

调制周期对 Ti/TiB₂ 多层膜的结构和力学性能的影响

周广宏, 王湘鸣, 印 凤, 庄国志, 夏木建, 丁红燕

(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: 采用磁控溅射法制备了 Ti/TiB₂ 周期性($T=2, 3, 4, 6, 12$)多层膜, 利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜分析了薄膜的相结构和表面(断面)形貌, 采用纳米压痕仪、多功能摩擦磨损试验机和显微硬度计研究了多层膜的纳米硬度、弹性模量、膜基结合力以及断裂韧性。结果表明: Ti/TiB₂ 多层膜具有清晰的纳米层状结构, 薄膜表面致密平整, 与基体保持着良好的物理结合。多层膜的硬度和弹性模量随着调制周期的增加而增大, 在周期 $T=12$ 时, 多层膜的硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 35.8 和 349 GPa; 多层膜的断裂韧性随着周期的增加呈现出先增大而后减小的趋势, 当周期 $T=6$ 时多层膜的断裂韧性最好, 其断裂韧度为 2.17 MPa m^{1/2}。分析认为多层膜中的 Ti 子层可使裂纹尖端产生钝化作用, 从而引起裂纹扩展路径发生偏转, 提高了多层膜的断裂韧性。

关键词: Ti/TiB₂ 多层膜; 调制周期; 力学性能

中图分类号: TG113.25; TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0498-05

TiB₂ 是一种优良的耐高温结构陶瓷材料^[1], 具有熔点高、硬度大、耐磨损以及良好的化学稳定性等优点^[2-5]。近年来, 随着镀膜工艺技术的发展, TiB₂ 薄膜制备工艺越来越成熟, 并在机械、电子、化工等工业领域得到了应用。由于 TiB₂ 薄膜提升了基体材料的表面性能, 使得工件的使用寿命得到了延长^[6-8]。但是, TiB₂ 的脆性较大、韧性极差, 薄膜生长后的残余应力较高, 从而限制了其推广应用。因此, 如何制备出综合性能优越的 TiB₂ 薄膜材料一直是表面技术领域研究的重点。

贝壳是一种天然的生物复合材料。贝壳结构中珍珠层的韧性约是天然文石晶体的 1000 倍^[9,10], 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, 由于裂纹的扩展路径发生偏转, 增大了裂纹扩展的阻力, 从而提高了珍珠层的韧性^[11]。相关研究发现, 通过改变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, 如软硬交替结构的多层膜, 其内部的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^[12, 13]。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^[14-17], 在上述表征方法中, 压痕法由于其测量方法简便、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。

本实验依据贝壳珍珠层结构的仿生特点, 以金属 Ti 为软层, 对脆性大的 TiB₂ 陶瓷薄膜进行韧化, 采用磁控溅射法制备出 Ti/TiB₂ 周期性多层膜, 研究调制周期对多层膜的硬度、弹性模量、膜基结合力以及断裂韧性的影响。

1 实 验

利用 JSD560-V 高真空磁控溅射镀膜仪在经热氧化后的 Si 片上沉积 Ti/TiB₂ 周期性纳米多层膜。先将 Si 片切成 10 mm×10 mm 大小的试样, 经 5%HF 溶液中漂洗 5 min 后, 再依次在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗, 每次 10 min, 用 N₂ 吹干。基片在送至溅射室沉积前还须在样品室中进行反溅射清洗, 气压为 3.5 Pa, 时间为 10 min。Ti 层沉积采用直流溅射, TiB₂ 层沉积采用射频溅射, 溅射气压、功率、温度、偏压等具体工艺参数见文献[18]。通过在 Ti 靶和 TiB₂ 靶的停留时间来控制多层膜各子层的厚度和调制结构。表 1 列出了不同调制周期多层膜的设计参数。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 advanced 型 X 射线衍射(XRD)仪对多层膜的物相进行分析, 为消除基体衍射峰对多层膜的衍射峰干扰, 采用小角掠射方式, 2 θ 扫描范围为 20°~60°; 扫描速度 1°/min。利用美国 FEI 公司的 Quanta 250 FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察多层膜断面结构以及表面形貌。采用美国

