

Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜对 1Cr17Ni2 不锈钢 疲劳性能的影响

王全宏^{1,2}, 代明江², 刘立斌¹, 林松盛², 胡 芳², 况 敏²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘 要: 采用真空阴极电弧沉积技术在 1Cr17Ni2 马氏体型不锈钢表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜。研究对比了在室温下膜层试样与基体试样的旋转弯曲疲劳强度、疲劳寿命和疲劳断裂机理。结果表明:在不锈钢基体上沉积厚度为 11.7 μm , 硬度为 3 220 HV_{0.025}, 膜/基结合力为 56 N 的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜后, 其疲劳性能显著提高, 膜层试样较基体试样的疲劳极限提高了约 11.2%, 当应力水平在 540~650 MPa 变化时, 疲劳寿命增量变化范围为 108%~246%; 裂纹均起源于表面, 在低应力水平下只有一个裂纹源, 而高应力水平下有多个裂纹源; 疲劳性能的提高主要是由于膜层能够弥补基体表面一定的缺陷, 同时软硬交替的膜层结构有较强的抗裂纹扩展能力。

关键词: 真空阴极电弧沉积; Ti/TiN/Zr/ZrN; 多层膜; 疲劳

中图分类号: TG174.4; O484.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)01-0022-06

Effect of Ti/TiN/Zr/ZrN Multilayer on Fatigue Behavior of 1Cr17Ni2 Stainless Steel

WANG Quan-hong^{1,2}, DAI Ming-jiang², LIU Li-bin¹, LIN Song-sheng², HU Fang², KUANG Min²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coating was deposited on 1Cr17Ni2 martensitic stainless steel by vacuum cathodic arc ion plating. Rotary bending fatigue test was conducted at room temperature. The fatigue strength, fatigue life and fatigue fracture mechanisms of the coated and uncoated samples were investigated and compared. Such coating was of 11.7 μm in thickness, 3 220 HV in hardness and 56 N in adhesion to the substrate. The results show that application of such coating to the steel substrate significantly increases the fatigue properties of the coated samples, in comparison with the uncoated samples. The fatigue limit can be increased by 11.2% and the fatigue life of the steel can be increased between 108% and 246% when the samples were tested at stresses of the order of 540~650 MPa. All the cracks initiate at the surface and the fracture process at low alternating stresses is dominated by the propagation of a single crack, whereas at elevated stresses many cracks can be observed. Main reasons for the improvement in fatigue properties can be concluded that the steel surface defect can be compensated by the coating to some degree, and the coating possesses high ability to impede the propagation of the cracks because of the special microstructure.

Key words: vacuum cathodic arc ion plating; Ti/TiN/Zr/ZrN; multilayer; fatigue

0 引 言

1Cr17Ni2 不锈钢是航空工业中广泛使用的马氏体型不锈钢, 具有良好的耐腐蚀性和较高的

强度^[1]。但是, 一般而言不锈钢的耐磨损性和抗砂粒冲刷性能相对较差, 因而发展了一系列表面处理技术^[2]。近十几年来, 在金属材料上沉积氧

收稿日期: 2011-09-14; 修回日期: 2011-12-19

作者简介: 王全宏(1986—), 男(汉), 河南濮阳人, 硕士生; 研究方向: 材料表面处理

网络出版日期: 2012-02-13 22:22; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120213.2222.009.html>

引文格式: 王全宏, 代明江, 刘立斌, 等. Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜对 1Cr17Ni2 不锈钢疲劳性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 22-27.

