

调质结构对 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜力学性能影响

林松盛¹, 周克崧¹, 冯诚诚¹, 代明江¹, 石 倩¹, 赵升升²

(1. 广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650)

(2. 深圳职业技术学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 采用真空阴极电弧离子镀技术, 在 TC11 钛合金和单晶 Si 片表面分别沉积不同调制周期、不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比和不同厚度的 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜。用扫描电镜、X 射线衍射仪、划痕仪、显微硬度计和应力测试仪分析测试了多层膜的截面形貌、厚度、结合力、硬度和残余应力; 重点研究了调制周期、调制比和膜层厚度等调制结构的改变对多层膜残余应力和相关性能的影响。结果表明: 增加调制周期, 则残余应力降低, 结合力和硬度均增大; 降低 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比, 则残余应力增大, 结合力下降, 硬度增加; 增大多层膜厚度, 则残余应力略有上升, 结合力和硬度都提高, 当膜层厚度达到 7.54 μm 后, 硬度稳定在 30 GPa 左右。

关键词: Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜; 调制结构; 残余应力; 电弧离子镀

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3468-05

随着科学技术的发展, 传统的结构材料难以满足各种恶劣工况的需求, 采用气相沉积技术在材料表面制备防护涂层(薄膜)是解决该难题的有效途径之一。然而在材料表面制备涂层(薄膜)不可避免地存在残余应力^[1], 特别是机械功能硬质薄膜的残余应力通常达到 GPa 级^[2-5]。当所制备的薄膜中残余应力较大时, 会导致薄膜开裂或剥落, 不仅没有起到防护作用, 甚至有可能损坏基体。

为了降低防护涂层(薄膜)的残余应力, 提高其应用性能, 科学工作者做了大量的研究, 归纳起来主要采用了过渡层^[6-8]、多层结构^[9-14]和退火热处理^[15,16]等途径来降低涂层(薄膜)残余应力。

本研究采用真空阴极电弧离子镀技术制备 Ti-TiN-Zr-ZrN 硬质多层膜。通过调整调制周期、 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比和膜层厚度(周期数)等参数, 并研究对比了上述调制结构的改变对 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜残余应力、硬度和结合力的影响, 以求为 Ti-TiN-Zr-ZrN 硬质多层膜的实际应用提供参考。

1 实 验

基体材料采用 TC11 钛合金(Ti-6Al-3.5Mo-1.8Zr), 其弹模量 E 为 123 GPa, 泊松比 ν 为 0.330, 试样尺寸为 17 mm×60 mm×1 mm, 表面经机械抛光处理, 测量镀膜(单面镀膜)前后的曲率半径后计算残

余应力。同时采用抛光(100)单晶硅片, 其弹模量 E 为 130 GPa, 泊松比 ν 为 0.278, 试样尺寸为 17 mm×60 mm×0.5 mm, 抛光面镀膜后测量残余应力、多层膜截面形貌、厚度及硬度。

采用国产定制 AS700DTX 型计算机全自动控制十二弧源真空阴极电弧沉积装置制备多层膜。通过调节 Ti 靶(纯度>99.5%)及 Zr 靶(纯度>99.5%)的启停和所通入气体的种类(纯度>99.999%的 N_2 和 Ar), 依次沉积软硬交替 Ti-TiN-Zr-ZrN 四层结构为一周期, 金属(Me)层与金属氮化物(MeN)层的比例为 1:6。沉积温度 350~380 $^{\circ}\text{C}$; 靶电流 90~100 A; 脉冲偏压-100~-200 V, 占空比 90%; N_2 压强 0.8~1.0 Pa。通过计算机程序自动控制不同调制周期、不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比和不同厚度(周期数)。具体参数设计如表 1。

