钛合金表面 Ti/TiB₂ 仿生多层膜的断裂韧性

周广宏,丁红燕,印凤,王湘鸣,庄国志,夏木建

(淮阴工学院 江苏省介入医疗器械研究重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘 要:根据贝壳珍珠层的结构特点,以金属 Ti 层为软质层,对 TiB₂陶瓷薄膜进行仿生增韧处理,并通过压痕法研究 了 Ti/TiB₂仿生多层膜的断裂韧性。结果表明:随着调制比 *A*(*t*_{TiB2}:*t*_{Ti})的增大,多层膜的断裂韧性先增大而后减小,当 *A* 为 5 时,多层膜的断裂韧度达到最大值(*K*_{IC}=2.68 MPa m^{1/2})。对于相同厚度的 TiB₂单层膜而言,断裂韧度值仅为 0.76 MPa m^{1/2},也就是说,Ti/TiB₂仿生多层膜可有效提高陶瓷层的断裂韧性。沉积在 Ti6Al4V 基体上的多层膜在断裂过程 中进行能量释放以径向裂纹为主,以环形裂纹为辅。由于多层膜中 Ti 子层的周期性引入,有效缓解了 TiB₂薄膜的内应 力; 当裂纹扩展至 Ti 子层时,Ti 层可对裂纹尖端起到很好的钝化作用,使裂纹扩展方向发生偏转。此外,多层膜的界 面增多,也相应增大了裂纹扩展的阻力,提高了多层膜的断裂韧性。

关键词: 钛合金; Ti/TiB2多层膜; 压痕法; 断裂韧性; 仿生

 文章编号: 1002-185X(2016)09-2297-06

钛及钛合金具有优越的生物相容性、耐蚀性、可加 工性以及毒性小、弹性模量低等特点^[1]。常用的医用钛 合金 Ti6Al4V(TC4)耐磨性差,还含有一定量对人体细 胞具有潜在生理毒性的 Al、V 等化学元素^[2]。国内外 学者通过对钛合金表面沉积各种涂层以进一步提高其 性能,如:在 TC4 钛合金表面沉积生物陶瓷薄膜(羟 基磷灰石和磷酸钙等)^[3-5]、类金刚石薄膜^[6,7]和金属陶 瓷薄膜(TiN、TiNC、TiC等)^[8-10]。TiB₂是一种优良的 金属陶瓷材料^[11],具有熔点高、硬度大、耐磨损以及 化学稳定性好等优点^[12-14],在机械、电子、化工等工 业领域得到了应用^[15-17]。但 TiB₂的脆性大、韧性差, 以及薄膜中的残余应力较高,从而限制了其推广应用。

贝壳是一种天然的生物复合材料,其珍珠层的韧性约是天然文石晶体的 1000 倍^[18, 19],这种韧化作用 主要来自于珍珠层中的有机/无机交替排列的独特结 构^[20]。通过改变各层结构或化学成分的方法获得类似 于珍珠层结构的纳米多层膜,同样可以提高薄膜的综 合力学性能。如: Panich 等^[21]研究发现,Ti/TiB₂多层 膜能显著提高 TiB₂ 薄膜与高速钢基体的结合强度; Zhang 等^[22]发现,Cu/Cr 层状结构可使脆性层中产生 的裂纹在界面处发生偏转或在软层中得到应力缓冲, 从而改善薄膜的断裂韧性。

当前,针对薄膜断裂韧性的表征方法主要有压痕

法、弯曲法和 MEMS 法等^[23-25]。压痕法由于测量方法 简便,可重复性好等优点,较早地应用于薄膜断裂韧 性的表征,也是目前应用较多的一种方法。但采用压 痕法定量计算时,必须满足径向裂纹长度 *L*_R大于压痕 对角线半长*a*的条件^[26],因此,在测试时必须确保载 荷要大于临界载荷 *P*_c;但是载荷过大时,对于厚度较 小的薄膜,基体对薄膜断裂韧性的影响较大,使得实 验数据的可靠性得不到保证。

