

## 表面纳米化对304不锈钢/CrN薄膜力学性能的影响\*

付涛<sup>1a,b</sup>, 王长鹏<sup>1a</sup>, 侯斌<sup>1a</sup>, 朱晓东<sup>1a</sup>, 马胜歌<sup>2</sup>

(1.西安交通大学 a 金属材料强度国家重点实验室, b 生物医学信息工程教育部重点实验室, 西安 710049; 2.深圳八六三计划材料表面技术研发中心, 深圳 518029)

**摘要:** 表面纳米化可以显著改善金属材料的表面力学性能, 并促进氮、铬等原子的热扩散, 文中尝试采用表面纳米化技术改善金属基体/硬质薄膜的力学性能。对304不锈钢采用表面机械研磨处理获得纳米晶粒表层, 采用多弧离子镀膜方法在表面纳米化和粗晶粒的304不锈钢基体上沉积CrN薄膜。对两种膜基体系采用X射线衍射、显微硬度测试、压入法和划痕法膜基结合性能评价。结果表明, 表面纳米化影响了CrN膜层的组织结构, 明显提高了膜基体系的硬度和承载能力, 还改善了膜层的韧性, 膜基结合性能也得到提高。

**关键词:** 表面纳米化; 不锈钢; CrN; 硬度

**中图分类号:** TG178; TG142.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)05-0064-04

### Effects of Surface Nano-crystallization on Mechanical Properties of 304 Stainless Steel/CrN Film

FU Tao<sup>1a,b</sup>, WANG Chang-peng<sup>1a</sup>, HOU Bin<sup>1a</sup>, ZHU Xiao-dong<sup>1a</sup>, MA Sheng-ge<sup>2</sup>

(1. a State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, b Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049; 2. Shenzhen 863 Program Materials Surface Technology R&D Center, Shenzhen 518029)

**Abstract:** Surface nanocrystallization (SNC) can markedly improve surface mechanical properties of metallic materials and accelerate thermal diffusion of N, Cr, etc atoms. In this work we study the effects of SNC on mechanical properties of hard coating on metallic substrate. AISI 304 stainless steel was subjected to surface mechanical attrition treatment to obtain nanocrystalline surface layer. CrN film was deposited on nanocrystalline and coarse-grained 304 steel substrates by arc ion plating. The x-ray diffraction, microhardness test, adhesion tests of indentation and scratch methods showed that the film structure was varied by SNC; the hardness and load-bearing capability of the film/substrate system were obviously enhanced, the film toughness was improved, and the film adhesion was increased by SNC.

**Key words:** surface nanocrystallization; stainless steel; CrN; hardness

## 0 引言

表面纳米化可以显著改善金属材料的表面力学性能<sup>[1-4]</sup>, 同时纳米晶粒表层可以促进氮、铬等原子的热扩散, 形成强韧性好、与基体结合牢固的化学转化层<sup>[5,6]</sup>。金属基体/硬质薄膜一般属于软基体/硬膜、韧性基体/脆性膜体系。除膜基界面结合性能外, 基体硬度和承载能力、膜层的韧性都会影响金属基体/硬质薄膜体系的综合力学性能<sup>[7,8]</sup>。研

究表明, 通过表面机械研磨处理获得的纳米晶粒表层, 具有晶粒和硬度随深度梯度分布、塑韧性好、变形层厚等优点<sup>[1-4]</sup>。表面纳米化技术可为改善金属基体/硬质薄膜的力学性能提供新途径。文中在表面纳米化和粗晶粒304不锈钢基体上, 采用多弧离子镀膜方法沉积了CrN薄膜, 初步研究了表面纳米化对CrN薄膜组织结构和膜基体系力学性能的影响。

## 1 试验

试样为25 mm×25 mm×5 mm的304不锈钢片, 砂纸逐级磨光到1500#, 然后用10 μm的金刚石膏抛光; 其晶粒尺寸为30~50 μm, 得到粗晶粒试样。

