

钛合金表面 CrAlTiN 单层涂层冲蚀损伤机理研究

杨竹芳, 耿明睿, 何光宇, 李玉琴

(空军工程大学 等离子体动力学国家级重点实验室, 西安 710038)

摘要: **目的** 主要开展钛合金表面制备 CrAlTiN 单层涂层后的撞击实验, 探究不同条件下钛合金表面的冲蚀损伤规律, 揭示钛合金表面的冲蚀损伤机理。**方法** 采用多弧离子镀技术在 TC4 钛合金表面制备 CrAlTiN 单层涂层, 并利用空气炮发射速度为 300 m/s 的单个钢珠, 在不同角度 (30°、45°、60°、90°) 下对涂层进行撞击损伤模拟。采用扫描电镜对撞击形貌进行观察, 结合撞击表面的元素分析结果, 探究钢珠撞击涂层表面的冲蚀损伤机理。**结果** 90° 攻角下, 涂层的破损主要由撞击产生的裂纹和涂层表面“液滴”的剥落共同作用引起。45°、30° 攻角与 60° 攻角的撞击相似, 损伤主要由两部分组成: 一部分是垂直作用产生的裂纹和撞击导致的液滴剥落引起的涂层损伤; 另一部分是切向作用引起的摩擦磨损和摩擦过程中产生的温度效应导致的钢珠熔覆。能谱图点 44 处主要含有 Fe₂O₃、TiN 两种物质, 说明该点的涂层已经破坏, 并且在切削磨损的同时, 钢珠撞击的损伤还伴随着氧化磨损。**结论** 在 300 m/s 的速度下, 冲蚀损伤最严重部位为钢珠与涂层接触部位。冲蚀过程中会因温度效应使钢珠熔覆在涂层表面, 涂层表面越粗糙, 则熔覆物越多。涂层的损伤主要源于垂直分量导致裂纹的萌生和切向的犁削作用。

关键词: 砂尘冲蚀; TC4 钛合金; CrAlTiN 单层涂层; 损伤机理

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0256-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.033

Erosion Damage Mechanism of the Single CrAlTiN Coating on the Titanium Alloy Surface

YANG Zhu-fang, GENG Ming-rui, HE Guang-yu, LI Yu-qin

(National Key Laboratory of Plasma Dynamics, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

ABSTRACT: The work aims to carry out the impact test of single CrAlTiN coating prepared on the titanium alloy surface, so as to investigate and reveal the rules and mechanism of erosion damage on the titanium alloy surface. The single CrAlTiN coating was prepared on the TC4 titanium alloy surface by multi-arc ion plating and the erosion damage of the coating was simulated by firing a sphere projectile with the light gas gun at a nominal velocity of 300 m/s from different impact angles (30°, 45°, 60° and 90°). The impacted morphology was observed by scanning electro microscopy, and then the erosion damage mechanism was discussed according to the results of the element analysis. The erosion damage under 90° impact was mainly attributed to the compound effect of the crack generated from the impact and peeling of “liquid drop” on the surface. The erosion damage under 30° was similar with that under 45° and 60°, including two parts, namely the crack caused by the vertical impact and peeling of liquid drop on the surface and the friction damage caused by the tangential impact and the cladding materials resulted from the

收稿日期: 2018-08-12; 修订日期: 2018-09-25

Received: 2018-08-12; Revised: 2018-09-25

基金项目: 国防科技重点实验室基金 (61422020702162202)

Fund: Science and Technology Foundation of State Key Laboratory (61422020702162202)

作者简介: 杨竹芳 (1981—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: yangzf1113@126.com

Biography: YANG Zhu-fang (1981—), Female, Master, Lecturer, Research focus: surface engineering. E-mail: yangzf1113@126.com

local temperature rise during the impact processing. The point 44 in the energy spectrum had two substances of Fe_2O_3 and TiN, which indicated that the coating at this point was destroyed and the damage included cutting wear, impact of steel ball and oxidative wear. At 300 m/s, the region with the most serious erosion damage is the contact location between the sphere and the coating; the sphere cladding material due to the local temperature is formed on the coating surface, and the rougher the coating surface is, the more the cladding materials are; and the erosion damage of coating is mainly attributed to the compound effects of the crack initiation due to the vertical impact and the tangential plough cutting action.