本实验依据贝壳珍珠层结构的特点,以金属 Ti 为软层,对脆性较大的 TiB₂陶瓷薄膜进行韧化,采用 磁控溅射法制备了 Ti/TiB₂周期性多层膜。通过对压痕 法计算公式进行合理修正,提出具有环形裂纹方式扩 展的多层膜断裂韧性的计算方法,并研究了调制比 *A* (*t*_{TiB2}:*t*_{Ti})对多层膜断裂韧性的影响。

1 实 验

实验以 TC4 钛合金为基体,利用 JSD560-V 高真 空磁控溅射镀膜仪制备 Ti/TiB₂ 多层膜。将 TC4 合金 块体线切割加工成尺寸为 10 mm×15 mm×2 mm 的试 样,再依次用 600#、800#、1000#和 2000#的 SiC 砂纸 进行打磨,最后,将试样抛光至镜面(显微镜下观察 无明显划痕和凹坑)。然后依次在去离子水、丙酮和无 水乙醇中超声清洗,N₂气干燥待用。在制备多层膜之

收稿日期: 2015-09-25

基金项目:国家自然科学基金 (51175212);江苏省介入医疗器械研究重点实验室开放基金 (JR1206)

作者简介:周广宏,男,1970年生,博士,教授,淮阴工学院机械与材料工程学院,江苏 淮安 223003,电话: 0517-83559130, E-mail: zgh@hyit.edu.cn

稀有金属材料与工程

前还需要在样品室中对基体进行反溅清洗处理,时间为 10 min。样品清洗后,送至溅射室,通过调节基片在 Ti 靶和 TiB₂ 靶间的停留时间来控制多层膜各子层的厚度和调制结构。多层膜的设计参数为:总厚度 t为 600 nm;调制周期 T为 3;调制比 Λ 分别为 1、3、5、7 和 9。作为对比研究,同时制备了与多层膜厚度相同的 TiB₂ 单层膜。

采用 HXD-1000TMC 型维氏显微硬度计进行压痕 试验,载荷为 0.98 N,保持时间为 20 s。压痕的表面 形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta 250 FEG 型场发射 扫描电子显微镜(FESEM)观察。采用美国 Hystrion 公 司的原位纳米力学测试系统测量多层膜的纳米硬度(*H*) 和弹性模量(*E*),每个样品随机取 6 点进行测量,取平 均值。

TC4 的塑性相对较好,在维氏压头的作用下,基 体可在较大区域内发生塑性变形,而多层膜的塑性相 对较差,薄膜与基体间的塑性变形能力不匹配。开始 压入时,压头尖端处的应力集中较小,并可通过基体 的局部塑性变形而得到缓解;但随着压入深度的增大, 薄膜中累积的应力也逐步增加。考虑到压头尖端处的 薄膜始终处于三向压应力状态,薄膜仍可发生一定的 塑性变形,但处在压头尖端附近的薄膜则处于平面应 力状态,而难以发生塑性变形。当积聚的应力超过薄 膜与基体间结合强度后,薄膜发生断裂;随着压头持 续的加载,那些远离压头尖端的薄膜也相继发生断裂, 从而在压痕内形成了非连续的环形裂纹。图 1 给出了 多层膜环形和径向裂纹形成及扩展方式示意图。







Fig.1 Sketch diagram of annular and radial crack propagation on multilayers

主要是因为基体和薄膜材料发生了宏观的塑性变形, 但薄膜的塑性远低于基体,导致薄膜与基体的变形出 现不协调,在连续加载过程中残余应力驱动裂纹得以 扩展。因此,在计算薄膜断裂韧性的过程中需要同时 考虑环形裂纹和径向裂纹各自的贡献,即:径向裂纹 长度(*L*_R,压痕外沿径向方向裂纹长度)(*K*_{IC}^R)和环 形裂纹沿径向扩展长度(*L*_A,压痕内环形裂纹沿径向 扩展平均间距)(*K*_{IC}^A)。

已有的研究在计算薄膜的断裂韧度时^[27, 28],通常 仅考察径向裂纹长度,如式(1)所示:

$$K_{\rm IC}^{\rm R} = \varphi_1 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{L^{3/2}} \tag{1}$$

式中, *P* 为载荷; *E* 和 *H* 分别表示薄膜的弹性模量和 平均硬度; φ₁ 为经验常数,通常取值 0.0319; *L* 表示 压痕外的径向裂纹长度。