收稿日期: 2015-01-27

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, 淮阴工学院江苏省介入医疗器械研究重点实验室, 江苏 淮安 223003, 电话: 0517-83559130, E-mail: nanhang1227@gmail.com

表 1 沉积不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜方案Table 1 Parameters of the Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods

T	d_T/nm	d_{Ti}/nm	d_{TiB_2}/nm	d_m/nm
2	300	60	240	600
3	200	40	160	600
4	150	30	120	600
6	100	20	80	600
12	50	10	40	600

Note: T -modulation periods; d_T -period thickness; d_{Ti} -Ti sub-layer thickness; d_{TiB_2} -TiB₂ sub-layer thickness; d_m -multilayers film thickness; the modulation ratio of multi layer film is 4

Hystriion 公司的原位纳米力学测试系统测量多层膜的纳米硬度和弹性模量, 每个样品随机取 6 点进行测量取平均值。利用美国 CETR 公司生产的 UMT-2 多功能试验机测量多层膜与基体的结合力。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。

2 结果与讨论

2.1 Ti/TiB₂ 多层膜结构的表征

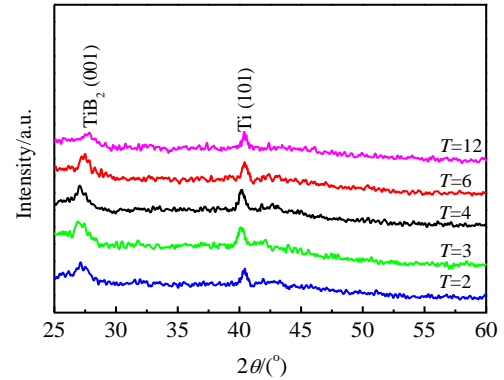
2.1.1 Ti/TiB₂ 多层膜相结构的表征

图 1 为不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜的 XRD 图谱。由图 1 可见, 多层膜在 $2\theta=27.6^\circ$ 和 40.2° 处出现 2 个较强的衍射峰, 它们分别对应于多层膜中 TiB₂ 子层的(001)晶面和 Ti 子层的(101)晶面。也就是说, 多层膜在生长过程中 Ti 子层和 TiB₂ 子层都保持着一定的择优取向。从图中还可以看出: 随着调制周期的增加, 多层膜的衍射峰强度有所增强, 当周期 $T=6$ 时衍射峰强度最大, 再继续增加周期, 多层膜的衍射峰强度开始下降。另外, 随着多层膜周期的增加, 衍射峰出现了不同程度的宽化。分析认为, 随着周期的增加, 多层膜相界面也随之增加, 这些相界面的存在有效阻碍了晶粒的长大, 起到了很好的晶粒细化作用, 因此衍射峰谱出现了微弱的宽化; 此外, 这些相界面的存在也增大了各子层异质形核的几率, 多层膜的结晶度有所提高, 从而导致衍射峰的强度增加。但是, 随着周期的进一步增大, 界面处过多的晶体缺陷又会影响到多层膜各子层的结晶, 所以当周期 $T=12$ 时多层膜的衍射峰强度反而减小^[13,19]。

2.1.2 Ti/TiB₂ 多层膜的表面和断面形貌

图 2 给出了周期 $T=6$ 的 Ti/TiB₂ 多层膜的 SEM 形貌。图 2a 为多层膜的表面形貌, 可以看出, 多层膜的

表面较为平整光滑, 也可以推断出薄膜呈岛状生长模式。图 2b 为多层膜的断面结构图, 图中光亮层为金属

图 1 不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜 XRD 图谱Fig.1 XRD patterns of Ti/TiB₂ multilayers with various modulating periods