KEY WORDS: sand erosion; TC4 titanium alloy; single CrAlTiN coating; damage mechanism

沙尘冲蚀是影响航空飞行器作战性能与安全可靠性的关键问题^[1], 涂层是提高叶片抗沙尘冲蚀的有效措施^[2-4]。当前, 关于涂层的沙尘冲击损伤机理^[5-11], 已经做过许多研究, 但是其中大多数都是选用沙尘进行冲蚀试验。虽然用沙尘冲蚀可以在一定程度上模拟涂层在服役时的工作环境, 但是在沙尘冲蚀过程中, 砂粒数量难以计算, 外形复杂多样且多为不规则的多边形, 沙尘冲蚀速度的大小与方向无法精确控制, 实验结果为大量实验因素作用的耦合结果。本实验采用单个钢珠(直径 1 mm)进行涂层冲蚀研究的基础是: (1) 可以模拟沙尘冲蚀实验无法达到的实际工作环境(单粒子撞击速度可达 300 m/s); (2) 可以研究单个粒子对涂层的损伤机理; (3) 可以探究实验参数(如入射角、入射速度等)对涂层损伤的影响。本文利用空气炮实验系统主要开展了不同攻角、相同速度(300 m/s)下钛合金表面 CrAlTiN 单层涂层的冲击损伤机理研究。

表 2 TC4 钛合金物理性质
Tab.2 Physical property of the TC4 titanium alloy

Melting point/℃	Hardness (HRC)	Elasticity modulus/GPa	Yield strength/MPa	Strength of extension/MPa	Elongation/%
1604~1660	33	110~140	800~1100	900~1200	13~16

1.2 涂层制备

采用多弧离子镀膜技术^[12-16]制备 CrAlTiN 单层涂层, 其结构如图 1 所示。在涂层与基体之间有一过渡层, 以增加涂层与基体之间的结合力。

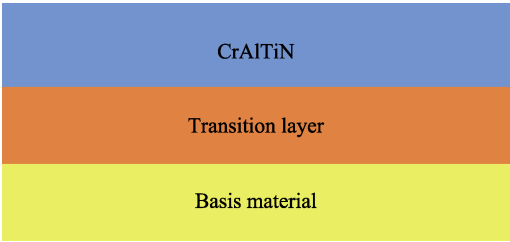


图 1 CrAlTiN 涂层结构示意图
Fig.1 Diagram of CrAlTiN coating structure

在西安交通大学 CAP-4 四弧离子镀膜机上制备 CrAlTiN 单层涂层。清洗后, TC4 钛合金试样被安装在旋转衬底上并调整至沉积位置。铬和钛/铝(50%/

1 实验材料及方法

1.1 试验件材料

选用尺寸为 50 mm×20 mm×5 mm 的 TC4 钛合金为冲蚀对象, 试验用 TC4 钛合金的化学成分如表 1 所示, 物理性质见表 2。试样用金相砂纸打磨抛光, 直到表面粗糙度达到 $Ra<0.02\text{ }\mu\text{m}$, 再分别用丙酮及无水乙醇进行超声波清洗, 烘干。

表 1 实验用 TC4 钛合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of the TC4 titanium alloy used in the experiment

wt%						
Fe	V	Al	C	O	N	H
0.10	4.00	5.70	0.02	0.05	<0.01	<0.001

50%) 合金靶排列在腔室两边。试样的平均表面粗糙度(Ra)约为 $0.015\text{ }\mu\text{m}$ 。工作舱室被真空系统泵抽成高真空状态。沉积过程: 离子清洗基体, 沉积过渡层, 沉积 CrTiAlN 单层涂层。沉积的工作条件: 真空度小于 $4\times10^{-3}\text{ Pa}$, 沉积压力 $0.11\sim0.133\text{ Pa}$, 工作温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 负偏置电压 200 V, 沉积时间约 4 h。

