

钛合金及其表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的冲蚀行为

蓝恩辉^{1,2}, 代明江^{1,2}, 胡 芳², 林松盛², 侯惠君²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510651)

摘 要: 采用多弧离子镀技术在 TC11 钛合金表面制备了厚度为 18.7 μm 的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜, 用 45 μm 白刚玉通过微喷砂试验机评价 TC11 钛合金及 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜在 30° 和 90° 攻角下的抗冲蚀性能, 并分析其冲蚀机理。结果表明: 30° 攻角下, 冲蚀砂量为 70 g 时, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜被冲破, 此时该多层膜的冲蚀坑深度为 21.88 μm , TC11 钛合金基材为 269.9 μm 。90° 攻角下, 冲蚀砂量为 20 g 时, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜被冲破, 此时该多层膜的冲蚀坑深度为 8.95 μm , TC11 钛合金基材为 46.96 μm 。30° 攻角下, 钛合金的冲蚀以微切削为主, 多层膜以微切削和微断裂为主。在 90° 攻角下, 钛合金的冲蚀以点坑冲蚀为主, 多层膜以裂纹萌生扩展和点坑冲蚀的混合冲蚀为主。

关键词: TC11 钛合金; Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜; 冲蚀机理

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)06-0029-05

Erosion Behaviors of Titanium Alloy and Ti/TiN/Zr/ZrN Multilayer Coatings Deposited on Titanium Alloy

LAN En-hui^{1,2}, DAI Ming-jiang^{1,2}, HU Fang², LIN Song-sheng², HOU Hui-jun²

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081; 2. Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: Ti/TiN/Zr/ZrN coating with a thickness of 18.7 μm was deposited on TC11 substrate by multi-arc ion plating. Erosion resistance of titanium alloy and Ti/TiN/Zr/ZrN coating was evaluated using white alundum abrasive of 45 μm by micro-blasting equipment at the impact angle of 30° and 90°, and the erosion mechanism was also analysed. The results show that the multilayer coatings are broken when the erosion sand weight is 70 g at the impact angle of 30°, and the erosion depth of the coating is 21.88 μm while titanium alloy is 269.9 μm . The multilayer coatings are broken when the erosion sand weight is 20 g at the impact angle of 90°, and the erosion depth of the coatings is 8.95 μm while titanium alloy is 46.96 μm . The erosion mechanism of titanium alloy is micro-cutting at the impact angle of 30° and pitting at the impact angle of 90°, while multilayer coatings is micro-cutting and micro-cracks at the impact angle of 30° and micro-crack fracture at the impact angle of 90°.

Key words: TC11 titanium alloy; Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings; erosion mechanism

0 引 言

冲蚀磨损是近几十年来摩擦学领域科研工

作者的一个重点研究对象。固体颗粒冲蚀磨损问题广泛存在于各种工业部门中, 如机械、冶金、能源、建材、航空航天及军工等, 因其对设备、材

收稿日期: 2012-07-21; 修回日期: 2012-11-12

作者简介: 蓝恩辉(1986—), 男(汉), 广西南宁人, 硕士生; 研究方向: 材料表面工程

网络出版日期: 2012-11-28 16:06; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1606.003.html>

引文格式: 蓝恩辉, 代明江, 胡芳, 等. 钛合金及其表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的冲蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 29

料造成了严重的破坏。因此,严重的影响了机器的正常工作。为了有效地减少冲蚀磨损造成的损失,提高材料的利用率减少经济损失,国内外学者借助各种先进的检测分析技术,对冲蚀磨损的机理,从宏观到微观进行了多方面研究。目前,对冲蚀磨损机理的解说已达到了近十种^[1]。

钛合金因具有强度高、密度低、耐蚀性好等特点而被广泛应用于航空发动机压气机叶片中。但由于钛合金比较软,抗冲蚀性较差,航空发动机在使用过程中,压气机叶片处于高速旋转状态,夹杂着沙粒尘埃的空气在强大的气流下对压气机叶片造成严重的冲蚀,这必将造成压气机叶片的磨损,使发动机效率降低,甚至造成严重事故^[2]。因此,为了提高钛合金的抗冲蚀磨损性能,在其表面镀制一层硬质涂层,进而延长发动机的寿命。在单一 TiN、ZrN 等硬质涂层基础上,发展了多种先进复合涂层^[3-4]。李福球等人^[5]采用真空阴极电弧沉积技术,在不锈钢上沉积了多元多层软硬交替的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,得到一种综合性能更为优良的硬质膜层。