假定压头下压的速度保持恒定,可以认为环形裂 纹沿径向方向扩展速度保持不变。设环形裂纹的总环 数为 n,压痕对角线半长为 a,如图 1 所示,则环形裂 纹沿径向扩展长度:

$$L_{\rm A} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a}{n+1} \tag{2}$$

由于环形裂纹扩展主要受薄膜与基体间结合强度 的影响,因此,

$$K_{\rm IC}^{\rm A} = \psi \sigma_{\rm A} L_{\rm A}^{1/2} \tag{3}$$

式中, σ_A 为薄膜与基体间的结合强度; ψ 为经验常数, 通常取值 1.264^[26]。

修正后的计算公式:

$$K_{\rm IC} = K_{\rm IC}^{\rm R} + K_{\rm IC}^{\rm A} \tag{4}$$

将式(1)、(2)、(3)代入式(4)得到:

$$K_{\rm IC} = \varphi_{\rm I} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{L_{\rm R}^{3/2}} + \psi \sigma_{\rm A} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a}{n+1}\right)^{1/2}$$
(5)

2 结果与讨论

2.1 Ti/TiB2多层膜的断面结构

图 2 给出了 Ti/TiB₂多层膜(*A*=5,*T*=3)的断面 SEM 照片。由图可以看出,多层膜各子层的层状结构 明显,界面清晰平整,各对应子层的厚度均匀一致。 多层膜的总厚度约 600 nm,白亮的窄条纹为金属 Ti 子 层,灰暗的宽条纹对应着陶瓷 TiB₂子层,其中 TiB₂子 层与 Ti 子层的厚度比约为 5:1,符合预期的设计要求。

2.2 调制比对 Ti/TiB2多层膜的断裂韧性的影响

图 3 为不同调制比下 Ti/TiB₂ 多层膜的维氏压痕 SEM 形貌。由图中可见,压痕内存在着大量的环形裂



图 2 Ti/TiB₂多层膜的断面 SEM 照片 Fig.2 Cross-sectional SEM image of Ti/TiB₂ multilayer

纹,在压痕周围也存在着一定量的径向裂纹。随着 Λ 的增大,压痕内的环形裂纹沿径向扩展长度变化不明显,但压痕外的径向裂纹长度则明显变短(图 3a, 3b, 3c);当 $\Lambda=5$ 时,其径向裂纹扩展的长度最小,压痕内部的环形裂纹沿径向扩展长度最大,且多层膜表面较为光滑平整;随着 Λ 的进一步增大,径向裂纹长度明显增大,且裂纹边缘伴随着开裂现象(图 3d, 3e)。因此,由图可以定性地认为 Λ 为 5 时多层膜的断裂韧性最好。

表1列出了经测量和计算后得到的环形裂纹沿径向扩展长度及径向裂纹长度的平均值,同时也给出了不同调制比 *A* 下多层膜的硬度和弹性模量,以及根据式(5)计算得到的不同调制比 *A* 的 Ti/TiB₂ 多层膜的断裂韧度值。随着 *A* 的增大,多层膜的断裂韧度值逐渐增加,当 *A*=5 时多层膜断裂韧度值达到最大值(2.68

MPa m^{1/2})。随着 A 的继续增大,多层膜的断裂韧性呈现出下降的趋势。这是因为随着 A 的增大,多层膜各周期中 Ti 的含量相对减少,TiB₂的含量相应增加,当 A=9 时,多层膜中的陶瓷层体积比占总体系的 90%。 此外,多层膜的断裂韧度的提高并没有表现为与 Ti 层体积分数间的线性对应关系,这是因为多层膜的断 裂韧性还与多层膜层间界面结合强度、泊松比、强度 等参量间存在着一定的关联^[29]。

通过计算发现,多层膜压痕中的环形裂纹在薄膜 断裂韧度中所占份额在10.8%~15.7%之间,也就是说, 多层膜在断裂过程中以径向裂纹的萌生和扩展为主要 形式。

2.3 Ti/TiB2 仿生多层膜增韧机制的分析

上述实验结果表明,以金属 Ti 层为软质层,对 TiB₂薄膜进行仿生增韧处理后,Ti/TiB₂多层膜的断裂 韧性相对于 TiB₂薄膜提高了近 3 倍。分析认为,它的 增韧机制主要通过以下 2 种方式。