1.3 涂层性能检测

利用 Philips X·pert 衍射仪分析涂层成分, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 峰, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描步长为 0.02° , 根据需要, 设定角度(2θ)扫描范围为 $10^\circ\sim90^\circ$ 。图 2 为涂层的 XRD 图谱, 从图中可以得到, CrAlTiN 单层涂层的主相为面心立方结构的 CrN, 氧化物和单质金属 Al、Ti 的相对含量较低, 在 XRD 分析时难以检测出来。

利用 WS2005 型划痕仪测量涂层与基体间的结合力, 载荷 100 N, 加载速率 100 N/min, 划痕长度

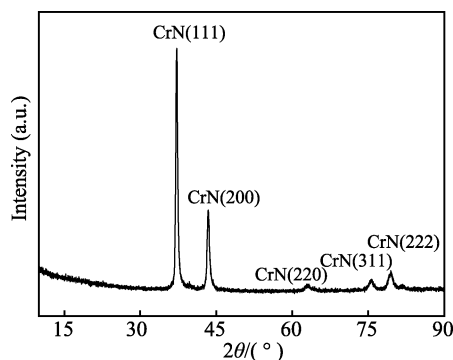


图2 CrAlTiN涂层的XRD图谱
Fig.2 XRD spectra of CrAlTiN coating

5 mm。通过逐渐加载过程中的摩擦力曲线与涂层损伤破损所造成的声信号,结合划痕形貌,判断涂层的剥落点,并获取涂层结合力。

图3为CrTiAlN涂层划痕形貌与声发射曲线,载荷小于63 N时,划痕内部光滑,涂层形貌完好,显示出了良好的承载能力。虽然声信号在65 N处出现波动,但此时摩擦力曲线斜率稳定,可判断为涂层压裂。由于摩擦力曲线仅在76 N处发生斜率变化,结合划痕图像,可判断该处为涂层剥落点,即涂层结合力为76 N。

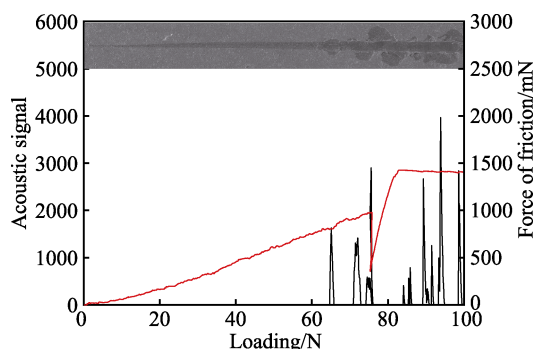


图3 CrAlTiN涂层划痕曲线
Fig.3 Scratch curve of CrAlTiN coating

采用NANO INDENTER G200型纳米压痕仪测量涂层的纳米硬度,采用压入深度控制,压入深度为100 nm。图4是涂层的纳米压痕载荷-位移曲线,表3

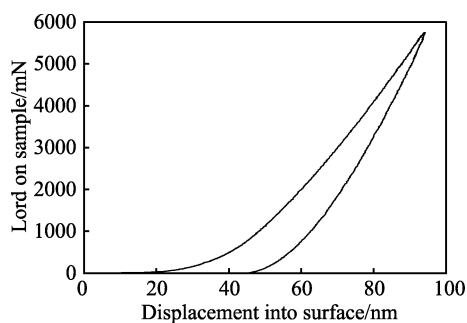


图4 CrAlTiN涂层纳米压痕载荷-位移曲线
Fig.4 Nano indentation load-displacement curve of CrAlTiN coating

表3 涂层的纳米硬度与弹性模量
Tab.3 Nanohardness and modulus of elasticity of the coating

H/GPa	E/GPa	$(H^3/E^2)/\text{GPa}$
23.18 ± 1.65	265.30 ± 16.38	$(17.39 \pm 1.53) \times 10^{-2}$