收稿日期: 2010-07-12; 修回日期: 2010-09-08

基金项目: \*国家自然科学基金项目(50901058); 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室开放课题(KF0703)

作者简介: 付涛(1974—), 男(汉), 湖北襄樊人, 副教授, 博士。

在超声表面纳米化设备上,采用直径2 mm的不锈钢球对试样进行表面机械研磨处理,时间15 min(为避免试样过热,除使用压缩空气冷却外,每处理2 min,间隙2 min),制得纳米化试样,其表面晶粒降低到10nm,纳米层厚约39  $\mu\text{m}$ 。对表面纳米化的不锈钢试样再用1500#砂纸轻轻磨光,用10  $\mu\text{m}$ 的金刚石石膏抛光,除去表面粗糙层和污染层。

镀膜前用金属清洗剂超声清洗两种基体试样,然后用自来水冲洗,去离子水超声清洗,压缩空气吹干。在自制的多弧离子镀设备上沉积CrN薄膜,设备本底真空度 $7.3 \times 10^{-3}$  Pa。试样经过辉光清洗、离子轰击、镀Cr过渡层5 min后,开始镀CrN膜。镀膜时,Ar气体流速30  $\text{cm}^3/\text{min}$ , $\text{N}_2$ 气体流速300  $\text{cm}^3/\text{min}$ ,工作气压 $4.5 \times 10^{-1}$  Pa,试样在两个弧源之间的区域边旋转边镀膜,弧电流85 A,工作温度350~400  $^\circ\text{C}$ ,镀膜时间60 min,膜层厚度约3  $\mu\text{m}$ 。

采用扫描电镜观察试样表面形貌,采用X射线衍射分析试样晶体结构。采用上海泰明光学仪器有限公司的XH-1000显微硬度仪测试膜基体系的硬度,保载时间15 s,测试5次取平均值。采用TCY-A涂层压入仪(加载和卸载速率范围 $9.2 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-1}$  mm/min)、自制定载荷划痕仪(位移速率3.0 mm/s)、瑞士CSM公司生产的Revetest大载荷划痕仪(加载速率50 N/min,位移速率2.5 mm/s)评价膜基体系的结合性能。后三种仪器在测试时均采用洛氏压头,尖端曲率半径分别为200  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

抛光态304不锈钢检测到奥氏体( $\gamma$ )和马氏体( $\alpha'$ )的衍射峰(图1(a)),马氏体的出现是磨抛过程中应变诱发马氏体相变造成的<sup>[3,4]</sup>。表面纳米化后马氏体的衍射峰增强。两种基体在镀CrN膜后,仍检测到马氏体和奥氏体的弱衍射峰。膜层主要由CrN组成,但也可能含有少量 $\text{Cr}_2\text{N}$ 。比较衍射谱发现,两种基体上膜层CrN(200)的半高宽相同,但表面纳米化试样的(200)取向程度较低。因此,两种基体上膜层的晶粒度相近,但纳米晶粒基体影响了膜层的晶体取向。

### 2.2 显微硬度

粗晶粒304不锈钢的显微硬度约250 HV,经过15 min表面机械研磨处理后硬度升高到约500 HV。

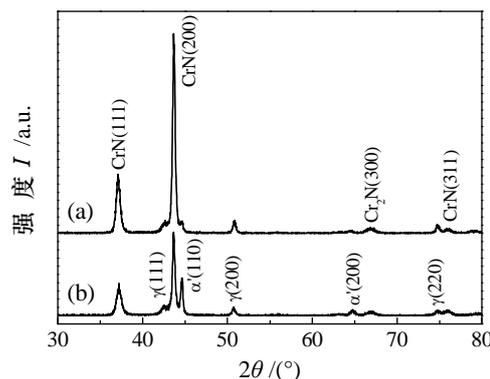


图1 (a)粗晶粒和(b)表面纳米化304基体/CrN薄膜体系的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of (a) coarse-grained and (b) surface nanocrystallized 304 steel/CrN film systems