文中对 TC11 钛合金及其表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的抗冲蚀性能进行了评价,并对冲蚀后的试样进行了扫描电镜分析,探讨了 TC11 钛合金及多层膜的冲蚀机理。

1 试验方法

1.1 样品的制备

试样采用 TC11 钛合金(Ti-6Al-3.5Mo-1.8Zr),其热处理制度为:在 950 ℃ 下进行退火,时间为 1~2 h,然后空冷,再加热至 530 ℃,保温 6 h,再空冷。首次退火温度允许在 β 相变点以下 30~50 ℃ 范围内作适当调整。去应力退火温度为 530~580 ℃,保温 0.5~6.0 h,随后空冷或炉冷。其尺寸为 $\Phi 45 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$,试样表面粗糙度 $R_a=0.12 \mu\text{m}$ 。将冲蚀试样分为两组,一组试样为基体材料,另一组采用多弧离子镀技术在表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,其工艺规范为:采用 AS700DTX 型多弧离子镀膜机进行沉积,以 Ti、TiN、Zr 和 ZrN 4 层结构为 1 个周期,重复相同工艺参数沉积 8 个周期。

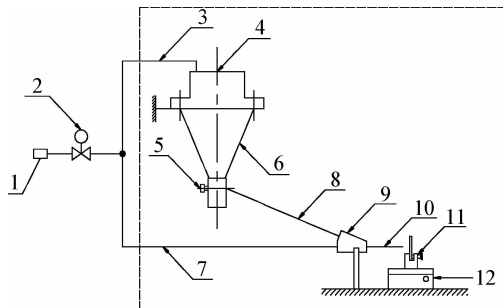
1.2 性能测试

利用 JEOL JSM-5910 型扫描电镜观察基体与多层膜的形貌及冲蚀部位,通过形貌分析,探

讨其冲蚀机理;采用 BMT Expert 3D 表面形貌仪对钛合金基体和 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜样品的不同的冲蚀坑形貌进行测量,得出冲蚀坑的深度。采用 HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪测试膜基结合强度,最大载荷 100 N,加载速度 100 N/min,划痕速度 5 mm/min,划痕长度 5 mm。

1.3 冲蚀试验

冲蚀试验在自行研制的虹吸式冲蚀试验机^[6](图 1)进行,可对冲蚀角度、冲蚀压力、出砂量进行调节。参数:空气压力 $P=0.15 \text{ MPa}$,喷嘴内孔直径为 $R=(1.500 \pm 0.075) \text{ mm}$,冲蚀颗粒的速度 $V=(30 \pm 2) \text{ m/s}$,冲蚀颗粒流量为 $(2.0 \pm 0.5) \text{ g/min}$,喷嘴与试样表面距离为 $(10 \pm 1) \text{ mm}$,冲蚀角度 $\alpha=30^\circ, 90^\circ$ 。冲蚀颗粒为 $45 \mu\text{m}$ 的白刚玉 Al_2O_3 。



1—Air compressor; 2—Air pressure regulator; 3—Air tube; 4—Vibrator; 5—Sand production regulator; 6—Funnel; 7—Air tube; 8—Sandpipe; 9—Gunjet; 10—Nozzl; 11—Specimen holder; 12—Impact angle regulator

图 1 冲蚀装置示意图^[6]

Fig. 1 Schematic of erosion test device^[6]

