

金属学报
Acta Metallurgica Sinica
ISSN 0412-1961, CN 21-1139/TG

《金属学报》网络首发论文

题目: Mo 含量对 CrAlMoN 涂层微观结构、力学及摩擦学性能的影响
作者: 毕健浩男, 张艳, 王振玉, 周晟昊, 刘永跃, 张小岩, 汪爱英
收稿日期: 2023-12-11
网络首发日期: 2024-03-09
引用格式: 毕健浩男, 张艳, 王振玉, 周晟昊, 刘永跃, 张小岩, 汪爱英. Mo 含量对 CrAlMoN 涂层微观结构、力学及摩擦学性能的影响[J/OL]. 金属学报.
<https://link.cnki.net/urlid/21.1139.TG.20240306.1422.006>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Mo 含量对 CrAlMoN 涂层微观结构、力学及摩擦学性能的影响

毕健浩男¹ 张艳² 王振玉² 周晟昊² 刘永跃³ 张小岩⁴ 汪爱英²

¹ 浙江工业大学 化学工程学院 杭州 310014

² 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201

³ 宁波合力模具科技股份有限公司 宁波 315799

⁴ 宁波大榭开发区天正模具有限公司 宁波 315812

摘要 CrAlN 涂层因具有高硬度、良好的热稳定性和抗氧化性能，在模具防护方向备受关注。然而，在铝合金压铸和热冲压模具严苛工况下，涂层的摩擦系数高、抗冲击韧性差，从而使其应用受到严重限制。本工作基于多元合金设计与高通量制备思路，采用受控阴极真空电弧复合技术在 H13 钢材基底表面制备了 CrAlMoN 涂层，研究了 Mo 含量对涂层的微观结构、力学和摩擦学性能的影响规律。利用 XRD、SEM、EDS 和 SEM 表征了涂层的相结构、表面形貌及元素分布，利用 CMS 划痕仪和纳米压痕仪分析了涂层的硬度、膜基结合力和韧性等力学性能，利用摩擦试验机研究了涂层在大气环境下的摩擦性能。结果表明，当 Mo 的原子分数从 0.72% 增加到 19.47% 时，掺杂 Mo 主要以固溶形式存在于 (Cr, Al)N 晶体结构中且伴有少量 Mo₂N 相生成。其中，在 2.55% Mo 含量时，涂层的硬度和弹性模量最高，分别为 (38.7 ± 1.3) 和 (580.9 ± 11.1) GPa，且涂层抗裂纹产生及扩展能力强，呈现高强韧特征。由于 Mo 掺杂利于生成 Magnéli 相氧化物 MoO₃，涂层耐摩擦性能优异，摩擦系数和磨损率分别在 0.32~0.51 和 $(5.9 \sim 10.88) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间。当 Mo 含量达到 19.47% 时，涂层的摩擦系数最低为 0.31，磨损率为 $5.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。微结构分析表明涂层磨损失效主要源于磨粒磨损、氧化磨损与局域点状剥落。

关键词 CrAlMoN 固溶涂层，高通量制备，高强韧，Magnéli 润滑相，磨损性能

中图分类号 TG174.4

文章编号 0412-1961(2024)×-××-×

Effect of Mo Content on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrAlMoN Coatings

BI Jianhaonan¹, ZHANG Yan², WANG Zhenyu², ZHOU Shenghao²,
LIU Yongyue³, ZHANG Xiaoyan⁴, WANG Aiying²

¹ College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

² Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protection Technology, Key Laboratory of New Marine Materials and Application Technology, CAS, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

³ Ningbo Heli Mould Technology Co. Ltd., Ningbo 315799, China

⁴ Ningbo Tianzheng Mould Co. Ltd., Ningbo, 315812, China

Correspondent: WANG Zhenyu, professor, Tel: (0574)86697187, E-mail: wangzy@nimte.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.52171090), National Funds For Distinguished Young Scholars (No.52025014), and Science and Technology Project of Ningbo (Nos.2022Z011, 2023QL049, and 2023Z022)

Manuscript received 2023-12-11, in revised form 2024-01-18

ABSTRACT CrAlN coatings have garnered significant attention in the fields of cutting tools and plastic injection molds because of their high hardness, excellent thermal stability, and superior oxidation resistance. However, their applicability under the harsh conditions of aluminum alloy die casting and hot stamping dies is curtailed by the coatings' high coefficient of friction and limited impact toughness. By adopting a multiple

资助项目 国家自然科学基金项目 No.52171090，国家杰出青年科学基金项目 No.52025014，及宁波市科技计划项目 Nos.2022Z011、2023QL049 和 2023Z022

收稿日期 2023-12-11 **定稿日期** 2024-01-18

作者简介 毕健浩男，男，1999 年生，硕士

通讯作者 王振玉，wangzy@nimte.ac.cn，主要从事金属表面强化防护涂层材料研究

DOI 10.11900/0412.1961.2023.00473

alloying and high-throughput approach, this study focuses on the fabrication of CrAlMoN solid solution coatings with varying Mo contents on H13 steel substrates using arc ion plating technology. The effects of Mo content on the microstructure, mechanical, and tribological properties of the coatings were thoroughly examined. Characterization techniques such as XRD, SEM, and EDS were employed to analyze the phase structures, surface cross-sectional morphology, and elemental distribution of the coatings. Mechanical properties, including hardness, film-base adhesion, and toughness, were assessed using a CMS scratch tester and a nanoindentation tester. The friction properties were evaluated using a tribometer in an atmospheric environment. The findings indicate that increasing the Mo content (atomic fraction) from 0.72% to 19.47% resulted in the incorporation of Mo atoms into the (Cr, Al)N lattice, forming a typical solid solution coating with a minor presence of Mo_2N crystal phases. Notably, at a Mo content of approximately 2.55%, the coatings achieved peak hardness (38.7 ± 1.3 GPa) and elastic modulus (580.9 ± 11.1 GPa), along with enhanced toughness due to improved crack resistance. Tribological experiments demonstrated remarkable wear resistance at 25 °C, with a coefficient of friction (COF) ranging from 0.32 to 0.51 and wear rates between 5.9 and $10.88 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. The low COF and wear rates are attributed to the formation of Magnéli-phase oxide MoO_3 , which facilitates low shear during friction. A further increase in the Mo content to 19.47% led to even better tribological properties, as indicated by the lowest observed COF of 0.31 and a wear rate of $5.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. The microstructural analysis revealed that the accumulation of MoO_3 phases during friction contributed to the coatings' tribological performance, with wear primarily resulting from the combined effects of abrasive wear and severe oxidation, accompanied by minor pitting delamination from the substrates.

KEYWORDS CrAlMoN solid solution coatings, high-throughput preparation, hard yet tough, Magnéli lubrication phase, wear resistance

随着国家“双碳”战略的逐步实施,新能源汽车呈爆发式增长态势,2022年国内市场占有率已超20%。为实现新能源汽车轻量化、提升续航里程,大规模使用Al/Mg合金压铸件是未来的发展趋势。但是,压铸过程是高温交变、Al/Mg液冲蚀、高低压力循环冲击等极端工况,压铸模常面临热疲劳龟裂、熔损和磨损磨耗等严重损伤。因损伤多发生在表面和次表面,施加硬质防护涂层,是解决压铸模失效的重要技术途径之一。CrN、TiN等二元物理气相沉积(PVD)涂层是最早应用于模具防护的硬质涂层体系,但随着服役过程中高温Al液与涂层反应造成冶金熔损,传统二元涂层的防护性能已不能满足压铸工况要求。在TiN、CrN等单层涂层加入Al元素能提高涂层硬度、耐磨性和耐高温性能^[1-3],且能降低涂层在Al液中的Al化学势,但是高的摩擦系数和低的抗磨特性同样会影响脱模效率、压铸件表面质量及压铸模寿命,限制了其在压铸模上的实际应用^[4]。