采用 Nova NanoSEM 430 型扫描电子显微镜观察膜层截面形貌及厚度; Philips Xpert MPD 型 X 射线衍射仪分析膜层中的相结构; HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪检测多层膜与基体的结合力, 起止载荷为 0~100 N, 划痕速度 5 mm/min, 划痕时间 1 min; 用 MH-5D 型硬度计测量维氏显微硬度, 载荷 25 g, 保载 15 s, 测量 3 次取平均值; 采用 FST-150 残余应力测试仪通过基片曲率半径法测量多层膜的应力, 测量得到镀膜前后试样曲率半径的变化, 根据 Stoney 公式可以计算出薄膜的残余应力 σ 。Stoney 公式为:

收稿日期: 2017-11-05

基金项目: 广东省省级科技计划项目(2014B050503005, 2016GDASPT-0206, 2014B070706026)

作者简介: 林松盛, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 广东省新材料研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-37238071, E-mail: lss7698@126.com

表 1 多层膜主要工艺参数

Table 1 Deposition parameters of multilayer films			
Films	Parameters		Thickness / μm
Ti-TiN			2
Zr-ZrN			2
Ti-TiN-Zr-ZrN	Modulation periods ($R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}=2:1$)	1 cycles	2
		2 cycles	2
		4 cycles	2
		8 cycles	2
	$R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratio (8 cycles)	1:2	2
		3:1	2
		1:3	2
	Periods number ($R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}=2:1$)	16 cycles	4
		32 cycles	8
		40 cycles	10

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s)(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0})t_f} \tag{1}$$

式中， σ 为薄膜应力， E_s 和 ν_s 分别为基体的杨氏模量和泊松比， t_s 和 t_f 分别为基体和薄膜的厚度， R_0 和 R 分别为镀膜前后基体的曲率半径。

2 结果与分析

2.1 调制周期对膜层主要力学性能的影响

图 1 为不同调制周期薄膜截面形貌。图 1a 为厚

2.37 μm 的 Ti-TiN 薄膜。可见，膜层中柱状晶比较粗大。图 1b 为厚 1.99 μm 的 Zr-ZrN 薄膜，明显地，该膜层中柱状晶比 TiN 小，更加致密。图 1c 为厚 2.05 μm 的单周期 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜，图中最表面浅色层为 Zr-ZrN(约 500 nm)，而深色层为 Ti-TiN(约 1000 nm)，过渡层约 500 nm。图 1d 为厚 2.25 μm 的 2 周期 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜，其中单层 Zr-ZrN 约 300 nm，单层 Ti-TiN 约 580 nm，过渡层约 490 nm。图 1e 为厚 2.07 μm 的 4 周期 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜，单层 Zr-ZrN 约 140 nm，单层 Ti-TiN 约 260 nm，过渡层约 470 nm。图 1f 为厚 2.32 μm 的 8 周期 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜，单层 Zr-ZrN 约 80 nm，单层 Ti-TiN 约 140 nm，过渡层约 560 nm。不同调制周期的多层膜厚度均在 2 μm 左右， $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比均在 2:1 左右。由截面图可得，随着调制周期的减小（同等厚度水平，调制周期数增加），晶粒逐渐变细，膜层致密度提高。

图 2 为不同调制周期薄膜的 XRD 谱图。由图可得，TiN 薄膜中存在 Ti 相和 TiN 相，ZrN 薄膜中存在 Zr 相和 ZrN 相。对于多层膜，主要存在面心立方 ZrN 和 TiN 相，并有 1 个小的金属 Zr 峰，而没有出现金属 Ti 峰，这主要是由于 Zr 基层在面层，而 Ti 基层在底层，并且金属（Zr/Ti）层在膜层中所占比例较小，约为 1/7，信号较弱。由图还可以观察到，随调制周期减小（同等厚度水平，调制周期数增加），衍射峰减弱，说明膜层中的晶粒逐渐细化，这与截面形貌结果相一致。

