

调制周期对 TiN/Ti 多层膜组织结构和结合力的影响 *

肖 娜^a, 杜菲菲^b, 杨 波^b

(东北大学 a. 材料电磁过程研究教育部重点实验室, b. 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 为了阐明调制周期对薄膜微观组织及薄膜与基体结合力的影响, 采用反应磁控溅射在 Ti6Al4V 基板上交替沉积了 Ti 层及 TiN 层制备了 TiN/Ti 多层膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、显微硬度仪和划痕仪测量分析了薄膜的晶体结构、微观组织、硬度以及薄膜与基体之间的结合力。研究表明: TiN/Ti 多层膜中均存在 TiN, Ti 和 Ti₂N 3 种相。TiN/Ti 多层膜均以柱状晶方式生长, 在调制周期较大(5 层)时, TiN 和 Ti 层的界面清晰; 随着调制周期的减小(层数增加), TiN 和 Ti 层的界面逐渐消失。与单层 TiN 薄膜相比, 多层 TiN/Ti 薄膜的硬度显著提高; 但随着薄膜层数的增加, 多层 TiN/Ti 薄膜硬度略微降低。当调制周期为 80 nm(30 层)时, 薄膜与基体的结合力明显提高, 达到 73 N。

关键词: 反应磁控溅射; TiN/Ti; 调制周期; 结合力

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)02-0065-05

Effects of Modulation Periods on Structure and Adhesion Strength of TiN/Ti Multilayer Films

XIAO Na^a, DU Fei-fei^b, YANG Bo^b

(a. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, b. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract: TiN/Ti multilayer films were deposited on Ti6Al4V substrate by alternatively depositing Ti layer and TiN layer in a reactive magnetron sputtering system, in order to explore the effects of modulation periods on microstructure and adhesion strength between films and substrate. The crystal structure, microstructure, hardness and adhesion strength between the films and the substrate were investigated by XRD, SEM, microhardness instrument and scratch test apparatus, respectively. The results show that all the TiN/Ti multilayer films contain three phases: Ti, TiN and Ti₂N. SEM characterization shows that all the TiN/Ti multilayer films are column microstructure. For the films with high modulation period (5 layers), the interfaces between the Ti layer and the TiN layer can be clearly seen. With the decrease of the modulation period (increase of layer number), these interfaces gradually disappear. The microhardness of the TiN/Ti multilayer thin films is higher than that of the TiN single layer films. However, for the TiN/Ti multilayer thin films, with the increase of the number of layers, the microhardness slightly decreases. In addition, the adhesion strength of the TiN/Ti multilayer thin films with 30 layers is up to 73 N, which is much higher than that of the TiN single layer films.

Keywords: reactive magnetron sputtering; TiN/Ti; modulation period; adhesion strength

收稿日期: 2014-09-22; **修回日期:** 2015-01-21; **基金项目:** * 中央高校基本科研业务费(N120309001, N140904002); 教育部科学技术研究重大项目(313014)

通讯作者: 肖娜(1981-), 女(汉), 实验师, 博士; **研究方向:** 功能薄膜的制备和表征; **Tel:** (024) 8368 1846; **E-mail:** xiaona@epm.neu.edu.cn

网络出版日期: 2015-03-11 09:50; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1010.013.html>

引文格式: 肖娜, 杜菲菲, 杨波. 调制周期对 TiN/Ti 多层膜组织结构和结合力的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 65-69. Xiao N, Du F F, Yang B. Effects of modulation periods on structure and adhesion strength of TiN/Ti multilayer films [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 65-69.

0 引言

TiN 因其良好的耐磨性及较高的硬度被广泛用于工具钢等材料的表面改性中^[1-3]。同时 TiN 又具备良好的生物相容性和化学稳定性,使得其成为了钛合金、不锈钢等人体植入物优质的表面耐磨涂层^[4-6]。TiN 薄膜在服役过程中极易从钛合金表面脱落,使得钛合金基体裸露最终导致合金器件失效。因此,薄膜与基体间的结合力是薄膜最终能否广泛应用的关键因素之一。