Ti 层, 暗灰层为 TiB₂ 层, 从图中可以明显看到薄膜的层状交替结构, 膜层间界面清晰、厚度均匀, 多层膜的总厚度为 600 nm, 与实验设计参数一致。

2.2 Ti/TiB₂ 多层膜力学性能分析

2.2.1 Ti/TiB₂ 多层膜的硬度和弹性模量

图 3 为调制周期与多层膜的纳米硬度和弹性模量间的变化关系曲线。

从图中可以直观地看出, 随着周期的增加多层膜的硬度呈线性提高。这是因为当多层薄膜的周期较少时, 多层膜中的 Ti 子层和 TiB₂ 子层间的界面少, 界

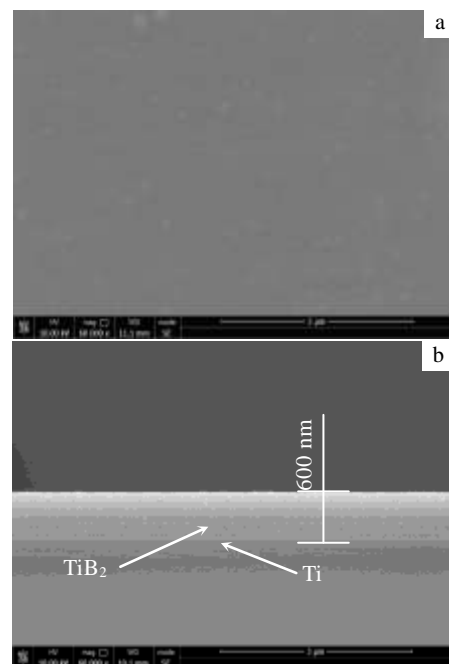


图 2 Ti/TiB₂ 多层膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Ti/TiB₂ multilayers: (a) surface and (b) fractured cross-section

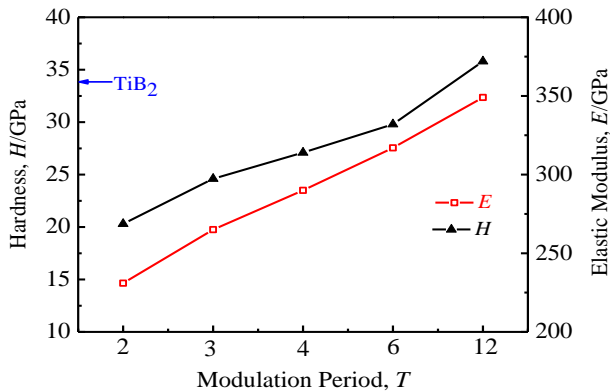


图 3 不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜硬度和弹性模量

Fig.3 Hardness and Elastic modulus of Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods

面强化的效果不佳；随着周期的增大，层间的界面数也随之增多，界面处的晶格畸变以及对位错的钉扎作用增加了位错运动的阻力，从而提高了多层膜的硬度。当周期 $T=12$ 时，多层膜的硬度和弹性模量分别达到 35.8 GPa 和 349 GPa，超过了 TiB₂ 单层膜的最高硬度值。事实上，随着周期的增加，多层膜中各子层间的界面数增加，对应地各子层的厚度也随之减小。当周期 $T=12$ 时，Ti 子层的厚度仅为 10 nm，多层膜中各子层界面结合处的原子排列变得相当复杂，出现了“纳米超硬效应”^[20,21]。

2.2.2 Ti/TiB₂ 多层膜与基体间的结合力

图 4 为调制周期对多层膜的膜基结合力影响关系图。从图中可以发现，随着周期的增加膜基结合力逐渐增大，当周期 $T=6$ 时，膜基结合力最高可以达到 11.8 N。这是因为 Ti 子层与基体具有较好的润湿性，改善了多层膜与基体的结合性能；其次，随着周期数的增加，薄膜界面数增多，Ti 层被均匀分布在薄膜各层，Ti 层的应力协调作用增强，可以有效地缓解多层膜的内应力，同时改变了 TiB₂ 层内及界面处的裂纹扩展方向，阻碍其裂纹的扩展，使得多层膜膜基结合力增强。当周期数大于 6 后，膜基结合力又逐渐降低，分析认为：随着周期数的继续增加，各子层间的界面增多，界面处缺陷也相应增多；其次 Ti 子层厚度减小，内应力的缓解作用减弱，从而使得多层膜与基体的结合力下降。

