

DLC 和 CrN 薄膜在油润滑下的摩擦性能

王顺花¹ 尚伦霖^{1,2} 张广安² 耿中荣¹ 刘千喜³

(1 兰州交通大学机电工程学院,兰州 730070)

(2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

(3 仪征双环活塞环有限公司,仪征 211400)

文 摘 采用闭合场非平衡直流磁控溅射技术和阴极电弧离子镀技术在轴承钢表面分别制备了 DLC 和 CrN 薄膜,在全配方发动机油(CF-4,15W/40)润滑条件下,选择 DLC/钢、CrN/钢摩擦副,用 SRV-IV 摩擦试验机考察了 25℃ 和 100℃ 时 DLC 与 CrN 薄膜在不同载荷下的摩擦因数和磨损率,并对摩擦界面进行分析。结果表明:DLC 和 CrN 薄膜在油润滑条件下的摩擦因数都随着载荷的增加而降低;DLC 和 CF-4 构成的固液复合润滑体系具有更加优异的摩擦学性能;活性较高的 CrN 薄膜与发动机油中的添加剂相互作用,在摩擦界面上发生摩擦化学反应形成摩擦化学反应膜,并且薄膜表面形成的氧化层有利于提高薄膜在高温时的耐磨性。

关键词 DLC 薄膜, CrN 薄膜, 摩擦因数, 磨损率, 摩擦学性能, 固液复合润滑, 摩擦化学反应

中图分类号: TG17

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.005

Tribological Properties of DLC and CrN Films Under Engine Oil

WANG Shunhua¹ SHANG Lunlin^{1,2} ZHANG Guangan² GENG Zhongrong¹ LIU Qianxi³

(1 School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(3 ASIMCO Shuanghuan Piston Ring Co., Ltd., Yizheng 211400)

Abstract Diamond-like Carbon (DLC) films was deposited on the bearing steel by closed-filed unbalanced magnetron sputter technique, and CrN films was deposited on the bearing steel by cathodic arc ion plating. The tribological performance of DLC and CrN films in the fully formulated engine oil (CF-4, 15W/40) lubrication conditions were investigated on a SRV-IV tribo-meter. The effects of load and temperature on the friction coefficient and wear rate were analyzed. The results indicate that the friction coefficient of two kinds of films decreases with increasing load under oil lubrication condition. DLC solid/liquid synergistic lubrication have excellent tribological properties compared to the liquid lubrication. Thin tribofilm on the interface caused by the tribochemical interaction between CrN films and additives in the CF-4 engine oil decrease the friction coefficient under high load and high temperature. In addition, the wear resistance of the CrN films was improved as oxide layer formed on the surface at higher temperature.

Key words DLC films, CrN films, Friction coefficient, Wear rate, Tribological properties, Solid / liquid synergistic lubrication, Tribochemical interaction

0 引言

类金刚石(DLC)和 CrN 硬质薄膜因具有硬度高、摩擦因数低、耐磨性好、力学性能优异等特点,已经受到机械、航空航天等行业的青睐,目前广泛应用在发动机零件(活塞环、齿轮、轴承等)上作为保护层来降低摩

擦因数和提高耐磨性,从而达到燃油经济性和发动机高效性的要求。因此,近年来研究 DLC 与 CrN 薄膜在油润滑条件下摩擦学性能的报道越来越多。以往研究表明^[1-3],DLC 薄膜与润滑油形成的固液复合润滑体系具有良好的协同效应,其耐磨寿命很大程度上取决

收稿日期:2014-07-31

基金项目:国家自然科学基金(51305433,11104126);甘肃省教育厅科研项目(1204-03)

