

悬臂梁弯曲法研究氮化钛薄膜临界开裂行为与损毁机理

刘长清 金柱京 李美栓 呼和吉夫 吴维戈

中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀科学开放研究实验室, 沈阳 110015

1991 年 6 月 25 日收到

本文提出并设计了悬臂梁弯曲实验法用来研究物理汽相沉积薄膜分别受拉和受压状态下变形和开裂行为, 声发射技术被用来监测薄膜的开裂或剥落从而确立薄膜临界开裂的判据。对钛基氮化钛薄膜体系研究结果表明, 薄膜处于受拉和受压状态下临界开裂载荷值分别为 800gf 和 1285gf。还结合薄膜的强度极限或界面结合强度研究了薄膜在两种服役情形下的损毁机理。

PACC: 6860;3630R;4630P

一、引 言

近年来, 随着氮化钛薄膜日趋深入和广泛地应用于工具表面强化等方面^[1,2], 对于薄膜在不同受力或服役条件下的变形或破损行为的研究显得非常重要^[3,4]。目前对于涂层使用过程的损毁机理的研究尚无成形的实验方法, 评价涂层粘附性的划痕实验, 评价耐磨性的磨损实验以及硬度数据都无法描述膜/基体系在受力或服役过程中行为。而对于实用刀具充其量只是进行实际使用后分析切削面的磨损形态, 也无法说明实际使用过程中薄膜的真实受力或破损行为。针对这一现状, 本文提出并设计了可持续加载并采用声发射技术监测薄膜开裂行为的悬臂梁弯曲实验法, 获得了钛基上氮化钛薄膜临界开裂数据。

二、样品制备与实验设计

1. 镀膜样品制备

采用纯钛作基材, 薄长条样品尺寸为 60mm × 13mm × 0.5mm。单面磨光之后采用粒度为 W2.5 的金刚石研磨膏抛光至无磨痕。氮化钛薄膜制备时保护另一面时采用 IPB-30/30T 型离子镀膜设备, 其工艺参数为: 束流 $I_b = 400A$, 偏压 $V_b = 90V$, 氮气分压 $P_{N_2} = 1 \times 10^{-3}Torr$, 温度 $T_s = 450^\circ C$, 时间 $t_d = 28min$ 。制备样品膜厚为 3.0 μm 。

2. 悬臂梁弯曲实验设计

悬臂梁弯曲实验装置如图 1 所示, 镀膜样品的一端被夹持并与声发射系统联接, 另一

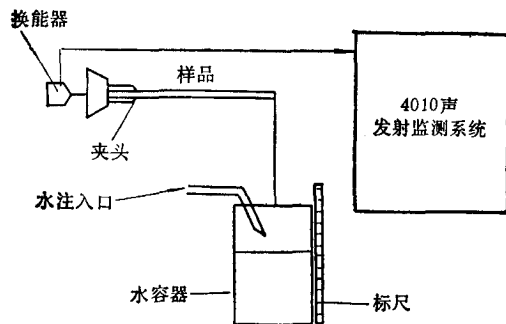
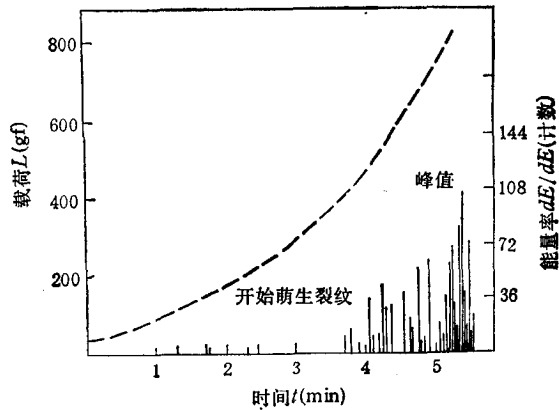