CrAlN涂层在高温下能生成具有润滑和抗氧化的 Cr_2O_3 相,在压铸模表面强化改性领域备受关注。目前,第四元素合金化是提升CrAlN涂层综合性能的有效方式,如掺入V^[5,6]、Si^[7]、Ta^[8]、Y^[9,10]、Cu^[11]或Zr^[12]等元素。在CrAlN掺入软质金属Ag, Rajput等^[13]发现能够提升涂层的摩擦性能,但导致硬度及抗氧化性能会降低,并且低含量Ag掺杂增强涂层摩擦性能效果不明显。Qi等^[9]研究了Y含量对CrAlYN涂层性能的影响,结果表明当Y含量从0增加到2.3%(原子分数,下同)时,CrAlYN涂层的硬度从 (16.9 ± 0.8) GPa提高到了 (24.1 ± 1.0) GPa;当Y含量在0.3%~0.7%之间时,CrAlYN涂层的抗氧化性能得到明显改善;但过量Y添加($\geq 1.3\%$)导致了疏松多孔氧化膜形成,极大恶化了CrAlYN涂层抗氧化性能。

与其他金属掺杂不同,Mo元素合金化不仅可有效提高CrAlN涂层的热稳定性和摩擦学性能^[14],而且Mo在摩擦过程中易生成高离子势 MoO_3 润滑氧化物,又称Magnéli相^[15-18];其易剪切特性显著提升涂层抗磨损性能。例如,Wang等^[15]研究发现CrAlN薄膜中掺杂Mo后,CrAlMoN薄膜保持原有的晶体结构不变,但因室温摩擦过程中 MoO_3 的生成,使其耐磨性明显优于CrAlN薄膜。Fu等^[17]通过将Mo元素添加到CrSiN涂层中,制备了柱状结构致密的(Cr, Mo)SiN固溶体涂层,涂层呈现出强(200)晶面择优,且当Mo含量为35.5%时,硬度达到最大值11.85 GPa,CrMoSiN涂层呈现出优异的耐摩擦抗腐蚀综合性能。然而,考虑硬质防护涂层的摩擦学与力学服役特性密切相关^[19,20],仍需要进一步阐明掺杂Mo元素在CrAlN涂层中的组分含量微结构对力学、摩擦性能的影响规律。

本工作基于合金化与高通量制备的研究思路,采用受控阴极真空电弧复合技术,控制CrAl和CrMo

靶材自上而下的组合, 调控放电等离子体在不同位置的组分密度能量差异, 设计制备了一系列 Mo 含量梯度变化的 AlCrMoN 涂层, 重点研究了 Mo 含量对涂层的微观结构、力学性能和室温摩擦性能的影响, 结合涂层微观结构演变的精细表征, 探究涂层强韧化机理和磨损失效机制。相关结果可为设计和发展强韧抗磨损一体防护涂层提供理论依据。

1 实验方法

采用受控阴极真空电弧复合技术制备 AlCrMoN 涂层, 设备示意图如图 1 所示。采用 2 块 Cr 靶(纯度 99.9%, 质量分数)沉积过渡层, 采用 CrAl 靶(Cr 和 Al 的原子百分比为 30: 70)和 CrMo 靶(Cr 和 Mo 的原子百分比为 70: 30)沉积 CrAlMoN 涂层。2 块 Cr 靶放置于腔体同侧, CrAl 靶和 CrMo 靶放置于腔体另一同侧, 其中 CrAl 靶固定在 CrMo 靶上方, 双靶间距离为 13 cm, 靶材与基底之间的靶基距为 15 cm。选用 H13 钢和硬质合金作为基底材料, 其中硬质合金用于脆断后截面形貌观察, H13 钢用于表面形貌、成分、力学和摩擦学性能表征。涂层沉积之前, 将抛光处理后的基底依次放入丙酮和乙醇液体中恒温超声清洗 15 min, 然后将清洗干燥后的基底样品固定于旋转速率为 9.5 r/min 的基架上, 按照位置自上而下放置样品, 每排样品间的垂直距离为 1 cm, 共 6 排样品, 利用自上而下等离子体成分和密度差异调节涂层的 Mo 和 Al 等元素含量, 一炉次高通量设计制备具有不同组分的 CrAlMoN 涂层。按照样品位置, 将上面 4 排样品依次标记为 A1~A4; 下面 2 排样品依次标记为 C1 和 C2。待腔体真空度降至 3.0×10^{-3} Pa 时, 加热腔体至 200℃开始实验。通入 30 mL/min 的 Ar 气体并对基体施加-200 V 的偏压, 用离子束对基体刻蚀 25 min 以去除基体表面的氧化物和杂质; 随后调整 Ar 气体为 200 mL/min, 2 块 Cr 靶电流为 70 A, 偏压为-300 V, 进行铬离子轰击, 时间为 10 min, 以期利用高能量入射提高 Cr 层和基体的结合力。然后调整 Ar 气体为 0 mL/min, N₂ 气体为 550 mL/min, 偏压为-70 V, 维持 Cr 靶电流不变, 沉积 CrN 层, 时间为 20 min。最后调整 N₂ 气体为 650 mL/min, 关闭 Cr 靶电流, 调整 CrAl 靶电流为 80 A, CrMo 靶电流为 100 A, 偏压维持不变, 沉积 CrAlMoN 涂层, 时间为 120 min。具体沉积参数见表 1。

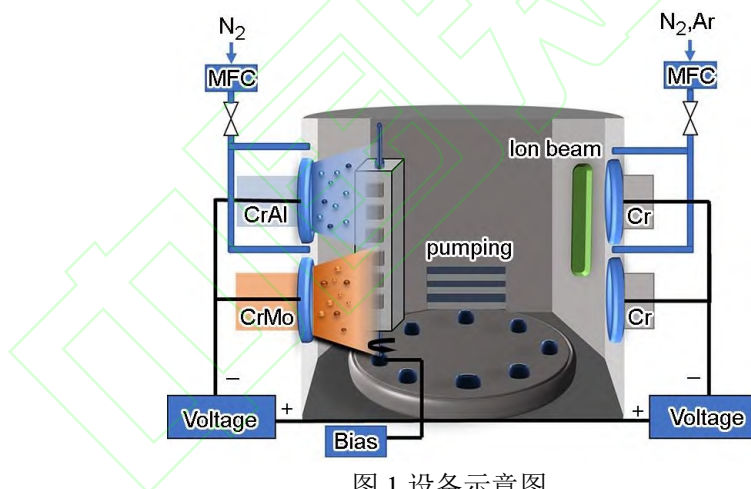


图 1 设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the deposition system (MFC—mass flow controller)

表 1 详细沉积参数

Table 1 Deposition parameters in detail

Sample	DC pulsed Bias / V	N ₂ Flow rate / mL/min	Target Current / A				Deposition Time / min
			Cr	CrAl	Cr	CrMo	
Ar ⁺ etching	-200	0	0	0	0	0	25
Cr adhesive layer	-300	0	70	0	70	0	10
CrN transition layer	-70	550	70	0	70	0	20
CrAlMoN layer	-70	650	0	80	0	100	120

利用 Quanta 250 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 UP-Lambda 3D 光学轮廓仪测量涂层表面和截面形貌、表面粗糙度(R_a)。通过 X-Max 能量色散 X 射线光谱法(EDS)分析涂层的化学组成。采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)表征涂层的相组成, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 谱线, 波长 0.15406 nm, 管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 步长 0.02°, 每步停留时间 0.2 s, 扫描范围 5°~90°。利用 Talos F200X 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和扫描透射电子显微镜(STEM)分析涂层的精细微观结构。在 TEM 测试之前, 通过 Auriga 聚焦离子束系统

(FIB)减薄样品,以制备 TEM 横截面样品。

用 Revetest 划痕仪测试涂层的承载能力和涂层与基底的结合强度,压头为半径 0.2 mm、锥角 120°的锥形金刚石压头。尖端压头移动速率和划痕长度分别为 1.5 mm/min 和 5 mm。利用配备有 20 nm 半径的玻氏金刚石压头尖端的 MTS Nano Indenter G200 系统测试涂层的硬度和弹性模量,采用连续刚度模式,压入深度为 2000 nm,硬度取硬度曲线平台区对应的数值,测试时每个样品在不同区域中进行 8 次重复压痕并取平均值。采用 TI980 纳米压痕仪测试涂层韧性,载荷 700 mN,三棱锥金刚石压头,锥角 90°,曲率半径小于 100 nm。通过 SEM 分析涂层的压痕微观形貌来评价涂层的韧性。