与 TiN 单层膜相比,TiN/Ti 多层膜体系在抗疲劳性^[7]、耐磨性^[2,8]、结合强度及硬度^[9-12]等力学性能方面都有显著地提高。Li^[13]等人在研究中发现调制周期和调制比共同影响 TiN/Ti 多层膜的硬度,当 Ti、TiN 调制比为 1:1 时,调制周期在 35~60 nm 范围内,硬度出现增大趋势,最大值为 23 GPa,当 Ti、TiN 调制比为 1:3 时,硬度则在调制周期为 20~70 nm 的范围内增大,最大值为 21.4 GPa。Ben Daia 等人^[14]在调制周期为 2.5~20 nm 的范围内,发现 TiN/Ti 多层膜硬度随着调制周期的减小而增大,当调制周期在 2.5 nm 时硬度达到最大值 25.2 GPa。可见,关于多层薄膜的研究工作集中在调制周期对薄膜硬度的影响。然而,关于 TiN/Ti 多层膜与基体间结合力的关系却鲜有报道。文中通过制备一系列不同调制周期的 TiN/Ti 多层膜,重点分析了调制周期对结合力的影响及结合力与薄膜的微观组织、结构之间的关系。

1 材料与方法

利用 JZCK-440S 高真空镀膜设备,采用反

应磁控溅射的方法在 Ti6Al4V 基板上周期性地沉积 Ti 及 TiN 薄膜,先沉积 Ti 层再沉积 TiN 层,循环重复上述过程从而实现了 TiN/Ti 多层膜的制备。试验过程中,溅射总压为 0.05 Pa,溅射功率为 150 W,基板温度为 340 ℃,溅射时间 4 h。其中,调制周期指相邻 Ti 层和 TiN 层厚度之和,调制比指相邻 Ti 层和 TiN 层厚度之比。沉积过程中,调制比固定为 1:9,薄膜总厚度固定为 2 400 nm,制备调制周期分别为 480(5 层)、240(10 层)、120(20 层)和 80 nm(30 层)的 TiN/Ti 多层薄膜。

利用 Smartlab-X 射线衍射仪分析薄膜晶体结构,Cu K α ($\lambda = 0.154\ 46\ \text{nm}$)。采用 JSM-7001F 场发射扫描电镜观察薄膜微观组织。使用 Wolpert-401MVDTM 数显显微硬度仪测量薄膜硬度,加载载荷 10 g。WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测量膜/基结合力,加载载荷 100 N;加载速率 100 N/min;划痕长度 4 mm。

2 结果与分析

2.1 调制周期对 TiN/Ti 多层膜晶体结构的影响

图 1 为不同调制周期 TiN/Ti 多层薄膜的 X 射线衍射图谱。由图 1(a)可知,所有 TiN/Ti 多层膜的图谱中均出现了 TiN(111)、(200)、(220)、(311)和(222)特征衍射峰,说明薄膜中有 TiN 相的存在。然而,在 $2\theta = 37.5^\circ \sim 38^\circ$ 之间存在一个衍射峰,经过与标准卡片(No. 77-1893)对比,确定为 Ti_2N (111)晶面的衍射峰,如图 1(b)所示,这一方面可能是由于 TiN/Ti 界面处,部

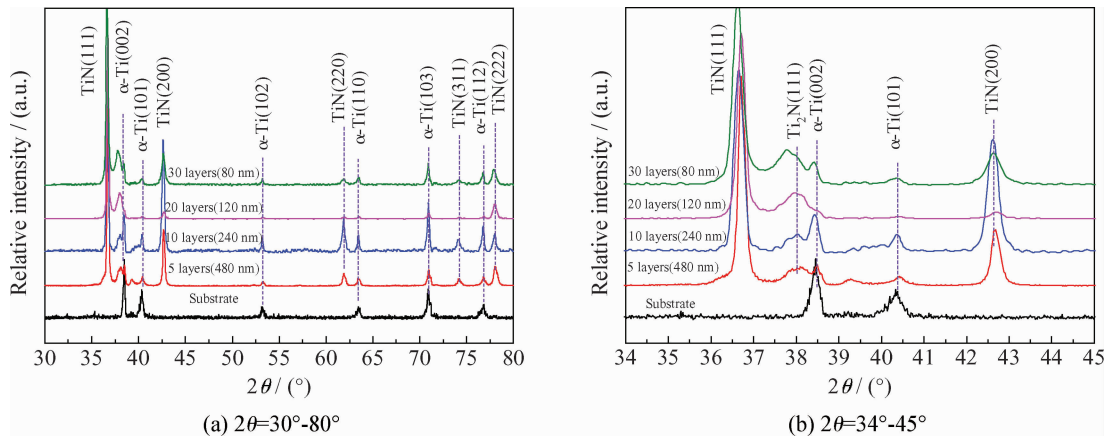


图 1 不同调制周期下 TiN/Ti 多层薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the TiN/Ti multilayer films with different modulation periods

