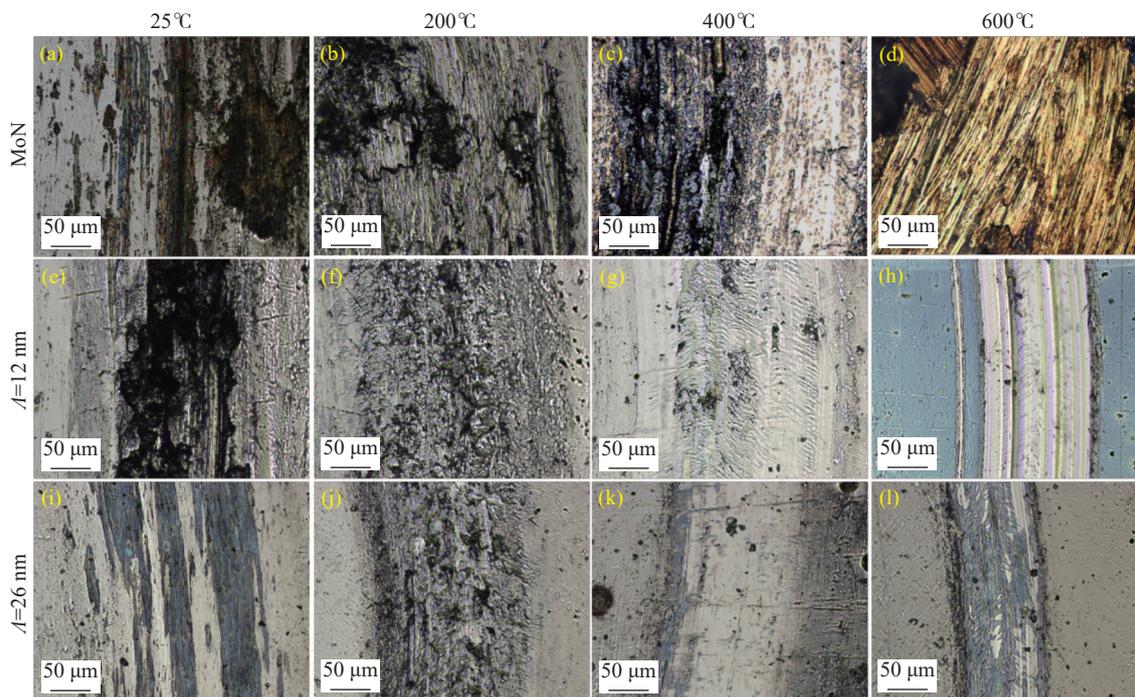


图4 MoN 涂层在(a) 25℃、(b) 200℃、(c) 400℃、(d) 600℃ 下的磨痕图像; 调制周期为 12 nm 的 MoN/CrN 多层涂层在(e) 25℃、(f) 200℃、(g) 400℃、(h) 600℃ 下的磨痕图像; 调制周期为 26 nm 的 MoN/CrN 多层涂层在(i) 25℃、(j) 200℃、(k) 400℃、(l) 600℃ 下的磨痕图像

Fig. 4 Wear scar images of molybdenum nitride coating at (a) 25℃, (b) 200℃, (c) 400℃, and (d) 600℃. Wear scar images of molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coatings with a modulation period of 12 nm at (e) 25℃, (f) 200℃, (g) 400℃, and (h) 600℃; Wear scar images of molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coatings with a modulation period of 26 nm at (i) 25℃, (j) 200℃, (k) 400℃, and (l) 600℃

层磨损形式主要转变为黏着磨损, 原因为样品在温度逐渐升高的摩擦磨损过程中逐渐氧化, 600℃ 下 MoN 涂层则完全显露出基体, 涂层脱落。200℃、400℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 涂层同样出现少量的黏着磨损, 磨损程度较轻。600℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 涂层出现梨沟状磨痕, 为磨粒磨损, 并未观察到明显黏着磨损, 其涂层表面为生成的氧化物呈现出蓝色。600℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 涂层表面黏着磨损要显著多于磨粒磨损, 这表明涂层还并未被完全氧化。