采用 TRB3 摩擦试验机在大气环境下进行往复式摩擦实验,以直径 6 mm 的 Al₂O₃ 球为对磨配副,实验中施加 5 N 的恒定载荷和 6 mm 的滑动行程,频率和滑动速率分别设定为 5 Hz 和 94.2 mm/s。摩擦测试结束后,用 ASTQ 表面轮廓仪测量磨损轨迹轮廓。涂层磨损率(K)为:

$$K = \frac{V}{FL} \quad (1)$$

式中, V 为涂层的磨损体积(mm³), F 为施加在涂层上的载荷(N), L 为滑动距离(m)。利用 Quanta 250 SEM 研究涂层磨痕形貌,结合 X-Max EDS 分析磨痕内部及磨屑的元素成分变化。采用 In Via-reflex Raman 光谱仪(波长 532 nm)对摩擦过程中产生的磨屑相组成做进一步分析。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的微结构分析

表 2 给出了不同 Mo 含量下 CrAlMoN 涂层的化学组成、厚度以及表面粗糙度。通过受控阴极真空电弧复合技术制备的涂层厚度范围为 6.03~9.47 μm,而且 A1~C2 样品的厚度呈先下降后增加趋势,其原因主要是靶材正前方等离子体密度最高,沉积速率最快。其中, A1~A4 样品中 Al 含量变化相对较小,从 36.76%降低至 27.53%;但样品 A4 到 C1 样品中 Al 含量变化较大,由 27.53%骤降至 8.64%。相应地, Mo 含量也出现骤增,从 6.38%至 16.5%。另外,随着 Mo 含量的增加, N 含量降低也较为显著, Mo 固溶进氮基涂层更倾向生成具有氮空位的 Mo₂N 晶体相,且重原子 Mo 在沉积过程中会将轻原子撞击溅射出,导致涂层中 N 含量较低。根据涂层表面粗糙度结果, A2 与 C1 涂层的表面粗糙度较大,原因是基底摆放位置与 2 块电弧靶形成的低夹角,导致电弧沉积时较多大颗粒喷射有关。图 2 给出了不同组分 CrAlMoN 涂层的表/截面形貌。可以看到,所有涂层表面无明显微裂纹,但因受控阴极真空电弧大颗粒协同污染的影响,涂层均出现了大尺寸的液滴和液滴剥落后留下的微坑缺陷^[21]。例如, C1 样品可以清楚看到大液滴的存在(图 2c),且大液滴贯穿涂层生长(图 2g),大颗粒剥落后则形成较大孔洞,使得涂层粗糙度较大。另外,如图 2e~h 所示,所有涂层的截面呈现致密的柱状结构并垂直于基底生长,除 C1 样品外,其他涂层内未有大颗粒出现,推测其原因是沉积过程中大颗粒与涂层结合较弱,在后续等离子体轰击时极易剥落。需要指出的是,过渡层中 Cr 与 CrN 层因结构成分相似,界面模糊不易分辨,但 CrN 与 CrAlMoN 涂层界面清晰,涂层经液氮冷冻脆断后,界面处未有裂纹等缺陷出现,表明涂层膜基结合较好。

表 2 不同位置 CrAlMoN 涂层的化学组成、厚度和表面粗糙度

Table 2 Chemical compositions, thicknesses and surface roughnesses of AlCrMoN coatings at different positions

Sample	Atomic fraction / %				Thickness / μm	Roughness / μm
	Cr	Al	Mo	N		
A1	22.28 ± 0.01	36.76 ± 0.25	0.72 ± 0.017	37.48 ± 0.24	9.32	0.150 ± 0.044
A2	22.74 ± 0.12	36.18 ± 0.22	1.21 ± 0.03	37.39 ± 0.22	7.15	0.219 ± 0.010
A3	23.42 ± 0.25	34.15 ± 0.32	2.55 ± 0.03	36.71 ± 0.30	6.35	0.137 ± 0.024
A4	26.89 ± 0.28	27.53 ± 0.16	6.38 ± 0.22	33.90 ± 0.17	6.01	0.080 ± 0.029
C1	38.40 ± 0.57	8.64 ± 0.09	16.5 ± 0.31	25.14 ± 0.41	6.16	0.200 ± 0.043
C2	44.73 ± 0.84	1.04 ± 0.04	19.47 ± 0.34	20.51 ± 0.34	8.86	0.082 ± 0.005

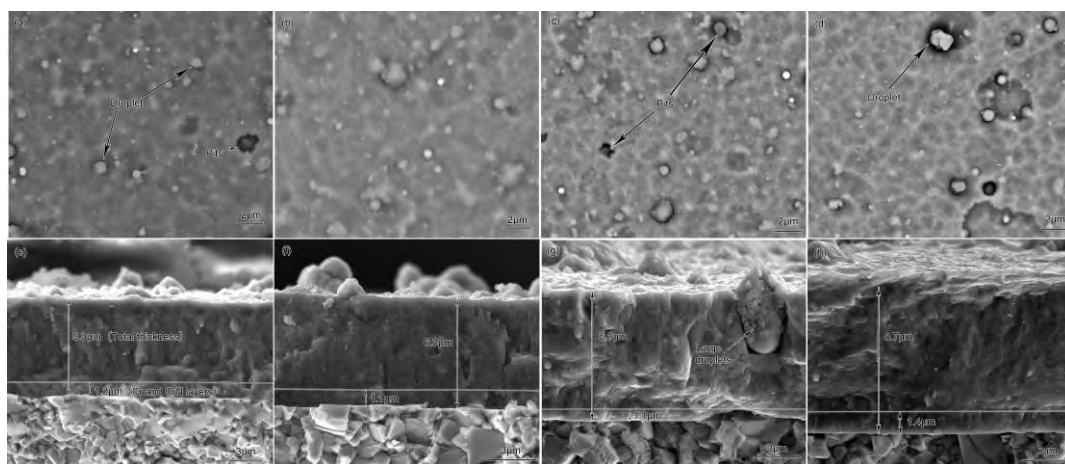


图 2 不同组分 CrAlMoN 涂层的表面和截面形貌的 SEM 像

Fig.2 Surfacial (a-d) and cross-sectional (e-h) SEM images of CrAlMoN coatings with different compositions (a, e) A1 (b, f) A3 (c, g) C1 (d, h) C2

图 3 给出了不同组分 CrAlMoN 涂层的 XRD 谱。由图可知, A1~A4 和 C1~C2 涂层均呈现 NaCl 型面心立方结构(图 3a 和 c), 其相应的衍射峰均可标定为(111)、(200)、(220)、(311)和(222), 表明 Mo 的加入并未改变原涂层的晶体结构。此外, 对于涂层 A1~A4, 随 Mo 含量增加, 涂层各衍射峰均向低角度偏移, 而基底峰保持不变。其原因主要源于大原子半径的 Mo 固溶及小原子半径的 Al 固溶量减少导致晶格膨胀^[22]。图 3b 所有样品(111)峰位的放大图也证实了增加 Mo 掺杂含量情况下的峰位向低角度移动。同时, 可以观察到, Mo 固溶 AlCrN 涂层均呈现明显的(111)晶面择优, 沉积晶粒通常优先沿表面能与应变能之和最低的方向生长, A1~A4 涂层因其 Al 含量较高, 导致涂层产生较大的应变和内应力, 同时电弧沉积技术带来的高入射能量使得涂层具有较高的应变能, 此时晶粒更倾向于沿应变能最低的(111)晶面生长, 以降低应变能。随 Mo 含量增加, (111)衍射峰变宽且衍射强度降低, (200)衍射峰强度逐渐升高, 这与文献^[23-25]报导的 Mo 固溶 AlCrN 涂层的择优变化一致。