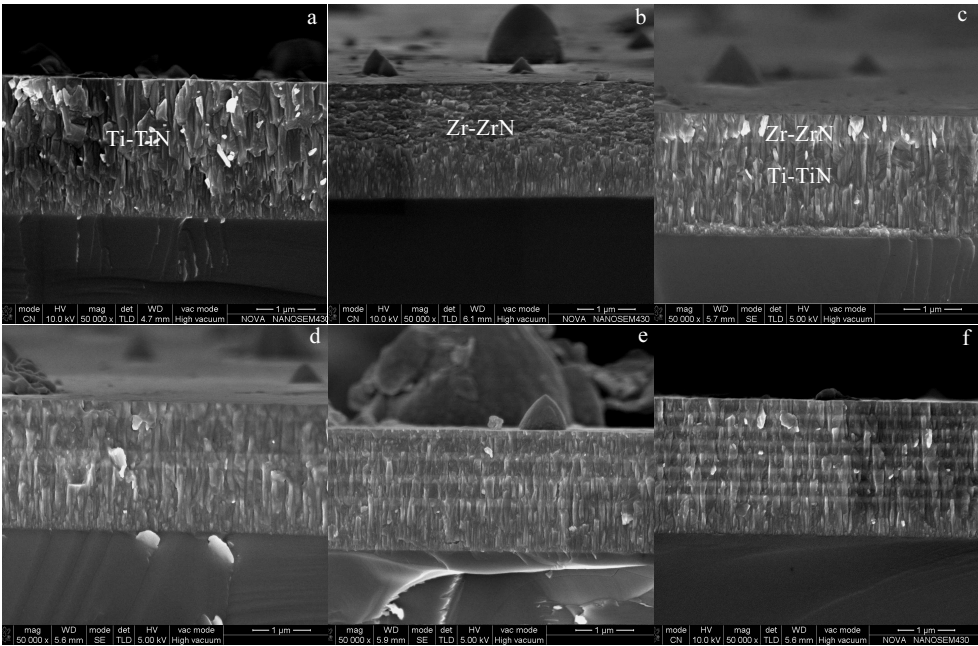


图 1 不同调制周期多层膜 SEM 截面形貌

Fig.1 SEM sectional morphologies of multilayer films with differ modulation periods: (a) Ti-TiN, (b) Zr- ZrN, (c) 1 cycles, (d) 2 cycles, (e) 4 cycles, and (f) 8 cycles

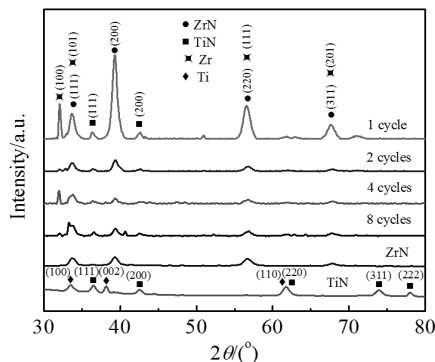


图 2 不同调制周期薄膜 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of multilayer films with different modulation periods

表 2 为所制备不同调制周期薄膜的残余应力、结合力和硬度结果。从表中可得，在 TC11 钛合金表面沉积 Zr-ZrN 膜层的残余应力略大于 Ti-TiN 膜层，对应地 Zr-ZrN 膜层与 TC11 钛合金基体的结合力略低于 Ti-TiN 膜层，这说明了薄膜残余应力的大小与膜/基结合强度有很大的关联性。随着调制周期的减小，膜层中的残余应力出现降低的趋势，对应地，膜层与基体的结合力则呈现出增加的趋势。因此，膜层中残余应力的减小，有利于膜层结合力的提高。在 Si 基体上沉积硬质薄膜的残余应力明显小于在 TC11 钛合金基体，这是由于在 Si 基材上的热应力是压应力，抵消了部分薄膜生长应力（拉应力）。同时，随着调制周期的减小，多层膜的硬度呈递增趋势，并均高于 Zr-ZrN 膜和 Ti-TiN 膜硬度。这主要由于调制周期的减小，同等膜层厚度水平下，周期数增加，膜中层间界面增多，柱状晶细化，致密度提高，从而使多层膜硬度提高。

表 2 不同调制周期多层膜残余应力、结合力及硬度

Table 2 Residual stress, adhesion and hardness of multilayer films with different modulation periods