图 5 中, 氧化物在 SEM 显微镜下呈现白色。MoN/CrN 表面的白色颗粒为正常涂层所附带。对比 200℃、400℃、600℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 与 MoN/CrN ($\lambda = 26$ nm) 样品, 随着温度升高, 表面的氧化现象逐渐严重。涂层生成的氧化物在高温下液化, 被对磨副挤出磨痕区域并堆积在磨痕边缘。需要说明的是, 200℃ 下 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 的磨痕内白色部分可能来源于对磨副的黏着磨损, 是被氧化的磨屑所形成的白色颗粒。上述结果表明, 除

了 600℃ 下的 MoN/CrN 多层涂层表现出部分磨粒磨损特征, 其余涂层均由磨粒磨损逐渐转变为黏着磨损。MoN 涂层的磨损较为严重, 在 600℃ 下完全显露出基体, 耐磨性较 MoN/CrN 多层涂层差。MoN/CrN 多层涂层在逐渐升温的测试中逐渐氧化, 生成氧化物具有润滑效果, 又由于生成的氧化物极易液化所以被对磨副挤至磨痕边缘。

2.2.1 X 射线衍射测试

图 6 为 MoN 涂层在 25℃、400℃ 摩擦磨损测试后的 GIXRD 图像, 图 7 为 MoN/CrN ($\lambda = 12$ nm) 多层涂层与 MoN/CrN ($\lambda = 26$ nm) 多层涂层在不同温度下摩擦磨损测试后的 GIXRD 图像。从图 6 中可以看到, 相比于 25℃ 样品, 由于 MoN 与其氧化物有 XRD 峰重合, 所以峰的变化并不明显, 但是 400℃ 样品在 38.81° 出现衍射峰, 可以证明出现 MoO_x 氧化物。从图 7 中可以观察到位于 45.257° 处的 Mo₂N 与位于 42.6° 的 Cr₂N 衍射峰。峰高随着温度升高逐渐降低, 是由于 Mo₂N 与 Cr₂N 逐渐氧化, 39.6° 处的衍射峰随温度变化表明 Cr₂N 在逐渐氧化, 同时 Mo