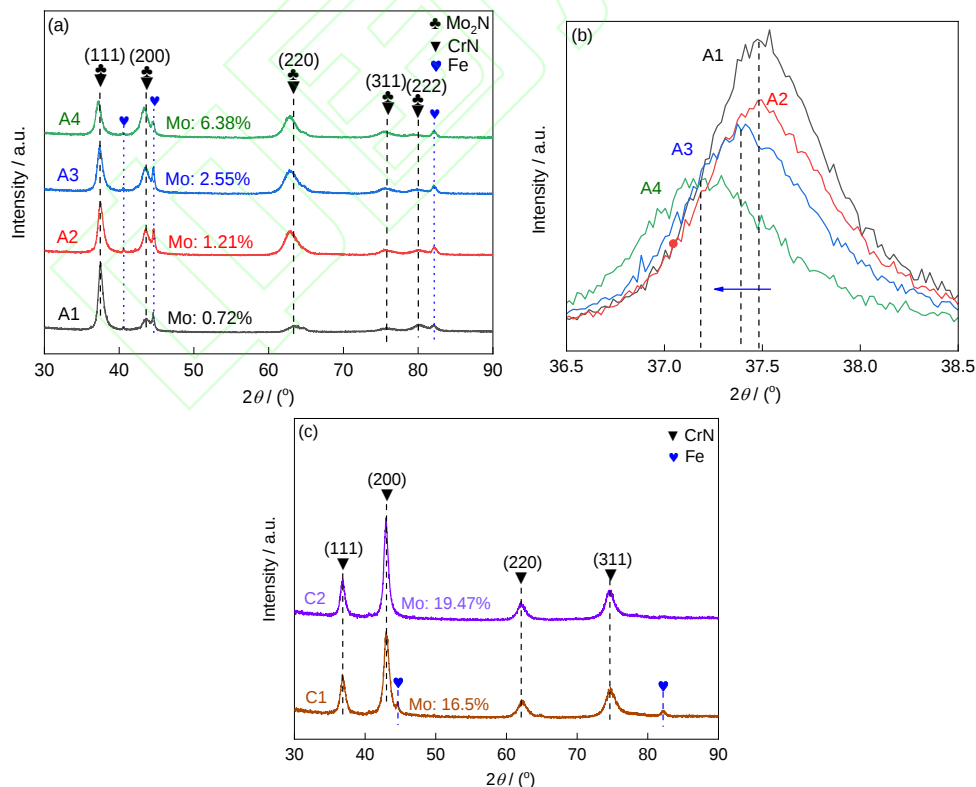


图 3 不同成分含量 CrAlMoN 涂层的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectra of CrAlMoN coatings with different compositions (a) A1-A4 samples (b) the enlarged view of (111) peak (c) C1 and C2 samples

为了更精细观察涂层的微观结构和相组成, 选择 Mo 含量为 2.55% (A3)和 19.47% (C2)的涂层, 观察其横截面形貌。图 4 是 A3 涂层的截面 STEM 像及 Mo 元素的 EDS 面扫结果。STEM 图明暗衬度是因涂层

中元素偏析差异不同所致,明亮处代表元素原子序数大,较重;暗处则代表原子序数小,较轻。结合图 4a 和 b, A3 涂层存在明显的周期性 Mo 元素偏析现象,其中较亮的是厚度为 3 nm 的富 Mo 层,较暗的则为厚度约 7 nm 的贫 Mo 层。发生此自组织分层现象的原因,是源于 Mo 掺杂使得反键轨道中进入更多的价电子,体系能量得到提升,从而产生元素分离倾向,且基架周期性的靠近-远离 CrMo 靶,Mo 原子半径较 Cr 原子大,会更易造成 Mo 周期性的散射丢失^[26,27]。

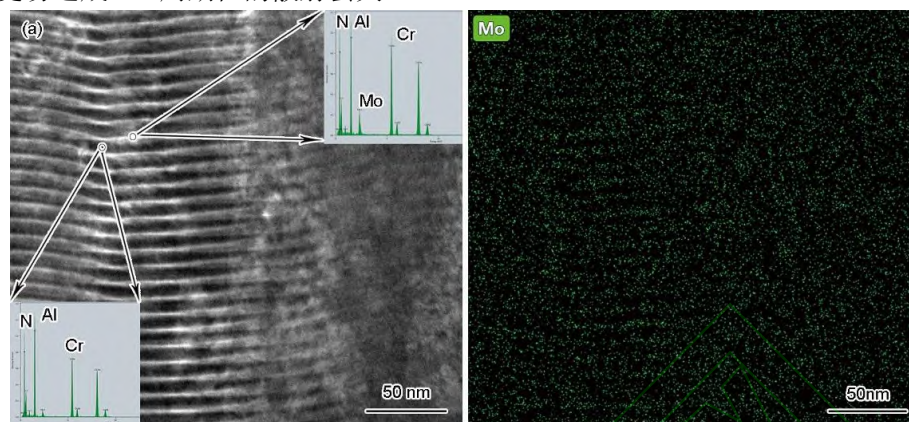


图 4 A3 涂层的 STEM 像(插图为亮层和暗层的 EDS 结果)及其 Mo 元素面分布
Fig.4 STEM image of A3 coating illustrated with EDS results for light and dark layers (insets) (a) and corresponding Mo element mapping (b)

图 5 所示为 A3 涂层和 C2 涂层的截面明场像、选区电子衍射(SAED)花样、HRTEM 像及其反 Fourier 变换(IFFT)图。由低倍形貌图观察可知(图 5a 和 e), 2 种涂层(低 Mo 和高 Mo)都以柱状晶结构沿垂直基底方向生长,这与之前 SEM 观察结果(图 2)一致,说明添加 Mo 并未打断柱状晶的连续生长。图 5b 和 c 为 A3 涂层的 HRTEM 像和 IFFT 图。结果表明, A3 涂层微观上存在晶格常数起伏,这可能是由于 Mo 的引入造成了较大的微观尺度上成份起伏,其中图 5b 和 c 中的 IFFT 图测量的晶面间距符合(Cr, Al, Mo)N 固溶体相和 Mo_2N 晶体相,且图 5c 中的 IFFT 图可观察到明显的位错及位错对,位错的产生会提高晶面滑移的难度从而提高涂层的硬度。C2 涂层的 HRTEM 像和 IFFT 图如图 5f 和 g 所示, Al 的存在形式主要是以 CrAl 和 AlCr 金属相存在,涂层中并未发现 AlN 晶体相, Mo 固溶进 CrN 晶体结构中,形成(Cr, Mo)N 固溶体结构,同时在涂层中也发现 Mo_2N 晶体相。A3 和 C2 涂层的选区电子衍射(SAED)结果如图 5d 和 h 所示。2 种涂层均是 fcc 结构,其衍射环均可标定为固溶体相(111)、(200)和(220),说明 Mo 的掺杂并未改变涂层的晶体结构。结合 XRD 和 TEM 结果可以得出, Mo 原子取代了在(Cr, Al)N 固溶体结构中的 Al 或 Cr 原子,形成了(Al, Cr, Mo)N 固溶体相。同时,少量的 Mo 原子会与 N 原子反应形成 Mo_2N 晶体相^[28]。