对304不锈钢/CrN膜基体系进行显微硬度测试,发现在0.25 N和0.50 N的载荷下,表面纳米化试样均表现出较高的显微硬度和较小的压痕尺寸(图2)。在较低的载荷(0.25 N)下,表面纳米化使试样的硬度提高了26%,高于0.50 N载荷时的硬度升幅(16%)。其原因除了压入测试的尺寸效应,还与表面纳米化基体的表层硬度较高、并存在硬度梯度有关。在较小载荷下,高硬度表层对硬度测量值的贡献更大。表面机械研磨处理15 min可以在304不锈钢上产生30  $\mu\text{m}$ 以上深度的纳米晶粒表层<sup>[3,4]</sup>。根据压痕对

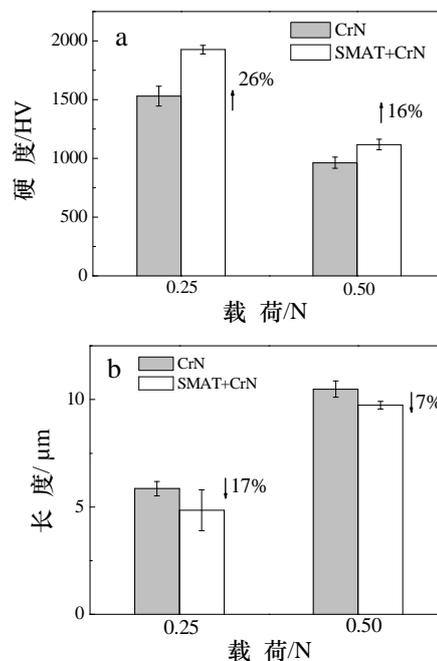


图2 两种膜基体系的(a)显微硬度和(b)压痕对角线长度  
Fig.2 (a) Microhardness and (b) indent diagonal length of the two film/substrate systems

角线的长度(图2(b)),可以估算两种载荷下的压入变形影响区均在以上纳米晶粒表层内。

### 2.3 膜层结合性能(压入法)

压入法是评价硬质薄膜结合性能的常用方法之一<sup>[7]</sup>。采用较大的压入载荷,使膜基体系发生大的塑性变形,可以评价膜层和膜基界面的力学性能。从图3可以看出,粗晶粒不锈钢基体上的CrN膜层在300 N和500 N的载荷下,膜层产生了径向裂纹,而且裂纹延伸到压痕以外区域,这种失效方式是膜层较脆造成的。而表面纳米化不锈钢基体上的CrN膜层即使在1000 N载荷压入后,仅在压痕区内产生环形裂纹,在压痕以外区域既无环形裂纹,也无径向裂纹,表明膜层具有良好的塑韧性和结合性能。在相同压入载荷(500 N)下,表面纳米化试样的压痕较小,这也反映表面纳米化改善了304不锈钢基体的承载能力。

### 2.4 膜层结合性能(定载荷划痕法)

划痕法是评价膜层结合性能的另一常用方法<sup>[9,10]</sup>,先后采用定载荷和连续变载荷两种加载方法评价304不锈钢/CrN膜基体系的结合性能。从图4可以看出,在10 N法向载荷作用下,粗晶粒和表面纳米化基体上的膜层都在划痕边缘区域发生了剥落,因此其临界载荷低于10 N。在20 N载荷作用下,粗晶粒试样还出现了沿划痕方向的斜向裂纹,而表面纳米化试样在30 N载荷下才产生这样的裂纹。因此,表面纳米化基体上膜层的塑韧性和附着性较好,这与压入法测试结果一致。在40 N载荷作用下,粗晶粒试样上划痕内的膜层已经完全碎裂,而表面纳米化试样上膜层的碎片较大,这也反映表面纳米化基体的承载能力较高。