Modulation period	Residual stress/GPa		Adhesion/ N	Hardness/ GPa
	Si	TC11		
	substrate	substrate		
Zr-ZrN	-2.767	-4.165	43	19.37
Ti-TiN	-2.392	-4.098	46	18.13
1 cycle	-1.252	-3.526	49	20.61
2 cycles	-0.781	-3.215	54	22.38
4 cycles	-0.565	-3.153	56	24.18
8 cycles	-0.493	-3.081	58	25.48

2.2 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比对膜层主要力学性能的影响

在上述调制周期基础上，选择最优的 8 周期进行改变 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比的研究。图 3 为不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜截面形貌。图 3a 为调制比 3:1 多层膜，总厚度约 1.80 μm ，每周期约 170 nm，过渡层 440 nm。图 3b 为调制比 2:1 多层膜，总厚度约 2.32 μm ，每周期约 220 nm，过渡层约 560 nm。图 3c 为调制比 1:2 多层膜，总厚度约 2.10 μm ，每周期约 220 nm，过渡层约 340 nm。图 3d 为调制比 1:3 多层膜，总厚度约 1.98 μm ，每周期约 200 nm，过渡层约 360 nm。所制备的多层膜实际调制比及厚度与设计基本吻合。

表 3 为所制备不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜的残余应力、结合力和硬度结果。由表可知，随着 Zr-ZrN 层比例的递增，膜层中的残余应力出现增大的趋势，这主要是由于单层 ZrN 的应力大于 TiN。对应地，膜层与基体的结合力则呈现随 Zr-ZrN 层比例的增加而下降的趋势，也就是说，随着 Zr-ZrN 层比例增加，残余应力增大，结合力下降，这与前面调制周期的变化是一致的。同时，Zr-ZrN 层比例的增加，多层膜的硬度呈递增趋势，这主要是 ZrN 的硬度高于 TiN，随着 ZrN 比例的增加，硬度也随之增大。

2.3 薄膜厚度对膜层主要性能的影响

在调制周期及调制比的基础上，选取综合性能较好的每一周期约 220 nm， $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比 2:1 的工艺进一步研究膜层厚度对残余应力、结合力和硬度等性能的影响。分别沉积了 16 周期、32 周期和 40 周期的 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜。图 4 为不同厚度的多层膜截面形貌。图 4a 为 16 周期多层膜，总厚度约 4.31 μm ，每周期约 234 nm，过渡层约 566 nm。图 4b 为 32 周期多层膜，总厚度约 7.54 μm ，每周期约 222 nm，过渡层约 450 nm。图 4c 为 40 周期多层膜，总厚度约 9.29 μm ，每周期约 220 nm，过渡层约 480 nm。

表 4 为所制备不同厚度薄膜残余应力、结合力及硬度等性能的结果。由表可知，随着膜层厚度的增加，膜层中的残余应力略有增大，而膜层与 TC11 钛合金基体的结合力则呈现出上升的趋势，这主要是由于随着膜层厚度的增加，在 TC11 钛合金基体的残余应力增幅很小，残余应力对结合力的影响较小，膜层厚度的增加，使样品在划痕过程中获得良好的支撑，在同等载荷下，样品变形小，因此呈现出随着膜层厚度的增加，膜基结合力上升的趋势。同时，随着厚度的增加，多层膜的硬度呈递增趋势，当厚度达到 7.54 μm 以后，多层膜的硬度基本稳定在 30 GPa 的水平。这主