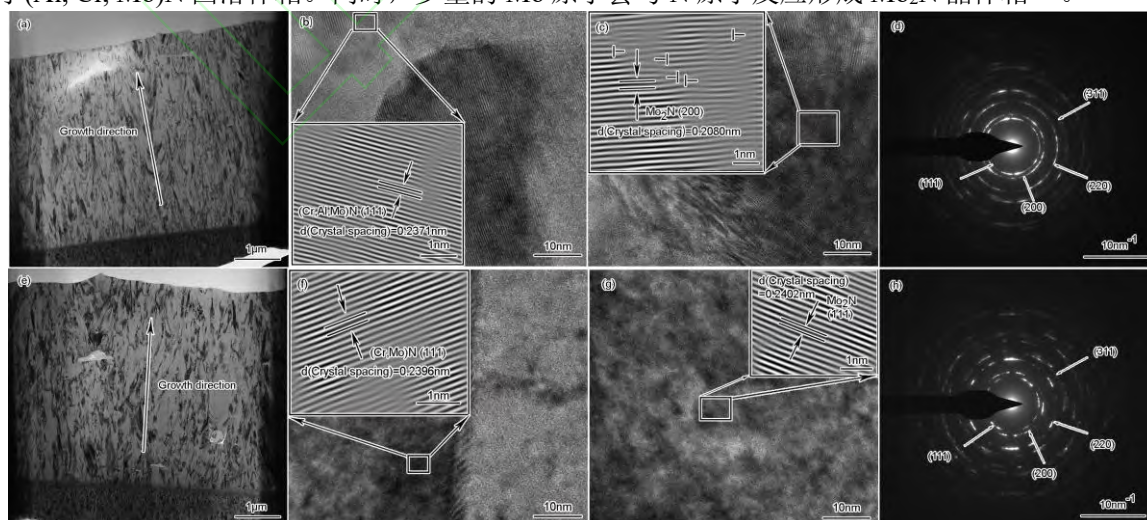


图 5 A3 涂层和 C2 涂层的相组织和微观结构表征
Fig.5 Phase structure and microstructure of CrMoAlN coatings of A3 coating (a-d) and C2 coating (e-h) (d —crystal spacing)
(a, e) low-magnification morphologies
(b, c) HRTEM images at different regions and inverse fast Fourier transform (IFFT) plots (insets) of A3
(f, g) HRTEM images at different region and IFFT plots (insets) of C2
(d, h) selection area electron diffraction (SEAD) patterns

2.2 涂层的力学性能

图 6a 显示了不同组分涂层的硬度(H)以及弹性模量(E), 图 6b 显示了对应的 H/E 及 H^3/E^2 , 通常用 H/E 和 H^3/E^2 来评价涂层的抗弹性变形能力和抗塑性变形能力, H/E 和 H^3/E^2 的值越大, 表明涂层的韧性越好。从图 6a 中得知, H 与 E 随着 Mo 含量增加呈现先增加后减小的趋势, 其中 A3 涂层的 H 和 E 最高, 分别为 (38.7 ± 1.3) GPa 和 (580.9 ± 11.1) GPa。Mo 含量从 0.72% 增加至 2.55%, Al 含量从 36.76% 降低至 34.15%, 此时硬度增加 16.4%, 弹性模量增加 10.1%。 H 和 E 增加的原因可归结为 Mo 元素的固溶强化。根据式(2)可以计算出固溶不同原子后产生的综合影响^[29]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (2)$$

式中, N 涂层内的元素个数, c_i 为第 i 种元素的原子分数, $\bar{r} (= \sum_{i=1}^N c_i r_i)$ 为平均原子半径。计算结果表明, A1~A3 涂层随固溶 Mo 原子增加, 引起了较大的晶格畸变, 阻碍了位错的运动, 从而提高了硬度^[30]。其次, 在保持 fcc 结构不变的情况下, CrAlN 涂层体系的力学性能很大程度上取决于 Al 含量。尤其对 C1 和 C2 涂层, 由于 Al 含量和 N 含量快速降低, 硬度与弹性模量显著降低, 这可能与未能生成充分的陶瓷相有关^[31]。从图 6b 中得知, 随着 Mo 含量增加, H/E 和 H^3/E^2 的值呈先增加后减小的趋势, 其中 Mo 含量为 2.55% 的 AlCrMoN 涂层 H/E 和 H^3/E^2 的值最大, 且该涂层的硬度也是最大的, 涂层表现出优异的强韧性。可见, 少量的 Mo 固溶可以提升涂层力学性能, 但是 Al 含量对于涂层的力学性能影响更大, 原因是过量的 Mo 原子形成 Mo_2N 晶体相, 其硬度低于 CrN 和 AlN^[32]。

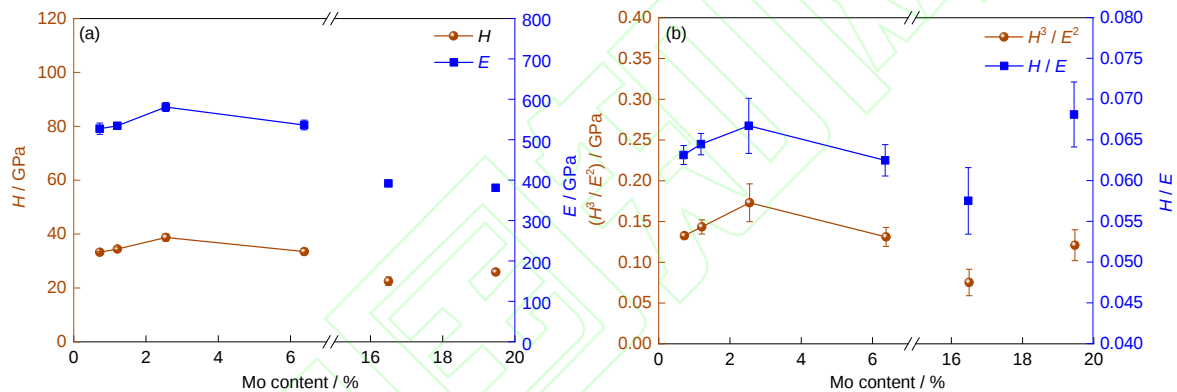


图 6 不同组分 CrAlMoN 涂层的硬度和弹性模量对比

Fig.6 Hardness (H) and elastic modulus (E) (a), and H/E and H^3/E^2 (b) of CrAlMoN coatings with different compositions

为了验证涂层韧性的变化趋势, 对 A1、A3、C1 和 C2 涂层进行纳米压痕实验, 结果如图 7 所示。可以看出, 涂层均未出现径向裂纹, 但 C1 涂层沿压痕边缘可见到明显的环形裂纹, 说明涂层韧性较差。此外, A3 涂层压痕边缘未出现变形挤压形成的堆积, 说明涂层具有较高的抗塑性变形能力和良好的韧性, 这与图 6b 的结果一致。

涂层的韧性还与涂层的临界载荷以及涂层的耐划擦裂纹扩展能力成正比。根据下式可计算得出涂层韧性的趋势^[33]:

$$CPR_s = Lc_1(Lc_2 - Lc_1) \quad (3)$$

式中, CPR_s 为涂层的耐划擦裂纹扩展能力(N^2), Lc_1 为裂纹萌生的临界载荷(N), Lc_2 为涂层刚开始出现剥落露出基体的载荷(N)。通过划痕实验可以得到涂层 Lc_1 和 Lc_2 的值。图 8 显示了 A1、A3、C1 和 C2 涂层的划痕形貌。如图 8a~d 中所示, 当 Mo 含量达到 2.55% (A3), 涂层的 Lc_2 从 A1 涂层的 67.01 N 增加至 80.96 N, 此时涂层的 Lc_2 最大, 涂层 Lc_1 值基本保持不变。随着 Mo 含量的进一步增加, 涂层的 Lc_1 由 43.11 N 降低到了 28.50 N。根据划痕实验得出的 Lc_1 和 Lc_2 的值计算得出 A1、A3、C1 和 C2 涂层的 CPR_s 分别为 1020.6、1631.71、1025.145 和 1303.43 N^2 , 这也侧面印证了 A3 涂层的韧性最佳。根据 Lc_1 的定义, A1 和 A3 均表现出较强的抗裂纹生成与扩展能力, 其中 C1 涂层的结合力较差, 主要是因为涂层内部的大颗粒增多导致涂层结构较为疏松所致。深入分析划痕形貌可知(图 8e 和 f), 涂层的破坏形式主要是划痕侧面的楔形剥落。