对应涂层的纳米硬度、弹性模量及 H^3/E^2 值。

1.4 冲蚀实验

本实验采用球形钢珠(钢珠的材料属性参数见表4,牌号为GCr15)作为模拟外物,利用空气炮装置实现单个粒子的撞击实验,实验用空气炮装置主要由气瓶、弹丸发射装置、试件固持与防护系统、光学测速系统和控制计算机组成,具体结构如图5所示。在左边是一个恒压气源,通过其向储气罐加压,使储气罐达到一定压力,然后再经发射器推动塑料托塞从炮管中发射出去。钢珠安装在托塞的中央小孔中,在炮管中运动时,钢珠与托塞的运动速度相同。到达炮管末端时,托塞被前缘钢套卡住,钢珠继续向前飞行,然后撞击到试样上。图6是单个粒子撞击示意图。所用的钢珠直径为1 mm。

表4 钢珠材料属性
Tab.4 Material properties of the steel ball

Density/($\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$)	Elasticity modulus/MPa	Poisson ratio
0.007 81	200×10^6	0.3

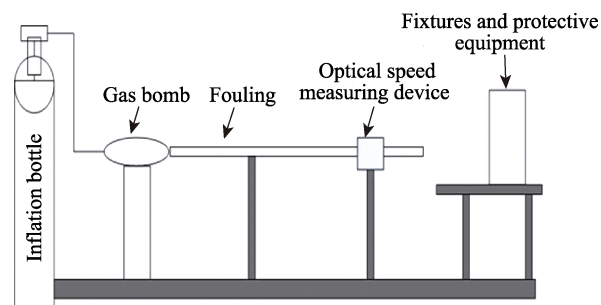


图5 空气炮撞击实验结构图
Fig.5 Structure diagram of the gas gun impact test system

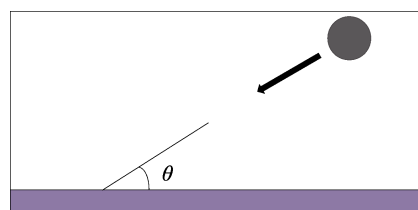


图6 单个粒子撞击示意图
Fig.6 Diagram of a single particle impact

开展钢珠撞击实验的主要目的是测试CrAlTiN涂层结构的抗撞击损伤能力及其损坏形式,在撞击速度为300 m/s,攻角分别为30°、45°、60°、90°的条件下进行撞击实验,试验件由夹具夹持固定于带防护

外壳的金属室中,通过其中的调整螺母可以调节试验件的高度及冲击的攻角。钢珠撞击速度由光学测速装置测得,在炮管尾部装有两组光电传感器,通过测量物体通过两组传感器的时间差来完成速度的测量,最终的速度值会显示在测速仪上。通过控制通入储气罐中的气体压力来调节粒子的射出速度,由于钢珠直径比较小,钢珠离开炮管的速度相对较大,且炮管口距夹具的距离相对较小,因而可以认为钢珠离开炮管时的速度与撞击时的速度近似相等。

本实验采用电子扫描显微镜进行撞击形貌观察,利用 EDS 能谱仪进行试件撞击表面的元素检测。对撞击坑表面进行 SEM 分析,从而探究钢珠撞击涂层

表面的冲蚀损伤机理。

2 结果及分析

2.1 TC4 钛合金表面冲蚀区 SEM 微观形貌

涂层在受到钢珠撞击后,表面会形成肉眼可见的点状凹坑,撞击点呈现金属光泽,这是因为撞击使表面涂层剥落。钢珠以 300 m/s 的撞击速度,在 30°、45°、60°、90°攻角下撞击涂层形成的凹坑有所不同。通过电子扫描显微镜的观察,撞击点的微观形貌如图 7 所示。