1.4 评价方法

(1) 对不同冲蚀砂量的试样进行冲蚀坑深度检测,比较 TC11 钛合金与多层膜的抗冲蚀性能。

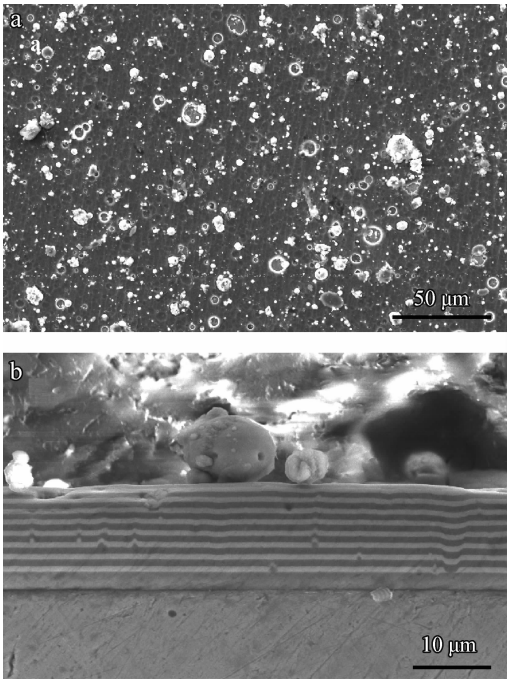
(2) 利用扫描电镜观察基体与多层膜冲蚀部位,通过形貌分析,探讨其冲蚀机理。

2 结果与分析

2.1 涂层表面及其截面形貌

图 2 为多层膜的表面及截面形貌图,从图中可以看出 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜表面与截面分布着大小不一的球形颗粒,这是由于多弧离子镀在沉积过程中,靶材上未完全电离的金属液滴直接沉积在试样表面上所形成的。这些液滴的存在会削弱多

层膜的性能,而 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜这种软硬更替的结构减小了液滴带来的负面影响,对多层膜的综合性能起到了良好的作用。多层膜的截面图如图 2(b)所示,黑色部分为 Ti/TiN 层,白色部分为 Zr/ZrN 层,可以清晰地看出该多层膜为 8 个周期,经测量其厚度为 18.7 μm 。



(a) Surface (b) Cross-section
图 2 试样表面和截面的 SEM 图

Fig. 2 SEM morphologies of surface and cross-section of samples

2.2 基体与多层膜的结合力

采用 HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪测试膜基结合强度。图 3 是该多层膜的划痕形貌,由图可知,在 B 点处该多层膜开始从基体上脱落,此处的加载力即是多层膜与基体的结合力,经过计算 B 点处的加载力约为 65 N。