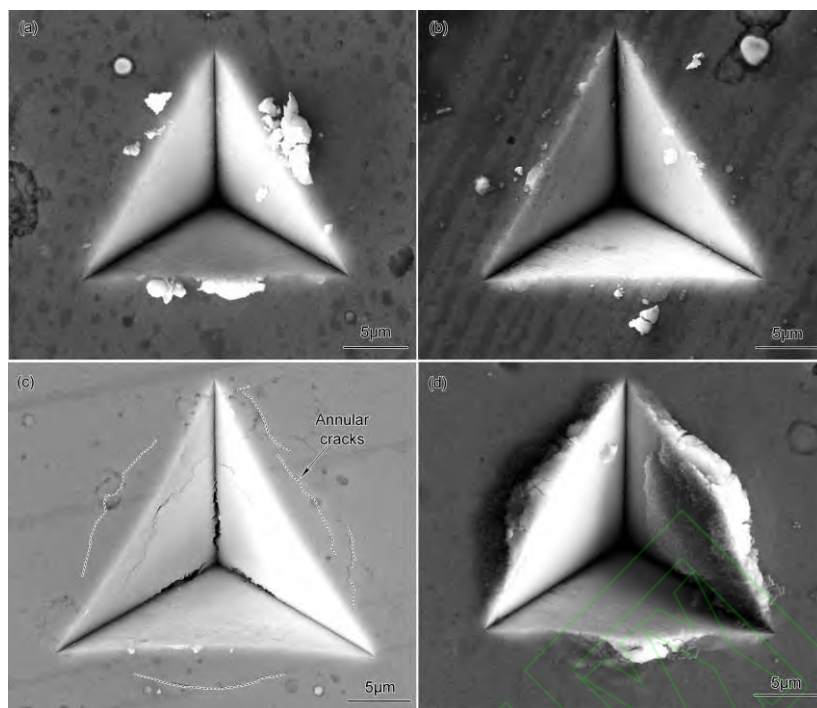


图 7 不同组分 CrAlMoN 涂层的纳米压痕形貌

Fig.7 Nanoindentation morphologies of CrAlMoN coatings with different compositions

(a) A1 (b) A3 (c) C1 (d) C2

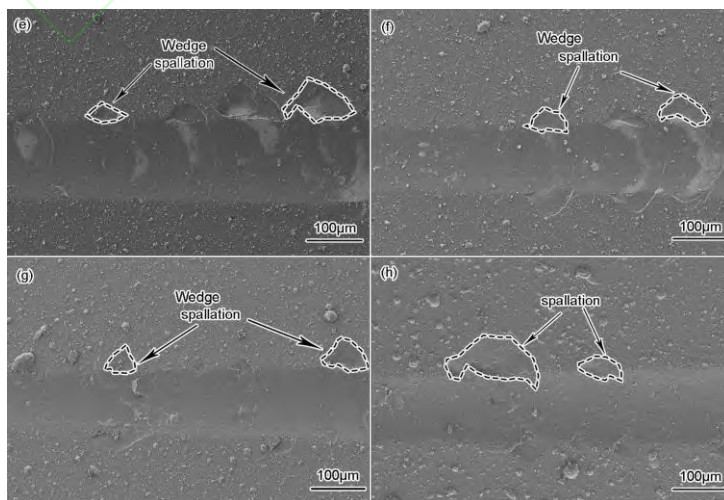
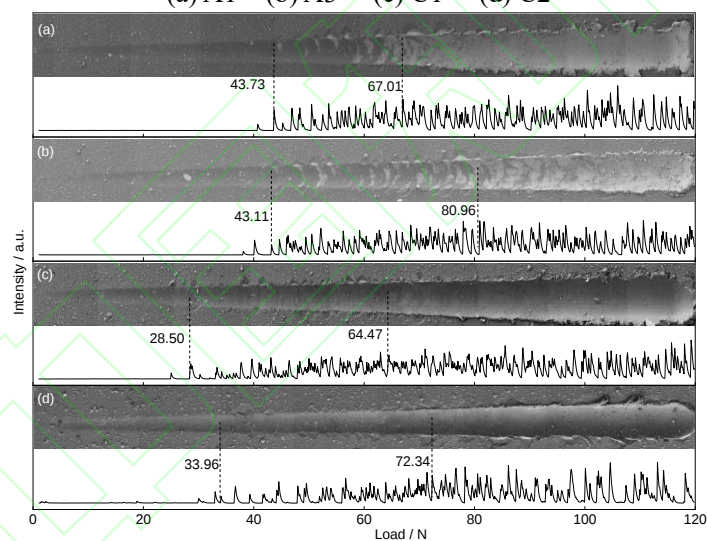


图 8 不同组分 CrAlMoN 涂层的划痕形貌及相应的裂纹扩展的放大图

Fig.8 Scratch morphologies of CrAlMoN coatings with different composition (a-d) and enlarged views of the corresponding crack propagation (e-h)

(a, e) A1 (b, f) A3 (c, g) C1 (d, h) C2

2.3 涂层的摩擦性能

图 9 显示了不同组分涂层的摩擦系数和磨损率。由图 9a 可知, 所有摩擦曲线在磨合期内, 摩擦系数先急剧上升, 而后迅速下降; 磨合期后, C1 和 C2 涂层的摩擦曲线出现较大波动; 随着摩擦距离的增加, 曲线出现普遍上升趋势。平均摩擦系数与磨损率结果如图 9b 所示。由于固溶强化作用, 不同组分 CrAlMoN 涂层均呈现良好的摩擦学性能, 摩擦系数在 0.32~0.51 之间变化。随着 Mo 含量的增加, 涂层的平均摩擦系数和磨损率均呈下降趋势。其中 A2 涂层的摩擦系数最高为 0.51 ± 0.01 , Mo 含量的增加可使涂层在常温摩擦过程中形成具有自润滑性质的 Magnéli 相氧化物 MoO_3 , 有效降低涂层与对磨球接触面的摩擦系数。涂层的硬度不是决定摩擦性能的唯一因素, 表面粗糙度也对涂层摩擦学性能有重要影响^[34]。对于 A1~A4 涂层, 由于 A2 涂层具有较高的表面粗糙度(表 1), 磨损率也最高, 为 $10.88 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 其原因是粗糙的表面易增加摩擦力的波动幅度, 且在摩擦过程中延长单次粘滑时的粘滞时间, 从而导致较差的摩擦性能。表面光滑的 A4 涂层磨损率最低, 为 $7.48 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。对于 C1 和 C2 涂层, C1 涂层由于较低的硬度以及较高的表面粗糙度, 磨损率高于 C2 涂层。

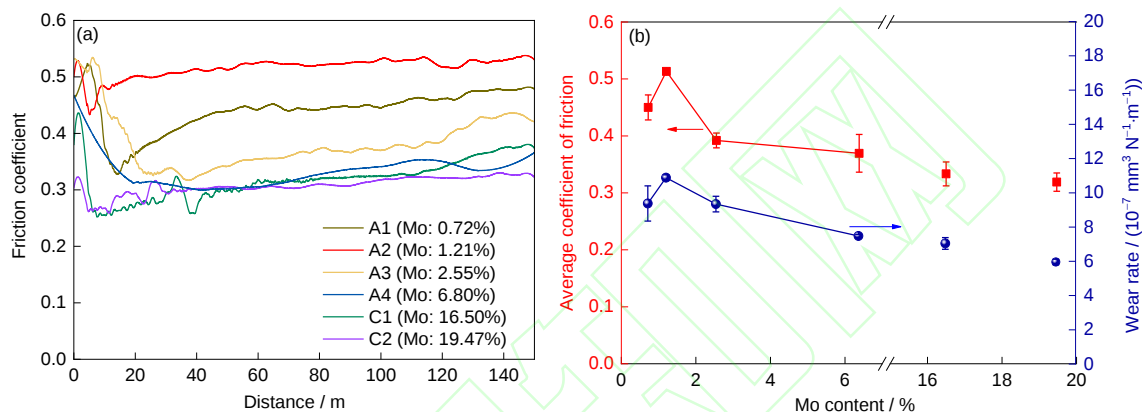


图 9 大气环境下 CrAlMoN 涂层相对 Al_2O_3 球滑动时的摩擦学性能

Fig.9 Friction curve (a) and average friction coefficient and wear rate (b) of CrAlMoN coating sliding relative to Al_2O_3 ball in atmospheric environment