### 2.5 膜基体系失效过程(连续变载荷划痕法)

采用连续变载荷加载方式进行划痕试验可以

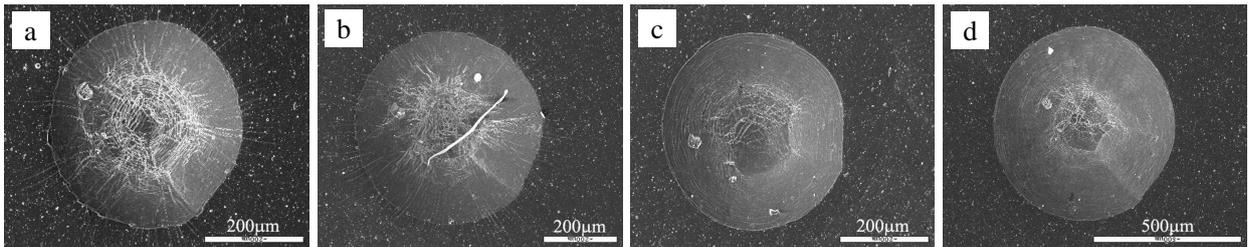


图3 两种膜基体系的压入法压痕形貌:(a,b) 粗晶粒基体,载荷 300 N, 500 N (c,d) 表面纳米化基体, 载荷 500 N, 1000 N。 Indent diameter: 424, 530, 448, 662  $\mu\text{m}$ 。

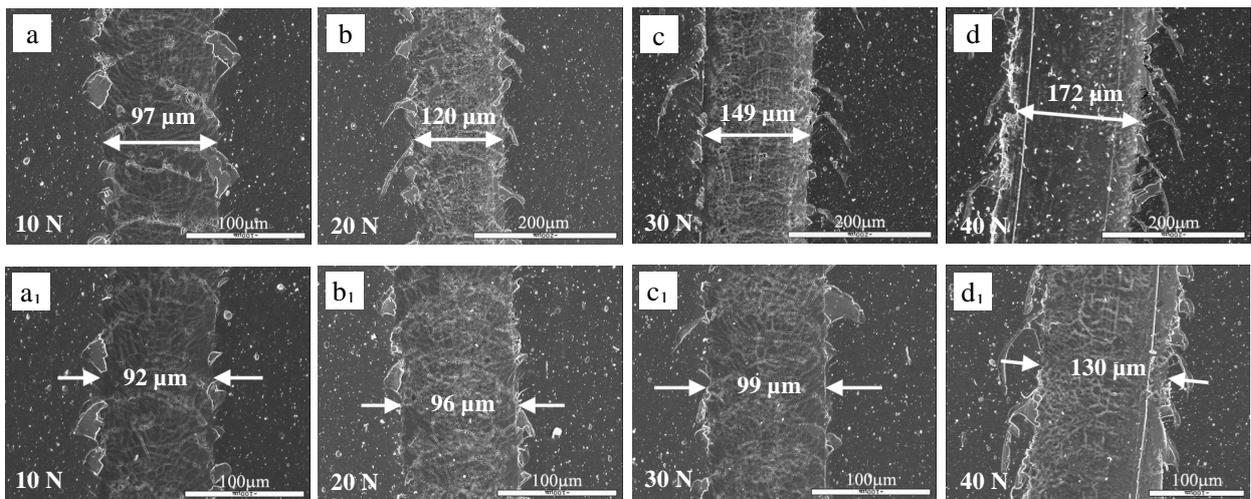


图4 两种膜基体系的定载荷划痕法划痕形貌 (a)~(d): 粗晶粒基体, (a<sub>1</sub>)~(d<sub>1</sub>): 表面纳米化基体, 载荷依次为 10 N, 20 N, 30 N, 40 N。

Fig.4 Scratch morphologies of the two film/substrate systems under constant loads (a)~(d): coarse grained substrate, (a<sub>1</sub>)~(d<sub>1</sub>): surface nanocrystallized substrate.