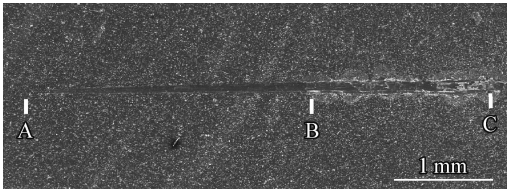


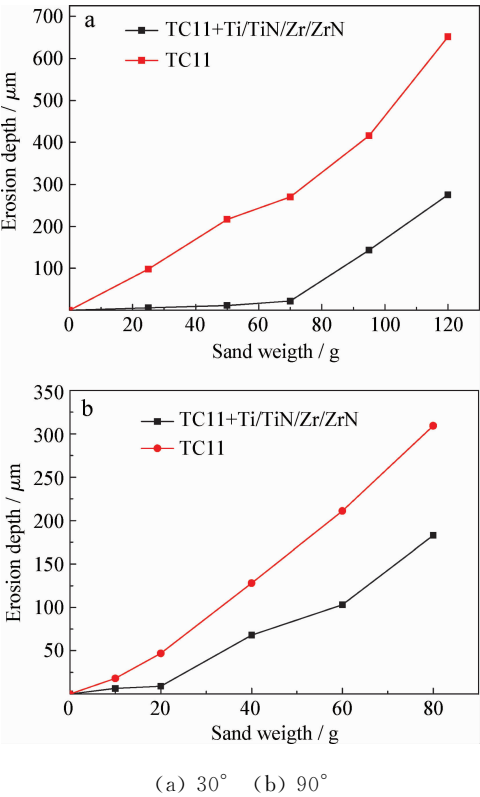
图 3 多层膜的划痕形貌

Fig. 3 Scratch track of the multilayer coatings

2.3 抗冲蚀性能及冲蚀机理分析

图 4 为 TC11 钛合金基材和多层膜在 30°攻

角、90°攻角的冲蚀砂量与冲蚀坑深度的关系图。从图中可以看出 TC11 钛合金基材的冲蚀坑深度与冲蚀砂量的关系曲线斜率较大,而 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜在未被冲破前冲蚀坑深度变化很小,曲线斜率几乎接近于零。图中的拐点是由于多层膜被冲破,冲蚀坑深度急剧增加,30°攻角的抗砂粒冲蚀量为 70 g,此时该多层膜的冲蚀坑深度为 21.88 μm ,TC11 钛合金基材为 269.9 μm 。90°攻角的抗砂粒冲蚀量为 20 g,此时该多层膜的冲蚀坑深度为 8.95 μm ,TC11 钛合金基材为 46.96 μm 。在 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜未被冲破前,由图 4 对比并通过计算得到 30°攻角下 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的抗冲蚀性能是 TC11 钛合金基体的 12 倍。90°攻角下,Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的抗冲蚀性能是 TC11 钛合金基体的 5 倍。



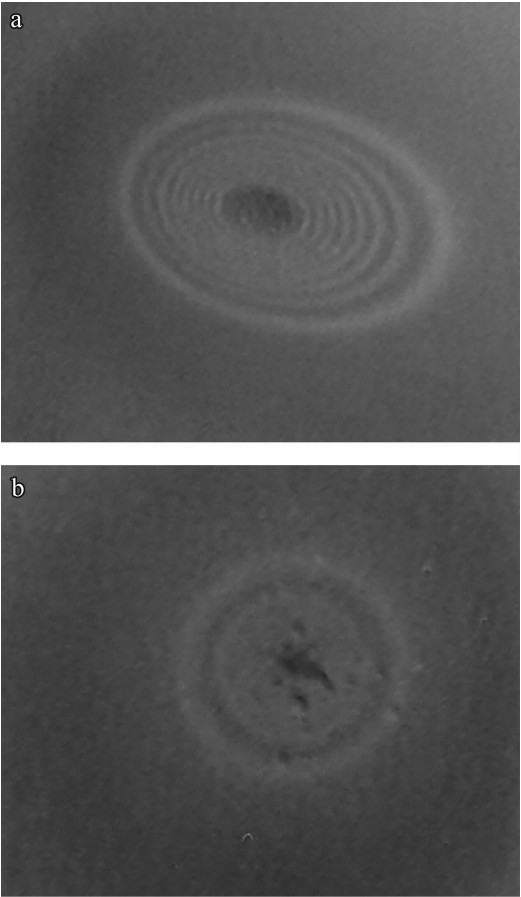
(a) 30° (b) 90°

图 4 TC11 钛合金和 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜在 30°和 90°攻角的冲蚀砂量与冲蚀坑深度的关系

Fig. 4 The relationships between sand production and erosion depth of TC11 and Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings at the impact angle of 30° and 90°

图 5 为该多层膜在 30°和 90°攻角下冲破后的宏观形貌,中心位置为冲破点,此处基体已经暴露出来,结合图 4 可以看出,多层膜在被冲破后其冲蚀速率仍然低于基体,对基体仍有一定的

保护作用。因此,Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜大大提高了基体的抗冲蚀性能。TC11 钛合金基材在高角度的抗冲蚀性能大于低角度的抗冲蚀性能,而 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜则相反。其原因为 TC11 钛合金是塑性材料,多层膜一般是脆性材料^[7-9]。