为进一步揭示涂层的摩擦失效机制, 对 Al_2O_3 摩擦副表面磨迹和涂层磨痕形貌进行 SEM 观察。如图 10a~d 所示, 涂层磨痕内存在剥落坑, 表明涂层均有明显的剥落现象发生。随着 Mo 含量的增加, 剥落坑数量减少。除此之外, A1 和 A3 涂层内部存在少量轻微的犁沟, C1 和 C2 涂层的犁沟数量以及犁沟深度增加, 说明涂层出现磨粒磨损, 磨痕内部还存在少量的白色棒状磨屑, 推测这类物质是摩擦过程中形成的。4 种涂层磨痕宽度分别为 203.1、207.0、209.2 和 205.9 μm , 边缘出现了不同程度的剥落, 其中 A3 涂层的剥落程度较 A1 涂层轻, C2 涂层剥落程度较 C1 涂层轻, 分析是 A3 涂层和 C2 涂层具有更高的 H/E 及 H^3/E^2 值, 说明抗裂纹扩展和抗塑性变形能力优异, 有效降低了涂层在接触应力下的脆性剥落^[35]。结合图 11b 的 Raman 光谱结果, 发现磨屑中存在 MoO_3 及 Cr_2O_3 , 表明涂层还经历了氧化磨损。图 10e~h 显示了对应的 Al_2O_3 对磨球的磨斑形貌。由图可知, 磨斑内部均出现明显的转移膜, A3 涂层的磨斑直径较 A1 涂层小, A3 对应的对磨球上基本无磨屑, 说明更优强韧性涂层可以抑制磨屑产生。

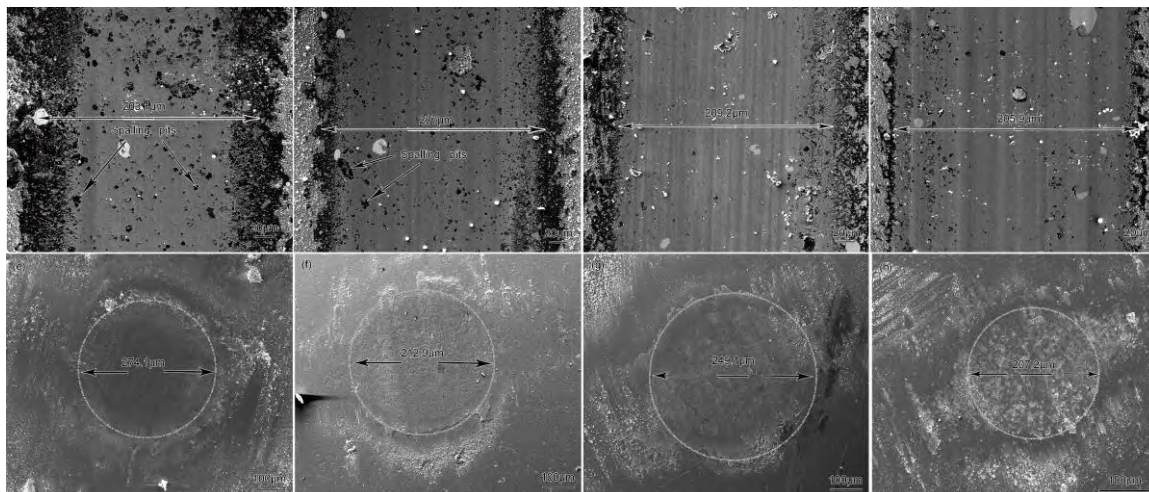


图 10 不同组分 CrAlMoN 涂层的磨痕形貌及对应的 Al_2O_3 摩擦副的磨斑形貌

Fig.10 Morphologies of wear marks of CrAlMoN coatings with different composition (a-d) and the corresponding wear spot morphologies for the Al_2O_3 friction pair

(a, e) A1 (b, f) A3 (c, g) C1 (d, h) C2

选取图 10c 中的样品对磨痕表面进行元素分析, 结果如图 11a 所示。涂层具有较强的排屑能力, 磨屑主要堆积在磨痕顶部。磨痕内部并未发现明显的氧化行为, 磨屑集中处富 Cr 和 Mo, 贫 Al。对涂层磨屑的 Raman 光谱分析如图 11b 所示。可见, 在 930 和 546 cm^{-1} 出现明显峰位, 分别对应 MoO_3 相^[36]和 Cr_2O_3 相^[37]。还发现有明显的 fcc-(Cr, Al)N 相^[38]。并且, 随着 Mo 含量的增加, MoO_3 峰的强度逐渐增加, 说明当 Mo 掺杂量低于 2.55% 时, 磨屑的主要成份为 Cr_2O_3 。当 Mo 掺杂量大于 2.55% 时, 磨屑成份是 Cr_2O_3 和 MoO_3 混合氧化物, Mo 和 Cr 氧化物的存在主要是在涂层磨损过程中摩擦闪温作用下氧化生成。随着 Mo 含量的增加, 在摩擦过程中逐渐生成更多的 MoO_3 , MoO_3 具有较低的剪切强度, 能明显降低涂层的摩擦系数及磨损率。综上所述, 本工作中各 CrAlMoN 涂层的磨损机制主要为轻微的磨粒磨损、氧化磨损及局域点状剥落。

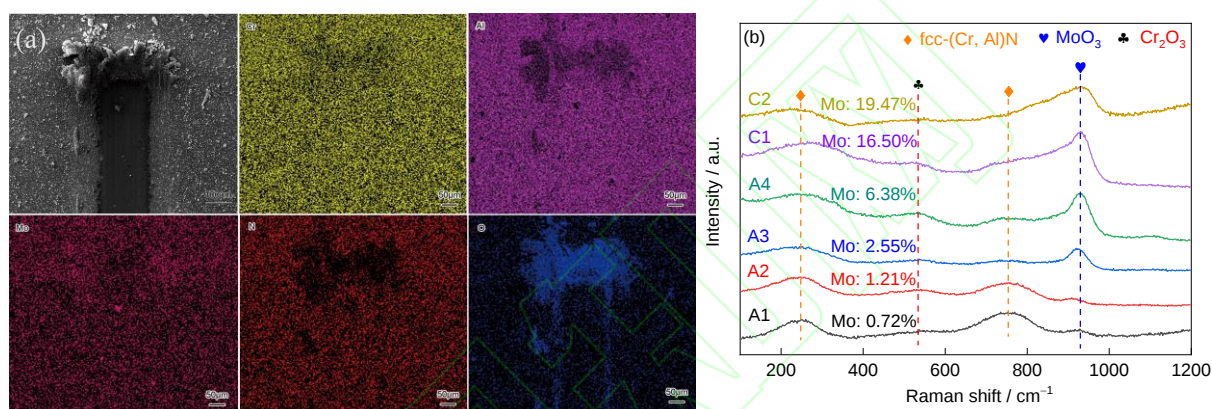


图 11 A3 涂层磨痕的 SEM 像和相应的 EDS 成分面分布图, 及 CrAlMoN 涂层磨痕处的 Raman 光谱

Fig.11 SEM image of the wear mark and corresponding EDS element mapping for A3 sample (a) and Raman spectra at the wear mark of CrAlMoN coatings (b)

3 结论

(1) 大原子半径的 Mo 固溶及小原子半径的 Al 固溶量减少导致晶格膨胀使得 XRD 峰位向低角度偏移, CrAlMoN 涂层呈 fcc 结构, 涂层的择优取向随 Mo 含量增加由 (111) 转变为 (200), Mo 原子取代 (Cr, Al)N 结构中的 Al 或 Cr 原子, 以固溶体形式存在, 形成 (Cr, Al, Mo)N 固溶体相。此外, 部分 Mo 原子还与 N 原子反应形成 Mo_2N 晶体相。

(2) 低 Mo 固溶量 (0.72%~2.55%) 对涂层起到较好的固溶强化作用, 使涂层硬度及韧性同步提升; 但当 Mo 固溶量超过 2.55% 时, 由于 Al 含量的降低, 涂层的硬度及韧性开始降低; Mo 含量为 2.55% 的 CrAlMoN 涂层表现出高强韧性。

(3) 随着 Mo 含量的增加, 由于生成的 MoO_3 含量逐渐增加, 摩擦系数和磨损率都出现了降低。其中 Mo 含量为 1.21% 的 CrAlMoN 涂层的摩擦系数和磨损率的异常上升归结于其表面的高粗糙度。涂层的总体磨损机制为轻微的磨粒磨损、氧化磨损及局域点状剥落。

参考文献

- [1] Yang B, Chen L, Chang K K, et al. Thermal and thermo-mechanical properties of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2012, 35: 235
- [2] Reiter A E, Mitterer C, de Figueiredo M R, et al. Abrasive and adhesive wear behavior of arc-evaporated $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ hard coatings [J]. Tribol. Lett., 2010, 37: 605
- [3] Li W Z, Polcar T, Evaristo M, et al. High temperature properties of the Cr-Nb-Al-N coatings with increasing Al contents [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 228: 187
- [4] Wang Y X, Tang Y J, Wan W, et al. Effect of Ni doping on the microstructure and toughness of CrAlN coatings deposited by magnetron sputtering [J]. Mater. Res. Express, 2020, 7: 026414
- [5] Wang C C, Xu B B, Wang Z Y, et al. Tribological mechanism of (Cr, V)N coating in the temperature range of 500–900 °C [J].