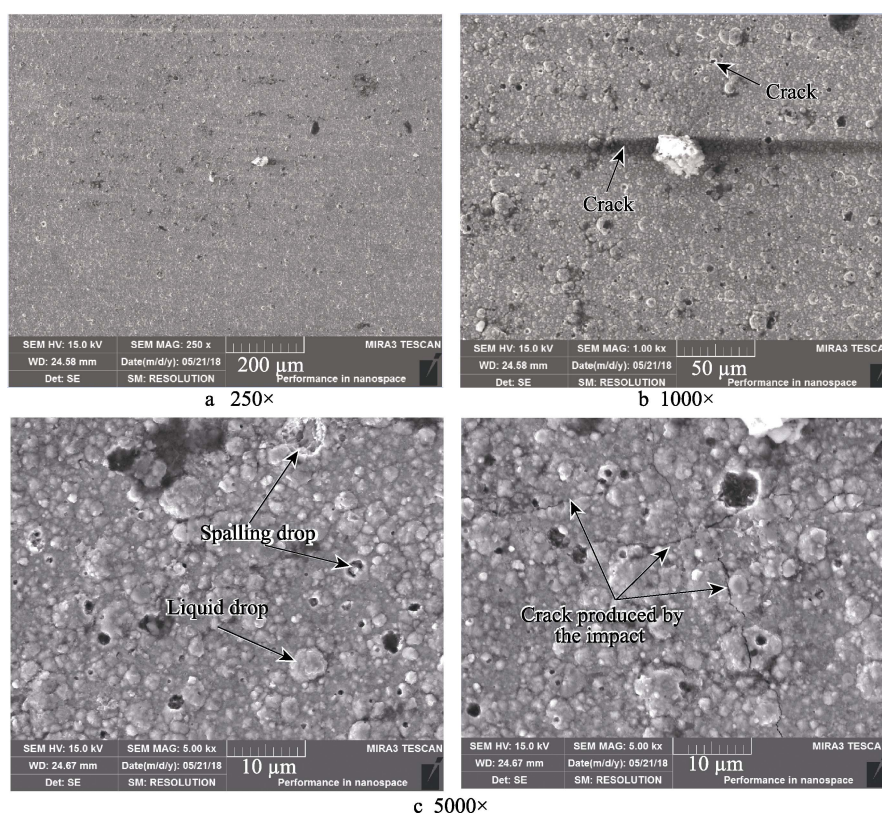


图 7 CrAlTiN 单层涂层经 90°攻角、300 m/s 速度撞击后的 SEM 形貌
Fig.7 SEM image of single CrAlTiN coating affected under 90° at 300 m/s

从图 7 可以看到,涂层表面存在许多包状凸起的“液滴”,这是由于 CrAlTiN 单层结构涂层在制备时,其调制比过小及制备工艺不成熟所致。“液滴”的出现会降低表面的硬度及增加涂层表面的粗糙度,因此涂层表面出现这种“液滴”对涂层的抗冲击性十分不利。在 90°攻角下, CrAlTiN 单层涂层表面的氧化铁含量较少,而且由于 CrAlTiN 单层结构涂层的表面质量较差,导致其表面因撞击产生的裂纹较多。CrAlTiN 单层结构涂层在 90°攻角下的撞击损伤机理是:垂直撞击产生弹性形变,当弹性形变超过极限时便会产生裂纹,裂纹扩展后引起涂层剥落,撞击还导致涂层表面“液滴”部分剥落。“液滴”剥落会导致涂层凹坑周围所受的支撑力减弱,从而使涂层进一步脱落。

90°冲击下,涂层表面产生大量裂纹,且沿液滴边缘扩展。

图 8 是 45°攻角下的 CrAlTiN 单层结构涂层撞击形貌,发现在涂层表面存在大量的氧化铁覆盖物。可见在 45°攻角撞击中,切向分量导致钢珠的氧化磨损十分严重,并且由于该涂层表面粗糙,所以其表面的氧化铁覆盖物较厚、致密。其损伤机理是切向副氧化磨损和法向副撞击导致的裂纹萌生。