(a) 30° (b) 90°

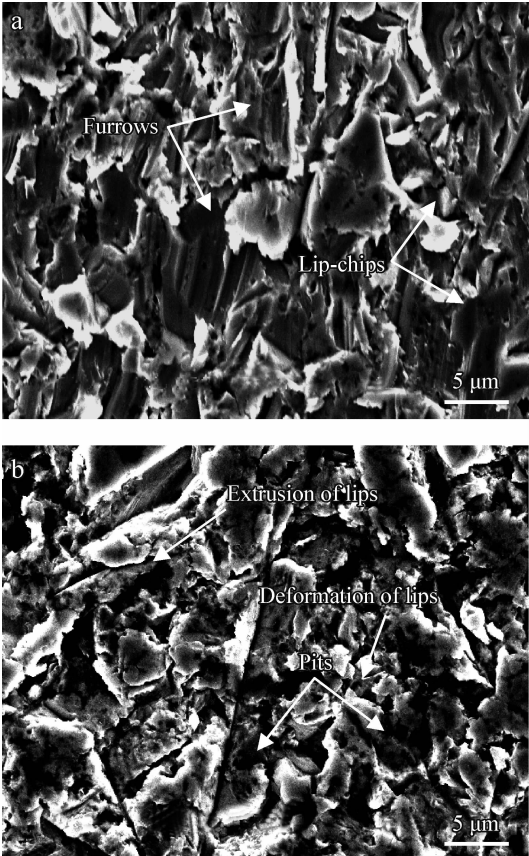
图 5 多层膜冲破后的宏观形貌

Fig. 5 Macrographs of the multilayer coatings after erosion

TC11 基体材料冲蚀部位的表面形貌见图 6。在 30°攻角下(图 6(a)),可以明显地看到冲蚀颗粒对基体的切削方向是由下至上的,冲蚀颗粒外形呈不规则形状,并存在棱角,在水平方向的分力对基材产生犁削作用,从图中可以看出冲蚀部位存在着多处犁沟,由于基体材料具有塑性,犁削出去的基材并没有马上脱落,而是被挤压在犁沟的两侧和前端,形成唇片,这部分材料将在下次冲蚀中再次被捶打或脱落。这体现了典型塑性材料的冲蚀机制——犁削与切削。

在 90°攻角下(图 6(b)),其冲蚀轨迹并没有出现 30°攻角明显的方向性,但存在少量切割痕迹,这是因为在该冲蚀角度下冲蚀颗粒主要是对

材料进行垂直方向的锻打,但由于冲蚀颗粒在气流中相互碰撞,部分颗粒与基材之间产生了一定的倾斜角度,呈现出了低角度切削,因而可以看到少量切割痕迹。由于冲蚀颗粒是脆性材料而基材为塑形材料,基材在垂直方向的作用力下产生很多凹坑,凹坑的周围存在着变形唇,随着冲蚀的不断进行,变形唇不断堆积,冲蚀颗粒不断地对变形唇进行锻打,经过多次的塑形变形,变形唇越来越薄,最终从基材上面脱落下来。



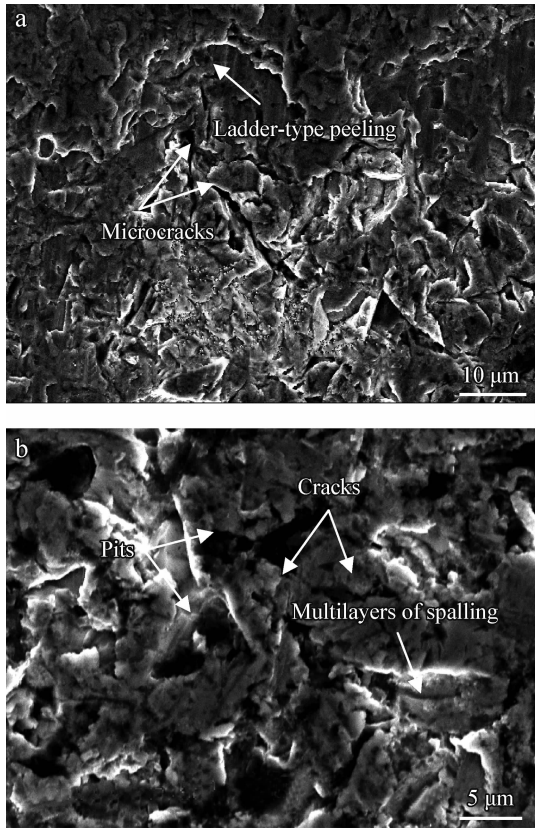
(a) 30° (b) 90°

图 6 磨损后基体的表面形貌

Fig. 6 SEM micrographs of the substrate after erosion

Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜冲蚀部位的形貌见图 7。在 30°攻角下(图 7(a)),并没有观察到如图 6(a)所示的大量的犁沟和唇片,这是因为多层膜为脆性材料,当硬质颗粒撞击其表面时,并没有发生塑性变形,而是直接被冲蚀颗粒的棱角刮切下来,但从图中可以看出冲蚀颗粒留下的切割痕迹是很少量的,可以推断多层膜的磨损并不是以低角度的切削为主。对此作进一步分析,带有一定动能的冲蚀颗粒撞击多层膜表面时,对表面的微切削只消耗了少量的能量,大部分能量将转化