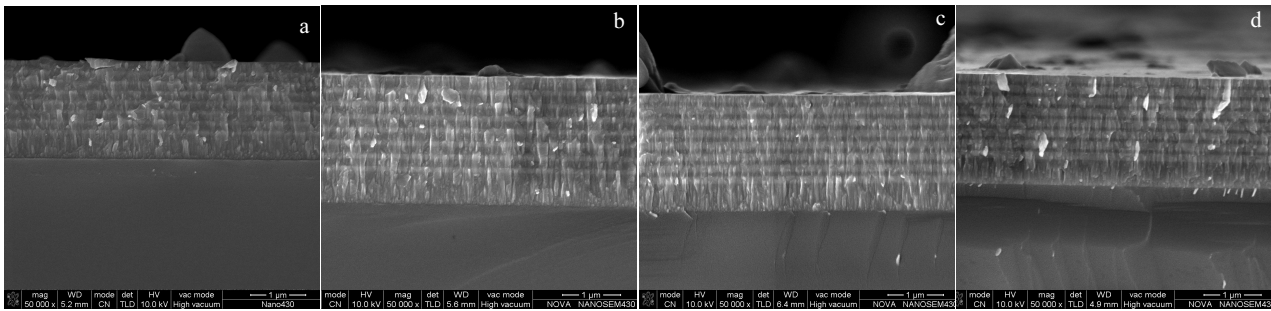


图 3 不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比多层膜截面形貌

Fig.3 Sectional morphologies of multilayer films with different $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratios: (a) 3:1, (b) 2:1, (c) 1:2, and (d) 1:3

表 3 不同调制比多层膜残余应力、结合力及硬度
Table 3 Residual stress, adhesion and hardness of multilayer films with different $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratios

$R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratio	Residual stress (Si substrate)/GPa	Adhesion/ N	Hardness/ GPa
3:1	-0.381	60	23.50
2:1	-0.493	58	25.48
1:2	-0.558	55	27.03
1:3	-1.079	50	28.76

要是由于基体硬度（单晶 Si 片约 8 GPa）比多层膜低，当膜层厚度小时，所测量到的是膜基复合硬度，随着膜层厚度的增加，基体对所测得硬度值的影响越来越小，当膜层厚度达到一定时，所测得的是多层膜的硬度，并且稳定在一个水平上。由维氏硬度计算公式：

$$HV=1.8544P/d^2 \tag{2}$$

式中， P 为负荷（kg）， d 为压痕对角线长度（mm），可计算出当 $HV=30\ 660\ \text{MPa}$ ， $P=0.025\ \text{kg}$ 时， $d=3.89\ \mu\text{m}$ 。对于维氏硬度的测试，要求试样的厚度（ t ）应

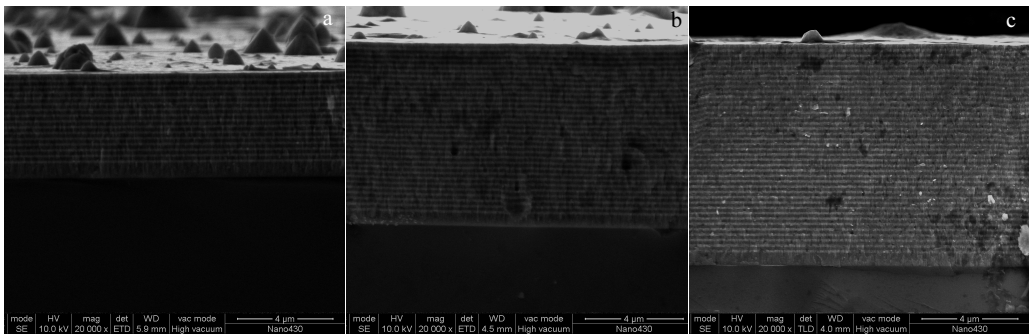


图 4 不同厚度 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜截面形貌

Fig.4 Sectional morphologies of multilayer films with different thickness: (a) 4.31 μm , (b) 7.54 μm , and (c) 9.29 μm

表 4 不同厚度多层膜残余应力、结合力及硬度
Table 4 Residual stress, adhesion and hardness of multilayer films with different thickness

Films thickness/ μm	Residual stress/GPa		Adhesion/ N	Hardness/ GPa
	Si substrate	TC11 substrate		
2.32	-0.493	-3.081	58	25.48
4.31	-0.629	-2.991	62	27.47
7.54	-0.810	-3.091	66	30.66
9.29	-1.216	-3.136	71	30.91