动态地反映膜基体系的失效过程。对两种膜基体系进行变载荷划痕试验,使法向载荷和位移匀速增加,声发射强度、摩擦力、穿透深度和残余深度随之变化。从图5(a)可以看出,粗晶粒试样在载荷升高时,声发射强度迅速升高,在3.7 N时取得一个极值;而表面纳米化试样的声发射强度上升较慢,在8.8 N时取得极值。如果分别以这两个数值作为两种膜基体系的临界载荷,则与上述定载荷划痕试验测得的临界载荷在10 N以下的结果一致。在整个加载范围内表面纳米化试样的穿透深度均低于粗晶粒试样,在100 N时后者的穿透深度为35  $\mu\text{m}$ ,而前者仅为21  $\mu\text{m}$  (图5(b)),该深度仍在纳米晶粒表层范围内,也反映表面纳米化使不锈钢基体的承载能力提高。

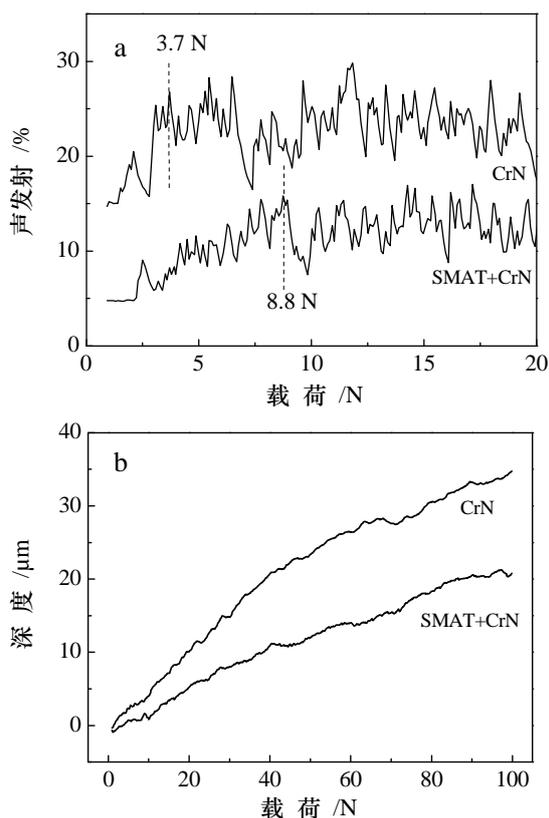


图5 两种膜基体系的(a)载荷-声发射曲线和(b)载荷-穿透深度曲线

Fig.5 (a) Load-acoustic emission and (b) load-penetration depth plots of the two film/substrate systems

### 3 结论

研究了表面纳米化对304不锈钢基体上多弧离

子镀膜CrN薄膜组织结构和膜基体系力学性能的影响,结果表明:表面纳米化影响了CrN膜层的组织结构,明显提高了膜基体系的硬度和承载能力,还改善了膜层的韧性,膜基结合性能也得到提高。

### 参考文献:

- [1] Lu K, Lu J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials—presentation of the concept behind a new approach [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 1999, 15(3): 193-97.
- [2] Lu J, Lu K, in: Gerberich W, Yang W (Eds.). *Comprehensive structural integrity* [M]. Oxford: Pergamon Press, 2003: 496-528.
- [3] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51:1871-81.
- [4] 张洪旺, 刘刚, 黑祖昆, 等. 表面机械研磨诱导 AISI 304 不锈钢表层纳米化 [J]. *金属学报*, 2003, 39(4): 342-46.
- [5] Tong W P, Tao N R, Wang Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures [J]. *Science*, 2003, 299: 686-88.
- [6] Wang Z B, Tao N R, Tong W P, et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(14): 4319-29.
- [7] 窦海林. 多层复合刀具镀层的力学性能评价和多冲方法探讨 [D]. 西安: 西安交通大学, 2007.
- [8] 朱晓东, 米彦郁, 胡奈赛, 等. 膜基结合强度评定方法的探讨 [J]. *中国表面工程*, 2002, (57): 28-31.
- [9] Ollendorf H, Schneider D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 113: 86-102.
- [10] Loffler F. Methods to investigate mechanical properties of coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 339: 181-186.

作者地址: 西安市西安交通大学生命学院 710049

Tel: (029) 8266 9021

E-mail: taofu@mail.xjtu.edu.cn