图 9、图 10 分别为 30°、60°攻角撞击下 CrAlTiN 单层结构涂层的撞击形貌,可以发现 60°攻角比 30°攻角具有更强的垂直作用,30°攻角涂层表面的覆盖物比 60°攻角的多,可以判断出在 30°攻角下切向的撞击作用比 60°攻角下的切向撞击作用更加明显。

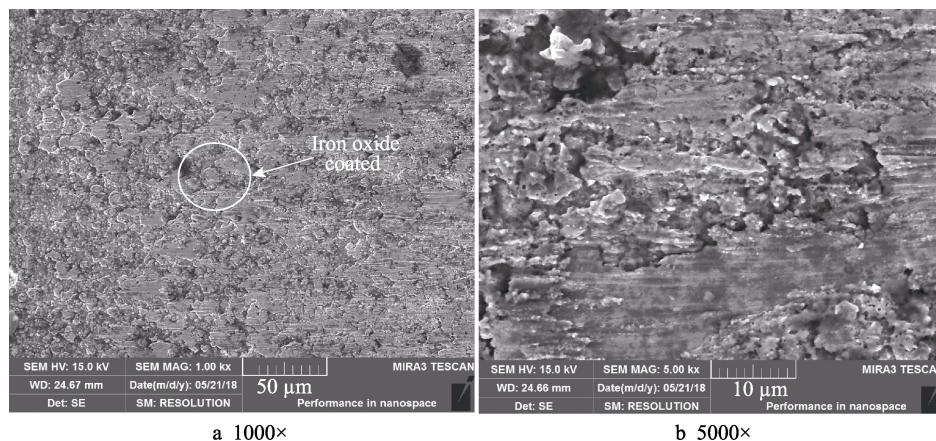


图 8 CrAlTiN 单层涂层经 45° 攻角、300 m/s 速度撞击后的 SEM 形貌
Fig.8 SEM image of single CrAlTiN coating affected under 45° at 300 m/s

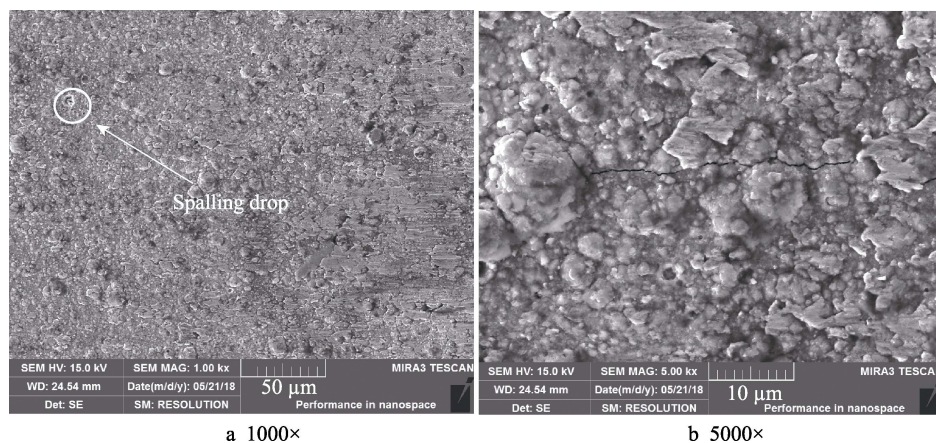


图 9 CrAlTiN 单层涂层经 30° 攻角、300 m/s 速度撞击后的 SEM 形貌
Fig.9 SEM image of single CrAlTiN coating affected under 30° at 300 m/s