分 TiN 层中 N 原子通过扩散至 Ti 层中,从而形成 Ti_2N 。另一方面可能是薄膜在沉积过程中由于原子聚集形成了少量的 Ti_2N 相。此外, Ti_2N 的(111)衍射峰随着层数的增加向低角度方向偏移。这是由于随着调制周期的减小,多层 TiN/Ti 薄膜界面的增多,N 原子通过扩散进入 Ti 层中的量不同所致。

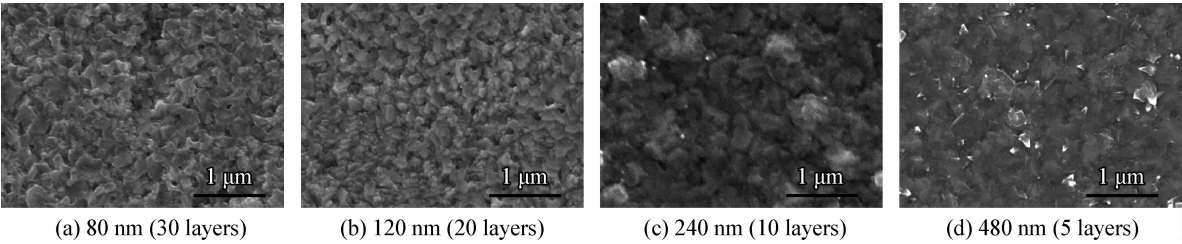


图 2 不同调制周期下 TiN/Ti 多层薄膜的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the TiN/Ti multilayer films with different modulations periods

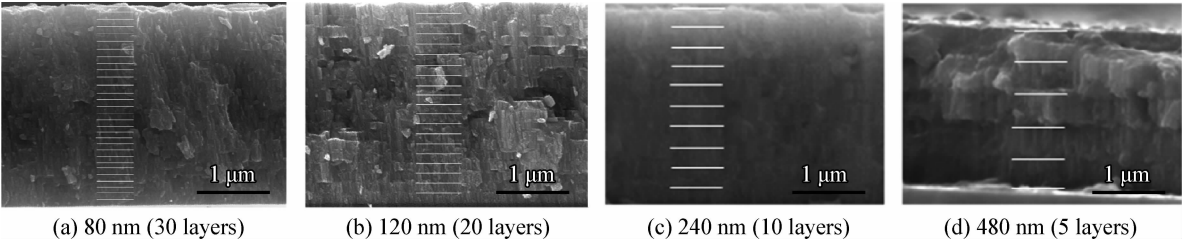


图 3 不同调制周期下 TiN/Ti 多层薄膜的截面形貌

Fig. 3 Cross section morphologies of the TiN/Ti multilayer films with different modulations periods

为 80 nm(30 层)的薄膜界面清晰度变差,可能是因为每个周期内 Ti 层较薄,部分 N 原子扩散到 Ti 层中导致多层界面不明显。

2.3 调制周期对 TiN/Ti 多层膜力学性能的影响

图 4 为不同调制周期 TiN/Ti 多层薄膜的划痕形貌,根据划痕上出现基体的位置可判断薄膜与基体之间的结合力。如图 4 所示,调制周期为 480 nm(5 层)的薄膜,载荷加载到 52 N 时开始出现剥落,判断临界载荷为 52 N。调制周期为 240 nm(10 层)和 120 nm(20 层)的薄膜,当载荷施加到 44 N 以上时,薄膜出现了连续剥落,故临界载荷为 44 N。调制周期为 80 nm(30 层)的薄膜,基体“暴露”前划痕周边并没有崩落,直至载荷加载到 73 N 左右薄膜才开始剥落,判断临界载荷为 73 N。

同样沉积条件下单层 TiN 薄膜和不同调制周期下 TiN/Ti 多层膜结合力的变化趋势见图 5 (为了清楚地说明问题,这里以薄膜层数作为横

2.2 调制周期对 TiN/Ti 多层膜微观组织的影响

图 2 和图 3 分别为不同调制周期下 TiN/Ti 多层薄膜的表面和截面形貌。从中可以看出: TiN/Ti 多层薄膜均为以柱状晶方式生长的颗粒膜。随着调制周期的增大,多层膜的界面逐渐明显,调制周期为 480 nm(5 层)时,可以明显看出