化物、氮化物以及碳化物等硬质涂层得到了广泛应用,并取得了良好的结果。其中 TiN、ZrN 等硬质膜层具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀和耐高温等特点,在航空航天、国防工业和机械工业等领域有着广泛的应用^[3-4]。李福球等人^[5]采用真空阴极电弧沉积技术,在 TiN、ZrN 的基础上发展了 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,得到一种综合性能更为优良的硬质膜层。

由于零部件服役时,膜层同样承受循环载荷的作用,所以评估膜层对基体疲劳性能的影响至关重要,并成为近十几年一个重要的研究课题。国内外研究表明,使用 PVD 技术在基体上沉积硬质薄膜通常有利于其疲劳性能的提高^[6-9],膜内残余压应力、良好的膜基结合力以及膜层优良的力学性能被认为是提高基体疲劳性能的原因。但也有文献报道硬质膜层的沉积降低了基体的疲劳性能^[10]。近十几年的研究几乎都是在单层膜的基础上进行的,通常膜层厚度较薄,约为几个微米,很少研究多层较厚硬质薄膜对基体疲劳性能的影响。文中针对 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜沉积后对基体材料疲劳性能的影响进行了研究。采用真空阴极电弧沉积技术在 1Cr17Ni2 不锈钢上沉积 11.7 μm 的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,并对比了室温下膜层试样与基体试样的旋转弯曲疲劳强度和疲劳寿命,初步探讨了疲劳断裂机理,以期 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜实现工程应用(特别是航空领域)提供数据支撑。

1 试验方法

1.1 样品的制备

基体材料采用马氏体型不锈钢 1Cr17Ni2,其热处理制度为:(1000 $\pm$ 10) $^{\circ}\text{C}$ 淬火,油冷;(630 $\pm$ 10) $^{\circ}\text{C}$ 回火,油冷。试样按照 HB5152-96 标准加工,具体尺寸如图 1 所示。试样表面粗糙度 $R_a=0.27 \mu\text{m}$ 。将疲劳试样分为 2 组,一组试样为基体材料,另一组试样采用真空阴极电弧沉积技术在表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜。镀膜工艺:试样经超声波清洗并干燥后,装入 AS700DTX 型自动控制多弧离子镀膜机中进行沉积。炉内共装有 12 个圆形靶材,分别为 8 个 Ti 靶和 4 个 Zr 靶,靶材纯度均为 99.9%。选用纯度均为 99.999% 的氮气和氩气。膜层沉积前,用 -1 000 V 偏压进行离

子轰击清洗,清除试样表面的氧化物及污物,之后沉积一层梯度 TiN 薄膜作为过渡层,以提高膜基结合性能。通过调节 N_2 流量,依次启动 Ti 靶和 Zr 靶,沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜。以 Ti/TiN/Zr/ZrN 4 层结构为 1 个周期,通过计算机程序自动控制,重复相同的工艺沉积 6 个周期。主要沉积参数:温度 300~350 $^{\circ}\text{C}$,偏压 -200~-100 V, N_2 压强 0.5~1.0 Pa,靶电流 80~100 A。

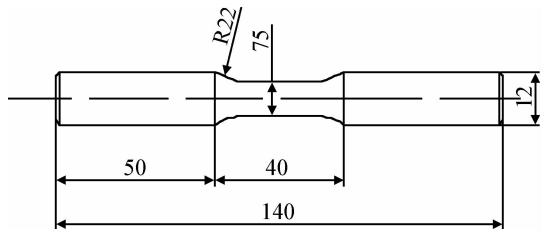


图 1 疲劳试样简图(单位: mm)

Fig. 1 Sketch of the fatigue specimen (unit: mm)

1.2 膜层性能的表征

采用 JEOL JSM-5910 型扫描电镜观察膜层形貌与结构;MH-5D 型显微硬度计测试膜层的显微硬度,载荷为 25 g,保载时间 15 s;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 疲劳试验

旋转弯曲疲劳试验在 PQ-6 型弯曲疲劳试验机上进行,转速 3 000 r/min, $R=-1$ ($R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$)。疲劳极限的计算如公式(1)所示。

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n V_i \sigma_i \quad (1)$$

式中, m 为有效试样个数, n 为试验应力水平级数, V_i 为第 i 级应力水平下的有效试样个数, σ_i 为第 i 级应力水平 ($i=1, 2, \dots, n$)。根据 Basquin 公式(如式(2))和试验数据求出应力和疲劳寿命之间的关系式,作出相应的 S-N 曲线图。

$$S = C \times N_f^m \quad (2)$$

式中, C 为材料疲劳强度系数, m 为疲劳强度指数, C 和 m 是与试验条件和材料性能相关的两个常数。为了对比 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的沉积对基体试样疲劳寿命的影响,计算了疲劳寿命增量随应力的变化情况,并做出相应的曲线图,疲劳寿命变化率如式(3)所示。