作者简介:王顺花,1967 年出生,教授,主要从事高性能结构材料与结构薄膜研究工作。E-mail: wangsh@mail.lzjtu.cn

通讯作者:张广安。E-mail: gazhang@licp.cas.com

于润滑油中含有的添加剂,当摩擦副之间发生摩擦作用时,它们能够在薄膜表面形成一层摩擦保护膜,从而阻止薄膜结构发生改变。CrN 薄膜的残余应力较小,沉积厚度可达 50 μm ,具有更高的抗高温氧化性、耐腐蚀性和优异的膜基结合力^[4-6],其在油润滑条件下,粗糙表面上的典型晶粒和裂纹结构可以起到存储油、磨屑的作用,从而有效地降低摩擦和磨损^[7]。对 DLC 和 CrN 薄膜与 CF-4 润滑油复合体系在变工况条件下的摩擦磨损行为还没有进行系统的研究。因此,本文首先采用直流磁控溅射技术和电弧离子镀技术分别在轴承钢表面沉积 DLC 和 CrN 薄膜,然后系统研究在不同温度和不同载荷条件下,DLC 和 CrN 薄膜在全配方发动机润滑油(CF-4,15W/40)润滑下的摩擦学性能,并对薄膜的摩擦磨损特征及摩擦界面进行分析。

1 实验

1.1 薄膜制备

(1) 基底准备:实验选用 $\Phi 24 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的 GCr15 轴承钢为基底材料,硬度约 HV580,将其抛光至表面粗糙度 R_a 约 0.05 μm 。先用丙酮超声清洗 20 min,吹干后用无水乙醇超声清洗 15 min,再用无尘布擦拭干净。

(2) DLC 薄膜的制备:采用非平衡闭合场磁控溅射设备,抽真空至 3.0 mPa 以下,通入 16 sccm 的氩气,调节偏压为 -500 V,电离氩离子溅射清洗样品表面 30 min,以除去样品表面的氧化物和其他杂质;调节偏压为 -70 V,Cr 靶电流为 3.0 A,沉积 Cr 过渡层 10 min;调节 C 靶、Cr 靶电流分别为 3.5 和 0.38 A,沉积 6 h;在真空腔室冷却后取样。

(3) CrN 薄膜的制备:采用阴极电弧离子镀设备,加热真空腔室至 450 $^{\circ}\text{C}$ 使样品放气;调节偏压为 -900 V,清洗基底 5 min;调节偏压为 -25 V,在 425 $^{\circ}\text{C}$ 、1.2 Pa 和 120 A 的条件下沉积厚度约 1.5 μm 的 Cr 过渡层;通入 N_2 ,调节气压为 5 Pa,电流为 125 A,沉积时间为 10 h;在真空腔室冷却后取样。

1.2 薄膜的摩擦学测试

采用 SRV-IV 往复摩擦磨损试验机分别在 25 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 来评价 DLC 和 CrN 薄膜在 CF-4 润滑下的摩擦学性能,法向载荷依次为 20、40、60 和 80 N,平均滑动速度为 0.4 m/s,单次滑动行程为 2 mm,对偶球为 $\Phi 10 \text{ mm}$ 的 GCr15 钢球。在摩擦实验前 2 min 内设置 10 N 的预加载磨合期,以降低薄膜和对偶球表面氧化层、抛光微粗糙面及污染物对实验结果的影响。摩擦测试时间为 60 min,摩擦因数取稳定后的平均值。摩擦测试后,将 DLC 薄膜和 CrN 薄膜表面及对应对偶球表面用丙酮擦洗干净,以待表征。

1.3 薄膜结构和摩擦学性能表征

采用 Raman 光谱仪分析 DLC 薄膜的微观结构特征;采用 X 射线衍射仪分析 CrN 薄膜的相组成;用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察薄膜断面、表面磨痕及对偶球磨斑的形貌;用 51-XXM0001 型能谱仪分析样品微区的化学组成;用 Micro-XAM 三维轮廓仪观察磨痕形貌,并根据公式估算磨损率(W)。

$$W = \frac{S}{N \cdot L} \quad (1)$$

式中, S 是磨痕的磨损体积; N 是摩擦时的载荷; L 是摩擦测试全长行程。每条磨痕测 5 个点,计算结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构