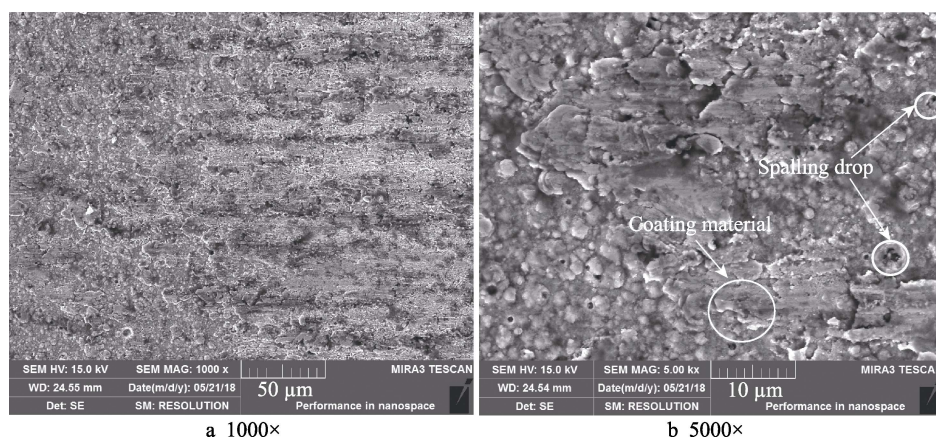


图 10 CrAlTiN 单层涂层经 60° 攻角、300 m/s 速度撞击后的 SEM 形貌图
Fig.10 SEM image of single CrAlTiN coating affected under 30° at 300 m/s

2.2 抗冲蚀涂层撞击后的能谱分析

为探究撞击损伤的机理,需确定钢珠在撞击涂层表面时涂层表面的物质成分。本实验利用 EDS 对涂层表面进行了化学元素分析,来确定撞击过程中涂层的剥落,同时还可以确定钢珠撞击时产生的附带产物。

从图 11、图 12 中可以得到:能谱图点 44 处主

要含有 N、O、Fe、Ti、Al,按其化学配比计算可以发现该点存在 Fe_2O_3 、TiN 两种物质。由于 CrAlTiN 为单层结构涂层,即 CrAlTiN 镀覆在 TC4 钛合金表面,当两种物质同时出现时,说明该点的涂层已经被破坏,且该点存在氧化磨损产生的 Fe_2O_3 ,说明在切削磨损的同时,钢珠撞击的损伤还伴随着氧化磨损。

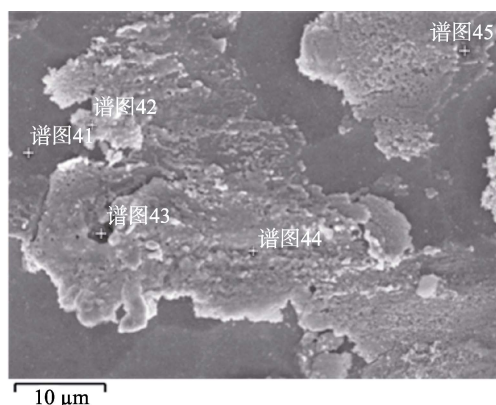


图 11 CrAlTiN 单层涂层的能谱分析图

Fig.11 Energy spectrum analysis diagram of single CrAlTiN coating

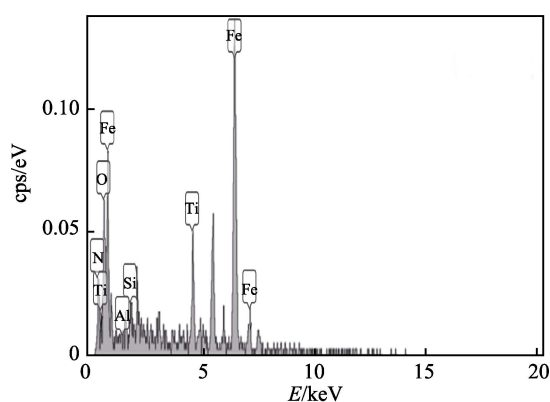


图 12 点 44 处的能谱分析图

Fig.12 Energy spectrum analysis diagram of the point 44

3 结论

1) 钢珠撞击涂层表面时, 法向撞击分量会导致涂层表面产生裂纹和“液滴”剥落, 裂纹扩展和“液滴”剥落是导致涂层损坏的诱因。

2) 由于钢珠的硬度远小于涂层, 因此切向的切削作用非常有限。钢珠在小攻角下的作用主要是切削作用, 而在大攻角作用下则是撞击产生的裂纹扩展导致涂层剥落, 因此在大攻角条件下的撞击损伤比在小攻角下的撞击损伤严重。