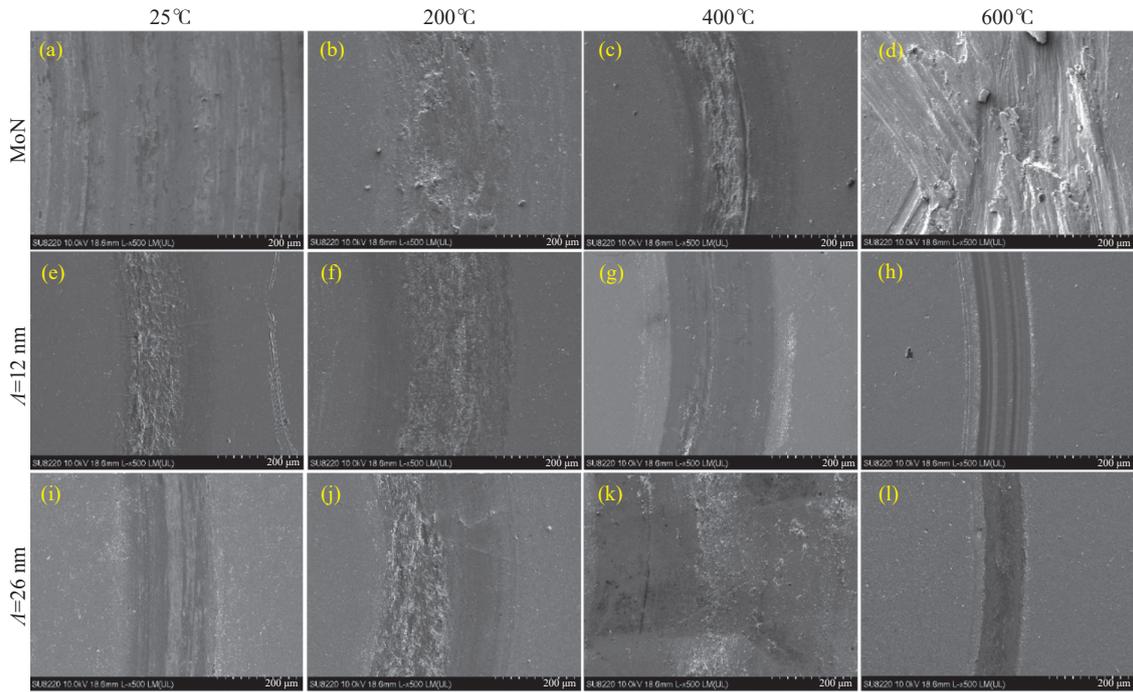


图5 MoN 涂层在(a) 25℃、(b) 200℃、(c) 400℃、(d) 600℃ 下的磨痕 SEM 图像; 调制周期为 12 nm 的 MoN/CrN 多层涂层在 (e) 25℃、(f) 200℃、(g) 400℃、(h) 600℃ 下的磨痕 SEM 图像; 调制周期为 26 nm 的 MoN/CrN 多层涂层在 (i) 25℃、(j) 200℃、(k) 400℃、(l) 600℃ 下的磨痕 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of wear marks on molybdenum nitride coatings at (a) 25℃, (b) 200℃, (c) 400℃, and (d) 600℃; SEM images of wear marks on molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coatings with a modulation period of 12 nm at (e) 25℃, (f) 200℃, (g) 400℃, and (h) 600℃; SEM images of wear marks on molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coatings with a modulation period of 26 nm at (i) 25℃, (j) 200℃, (k) 400℃, and (l) 600℃

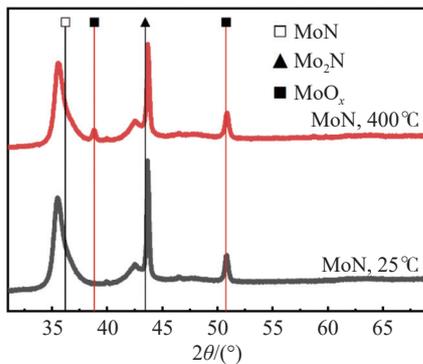


图6 MoN 涂层在 25℃、400℃ 摩擦磨损测试后的 GIXRD 图像

Fig. 6 GIXRD images of molybdenum nitride coating after friction and wear tests at 25℃ and 400℃

的氧化物在逐渐增多, 在 400℃ 时就已经氧化, 直到 600℃ 大部分涂层氧化完毕。

2.2.2 X 射线光电子能谱

图 8 为 MoN/CrN 多层涂层在 25℃ 与 600℃ 下氧化 2 h 后的 XPS 图像, 从图中可以看出, 25℃ 下的 Mo-N 与 Cr-N 的能量经分峰拟合处理后, 拟合峰

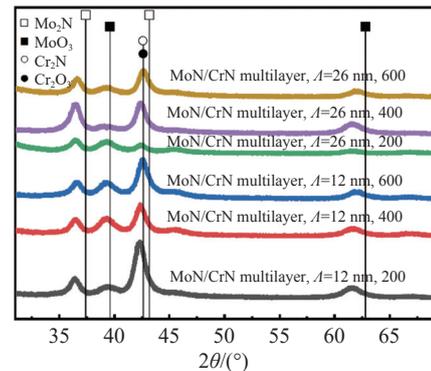


图7 MoN/CrN ($A = 12$ nm) 多层涂层与 MoN/CrN ($A = 26$ nm) 多层涂层在不同温度下摩擦磨损测试后的 GIXRD

Fig. 7 GIXRD analysis of friction and wear tests of molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coating ($A = 12$ nm) and molybdenum nitride/chromium nitride multilayer coating ($A = 26$ nm) at different temperatures

与检测峰几乎一致。所有 XPS 的 Mo 峰或 Cr 峰均无明显的卫星峰出现, 25℃ 下 Mo 元素相为 γ -Mo₂N 与 δ -MoN^[19], 由于其峰位差别较小, 且这两种不同相结构的 Mo-N 键的键能间区别较小, 在误差