实验制备的 DLC 薄膜的 Raman 光谱图分解后在 1 541 和 1 356 cm^{-1} 处得到 2 个高斯峰(图 1),可知薄膜具有类金刚石结构。图 2 为 CrN 薄膜的 X 射线衍射谱,图谱中出现了较强的(111)、(200)、(220)、(311)衍射峰,说明制备的 CrN 薄膜结晶性很好,且为单相面心立方结构。图 3 分别示出了 DLC 和 CrN 薄膜断面的 SEM 照片。可以看出,DLC 和 CrN 薄膜均比较质密,DLC 薄膜的厚度约为 2.3 μm ,CrN 薄膜的膜厚在 30 μm 左右,这是因为 CrN 薄膜的内应力小^[4],易制得厚膜,而 DLC 薄膜的膜基结合力弱、薄膜内应力大等问题限制了薄膜的沉积厚度。

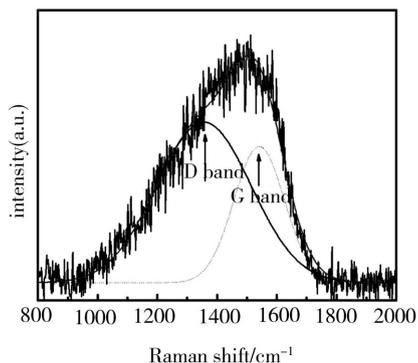


图 1 DLC 薄膜的 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectra of the DLC films

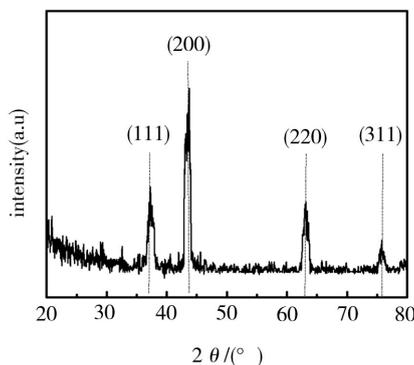


图 2 CrN 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD spectra of CrN films

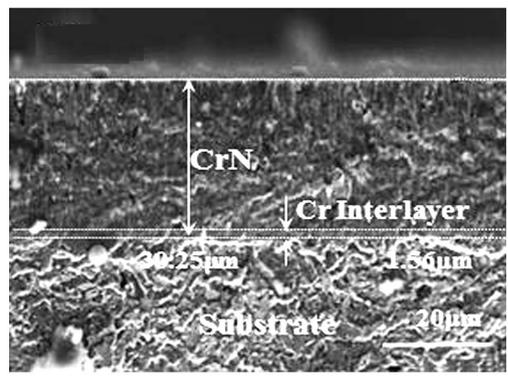
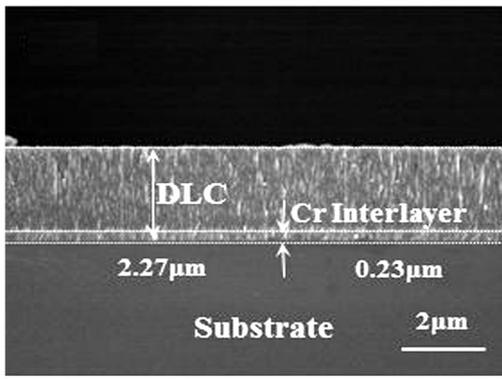