3) 涂层表面光洁度对于涂层抵抗冲击损伤具有十分重要的作用, 通过制作工艺的改进可以减少表面“液滴”的数量, 在遭受冲击时, 可以减少因“液滴”剥落而导致的涂层损伤。

4) 在钢珠的撞击损伤实验中, 涂层损坏的部位仅仅是涂层与钢珠撞击瞬间接触的地方, 而后面滑行区的涂层上仅附着一层氧化物, 涂层并没有被严重破坏。

参考文献:

[1] HENDERSON R E, HENNECKE D K. Erosion corrosion

and foreign object damage effects in gas turbines[R]. Rotterdam: ADA, 1998.

- [2] FEUERSTEIN A, KLEYMAN A. Ti-N multilayer systems for compressor airfoil sand erosion protection[J]. Surface & coatings technology, 2009, 204: 1092-1096.
- [3] LAGUNA-CAMACHO J R. Solid particle erosion on coatings employed to protect die casting molds [J]. Progress in organic coatings, 2012, 74: 750-757.
- [4] MICHAEL W R, TIMOTHY J E. Erosion performance and characterization of nanolayer (Ti,Cr)N hard coatings for gas turbine engine compressor blade applications[J]. Surface & coatings technology, 2011, 206: 464-472.
- [5] FINNIE I. Some reflections on the past and future of erosion[J]. Wear, 1995, 186-187(95): 1-10.
- [6] HUTCHINGS I M. Tribology: Friction and wear of engineering materials[M]. Second edition. Boulevard: Elsevier Limited, 1992.
- [7] BITTER J G A. A study of erosion phenomena: Part II[J]. Wear, 1963, 6(3): 169-190.
- [8] BITTER J G A, BITTER J G A. A study of erosion phenomena[J]. Wear, 1963, 6(1): 5-21.
- [9] 马颖, 任峻, 李元东, 等. 冲蚀磨损研究的进展[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(1): 21-25.
MA Ying, REN Jun, LI Yuan-dong, et al. Development of research on erosion of materials[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2005, 31(1): 21-25.
- [10] COOK R F, PHARR G M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics[J]. Journal of the American ceramic society, 1990, 73(73): 787-817.
- [11] LAWN B R, MARSHALL D B, WIEDERHORN S M. Strength degradation of glass impacted with sharp particles: II, tempered surfaces[J]. Journal of the American ceramic society, 1979, 62(1-2): 71-74.
- [12] HEDENQVIST P, BROMARK M, OLSSON M, et al. Mechanical and tribological characterization of low-temperature deposited PVD TiN coatings[J]. Surface & coatings technology, 1994, 63(2): 115-122.
- [13] LUGSCHEIDER E, KRÄMER G, BARIMANI C, et al. PVD coatings on aluminium substrates[J]. Surface & coatings technology, 1995, 74-75(95): 497-502.
- [14] 吴凤芳. PVD 氮化物涂层的冲蚀磨损特性及机理的研究[D]. 山东: 山东大学, 2011.
WU Feng-fang. Erosion wear performance and mechanism of PVD nitride coatings[D]. Shandong: Shandong University, 2011.
- [15] 吴先映, 廖斌, 张旭, 等. MEVVA 离子束技术的发展及应用[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2014, 50(2): 132-138.
WU Xian-ying, LIAO Bin, ZHANG Xu, et al. Development and applications of MEVVA technique at BNU: A review [J]. Journal of Beijing Normal University (natural science), 2014, 50(2): 132-138.
- [16] BORAWSKI B, SINGH J, TODD J A, et al. Multi-layer coating design architecture for optimum particulate erosion resistance[J]. Wear, 2011, 271(11-12): 2782-2792.