疲劳寿命变化率 = $\frac{N_f^{\text{膜层}} - N_f^{\text{基体}}}{N_f^{\text{基体}}} \times 100\%$ (3)

采用扫描电镜观察疲劳断口形貌,分析影响该材料疲劳行为的关键因素。

2 结果与讨论

2.1 膜层性能

Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的表面和截面形貌如图 2 所示。该膜层较平整、致密,镀膜过程中产生熔融液滴沉积在表面形成大小不等的圆形或椭圆形颗粒(图 2(a))。由图 2(b)可知,该膜层非常均匀,基体和膜层之间以及各膜层之间的界面清晰平滑,观察不到裂纹和微孔。通过试验测得该膜层的厚度为 11.7 μm,显微硬度为 3 200 HV_{0.025},膜基结合力为 56 N。

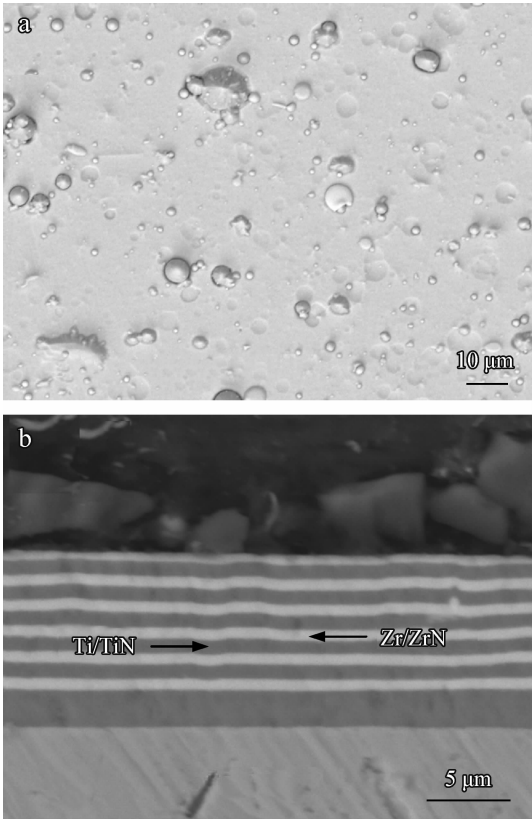


图 2 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜(a)表面形貌 (b)截面形貌
Fig. 2 Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer surface morphology (a) and cross-section view (b)

2.2 疲劳性能

基体试样与膜层试样的 S-N 曲线如图 3 所示。在基体表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜有利于其疲劳性能的提高。在相同应力水平下,膜层试样的

疲劳寿命均高于基体试样。其中基体试样的疲劳极限为 483.3 MPa,膜层试样为 536.6 MPa,表面沉积多层膜使基体材料的疲劳极限提高了约 11.2%。图 4 为疲劳寿命增量随应力的变化曲线。由图可知,当应力在 540~650 MPa 范围内变化时,疲劳寿命增量随应力的增加而增加,从 108% 递增到 246%。