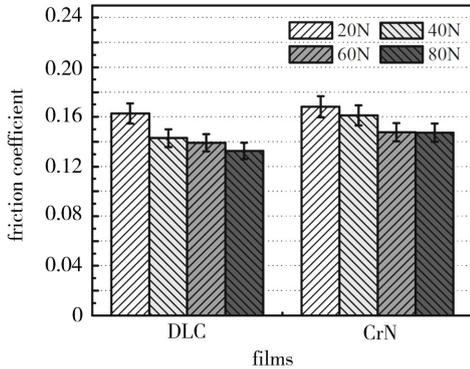
图3 DLC 和 CrN 薄膜断面的 SEM 照片

Fig. 3 Cross-section SEM morphologies of DLC and CrN films

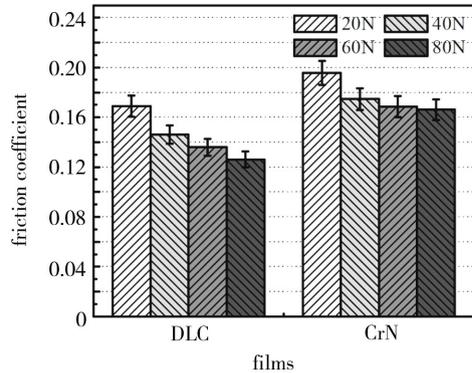
2.2 薄膜的摩擦因数

图4示出了DLC和CrN薄膜在25℃[图4(a)]和100℃[图4(b)]时平均摩擦因数与对应载荷的关系。由图可见,在25和100℃时DLC和CrN薄膜在CF-4润滑下的摩擦因数均低于0.2,并且随着载荷的增加,摩擦因数逐渐降低。这是因为在润滑油滑下,对偶钢球和薄膜接触表面的微凸体随载荷增大而变平,使实际接触面积增大,但是接触面积增加的速度

比载荷的增加速度慢,即接触面积和载荷的比值随着载荷的增加而减小,导致摩擦因数降低。此外,在相同的外界环境和测试条件下,DLC薄膜比CrN薄膜具有更低的摩擦因数,这是因为DLC薄膜作为一种固体润滑薄膜,与润滑油构成的固液润滑体系具有明显的减摩作用,其在摩擦过程中发生石墨化转变,从而使对偶球表面形成有效转移膜^[8]。



(a) 25℃



(b) 100℃

图4 温度为25和100℃时DLC和CrN薄膜在润滑油条件下的摩擦因数

Fig. 4 Friction coefficients of DLC and CrN films under lubrication of oil at 25°C and 100°C

温度对摩擦因数的影响与薄膜材料密切相关。CrN薄膜在100℃时的摩擦因数明显比25℃时的高,可能因为温度升高导致润滑油黏度降低,使得油膜承载能力变差,不能有效阻止微凸体间直接接触,导致了摩擦因数升高。而DLC薄膜则不同,与25℃时的摩擦因数相比,加热至100℃时,载荷在20和40N对应的摩擦因数高,而60和80N对应的摩擦因数低,这可能是由于石墨化作用加剧造成的。由于润滑油有利于摩擦过程中产生的热量及时散出,在100℃时由摩擦热引起的升温不会达到DLC薄膜发生石墨化转变的温度(350~400℃)。因此,引起DLC薄膜磨痕里发生石墨化转变的主要原因是接触应力。摩擦过程中的刮擦作用会形成铁微粒,很小的接触面积和较大的载荷导致局部接触应力增加,从而引起石墨化

转变。出现的石墨层在剪切应力的束缚下在薄膜表面流动,从而降低摩擦因数,这在以往研究^[9-11]中也有所报道。

2.3 薄膜的磨损率

利用公式(1)估算摩擦测试后所有磨痕的磨损率(图5),来评价DLC和CrN薄膜在CF-4润滑下的耐磨性能。从图5可以看出,无论是25℃还是加热至100℃,不同载荷下DLC薄膜的磨损率都在 $8 \mu\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ 以下,而CrN薄膜的磨损相对比较严重,最高磨损率可达 $104 \mu\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ 。由此可见,DLC薄膜比CrN薄膜在油润滑下耐磨性能更好,也就是说,具有固体润滑性的DLC薄膜与润滑油形成的固液复合润滑体系具有良好的抗磨作用。