图 1 悬臂梁弯曲实验装置简图

图 2 载荷 P , 声发射能量率 dE/dt 随时间 t 变化曲线
氮化钛膜面向上;系统增益为 70dB;门槛电平为 1V

端则悬挂一轻质容器,实验过程中不断地向容器中注入水可以避免加载时声发射信号失真.实验使用的声发射系统总增益为 70dB,门槛电平为 1.0V,声发射信号记录方式采用声发射能量率(每秒内所释放的声发射能量 dE/dt)计数,能量率 dE/dt 表征体系弯曲过程中由于发生塑性变形或开裂而导致声能的释放,当变形发生在弹性范围时能量率 dE/dt 只表征薄膜的开裂行为.最初加载采用缓慢持续注入水,当有微弱声发射信号出现时则立刻停止,停止后 5s 内如果不再出现信号则继续缓慢注水,直至出现较为明显的声发射信号时(约 4min),立刻停止加水,这期间加载速率约为 2gf/s,所产生声发射信号多由于样品或夹持微振所致(图 2).之后采用间断注水,每次注入量约为 5gf,每次声发射信号消失后 5s 不再发生则注入下次,直至产生强大且连续发生的声发射信号,测量总注入水量即为所测定的临界载荷值,其误差在 5gf 以内.样品夹持采用膜面朝上和朝下两种方法,前者薄膜呈受拉状态,后者则呈受压状态.

三、实验结果与讨论

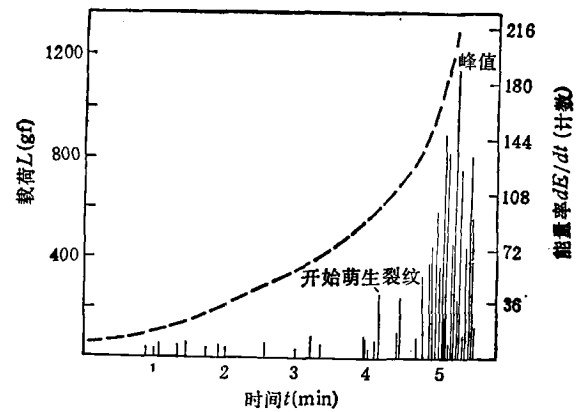
1. 弯曲过程中临界载荷的确定及其物理依据

当材料或结构体系受内力或外力作用产生变形或断裂,以弹性波的形式释放出应变能时就成为声发射源,声发射信号的计数和鉴别用来研究结构体系塑性流变、快速相变、微裂纹开裂和断裂方式.在材料的高温氧化研究领域,声发射技术已成功地进行了氧化膜应力及开裂的研究^[5,6].本文中膜/基体系在外力作用下发生弯曲变形,系统内部应力导致的薄膜微裂纹萌生、扩展,直至最终发生开裂或剥落都将有一部分弹性能形式被释放,通过声发射信号的采集和分析,可表征出薄膜在弯曲过程中开裂行为,这就是薄膜临界开裂时载荷值确定的依据.

图 2 为氮化钛膜体系膜面向上时声发射信号能量率 dE/dt 随时间 t 变化的一簇直线.由于弯曲后样品基本恢复原状,因而变形可认为在弹性范围内进行,这样所有声发射信号来自薄膜自身的形变及开裂行为变化,据此,按前述加载方式进行弯曲过程所得声发



图 3 氮化钛膜面向上弯曲过程临界开裂行为观察

图 4 载荷 P 、声发射能量率 dE/dt 随时间 t 变化曲线 氮化钛膜面向下;其余说明同图 2

射信号可作如下分析:最初加载膜与基都处在弹性状态,声发射信号微弱,基本上是由于体系或夹持微振所致。加载 4min 左右开始出现更加明显的声发射信号,这说明由于薄膜与基材物理和力学性质的差别,膜材已无法与基材继续维持弹性变形,而氮化钛属硬脆性材料,于是裂纹开始在微区(主要是生长时引入的缺陷)萌生。图 2 中 dE/dt 随时间变化特征是声发射信号不强且间歇产生。加载接近 5min 时,声发射信号进一步增长且出现一峰值,这一区域内声发射信号连续发生而无间歇。这说明此时薄膜内部已产生足够数量的微裂纹,而且相互联结,从而导致了薄膜在许多地点发生开裂或局部剥落。此刻所施加的载荷被定义为临界载荷。它统计地标志着薄膜抵抗开裂或剥落的能力。此时将样品涂层表面进行全相观察(图 3),表明涂层确实已经发生开裂,并伴有局部的剥落现象。实验确定膜面向上(膜呈受拉状态)时临界开裂载荷值 $L_{cc} = 800\text{gf}$ 。