2.2.3 Ti/TiB₂ 多层膜的压痕形貌

图 5 给出了不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜及 TiB₂ 单层膜维氏压痕的 SEM 照片。从图中可以看出，多层膜的压痕形貌清晰，在压痕的 4 个角上均有长度不等的径向裂纹，且径向裂纹具有显著的差异性。随

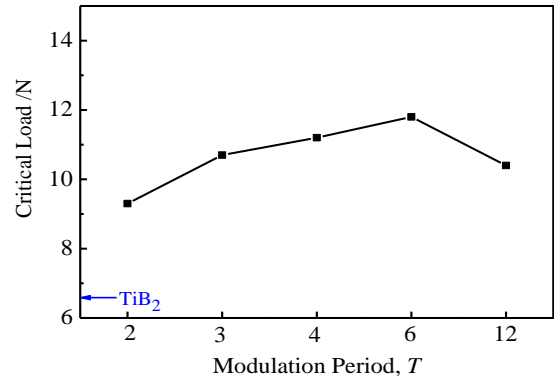


图 4 不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜的膜基结合力

Fig.4 Adhesion of Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods

着周期的增大，裂纹扩展长度减小，在周期 $T=6$ 时，其径向裂纹扩展的长度最短。因此，可以认为周期 $T=6$ 的多层膜具有最好的断裂韧性。周期继续增大后，裂纹长度明显增大，如图 5e 所示，多层膜的断裂韧性开始降低。图 5f 给出了 TiB₂ 单层膜的压痕形貌，从图中可以看出，压痕 4 个角上的裂纹扩展最长，甚至还出现了部分涂层翘曲剥落，这是因为 TiB₂ 单层膜的脆性较大，断裂韧性很差。因此，通过添加 Ti 子层的方法可明显提高 TiB₂ 薄膜的断裂韧性。

Ti/TiB₂ 多层膜出现的增韧现象与不同周期对多层膜的晶体结构以及其力学性能的影响紧密相关。如前所述，多层膜在沉积过程中，由于 Ti 子层的周期性引入，TiB₂ 出现(001)方向择优生长，且随着调制周期的变化，当周期 $T=6$ 时择优取向最为明显，且衍射峰发生宽化和增强，说明多层膜结晶度较高，晶粒得到细化；其次，Ti 子层的周期性插入改变了薄膜的生长方式，多层膜没有出现粗大的柱状晶生长结构，这有利于薄膜的致密度提高以及晶粒的细化，对薄膜的力学性能都起到很好效果^[19,22]。从径向裂纹的扩展路径来看，多层膜在裂纹的传播过程中发生了偏转，延长了裂纹的传播路径，增加了裂纹扩展阻力，消耗裂纹扩展的能量^[23]；其次，界面处存在的少许晶体缺陷，也有利于缓解裂纹尖端的应力，阻碍了裂纹的传播，这些都对多层膜断裂韧性的提高起到了一定的作用。

2.2.4 Ti/TiB₂ 多层膜的断裂韧性

文献[14]给出了采用维氏压痕法长度计算薄膜断裂韧度的方法：

$$K_{IC} = 0.129 \left(\frac{Ha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H} \right)^{0.4} \left(\frac{L}{a} \right)^{-1.5} \quad (1)$$