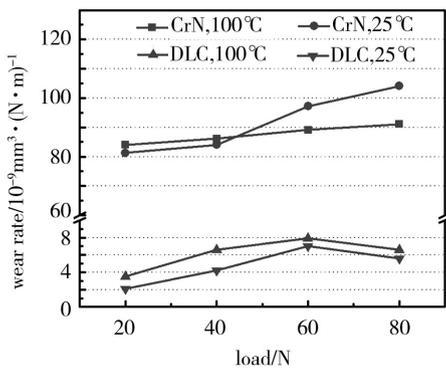


图5 温度为25和100℃时DLC和CrN薄膜在不同载荷下对应的磨损率

Fig. 5 Wear rates of DLC and CrN films as a function of the different loads at 25°C and 100°C

在油润滑条件下, DLC薄膜在25和100℃时磨损率差别不大, 说明加热至100℃时对惰性的DLC薄膜影响不大, 它的磨损行为主要取决于其固体润滑性和CF-4润滑油的复合润滑作用。润滑油涂覆在DLC薄膜表面, 可增加薄膜的抗塑性变形能力, 使对偶球的压入变形减小, 从而使黏附及犁沟形变减少, 提高了材料的耐磨性能^[12]。CrN薄膜则不同, 其受到温度的影响较大。不同温度下的磨损率都随着载荷增加而升高, 但在100℃时磨损率升高趋势随着载荷的变化不明显, 且载荷为60和80N下的磨损率显著低于25℃时, 这说明CrN薄膜在油润滑下的摩擦磨损性能与温度密切相关。这一方面是由于CrN薄膜的活性较高, 与发动机油中的添加剂相互作用, 在摩擦界面发生摩擦化学反应生成反应膜; 另一方面, 在CrN薄膜的磨痕表面会发生氧化, 形成具有保护作用的氧化膜^[13], 有效阻挡外部氧的进一步扩散渗入, 具有较高的氧化稳定性, 从而能够显著提高CrN

薄膜在高温时的耐磨性能。

2.4 磨痕和磨斑的形貌

图6示出了25℃时DLC和CrN薄膜在载荷分别为20和80N下的磨痕以及对偶钢球上磨斑的SEM照片。可以看出, DLC薄膜的磨痕相对光滑, 只有轻微的犁沟, 对偶钢球上磨斑里的刮擦痕迹不明显, 并在较高载荷的条件下, 磨斑里出现了沿着滑动方向上不连续的颜色较深的转移层。CrN薄膜的磨痕出现明显的犁沟和空洞, 对偶钢球上的磨斑里出现严重的刮擦痕迹, 没有观察到颜色较深的转移层。我们认为, 犁沟是由于摩擦副的接触面在相对运动时在表面形成磨粒, 对摩擦副表面起到磨粒磨损作用; 空洞是镀层沉积过程中的缺陷及表面附着粒子在摩擦过程脱落造成的。这与文献[14]报道的结果相一致。

当温度升高到100℃时, DLC和CrN薄膜在载荷分别为20和80N下的磨痕以及对应钢球上磨斑的SEM照片如图7所示。由图可见, DLC薄膜的磨痕仍然比较光滑, 同时, 磨痕里出现了比较明显的犁沟, 对偶钢球的磨斑里出现颜色较深的片状转移层, 尤其在较大载荷时转移层变得清晰而连续, 进一步说明升高温度和增大载荷会促进DLC薄膜的石墨化进程。CrN薄膜磨痕中的犁沟变少、变浅, 形成团簇状的氧化物质, 并且随着载荷的增大, 氧化物质变得致密, 覆盖面积增加。同时, 对偶钢球上磨斑的刮擦痕迹相比常温条件下变得不明显, 出现了不连续的片状物质。这说明温度升高不仅有利于CrN薄膜表面形成氧化膜, 而且使活性较高的CrN薄膜和润滑油中的添加剂在摩擦界面发生了摩擦化学反应, 在摩擦副表面生成摩擦反应膜, 这与以往的研究结果^[15]相似。