Tribol. Int., 2021, 159: 106952

[6] Zhang Y P, Wang Z Y, Guo P, et al. Enhanced tribological behavior of VAIN hard ceramic coating with intermittent amorphous carbon layer [J]. Ceram. Int., 2023, 49: 15091

[7] Liu C B, Pei W, Huang F, et al. Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution [J]. Vacuum, 2016, 125: 180

[8] Hollerweger R, Zhou L, Holec D, et al. Controlling microstructure, preferred orientation, and mechanical properties of Cr-Al-N by bombardment and alloying with Ta [J]. J. Appl. Phys., 2016, 119: 065304

[9] Qi Z B, Wu Z T, Wang Z C. Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 259: 146

[10] Tian J L, Hu C, Chen L, et al. Structure, mechanical and thermal properties of Y-doped CrAlN coatings [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2021, 31: 2740

[11] Bobzin K, Brögelmann T, Kalscheuer C. Arc PVD (Cr, Al, Mo)N and (Cr, Al, Cu)N coatings for mobility applications [J]. Surf. Coat. Technol., 2020, 384: 125046

[12] Chen L, Liu Z Q, Xu Y X, et al. Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Cr-Al-N coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2015, 275: 289

[13] Rajput S S, Gangopadhyay S, Yaqub T B, et al. Room and high temperature tribological performance of CrAlN(Ag) coatings: the influence of Ag additions [J]. Surf. Coat. Technol., 2022, 450: 129011

[14] Shi J, Chen Y, Liu H, et al. Effect of Mo and C contents on the crystal structure and properties of AlCrN films [J]. China Surf. Eng., 2022, 35(6): 286

(施杰, 陈云, 刘浩等. Mo 和 C 含量对 AlCrN 薄膜组织和性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2022, 35(6): 286)

[15] Wang Y X, Ji Y. Influence of Mo doping on the microstructure, friction, and wear properties of CrAlN films [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2021, 30: 1938

[16] Sergevnin V S, Blinkov I V, Belov D S, et al. Phase formation in the Ti-Al-Mo-N system during the growth of adaptive wear-resistant coatings by arc PVD [J]. Inorg. Mater., 2016, 52: 735

[17] Fu Y Q, Zhou F, Zhang M D, et al. Structural, mechanical and tribocorrosion performances of CrMoSiN coatings with various Mo contents in artificial seawater [J]. Appl. Surf. Sci., 2020, 525: 146629

[18] Qi D L, Chen J J, Liu J, et al. Influence of molybdenum addition on oxidation resistance of CrN coatings [J]. Rare Met. Mat. Eng., 2021, 50: 1505

(齐东丽, 陈建金, 刘俊等. 钼添加对 CrN 涂层抗氧化性能的影响(英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50: 1505)

[19] Wang Y X, Lou B Y. Microstructure and high-temperature friction and wear properties of CrAlMoN film [J]. Oxid. Met., 2021, 95: 239

[20] Fu X J, Li R C, Li Y, et al. Tribological properties of CrN and CrAlN coatings in the presence of organic molybdenum additives [J]. China Surf. Eng., 2021, 34(6): 181

(付小静, 李瑞川, 李阳等. 有机钼添加剂作用下 CrN 和 CrAlN 涂层的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2021, 34(6): 181)

[21] Zhou D W, Wang Z Y, Zhang Y, et al. Stimulated corrosion damage of Ti-Al-N multilayer coatings under interval salt spray and hot condition [J]. Corros. Sci., 2023, 222: 111431

[22] Wang L, Fu Z Q, Yue W, et al. Effect of W content on tribological performance of CrWN coating under Dry friction and oil lubrication conditions [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2019, 48: 2371

(王莉, 付志强, 岳文等. W 含量对 CrWN 涂层在干摩擦和油润滑下的摩擦学性能影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48: 2371)

[23] Yu G Q, Tay B K, Lau S P, et al. Effects of N ion energy on titanium nitride films deposited by ion assisted filtered cathodic vacuum arc [J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 374: 264

[24] Wang L, Wang Z Y, Chen R D, et al. Preparation and erosion performance of composite CrN coatings through zigzag structural design [J]. China Surf. Eng., 2023, 36(3): 65

(王莉, 王振玉, 陈仁德等. 复合 zigzag 结构 CrN 涂层的设计制备及冲蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2023, 36(3): 65)

[25] Zhou S H, Kuang T C, Qiu Z G, et al. Microstructural origins of high hardness and toughness in cathodic arc evaporated Cr-Al-N coatings [J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 493: 1067

[26] Zhou S H, Zhao W C, Qiu Z G, et al. Improved load-bearing capacity of Mo-doped Ti-N coatings: effects of Mo alloying and GB

plasticity [J]. Surf. Coat. Technol., 2021, 424: 127630

[27] Meindlhumer M, Ziegelwanger T, Zalesak J, et al. Precipitation-based grain boundary design alters Inter- to Trans-granular Fracture in AlCrN Thin Films [J]. Acta Mater., 2022, 237: 118156

[28] Iram S, Wang J M, Cai F, et al. Effect of bilayer number on mechanical and wear behaviours of the AlCrN/AlCrMoN coatings by AIP method [J]. Surf. Eng., 2021, 37: 536

[29] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2008, 10: 534

[30] Chen Y, Xu Y X, Zhang H Q, et al. Improving high-temperature wear resistance of arc-evaporated AlCrN coatings by Mo alloying [J]. Surf. Coat. Technol., 2023, 456: 129253

[31] Fan Q X, Zhang J J, Wu Z H, et al. Influence of Al content on the microstructure and properties of the CrAlN coatings deposited by arc ion plating [J]. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2017, 30: 1221

[32] Lu C, Jia J H, Fu Y Y, et al. Influence of Mo contents on the tribological properties of CrMoN/MoS₂ coatings at 25–700 °C [J]. Surf. Coat. Technol., 2019, 378: 125072

[33] Zhang S, Sun D E, Fu Y Q, et al. Toughness measurement of thin films: a critical review [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 198: 74

[34] Perfilyev V, Moshkovich A, Lapsker I, et al. The effect of vanadium content and temperature on stick-slip phenomena under friction of CrV(x)N coatings [J]. Wear, 2013, 307: 44

[35] Sergevnin V S, Blinkov I V, Volkhonskii A O, et al. Structure formation of adaptive arc-PVD Ti-Al-Mo-N and Ti-Al-Mo-Ni-N coatings and their wear-resistance under various friction conditions [J]. Surf. Coat. Technol., 2019, 376: 38

[36] Camacho-López M A, Escobar-Alarcón L, Picquart M, et al. Micro-Raman study of the *m*-MoO₂ to α -MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation [J]. Opt. Mater., 2011, 33: 480

[37] Xu B B, Guo P, Wang Z Y, et al. Anti-wear Cr-V-N coating via V solid solution: microstructure, mechanical and tribological properties [J]. Surf. Coat. Technol., 2020, 397: 126048

[38] Iram S, Cai F, Wang J M, et al. Effect of addition of Mo or V on the structure and cutting performance of AlCrN-based coatings [J]. Coatings, 2020, 10: 298