2.3.1 裂纹偏转增韧

由于塑性相对较好的 Ti 金属层周期性分布在多 层膜中,当表面萌生的裂纹扩展至 Ti 子层后, Ti 子层 将发生裂纹尖端钝化,不仅可以缓解裂纹尖端的应力, 还可使裂纹扩展发生偏转;其次,在多层膜沉积过程 中,也容易在 Ti/TiB₂异质界面处形成晶体缺陷,这些 缺陷的存在,有利于裂纹尖端应力的释放,增大了裂 纹进一步扩展所需的驱动力,从而提高了多层膜的断



图 3 不同调制比 A 下 Ti/TiB2 多层膜的压痕形貌

Fig.3 Indentation morphologies of Ti/TiB₂ multilayers with various modulation ratios: (a) Λ =1, (b) Λ =3, (c) Λ =5,

表 1 不同调制比下 Ti/TiB2多层膜的压痕数据及力学性能								
Table 1 Indentation data and mechanical properties of Ti/TiB ₂ multilayers with various modulation ratios								
Λ	<i>H</i> /GPa	E/GPa	$L_{ m A}/\mu{ m m}$	$L_{ m R}/\mu{ m m}$	$K_{\rm IC}^{\rm R}/{\rm MPa}~{ m m}^{1/2}$	$K_{\rm IC}^{\rm A}/{\rm MPa}~{ m m}^{1/2}$	$K_{\rm IC}/{\rm MPa}~{\rm m}^{1/2}$	
1	19.0±3.2	240.5±4.2	0.67 ± 0.02	14.59±0.21	1.84±0.09	0.25 ± 0.02	2.09±0.11	
3	23.4±2.2	277.2±3.3	0.82 ± 0.01	13.60±0.16	1.98±0.11	0.27 ± 0.02	2.25±0.13	
5	27.1 ± 1.9	305.7±5.1	0.93 ± 0.02	11.78 ± 0.18	2.39±0.12	0.29±0.02	2.68±0.14	
7	30.6±1.6	311.4±2.8	0.90 ± 0.02	13.15±0.20	1.93±0.09	0.29±0.02	2.22±0.11	
9	32.4±2.4	332.2±3.1	0.83±0.03	15.61±0.27	1.50±0.07	0.28±0.02	1.78±0.09	
TiB_2	33.9 ± 1.8	368.2±3.1	1.93±0.06	28.75 ± 1.43	0.69±0.05	0.07 ± 0.01	0.76±0.06	

裂韧性。为证实上述分析结果,将多层膜沉积在脆性 的单晶 Si 片上,具体沉积工艺与在 TC4 上完全相同。 在 Si 片背面上施加集中载荷,造成 Si 片的脆性断裂, 通过 SEM 照片观察多层膜的断口形貌(如图 4 所示)。 从图中可以看出,对于单层膜而言,薄膜的断口较为 平整,表现为典型的脆性断裂特征;而多层膜的断口 则可以看到裂纹在不同层中的扩展偏转、中断等现象。 此外,多层膜断口也相对较为粗糙。

(d) $\Lambda = 7$, (e) $\Lambda = 9$, and (f) TiB₂

Ti 子层的周期性引入,也对多层膜的生长方式产 生影响。一方面,TiB₂出现(001)方向择优生长,多层 膜没有出现粗大的柱状晶,这有利于提高多层膜致密 度以及晶粒细化^[30],从而有效缓解应力集中,使得多 层膜发生断裂之前可以承受较大的变形量。其次,晶 粒的细化也使得晶界增多,更不利于裂纹的扩展,多 层膜在断裂之前可以吸收更多的能量,使得多层膜的 断裂韧性得到提高。图 5 给出了TiB₂单层膜和Ti/TiB₂ 多层膜表面裂纹扩展形貌。由图可见,无论是单层膜