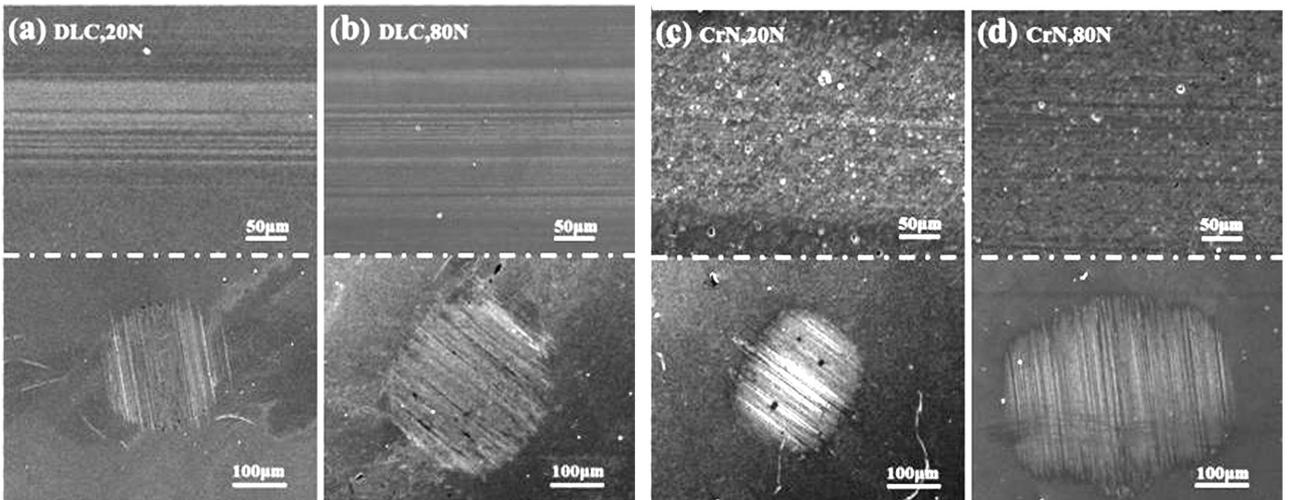


图6 25℃下DLC和CrN薄膜分别在20和80N下磨痕及对应钢球磨斑的SEM照片

Fig. 6 SEM micrographs showing worn surfaces and scars of DLC and CrN films under the load 20 N and 80 N at 25°C