不小于其压痕对角线的 1.5 倍^[17]，也就是当膜层厚度大于 5.84 μm 时，所测得的硬度基本没有受基体的影响。因此，本试验在膜层厚度达到 7.54 μm 以后，所测得的硬度基本稳定在 30 GPa 左右。

3 结 论

1) 采用真空阴极电弧气相沉积技术，制备了不同调制周期、不同 $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ 调制比和不同厚度（周期数）的 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜，随着调制周期的减小，多层膜晶粒细化，残余应力降低，膜基结合力上升，硬度增大。

2) 随着 Ti/TiN 层比例的减少, 膜层残余应力增大, 膜基结合力下降, 硬度增加。

3) 随着多层膜厚度的增大, 残余应力上升幅度小, 而结合力和硬度都呈现增加趋势, 当膜层厚度为 7.54 μm 后, 膜层硬度基本稳定在 30 GPa 左右。

参考文献 References

- [1] Tung H M, Huang J H, Tsai D G *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 500(1): 104
- [2] Park J K, Ko J S, Baik Y J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 215: 104
- [3] Mendibide C, Steyer P, Esnouf C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(1): 165
- [4] Zhao Shengsheng(赵升升), Cheng Yu(程 毓), Chang Zhengkai(常正凯) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(3): 277
- [5] Zhang Ming(张 铭), He Jiawen(何家文). *Journal of Experimental Mechanics*(实验力学)[J], 2000, 15(4): 385
- [6] Huang J H, Ma C H, Chen H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201: 3199
- [7] Han S, Chen H Y, Chang Z C *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2003, 436: 238
- [8] Lin Songsheng(林松盛), Dai Mingjiang(代明江), Zhu Xiagao(朱霞高) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(2): 259
- [9] Wang Baoyun(王宝云), Li Zhengxian(李争显), Yan Peng(严鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1407
- [10] Ali R, Sebastiani M, Bemporad E. *Materials and Design*[J], 2015, 75: 47
- [11] Chang C L, Jao J Y, Ho W Y *et al.* *Vacuum*[J], 2007, 81(5): 604
- [12] Cheng Y H, Browne T, Heckerman B *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(9): 93 502
- [13] Yin D Q, Peng X H, Qin Y *et al.* *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2012, 44(9): 1838
- [14] Lin Songsheng(林松盛), Zhou Kesong(周克崧), Dai Mingjiang(代明江). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(2): 434
- [15] Chocyk D, Proszynski A. *Applied Surface Science*[J], 2012, 260: 65
- [16] Yang Y, Zhao S S, Gong J *et al.* *J Mater Sci Technol*[J], 2011, 27(5): 385
- [17] Hang Dewei(韩德伟). *Hardness of Metals and Its Test Method*(金属的硬度及其试验方法)[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1983: 56

Effect of Modulation Structure on Mechanical Properties of Ti-TiN-Zr-ZrN Multilayer Films

Lin Songsheng¹, Zhou Kesong¹, Feng Chengcheng¹, Dai Mingjiang¹, Shi Qian¹, Zhao Shengsheng²

(1. National Engineering Laboratory for Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

(2. Shenzhen Polytechnic College, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The Ti-TiN-Zr-ZrN multilayer films with different modulation periods, different $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratios and different thickness were deposited on TC11 titanium alloy and Si wafer by vacuum cathodic arc ion plating. The structure and performance of the multilayer films, especially residual stress were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction(XRD), micro-hardness tester, scratch adhesion tester and stress gauge. The results show that when the modulation period is increased, the residual stress decreases, and the adhesive strength and the hardness increase. When reducing $R_{\text{Ti/TiN}}:R_{\text{Zr/ZrN}}$ modulation ratio, the residual stress and the hardness increase, while the adhesive strength decreases. When increasing the thickness of multilayer films, the residual stress increases slightly, and the adhesion and the hardness are improved. The film's hardness is around 30 GPa when its thickness is up to 7.54 μm .

Key words: Ti-TiN-Zr-ZrN multilayer film; modulation structure; residual stress; arc ion plating

Corresponding author: Lin Songsheng, Ph. D., Professor, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: lss7698@126.com