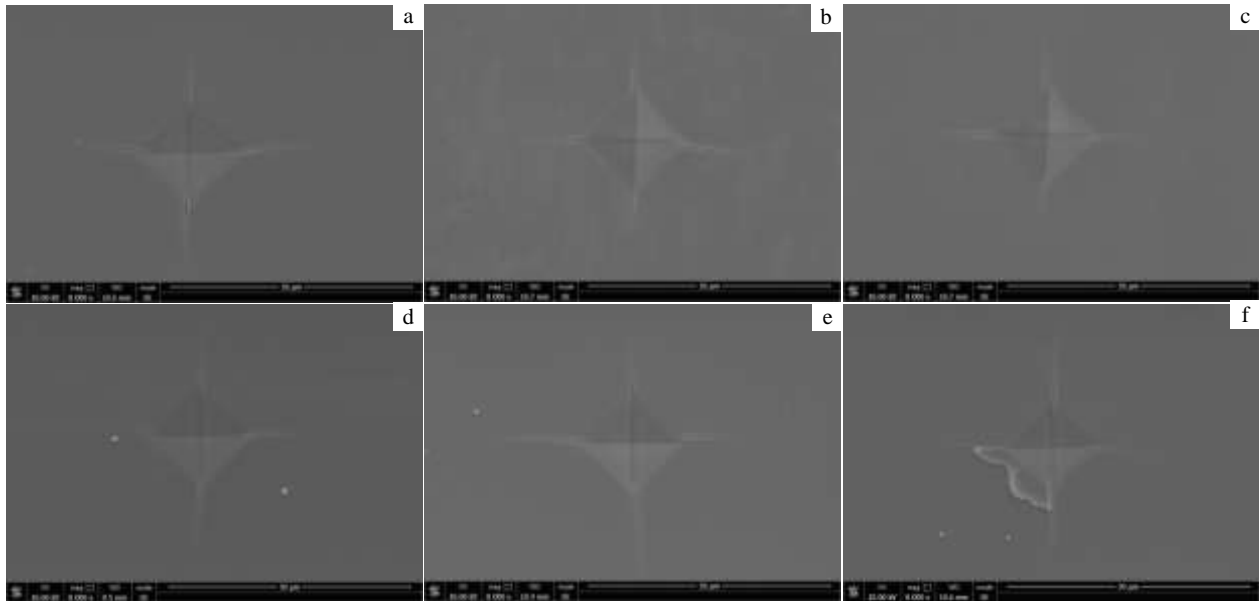


图 5 不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜和 TiB₂ 单层膜的压痕形貌

Fig.5 Indentation morphologies of Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods (a~e) and TiB₂ monolayer (f): (a) T=2, (b) T=3, (c) T=4, (d) T=6, and (e) T=12

式中：*H* 为薄膜硬度；*E* 为薄膜弹性模量；*a* 为压痕对角线半长； Φ 为限制因子；*L* 为裂纹长度。

图 6 给出了用公式 (1) 计算得到的不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜的断裂韧度 *K_{IC}* 变化曲线。由图可见，随着周期的增大，多层膜的断裂韧度得到提高，当周期 *T*=6 时多层膜的断裂韧度最大(2.17 MPa m^{1/2})；随着周期的进一步增大，多层膜的断裂韧度反而减小。分析认为，随着多层膜周期的增加薄膜中的界面增多，界面处的晶格错配、堆垛位错等因素阻碍了位错的运动，对多层膜起到了的强化作用；其次，随着周期的增加，Ti

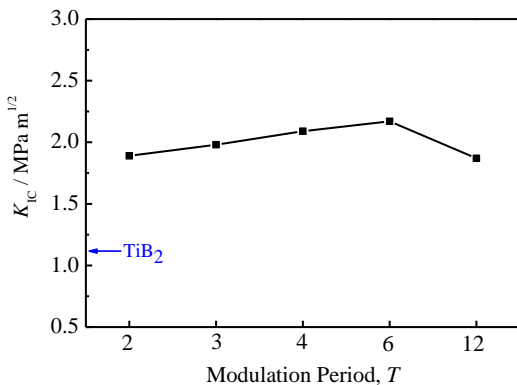


图 6 不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜的断裂韧度 *K_{IC}*

Fig.6 Fracture toughness *K_{IC}* of Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods

子层均匀地分布在多层膜中，起到了很好的应力缓冲，当裂纹扩展至 Ti 子层时，Ti 子层对于裂纹尖端可以起到很好的钝化作用^[24,25]。但随着周期的继续增加，当周期增大到 *T*=12 后多层膜的断裂韧性反而降低。这是因为周期增加意味着界面在薄膜中所占的比例增大，由于界面处易产生缺陷，使得薄膜的质量下降，从而降低了多层膜的断裂韧度。

3 结 论

1) 通过磁控溅射法制备不同调制周期的 Ti/TiB₂ 多层膜，具有明显的层状周期结构，且界面清晰平整。Ti 子层的周期性引入，改变了薄膜的生长方式，使得 TiB₂ 呈(001)方向的择优生长，薄膜致密度得到提高。