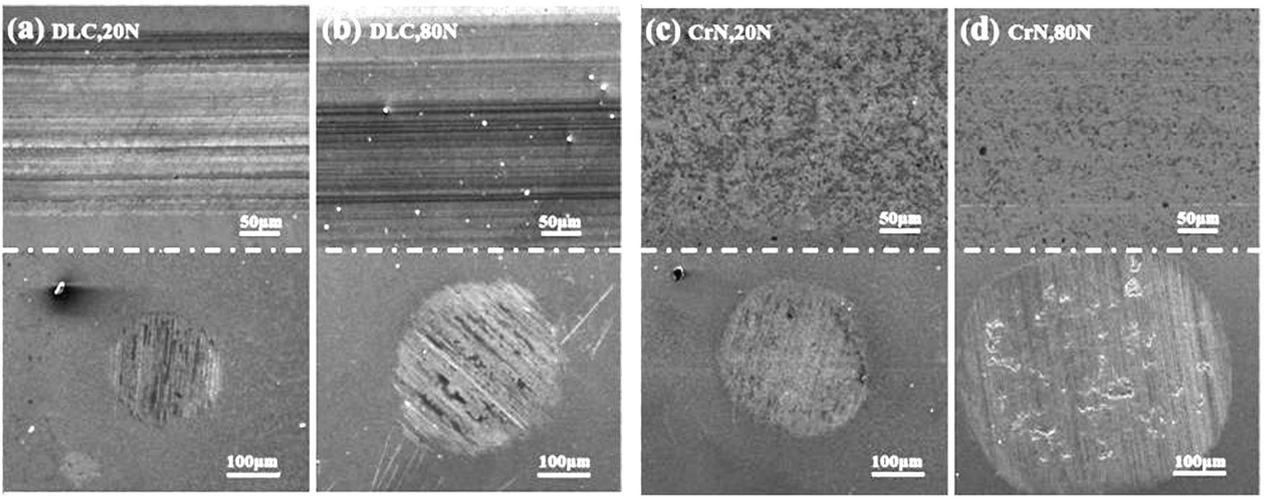


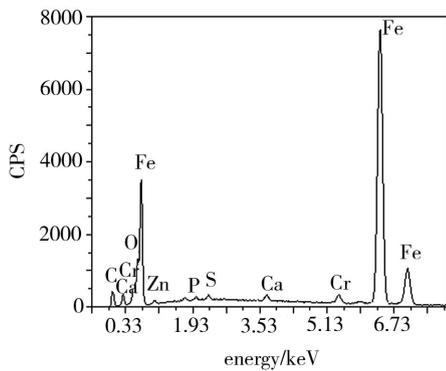
图7 100℃时 DLC 和 CrN 薄膜分别在 20 和 80 N 下磨痕及对应偶球磨斑的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs showing worn surfaces and scars of DLC and CrN films under the load 20 and 80 N at 100°C

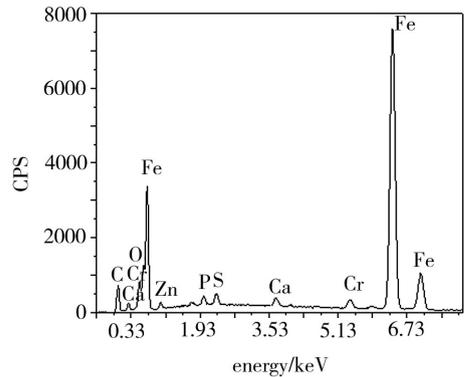
2.5 对偶球磨斑的 EDS 分析

DLC 和 CrN 薄膜对偶球表面磨斑的 EDS 分析结果如图 8 所示。图谱表明在磨斑里都检测到了 P、S、Zn、Ca 等来自润滑油中的功能元素,但是与 CrN 薄膜对磨的钢球表面功能元素含量[图 8(a)]明显高于与 DLC 薄膜对磨的钢球[图 8(b)]。这是因为:DLC 薄膜作为一种惰性膜,不易在薄膜表面发生摩擦化学反应,其优异的摩擦学性能主要取决于固液复合润滑

体系的减摩耐磨作用;而 CrN 薄膜的活性较高,在 CF-4 油润滑下的摩擦过程中,对偶钢球表面存在的 Fe_2O_3 层与全配方润滑油中添加剂的初步解聚产物发生反应,成为摩擦副之间整个摩擦化学反应过程的基础^[16-19]。随着反应的进行,对偶钢球的表面露出的 Fe 被氧化,继续和润滑油中的添加剂发生摩擦化学反应,而生成物主要积累在对偶钢球表面。



(a) DLC 薄膜



(b) CrN 薄膜

图8 对偶球磨斑的 EDS 图谱

Fig. 8 EDS analysis of the worn scars of corresponding balls

3 结论

(1)在轴承钢表面用磁控溅射和电弧离子镀膜方法分别沉积的 DLC 和 CrN 薄膜微观结构致密,膜基结合力良好,厚度分别约为 2.3 和 30 μm 。

(2)DLC 和 CrN 薄膜在油润滑下的摩擦因数都较低,并且随着载荷的增大,摩擦因数逐渐降低,但降低的趋势却越来越不明显。

(3)在相同测试条件下,DLC 薄膜和 CF-4 润滑油构成的复合润滑体系比 CrN 薄膜在油润滑下具有更好的减摩抗磨性能。

(4)CrN 薄膜与发动机油中的添加剂相互作用,在摩擦界面上发生摩擦化学反应形成摩擦化学反应膜;且 CrN 薄膜表面易形成氧化层,有利于提高薄膜在高温时的耐磨性。