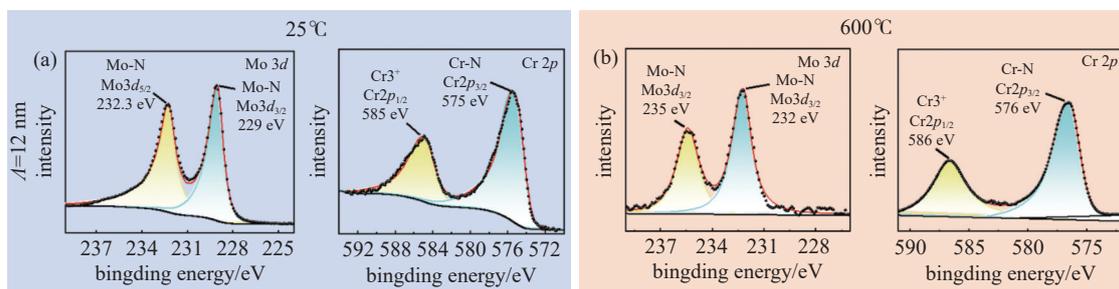


图8 MoN/CrN($A = 12$ nm)多层涂层(a) 25 $^{\circ}$ C 与(b) 600 $^{\circ}$ C 氧化 2 h 后的 XPS 图像

Fig. 8 XPS images of MoN/CrN multilayer coatings ($A = 12$ nm) after oxidation at (a) 25 $^{\circ}$ C and (b) 600 $^{\circ}$ C for 2 hours

范围内,因此无法分辨出 Mo 元素存在形式,Cr 的化合物情况为生成 CrN 与 Cr₂N^[20],其峰位同样较近,无法分辨。在 600 $^{\circ}$ C 下判断 Mo 元素与 Cr 元素峰图,查询键能可以推断生成 MoO₃^[21] 与 Cr₂O₃^[22]。

综上,XRD 测试结果表明 CrN 涂层作为插入层虽然也被氧化,但可以明显抑制 Mo 组元的快速氧化,且调制周期为 26 nm 的 MoN/CrN 多层涂层的抗氧化性能优于调制周期为 12 nm 的 MoN/CrN 多层涂层。通过对调制周期为 12 nm 的多层涂层进行 XPS 分析可以确定涂层氧化生成了 MoO₃ 与 Cr₂O₃ 氧化物,使得涂层具备自润滑能力。即 CrN 涂层插入层的加入并未影响 MoN 层生成润滑相氧化物,同时还可以抑制 MoN 层的快速氧化速度,使得其在 600 $^{\circ}$ C 下兼具抗氧化、低摩擦系数的优良特性。

3 结论

本研究通过直流磁控溅射技术与 GH5188 表面沉积了 MoN 与 MoN/CrN 纳米多层涂层,并对其在不同温度(25 $^{\circ}$ C 至 600 $^{\circ}$ C)及不同调制周期($A = 12$ nm, $A = 26$ nm)下的摩擦学性能进行了研究。结果表明:

(1) MoN、MoN/CrN 涂层在 25 $^{\circ}$ C 下的摩擦系数大于 GH5188 高温合金基体(0.682),但随温度升高至 200 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ C,各涂层的摩擦系数均低于 GH5188 基体,MoN 涂层摩擦系数呈现先降低再升高的趋势,400 $^{\circ}$ C 时最低为 0.582。MoN/CrN 多层涂层呈现先降低再升高趋势,600 $^{\circ}$ C 下摩擦系数最低为 0.466 ($A = 12$ nm)、0.427($A = 26$ nm)。

(2) MoN、MoN/CrN 涂层的磨损率均显著低于 GH5188 基体,具有良好的耐磨性。除 25 $^{\circ}$ C 调制周期为 12 nm 多层涂层外,MoN/CrN 多层涂层磨损率显著小于 MoN 涂层,最低为 1.59×10^{-6} mm³/(N·m)。

表明 CrN 插入层增加了涂层的耐磨性、减小了涂层的磨损率。

(3) 600 $^{\circ}$ C 下 MoN 因发生剧烈氧化已剥落,无法持续对基体提供防护,而 MoN/CrN 涂层其氧化层厚度仅为~140 nm($A = 12$ nm)、~120 nm($A = 26$ nm)。MoN/CrN 多层涂层相较 MoN 具有更优抗氧化性,同时摩擦系数与磨损率更低,兼具抗氧化、低摩擦系数的优良特性。