图 4 沉积在 Si 片上薄膜的断口形貌







图 5 沉积在 TC4 上薄膜压痕裂纹的表面形貌

Fig.5 SEM images of surface crack of TiB_2 film (a) and Ti/TiB_2 multilayer (b) on TC4 alloy

还是多层膜,它们的环形裂纹均表现为穿晶断裂;而 径向裂纹却呈现出不同的特征,单层膜表现为穿晶断 裂,而多层膜表现为以沿晶断裂为主,延长了裂纹的 传播路径,增加了裂纹扩展阻力。因此,环形裂纹和 径向裂纹的扩展为两种完全不同的机制。另外,多层 膜沿径向方向裂纹扩展阻力相对较大,导致多层膜的 断裂韧性高于单层膜。

2.3.2 中间韧性层的连接作用

贝壳珍珠层发生断裂时,珍珠层中的有机质在发 生塑性变形的同时仍能与相邻的文石片保持很好的连 接,这种连接作用对贝壳珍珠层起到很好的增韧效果。 在 Ti/TiB₂多层膜中,Ti 金属层可以类似地看成是珍珠 层中的有机质,虽然该韧性层不能像珍珠层中的有机 质一样起到很好粘结效果,但是,考虑到 Ti 金属层具 有较好的塑性,可以起到很好的应力缓冲作用;其次, Ti 金属层在一定程度上起到剪切带的作用,使得多层





Fig.6 Sketch diagram of "relative sliding" among the adjacent layers in multilayers

膜相邻陶瓷层在保持一定应力水平条件下,可以发生 微小的"相对滑动",缓解了多层膜的部分应力,起到 了很好的韧性连接作用,如图6所示。

3 结 论

 1) 沉积在 TC4 合金上的 Ti/TiB₂多层膜的断裂以 径向裂纹的形成及扩展为主,而环形裂纹在薄膜断裂 韧性中所占分数仅为 10%~16%。

2) 随着调制比 Λ 的增大, 多层膜的断裂韧性先增 后减。当调制周期 T=3 不变, Λ 为 5 时, 多层膜的断 裂韧度 $K_{\rm IC}$ 达到最大值 2.68 MPa m^{1/2}。而同厚度的 TiB₂ 单层膜的断裂韧度值仅为 0.76 MPa m^{1/2}。

3) 通过形成 Ti/TiB₂仿生多层膜可有效提高 TiB₂ 陶瓷层的断裂韧性。当裂纹扩展至 Ti 子层时, Ti 层 可对裂纹尖端起到很好的钝化作用,使裂纹扩展方向 发生偏转。多层膜的界面增多,也增大了裂纹扩展的 阻力。

参考文献 References

- [1] Gomez-Vega J M, Saiz E, Tomsia A P et al. Biomaterials[J], 2000, 21(2): 105
- [2] Geetha M, Singh A K, Asokamani R et al. Progress in Materials Science[J], 2009, 54(3): 397
- [3] Moskalewicz T, Wendler B, Czyrska-Filemonowicz A. Materials Characterization[J], 2010, 61(10): 959
- [4] Hang R, Qi Y. Diamond and Related Materials[J], 2010, 19(1):62
- [5] Sokołowska A, Rudnicki J, Niedzielski P et al. Surface and