参考文献

[1] Barros' Bouchet de M I, Martin J M, Le-Mogne T, et al. Boundary lubrication mechanisms of carbon films by MoDTC and ZDDP additives[J]. Tribology International, 2005, 38(3): 257-264

[2] Haque T, Morina A, Neville A, et al. Non-ferrous coating/lubricant interactions in tribological contacts: assessment
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 6 期

of tribofilms[J]. Tribology International, 2007, 40(10): 1603-1612

[3] Kosarieh S, Morina A, Lainé E et al. Tribological performance and tribochemical processes in a DLC/steel system when lubricated in a fully formulated oil and base oil[J]. Surface and Films Technology, 2013, 217: 1-12

[4] Navinšek B, Panjan P, Cvelbar A. Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard films[J]. Surface and Films Technology, 1995, 74: 155-161

[5] Navinšek B, Panjan P, Milošev I. Industrial applications of CrN (PVD) films, deposited at high and low temperatures[J]. Surface and Films Technology, 1997, 97(1): 182-191

[6] Hones P, Sanjines R, Levy F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard films[J]. Surface and Films Technology, 1997, 94:398-402

[7] Ortmann S, Savan A, Gerbig Y, et al. In-process structuring of CrN films, and its influence on friction in dry and lubricated sliding[J]. Wear, 2003,254(11):1099-1105

[8] 龚秋雨, 郝俊英, 刘小强, 等. 中频磁控溅射制备 a-C:H (Al, W) 薄膜及其性能研究[J]. 摩擦学学报, 2013(6):556-564

[9] Haque T, Morina A, Neville A, et al. Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions[J]. Wear, 2009, 266(1):147-157

[10] Zhou Z F, Li K Y, Bello I, et al. Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon films on steel substrates; Part 2. The analysis of wear mechanism [J]. Wear,

2005, 258(10):1589-1599

[11] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films[J]. Surface and Films Technology, 1996, 82(1): 48-56

[12] 郝俊英, 王鹏, 刘小强, 等. 固体-油脂复合润滑 II: 类金刚石 (DLC) 薄膜在几种空间用油脂润滑下的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2010(3):217-222

[13] Polcar T, Kubart T, Novak R, et al. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures[J]. Surface and Films Technology, 2005, 193(1):192-199

[14] 谢红梅, 聂朝胤, 卢春灿, 等. 不同介质下 CrN_x 薄膜的摩擦学特性研究[J]. 润滑与密封, 2009(1): 52-55

[15] 赵晚成, 马亚军, 李生华, 等. CrN 活塞环涂层的摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2005(2):59-62+66

[16] Martin J M, Grossiord C, Le Mogne T, et al. Transfer films and friction under boundary lubrication[J]. Wear, 2000, 245(1): 107-115

[17] Martin J M, Grossiord C, Varlot K, et al. Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach[J]. Tribology Letters, 2000, 8(4):193-201

[18] Grossiord C, Martin J M, Varlot K, et al. Tribochemical interactions between zndtp, modtc and calcium borate[J]. Tribology Letters, 2000, 8(4): 203-212

[19] Taylor L, Dratva A, Spikes H A. Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive [J]. Tribology transactions, 2000,43(3):469-479

(编辑 李洪泉)



欢迎订阅 2015 年《宇航材料工艺》

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于 1971 年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计用刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002 年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

刊号 ISSN1007-2330 国内订价:120 元/年 国外订价:120 美元/年
CN11-1824/V

帐户名称:航天材料及工艺研究所 开户银行:北京市工商银行东高地支行 帐号:0200006509008800374

邮汇:北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部。 邮编:100076

联系电话:(010)68383269 联系人:任涛 E-mail:rtao703@163.com

(未收到订单的读者可直接邮汇至编辑部,留言务必注明开发票单位名称及邮寄地址)