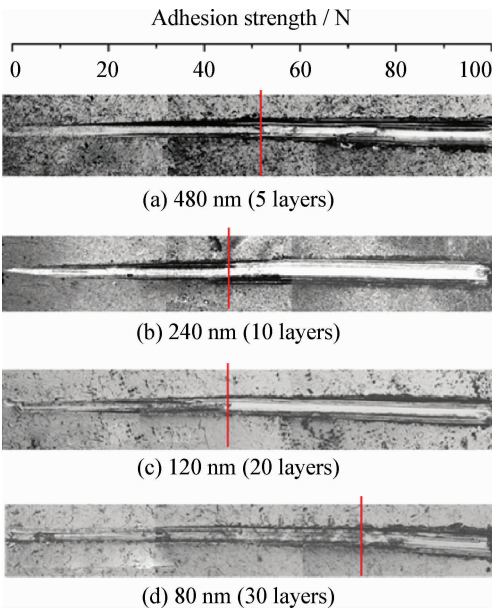


图 4 不同调制周期下 TiN/Ti 多层膜的划痕形貌

Fig. 4 Scratch morphologies of the TiN/Ti multilayer films with different modulation periods

坐标,其中 0 代表单层 TiN 薄膜)。当多层膜层数较少时,其结合力与单层膜结合力的数值比较接近,当调制周期达到 30 层时,结合力明显增大至 73 N。这是由于多层膜界面层数较多时,能够较有效地吸收裂纹尖端应力,阻止裂纹增生,从而有效地提高了薄膜与基体间的结合力。同时,多层界面也起到了分散滑移、降低应力集中的作用^[6]。可见,高密度界面的多层膜可以有效地提高薄膜与基体间的结合力。

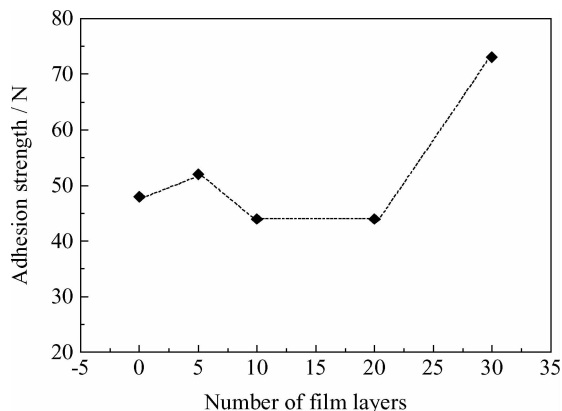


图 5 单层 TiN 薄膜和不同调制周期下 TiN/Ti 多层膜的结合力

Fig. 5 Adhesion strength of the TiN monolayer film and TiN/Ti multilayer films with different modulation periods

图 6 给出了同样沉积条件下,单层 TiN 薄膜和不同调制周期下 TiN/Ti 多层膜的硬度(为了清楚地反应问题,这里以薄膜层数作为横坐标,其中 0 代表单层 TiN 薄膜)。如图 6 所示,与单层膜相比,多层 TiN/Ti 膜的硬度明显提高。这是由于 TiN/Ti 多层膜是一种软/硬复合薄膜,一方面裂纹尖端被软层包裹,另一方面裂纹在多层膜界面处产生偏转,这样在薄膜内部产生塑性变形,缓解了界面压力,降低了残余压力,大大提高了硬度^[6,14]。

此外,对于多层 TiN/Ti 薄膜随着层数的增加,薄膜硬度逐渐减小。结合微观组织形貌,可知在层数较少时(5 层),多层膜的界面明显,说明薄膜中存在软的 Ti 层和硬的 TiN 层,但是 Ti 层及 TiN 层的厚度较大,导致其没有耦合;当层数增大至 30 层时,已经很难分辨出多层膜的界面,但是薄膜的 XRD 结构表明多层膜中仍存在硬的 TiN 层,此时软的 Ti 层和硬的 TiN 层形成软硬

耦合薄膜从而硬度略微降低,但薄膜的韧性提高,导致结合力提高。

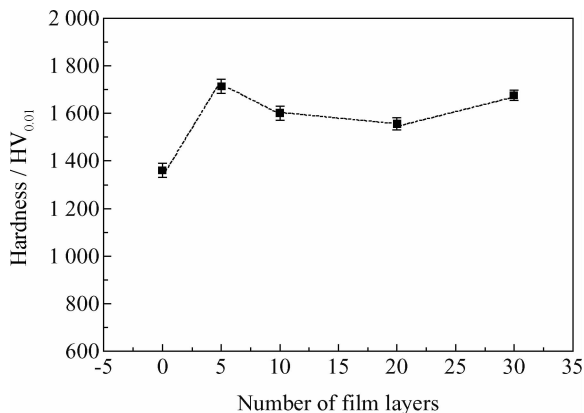


图 6 不同调制周期下 TiN/Ti 多层膜的硬度

Fig. 6 Hardness of the TiN/Ti multilayer films with different modulation periods

3 结 论

(1) TiN/Ti 多层薄膜中存在 Ti、TiN 和 Ti₂N 3 种相。多层 TiN/Ti 薄膜均以柱状晶方式生长。在调制周期较大(层数较少)时,TiN 和 Ti 层的界面清晰;随着调制周期的减小(层数的增加),TiN 和 Ti 层的界面逐渐消失。