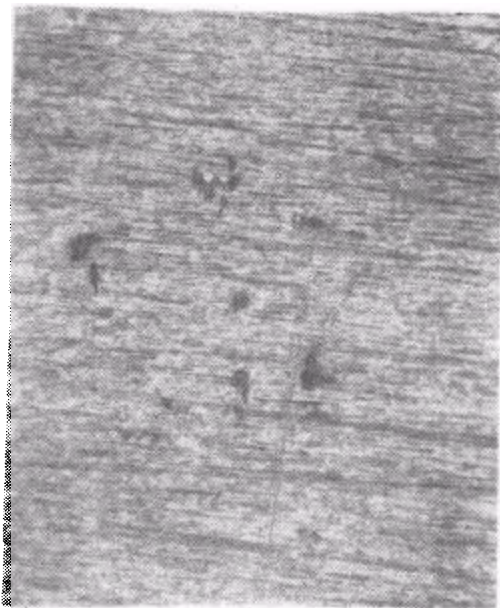


图 5 氮化钛膜面向下弯曲过程临界开裂行为观察

图 4 为氮化钛膜体系膜面向下时声发射信号能量率 dE/dt 随时间 t 变化的一簇直线。与膜面向上相似,氮化钛膜也经历了由完整、产生微裂纹到最终开裂或剥落,只是膜发生开裂时临界载荷值更大。实验确定膜面向下(膜呈受压状态)时临界载荷值为 $L_{cc} =$

1285gf. 图 5 给出了膜面向下时临界开裂状态下金相观察图象. 图 5 中还表明许多地点已发生了局部剥落现象. 此外, 比较图 4 和图 2 可见, 膜面向上弯曲时, 裂纹萌生区(开始萌生裂纹至最终开裂之间区域)声发射信号频生且趋向增长; 而膜面向下弯曲时, 裂纹萌生区声发射信号稀少且无明显增长.

2. 钛基氮化钛膜弯曲过程应力分析和临界开裂判据

根据材料力学知识, 悬臂梁体系弯曲过程中所施加载荷值 P 与薄膜所受拉(压)应力 σ_f 关系为

$$\sigma_f = \frac{6Pl}{bh^2}, \quad (1)$$

其中 l, b, h 分别代表样品悬臂长、宽和厚度. 若令氮化钛膜厚为 t , 则膜/基界面处的剪切应力为 τ_{interf} 可推导得

$$\begin{aligned} \tau_{\text{interf}} &= \frac{3}{2} \cdot \frac{P}{bh'} (h' - 2t) \\ &= \frac{h^2}{8lt} \cdot \frac{6Pl}{bh^2} \end{aligned}$$

将(1)式代入得^[7]

$$\tau_{\text{interf}} = \frac{h^2}{8lt} \cdot \sigma_f. \quad (2)$$

(1), (2)式即为悬臂梁在弹性限度内弯曲过程中薄膜所受拉(压)应力 σ_f 和膜/基界面剪切应力 τ_{interf} 与载荷 P 之间的关系式. 对于本文钛基氮化钛系统经弯曲后能恢复原状, 故此弯曲过程发生在弹性极限内. 于是, 该体系临界开裂的判据为: 只要(1)薄膜内部应力值超出其强度极限; 或者(2)膜/基界面处的剪切应力值超出膜与基的结合强度, 那么薄膜将沿膜内某一角度或膜/基界面发生开裂. 令氮化钛膜强度极限和界面结合强度分别为 σ_c 和 τ_c , 于是有

$$\begin{aligned} \sigma_f &\geq \sigma_c, \\ \tau_{\text{interf}} &\geq \tau_c. \end{aligned} \quad (3)$$

这就是薄膜开裂判据的表达式.

3. 钛基氮化钛膜弯曲过程损毁机理

氮化钛膜具有精细陶瓷结构, 并具有微晶尺寸晶粒使其有一定的塑韧性, 因而薄膜的开裂并非完全是脆性的. 事实上, 图 3 和图 5 都不同程度地显示了开裂前的形变特征. 当膜面向上时, 氮化钛膜承受拉应力, 随着载荷的增大, 拉应力也逐渐增大. 氮化钛膜破裂时, $P = L_{ct} = 800\text{gf} = 7.84\text{N}$, 又测知: $l = 52.26\text{mm} = 0.05226\text{m}$, $b = 0.013\text{m}$, $h = 5.6 \times 10^{-4}\text{m}$, $t = 3 \times 10^{-6}\text{mm}$. 由(1), (2)式得

$$\begin{aligned} \sigma_f &= 603.0\text{MPa}, \\ \tau_{\text{interf}} &= 150.8\text{MPa}. \end{aligned} \quad (4)$$