参 考 文 献

- [1] Ju P F, Zhang D W, Ji L, et al. Research progress on surface protection technology of materials in harsh environments[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(04): 1-16 (鞠鹏飞, 张达威, 吉利, 等. 苛刻环境下材料表面防护技术的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2019, 32(04): 1-16(in Chinese))
- [2] Yuan X J, Guan N, Hou G L, et al. Research progress on the preparation and reliability of high-temperature solid self-lubricating coatings[J]. Material Guide, 2020, 34(05): 5061-5067 (袁晓静, 关宁, 侯根良, 等. 高温固体自润滑涂层的制备及可靠性的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(05): 5061-5067(in Chinese))
- [3] Zhao L X, Zhang B L, Liu Y, et al. Research progress on improving tribological performance based on surface texture technology[J]. Journal of Tribology, 2022, 42(01): 202-224 (赵立新, 章宝玲, 刘洋, 等. 基于表面织构技术改善摩擦学性能的研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2022, 42(01): 202-224(in Chinese))
- [4] Lukaszkoicz K, Sondor J, Kriz A, et al. Structure, mechanical properties and corrosion resistance of nanocomposite coatings deposited by PVD technology onto the X₆CrNiMoTi₁₇₋₁₂₋₂ and X₄₀CrMoV₅₋₁ steel substrates[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(6): 1629-1637
- [5] Wang S M, Antonio D, Yu X H, et al. The hardest superconducting metal nitride[J]. Scientific Reports, 2015,

- 5(1): 13733
- [6] Franz R, Mitterer C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: a review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: 1–13
- [7] Ding L, Hu S S, Quan X M, et al. Effect of aging treatment on microstructure and properties of VN alloy reinforced Co-based composite coatings by laser cladding[J]. *Materials Characterization*, 2017, 129: 80–87
- [8] Zhao H J, Yu L H, Mu C Y, et al. Structure and properties of Si-implanted VN coatings prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Materials Characterization*, 2016, 117: 65–75
- [9] Fallqvist M, Olsson M. The influence of surface defects on the mechanical and tribological properties of VN-based arc-evaporated coatings[J]. *Wear*, 2013, 297(1–2): 1111–1119
- [10] Gassner G, Mayrhofer P, Kutschej K, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3335–3341
- [11] Fateh N, Fontalvo G, Gassner G, et al. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings[J]. *Wear*, 2007, 262(9): 1152–1158
- [12] Polcar T, Parreira N M G, Novák R. Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500°C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9–11): 5228–5235
- [13] Postolnyi B O, Beresnev V M, Abadias G, et al. Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 1188–1198
- [14] Pogrebnyak A D, Beresnev V M, Bondar O V, et al. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture[J]. *Materials & Design*, 2018, 153: 47–59
- [15] Cao Y. Preparation and properties of manganese piezoresistive thin film sensor [D]. Guangdong University of Technology, 2021 (曹彧. 锰铜压阻薄膜传感器的制备与性能研究 [D]. 广东工业大学, 2021 (in Chinese))
- [16] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, et al. Infrared and raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·xH₂O molybdenum trioxide hydrates[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995, 51(8): 1323–1344
- [17] Polcar T, Martinez R, Viřu T, et al. High temperature tribology of CrN and multilayered Cr/CrN coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(20–21): 3254–3259
- [18] Li F, Dai W, Wang Q M, et al. Dry friction performances of MoN_x coatings deposited by high-power pulsed magnetron sputtering[J]. *Magnetochemistry*, 2023, 9(3): 60
- [19] Sanjinés R, Wiemer C, Almeida J, et al. Valence band photoemission study of the Ti MoN system[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290: 334–338
- [20] Mandrino D, Podgornik B. XPS investigations of tribofilms formed on CrN coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 554–559
- [21] Nefedov V I, Firsov M N, Shaplygin I S. Electronic structures of MRhO₂, MRh₂O₄, RhMO₃ and Rh₂MO₆ on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1982, 26(1): 65–78
- [22] Shuttleworth D. Preparation of metal-polymer dispersions by plasma techniques. an ESCA investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(12): 1629–1634