(2) 与单层 TiN 薄膜相比,多层 TiN/Ti 薄膜的硬度显著提高;但随着薄膜层数的增加,多层 TiN/Ti 薄膜硬度略微降低。当层数达到 30 层时,薄膜与基体的结合力明显提高。

参考文献

- [1] Vandoni L, Previtali B, Nora Lecis, et al. Wear behavior of fiber laser textured tin coatings in a heavy loaded sliding regime [J]. Materials, 2012, 5(11): 2360-82.
- [2] Subramanian B, Ananthakumar R, Jayachandran M. Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings [J]. Surface & Coatings Technology 2011, 205(11): 3485-92.
- [3] Mady C E K, Rodriguez S A, Gómez A G, et al. Effects of mechanical properties, residual stress and indenter tip geometry on instrumented indentation data in thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(5): 1393-7.
- [4] Hu R H, Lim J K. Hardness and wear resistance improvement of surface composite layer on Ti-6Al-4V substrate fabricated by powder sintering [J]. Materials & Design, 2010, 31(5): 2670-5.
- [5] Bansal D G, Eryilmaz O L, Blau P J. Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy

[J]. Wear, 2011, 271: 2006-15.

[6] Zhou Y, Rao G B, Wang J. et al. Influence of Ti/TiN bi-layered and multilayered films on the axial fatigue performance of Ti46Al8Nb alloy [J]. Thin Solid Films, 2011, 519 (7): 2207-12.

[7] Zhang X H, Liu D X, Tan H. B. , et al. Effect of TiN/Ti composite coating and shot peening on fretting fatigue behavior of TC17 alloy at 350 degrees C [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(16): 2315-21.

[8] Flores M, Huerta L, Escamilla R, et al. Effect of substrate bias voltage on corrosion of TiN/Ti multilayers deposited by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(17): 7192-6.

[9] Hübler R, Schröer A, Ensinger W, et al. Corrosion behavior of steel coated with thin film TiN/Ti composites [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1993, 11(2): 451-453.

[10] Gong H F, Shao T M, Zhang C H, et al. Influence of modulating ratio on friction and wear behavior of TiN/Ti multilayer coatings [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(4): 758-762.

[11] Matthews A, Jones R, and Dowe S. Modelling the deformation behaviour of multilayer coatings [J]. Tribology Letters, 2001, 11(2): 103-106.

[12] Kim G S, Lee S Y, Hahn J H, et al. Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 171 (1/2/3): 83-90.

[13] Li T S, Li H, Pan F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 137(2/3): 225-229.

[14] Daia M B, Aubert P, Labdi S, et al. Nanoindentation investigation of Ti/TiN multilayers films [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(11): 7753-7.

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊讯 •

本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714—2005,并参考 CAJ-CDB/T1-1998 技术规范,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称且首字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在 3 名以上只列前 3 名,后加“,等”;题名后应标注文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ①期刊:[序号] 作者. 文名[J]. 刊名, 出版年, 卷(期):起止页码.
- ②论文集:[序号] 作者. 题名[C]. 编者. 文集名, 出版地:出版者, 出版年, 起止页码.
- ③学位论文:[序号] 作者. 题名[D]. 保存地:学位授予单位, 年份.
- ④专著:[序号] 著者名. 书名[M]. 版本. 出版地:出版者, 出版年.
- ⑤报告:[序号] 作者名. 报告题名[R]. 出版地:出版者, 出版年.
- ⑥标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号—发布年. 标准名称[S].
- ⑦专利:[序号] 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国名:专利号. 年一月一日(批准日期).
- ⑧报纸:[序号] 作者. 题名[N]. 报纸名, 年一月一日(版次).
- ⑨电子文献:[序号] 作者名. 题名[J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]). 电子文献出处或可获得的地址, 发表或更新日期.

另为适应国际数据库的要求,从 2014(6)期开始,本刊要求原属中文的参考文献需同时标出其对应的英文格式。例如:

[1] 何家文. 追溯历史评表面形变纳米化 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 1-13.
He J W. Comments on nano-treatment of surface attrition via historical review [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 1-13 (in Chinese).

(本刊编辑部 供稿)