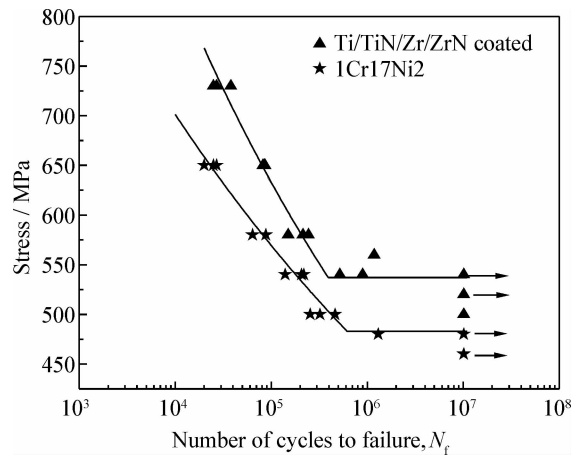


图 3 基体试样与膜层试样的 S-N 曲线
Fig. 3 S-N curves for the specimen of uncoated and coated

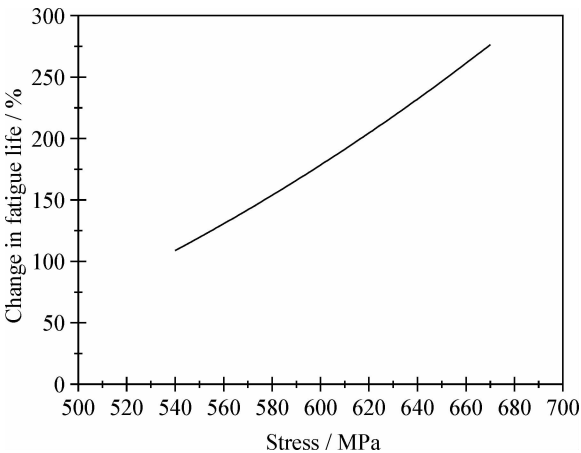


图 4 疲劳寿命增量随应力的变化曲线
Fig. 4 The change of fatigue life increased with stress for Ti/TiN/Zr/ZrN coated material

2.3 断口形貌分析

为了进一步研究基体试样和膜层试样的断裂机理及膜层提高基体疲劳性能的原因,对断口形貌进行分析。

图 5(a)是基体试样在 580 MPa 应力水平下的断口形貌。图中裂纹源区、裂纹扩展区和瞬断区明显,且只有一个裂纹源,其位置如图中矩形

框所示。如图 5(b),将该位置放大,发现裂纹扩展过程中产生放射线痕,这些放射线痕的收敛区就是裂纹源区,如图中矩形框所示。将该裂纹源区继续放大,如图 5(c)所示,发现在裂纹源区有一个明显的缺陷(估计为铸造或机加工过程中造成),说明裂纹萌生于该缺陷处。

图 6(a)是基体试样在 650 MPa 应力水平下的断口形貌。在该应力水平下疲劳断口含有多个裂纹源,裂纹均萌生于试样表面,裂纹扩展区

小,瞬断区占整个断口面积的比例较大。从图中还可以看到许多断裂台阶,这是由裂纹扩展合并而成。将图 6(a)中的一个裂纹源区(矩形框所示)放大如图 6(b)所示,可以看到裂纹扩展过程中产生的放射线痕,且这些放射线痕收敛于试样表面,即裂纹萌生于表面。图 6(c)是疲劳断口附近的侧面形貌,许多加工缺陷以及在交变应力作用下因滑移而产生的挤入挤出,微裂纹易于在加工缺陷和挤入挤出处萌生。

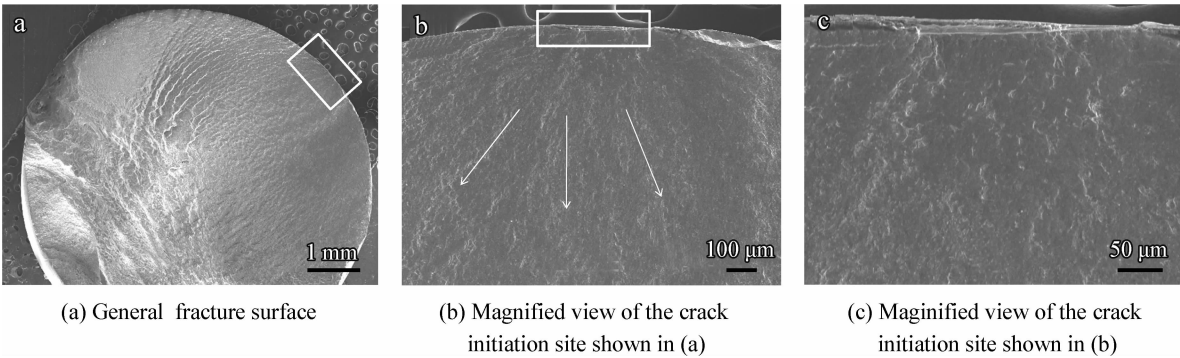


图 5 基体试样在 580MPa 应力水平下的 SEM 断口形貌

Fig. 5 SEM fracture surfaces of the uncoated specimen under the 580MPa stress level