Coatings Technology[J], 2005, 200(1): 87

- [6] Kaestner P, Olfe J, He J W et al. Surface and Coatings Technology[J], 2001, 142: 928
- [7] PalDey S, Deevi S C. Materials Science and Engineering A[J], 2003, 342(1): 58
- [8] Zhao Y H, Lin G Q, Xiao J Q et al. Applied Surface Science[J], 2011, 257: 2683
- [9] Viviente J L, Garcia A, Loinaz A et al. Vacuum[J], 1999, 52: 141
- [10] Liu X Y, Chu P K, Ding C X et al. Materials Science and Engineering R[J], 2004, 47: 49
- [11] Kulpa A, Troczynski T. Journal of the American Ceramic Society[J], 1996, 79(2): 518
- [12] Pfohl C, Bulak A, Rie K T. Surface and Coatings Technology[J], 2000, 131(1): 141
- [13] Jones M, Horlock A J, Shipway P H et al. Wear[J], 2001, 251(1): 1009
- [14] Mishra S K, Rupa P K P, Pathak L C. Thin Solid Films[J], 2007, 515(17): 6884
- [15] Wang X, Martin P J, Kinder T J. Surface and Coatings Technology[J], 1996, 78(1): 37
- [16] Nowacki J. Journal of Materials Processing Technology[J], 2006, 175(1): 316
- [17] Todorović B, Jokić T, Rakočević Z et al. Thin Solid Films[J], 1997, 300(1): 272
- [18] Kryshtab T G, Palacios G J, Lytvyn P M et al. Thin Solid Films[J], 2000, 373(1): 79
- [19] Currey J D. Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences[J], 1977, 196(1125): 443
- [20] Kamat S, Su X, Ballarini R et al. Nature[J], 2000, 405(6790): 1036
- [21] Panich N, Wangyao P, Hannongbua S et al. Journal of Metals, Materials and Minerals[J], 2006, 16(1): 45
- [22] Zhang J Y, Liu G, Zhang X et al. Scripta Materialia[J], 2010, 62(6): 333
- [23] Sun Y D, Yan J Y, Zhang S et al. Vacuum[J], 2012, 86(7): 949
- [24] Mehrotra P K, Quinto D T. Journal of Vacuum Science & Technology A[J], 1985, 3(6): 2401
- [25] Tian Linhai(田林海), Zong Ruilei(宗瑞磊), Zhu Xiaodong (朱晓东) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)[J], 2005, 15(10): 1520
- [26] Lawn B R, Evans A G, Marshall D B. Journal of the American Ceramic Socity[J], 1980, 63(9-10): 574
- [27] Luo Qinghong(罗庆洪), Lu Yonghao(陆永浩), Lou Yanzhi (娄艳芝). Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 2011, 60(8):

531

[28] Zheng Liyun(郑立允), Wang Yuguo(王玉果), Zhao Lixin(赵 立新) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程)[J], 2008, 37(S1): 752

[29] Zhang J Y, Liu G,	Zhang X et al. Scripta	Materialia[J], 2010,
62(6): 333		

[30] Xia M J, Ding H Y, Zhou G H et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2013, 23(10): 2957

Fracture Toughness of Ti/TiB₂ Bionic Multilayers on the Surface of Titanium Alloy

Zhou Guanghong, Ding Hongyan, Yin Feng, Wang Xiangming, Zhuang Guozhi, Xia Mujian

(Jiangsu Provincial Key Laboratory for Interventional Medical Devices, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

Abstract: To enhance the fracture toughness of TiB₂ ceramic film, Ti/TiB₂ bionic multilayers were formed by period intervention of Ti layer which was abstracted into a soft layer inspired by the structural of nacre. An improved indentation method was proposed to characterize the fracture toughness (K_{IC}) of the Ti/TiB₂ bionic multilayers. The results show that the K_{IC} of the multilayers strongly depends on the modulation ratios (Λ , the ratio of TiB₂ to Ti thickness is denoted as t_{TiB_2} : t_{Ti}). With the increase of modulation ratio, the K_{IC} of the multilayers increases first, gets a maximum of 2.68 MPa m^{1/2} at Λ =5, and decreases subsequently. For the same thickness of TiB₂ monolayer, the K_{IC} is only 0.76 MPa m^{1/2}; that is, the fracture toughness of the ceramic film can be enhanced effectively via formation of Ti/TiB₂ multilayers. The fracture energy is released mainly in the form of radial cracks, and partly in the form of annular cracks of the multilayers deposited on the substrate of Ti6Al4V alloy. The stress of the TiB₂ ceramic film can be effectively alleviated due to the periodic insertion of Ti sublayer in the multilayers. Passivation effect may occur at the crack tip, which leads to a path deflection of the crack propagation, as a result, improving the fracture toughness of the multilayers. Furthermore, the extra interface in the multilayers increases the resistance of crack growth and thus enhances the fracture toughness.

Key words: titanium alloy; Ti/TiB2 multilayers; indentation technique; fracture toughness; bionic

Corresponding author: Ding Hongyan, Ph. D., Professor, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, Tel: 0086-517-83559130, E-mail: nanhang1227@gmail.com