2) 周期对薄膜的硬度有一定的影响，随着周期的增加，多层膜的硬度明显得到提高，当周期 *T*=12 时薄膜的硬度达到最大(35.8 GPa)；多层膜的膜基结合力随着周期的增大先增大后减小，当周期 *T*=6 时薄膜与基体具有较好的结合性能，其结合力可以达到 11.8 N。

3) Ti 子层的周期性引入，明显提高了薄膜的断裂

韧性, 随着周期的增加, 薄膜断裂韧性逐渐提高, 当周期 $T=6$ 时多层膜的断裂韧性最好, 断裂韧度为 $2.17 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。

参考文献 References

- [1] Kulpa A, Troczynski T. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(2): 518
- [2] Pfohl C, Bulak A, Rie K T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 131(1): 141
- [3] Jones M, Horlock A J, Shipway P H *et al. Wear*[J], 2001, 251(1): 1009
- [4] Mishra S K, Rupa P K P, Pathak L C. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515(17): 6884
- [5] Wang X, Martin P J, Kinder T J. *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 78(1): 37
- [6] Nowacki J. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 175(1): 316
- [7] Todorović B, Jokić T, Rakočević Z *et al. Thin Solid Films*[J], 1997, 300(1): 272
- [8] Kryshab T G, Palacios Gomez J, Lytvyn P M *et al. Thin Solid Films*[J], 2000, 373(1): 79
- [9] Currey J D. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences*[J], 1977, 196(1125): 443
- [10] Kamat S, Su X, Ballarini R *et al. Nature*[J], 2000, 405(6790): 1036
- [11] Laraia V J, Heuer A H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1989, 72(11): 2177
- [12] Zhang J Y, Liu G, Zhang X *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 62(6): 333
- [13] Sun Y D, Yan J Y, Zhang S *et al. Vacuum*[J], 2012, 86(7): 949
- [14] Mehrotra P K, Quinto D T. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 1985, 3(6): 2401
- [15] 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
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Xia M J, Ding H Y, Zhou G H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(10): 2957
- [19] Chu K, Lu Y H, Shen Y G. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(16): 5313
- [20] Misra A, Hirth J P, Hoagland R G. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(18): 4817
- [21] Geisler H, Schweitz K O, Chevillier J *et al. Philosophical Magazine A*[J], 1999, 79(2): 485
- [22] Verdier M, Fivel M, Gilles B. *Advanced Engineering Materials*[J], 2001, 3(8): 597
- [23] Wang J, Cheng Q, Tang Z. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(3): 1111
- [24] Sun P L, Chu J P, Lin T Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 2985
- [25] Niu J J, Zhang P, Wang R H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 539: 68

Influence of Modulation Periods on Microstructure and Mechanical Properties of Ti/TiB₂ Multilayers

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

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

Abstract: Ti/TiB₂ multilayers with various modulation periods were prepared by a magnetron sputtering system. An X-ray diffraction was used to characterize the phase and a scanning electron microscope was applied to observe the surface and fracture cross-sectional morphologies of multilayers. The mechanical properties of the multilayers including nano-hardness, elastic modulus, adhesion and fracture toughness were evaluated with nanoindentation, universal micro materials tester and microhardness meter, respectively. The results show that the surface of multilayers is even, compact and smooth with clear nano-modulated structure and presents a good physical bonding between the coating and substrate. With the increase of the modulation periods of multilayers, the hardness and elastic modulus increase and attain the maximum values of 35.8 GPa and 349 GPa, respectively at the modulation period $T=12$. However, the fracture toughness of multilayers increases firstly and reaches maximum value ($2.17 \text{ MPa m}^{1/2}$) at the modulation period $T=6$ and decreases subsequently. Passivation effect occurs at the crack tip due to the insertion of Ti sub-layer in the multilayers, which leads to a path deflection of the crack propagation; as a result, the fracture toughness of the multilayers is improved.

Key words: Ti/TiB₂ multilayers; modulation period; mechanical properties

Corresponding author: Ding Hongyan, Ph. D., Professor, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Interventional Medical Devices, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, P. R. China, Tel: 0086-517-83559130, E-mail: nanhang1227@gmail.com