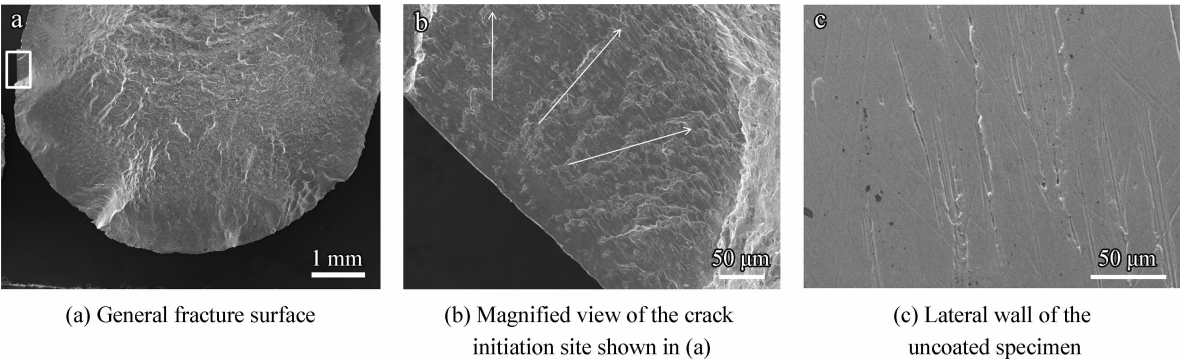


图 6 基体试样在 650 MPa 应力水平下的断口形貌及侧面形貌 (a)整体形貌 (b) (a)中标示区形貌 (c)侧面形貌

Fig. 6 SEM fracture surfaces and the lateral wall of the uncoated specimen under the 650 MPa stress level

膜层试样和基体试样一样,在高应力水平下试样断裂是由多裂纹源扩展导致的(图 7(a)),随应力水平的降低,逐渐变为单裂纹源,如图 7(b)所示。图 7(a)(b)分别是膜层试样在 730 MPa 和 650 MPa 应力水平下的断口形貌。由图 7(a)可知裂纹均萌生于试样表面,裂纹扩展合并形成多个断裂台阶,并导致瞬断区迁移到试样中间位置。对比图 7(b)和图 6(a)发现在 650 MPa 应力水平下,膜层试样断口中只有一个裂纹源,而基体试样断口有多个裂纹源,这说明 Ti/TiN/Zr/ZrN

多层膜的软硬交替结构能够有效的阻碍膜层中微裂纹的扩展,减少裂纹源的产生,提高基体承受载荷的能力。图 7(c)是图 7(b)中疲劳源区(矩形框所示)的放大,可看到裂纹扩展过程中留下的放射线痕,且这些放射线痕收敛于试样表面。图 7(d)是图 7(b)所示疲劳断口瞬断区边缘的显微形貌,可知基体中存在微坑形貌,说明瞬断区边缘产生了较大的塑性变形,但是膜层仍能较好的依附在基体上,说明膜基结合良好。