为对多层膜具有锤击效应的能量,经过冲蚀颗粒的反复冲击,这些能量可能还产生了共振作用,使能量不断叠加,由于多层膜属于脆性材料具有低的断裂韧性,极易产生微裂纹,当叠加的能量大于使裂纹产生的能量时便产生了裂纹的萌生和扩展,使多层膜呈片状脱落^[10]。



(a) 30° (b) 90°

图 7 多层膜冲蚀后表面形貌

Fig. 7 SEM micrographs of the multilayer coatings after erosion

在 90° 攻角下(图 7(b)),图片中有大量的冲蚀坑和裂纹。凹坑的形成源于多层膜软硬交替的结构,塑性较好的金属层被粒子垂直冲击时,粒子镶入其内部留下了具有塑性特征的冲蚀坑。在该角度下多层膜的冲蚀机理表现为最外层的陶瓷层在冲蚀颗粒的冲击下产生大量的裂纹,裂纹与裂纹相遇造成了陶瓷层的断裂剥落,但由于金属层改善了多层膜的断裂韧性,延缓了裂纹的萌生,同时也起到了韧带链接作用,阻碍了裂纹的进一步扩展。因此,其抗冲蚀性能优于 ZrN、TiN 单层膜^[11]。随后暴露出来的金属层接着受到冲蚀,这时候又表现出了塑性冲蚀机制,所以从图中可看到冲蚀坑的存在。

3 结 论

(1) TC11 钛合金基材在高角度的抗冲蚀性能大于低角度的抗冲蚀性能,而 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜则相反。

(2) TC11 钛合金在 30° 冲蚀攻角的冲蚀磨损机制以犁削为主,90° 冲蚀攻角以点坑冲蚀为主。Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜在 30° 冲蚀攻角的冲蚀磨损机制为微切削和微裂纹,在 90° 冲蚀攻角的为裂纹萌生扩展和点坑冲蚀。

(3) 30° 攻角下,Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的抗冲蚀性能是 TC11 钛合金基体的 12 倍,90° 攻角下为 5 倍。Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜大大提高了基体的抗冲蚀性能。

参考文献

[1] 马颖,任峻,李元东. 冲蚀磨损研究的进展 [J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(1): 21-25.

[2] Tim J Carter. Common failures in gas turbine blades [J]. Engineering Failure Analysis, 2005, 2(12): 237-247.

[3] S. A. Muboyadzhyan. Erosion-resistant coatings for gas turbine compressor blades [J]. Russian Metallurgy (Metally), 2009(3):183-196.

[4] Brian Borawski, Judith A, Todd, et al. The influence of ductile interlayer material on the particle erosion resistance of multilayered TiN based coatings [J]. Wear, 2011, 271 (11/12): 2890-8.

[5] 李福球,洪瑞江,余志明,等. 真空阴极离子镀膜法制备 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜 [J]. 材料保护, 2009, 42(10): 17-19.

[6] 代明江,胡芳,林松盛,等. 一种虹吸式漏斗型固体粒子冲蚀实验装置; 中国专利, 200920264985.3 [P], 2009-12-22.

[7] 冯益华,邓建新,史佩伟. 陶瓷材料冲蚀磨损的研究[J]. 陶瓷学报, 2002, 23(3): 169-173.

[8] Lidija Curkovic, Ivan Kumic, Kresimir Grilec. Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics [J]. Ceramics International, 2011, 37(1): 29-35.

[9] 柳秉毅,程晓农. 韧性金属材料冲蚀磨损机理的研究 [J]. 江苏大学学报(自然科学版), 1992, 13(2): 40-46.

[10] Deng Jianxin, Wu Fengfang, Lian Yunsong, et al. Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings [J]. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012(35): 10-16.

[11] 奚运涛,刘道新,韩栋. ZrN 单层、多层、梯度层及复合处理层对不锈钢固体粒子冲蚀行为的影响 [J]. 摩擦学报, 2008, 28(4): 293-298.