图 7(e)是裂纹源附近的侧面形貌。图中有

几个平行于断面的环形裂纹,这些裂纹的存在说明膜层试样的断裂过程是从膜层表面开始的。图 7(f)为图 7(e)矩形框所示区的放大,图中试样

表面有较多大颗粒以及大颗粒脱落所留下的微坑。这些地方易产生应力集中并形成微裂纹,微裂纹扩展导致膜层逐层剥落(图中箭头所示)。

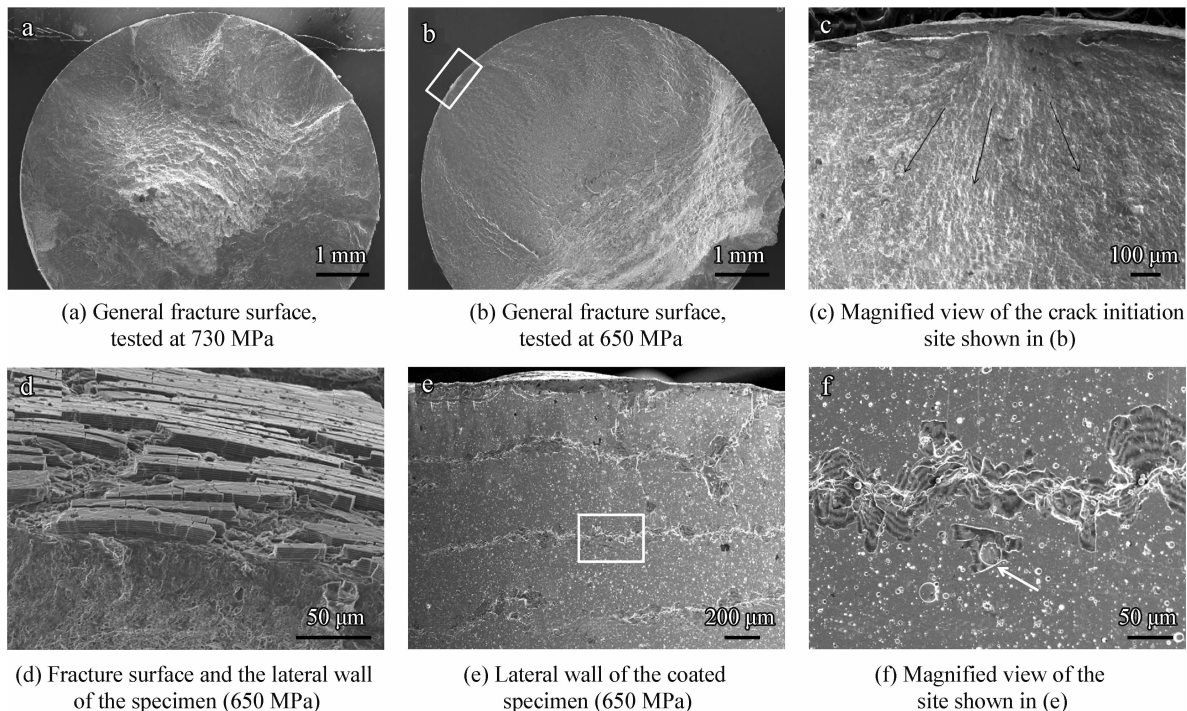


图 7 涂层试样的 SEM 断口形貌及侧面形貌

Fig. 7 SEM fracture surfaces and the lateral wall of the uncoated specimen

通过以上分析,表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜提高基体疲劳性能的主要原因如下:Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的沉积使试样表面加工缺陷等得到一定程度弥补;该膜层硬度高、膜/基结合好且膜层较厚,能够提高基体承受载荷能力;同时该膜层为软硬交替结构的多层膜,在金属软层及膜层界面之间可以阻挡裂纹的扩展,具有较强的抗裂纹扩展能力。另有文献报道,硬质膜层中存在较高的残余压应力可阻碍裂纹的萌生与扩展,提高基体的疲劳寿命^[7-9]。J. A. Berrios^[7-8]等人测得沉积在 316 L 不锈钢上的 TiN 膜层中的残余压应力约为 5.7 GPa,ZrN 膜层中的残余压应力约为 1.5~2.2 GPa。则文中所制备的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜也应存在较大残余压应力,对疲劳性能的提高也有一定的影响,有待进一步研究探讨。

3 结 论

(1)在 1Cr17Ni2 不锈钢表面沉积硬度为 3 220 HV_{0.025},厚度为 11.7 μm,结合力为 56 N

的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,有利于疲劳性能的提高。当应力在 540~650 MPa 范围内变化时,疲劳寿命增量随应力的增加而增加,从 108%递增至 246%;膜层试样的疲劳极限较基体材料的疲劳极限提高了约 11.2%。

(2)Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的沉积使试样表面加工缺陷等得到一定程度的弥补并提高基体承受载荷能力;同时,该膜层为软硬交替结构的多层膜,在金属软层及膜层界面之间可以阻挡裂纹的扩展,具有较强的抗裂纹扩展能力。

(3)裂纹均萌生于试样表面,且裂纹源随应力水平的降低而减少。基体试样微裂纹易于在加工缺陷和因滑移而产生的挤入挤出处萌生;膜层试样易在大颗粒以及大颗粒脱落所留下的微坑处形成应力集中而萌生微裂纹。

参考文献

- [1] 孙枫,佟小军,王广生. Cr17Ni2 不锈钢低压真空渗碳工艺研究[J]. 金属热处理,2009,34(9): 67-71.
- [2] Terwagne G, Colaun J, Collins G A, et al. Structural and

quantitative analysis of nitrided stainless steel coatings deposited by dc-magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 377-378: 441-446.

[3] Vetter J. Vacuum arc coatings for tools; potential and application [J]. Surf and Coat Technol, 1995, 76/77: 719-724.

[4] Zhitomirsky V N, Grimberg I, Boxman R L, et al. Vacuum arc deposition and microstructure of ZrN-based coatings [J]. Surf and Coat Technol, 1997, 94 /95: 207-212.

[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] Kim K R, Suh C M, Murakami R I, et al. Effect of intrinsic properties of ceramic coatings on fatigue behavior of Cr-Mo-V steels [J]. Surf and Coat Technol, 2002, 171: 15-23.

[7] Berrios J A, Teer D, Puchi-Cabrera E S. Fatigue properties of a 316L stainless steel coated with different TiNx deposits [J]. Surf and Coat Technol, 2001, 148: 179-190.

[8] Berrios J A, La Barbera-Sosa J G, Teer D G, et al. Fatigue properties of a 316L stainless steel coated with different ZrN deposits [J]. Surf and Coat Technol, 2004, 179: 145-157.

[9] Puchi-Cabrera E S, Matínez F, Herrera I, et al. On the fatigue behavior of an AISI 316L stainless steel coated with a PVD TiN deposit [J]. Surf and Coat Technol, 2004, 182: 276-286.

[10] Puchi-Cabrera E S, Staia M H, Lesage J, et al. Fatigue behavior of AA7075-T6 aluminum alloy coated with ZrN by PVD [J]. International Journal Fatigue, 2008, 30: 1220-1230.

作者地址: 广州市长兴路 363 号510651
广州有色金属研究院 新材料研究所
Tel: 150 0203 6990
E-mail: wangquanhong570667@163.com

• 本刊讯 •

本刊编委薛群基院士获 2011 年“国际摩擦学金奖”

经国际摩擦学会评奖委员会评审,国际摩擦学领域最具权威性和影响力的奖项——2011 年“国际摩擦学金奖”授予中国科学院兰州化学物理研究所学术委员会主任、中国工程院院士薛群基研究员。该奖项每年奖励一位在摩擦学领域做出突出贡献的全球学者,自 1972 年设立以来中国科学家首次获此殊荣。

颁奖仪式于 2012 年 2 月 27 日在北京英国驻华大使馆举行,英国驻华大使 Sebastian Wood 勋爵为薛群基院士颁发证书和奖章。

国际摩擦学理事会成立于 1969 年,其宗旨是协调保持世界各地的摩擦学学术团体之间的联系和接触,促进摩擦、磨损、润滑和相关学科的发展,并在世界范围内遴选和表彰在摩擦学领域做出杰出贡献的学者。

薛群基院士的获奖评价为:“鉴于其在摩擦学领域的杰出成就,特别是在空间润滑领域的出色研究工作,摩擦学领域世界最高奖,2011 年度国际摩擦学金奖,授予中国科学院兰州化学物理研究所学术委员会主任薛群基教授。薛群基教授创建了固体润滑国家重点实验室,在他的领导下,实验室成长为中国最大和最出色的摩擦学研究团队之一,为中国的经济建设,特别是在降低成本、能源消耗、摩擦和磨损等方面做出了突出贡献,提高了许多工业产品的可靠性和寿命。薛群基教授是近 40 年来世界上最杰出和最具影响力的摩擦学家之一。”

(常青 供稿)