一般地, 象具有氮化钛结构的陶瓷材料的抗拉强度 $\sigma_{\text{tens}} \approx 400\text{MPa}$, 而与钢基材之间界

面抗剪切强度(即膜/基之间结合力) $\tau_{adh} \approx 200\text{MPa}^{[8,9]}$ 。可见, 膜面向上时 $\sigma_f = 603.0\text{MPa} > \sigma_{tens} \approx 400\text{MPa}$; 而 $\tau_{interf} = 150.8\text{MPa} < \tau_{adh} \approx 200\text{MPa}$ 。这说明临界开裂是由于薄膜内部的拉应力超出了它的抗拉强度所致, 而界面处剪应力尚低于膜/基间结合强度。由此对于薄膜呈受拉状态时弯曲变形过程的损毁机理可进行以下描述: 1) 载荷至一定大小, 开始在薄膜内部缺陷处(如空洞、层错、位错等)萌生微裂纹; 2) 载荷至临界值 L_{cc} , 大量微裂纹扩展并相互连接, 薄膜内部应力超出强度极限, 于是薄膜沿膜内薄弱的平面发生开裂; 3) 裂纹不断增多, 两相邻裂纹之间距离 l 变小, 因裂纹间薄膜沿界面剪切应力 $\tau_{max} = \frac{4d}{l} \sigma_f^{[10]}$, 所以 τ_{max} 将大大增加从而可能超出膜/基间结合强度 τ_{adh} , 这就导致了薄膜裂纹间局部地点发生剥落。由于开裂是由薄膜内部产生的微裂纹制约, 因而图 2 中裂纹萌生区声发射信号 dE/dt 计数是明显的, 而且呈增长趋势。

当膜面向下时, 氮化钛膜呈受压状态, 临界开裂时 $P = L_{cc} = 1285\text{gf} = 12.59\text{N}$, 测知: $l = 0.05216\text{m}$, $b = 0.013\text{m}$, $h = 5.6 \times 10^{-4}\text{m}$, $t = 3 \times 10^{-6}\text{m}$, 由(1),(2)式得

$$\begin{aligned} \sigma_f &= 966.7\text{MPa}, \\ \tau_{interf} &= 242.2\text{MPa}. \end{aligned} \quad (5)$$

通常具有氮化钛结构陶瓷材料的抗压强度约为抗拉强度的 10 倍, 即 $\sigma_{comp} \approx 10\sigma_{tens} = 4000\text{MPa}$ 。可见 $\sigma_f < \sigma_{comp}$, 但 $\tau_{interf} > \tau_{adh}$ 。这说明此时薄膜的开裂是由于沿界面剪切应力超出了界面的粘附力所致, 而膜内所受压应力尚远低于薄膜自身的抗压强度。因而膜面向下弯曲变形时薄膜的破损经历以下几个过程: (1) 载荷足够大时在膜与基材界面开始萌生裂纹; (2) 载荷达临界值 L_{cc} 时, 界面剪切应力超出结合强度, 导致沿界面发生开裂; (3) 在薄膜内部压应力作用下界面发生开裂地点发生局部薄膜剥落。由于开裂只决定于膜基间的粘附力, 故此如图 4 中所示裂纹萌生区声发射信号 dE/dt 计数不明显, 直至发生开裂或剥落时声发射信号才发生明显突变。

四、结 论

1. 声发射技术用以监测膜的开裂行为的悬臂梁弯曲实验法能够用来研究金属基物理汽相沉积薄/膜的临界开裂和损毁过程。实验中随载荷增大, 声发射能量率 (dE/dt) 计数表征了完整涂层经裂纹萌生直至发生开裂或剥落行为。
2. 金属基与物理汽相沉积薄膜复合系统弯曲过程临界开裂判据为

$$(1) \quad \sigma_f = \frac{6Pl}{bh^2} = \sigma_c,$$

$$(2) \quad \tau_{interf} = \frac{h^2}{8lt} \cdot \sigma_f = \tau_c.$$

3. 研究钛基氮化钛系统得到: 当膜面向上时发生开裂时临界载荷值 $L_{cc} = 800\text{gf}$; 而膜面向下时发生开裂时临界载荷值 $L_{cc} = 1285\text{gf}$ 。前者判据(1)首先满足, 因而开裂优先发生于涂层内部; 后者判据(2)首先满足, 则开裂优先发生于膜与基之间的界面。

- [1] W. Wu, C. Liu, Z. Jin, Z. Yu, L. Yu, C. Shi, *Mater. Sci. Eng.*, **A131**(1991), 203.
[2] H. Randhawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2755.
[3] 金柱京、刘长清、吴维安, *中国腐蚀与防护学报*, **10**(1990), 177.
[4] P. Stosic, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2768.
[5] B. B. Jha, B. Raj, A. S. Khanna, *Oxid. Met.*, **26**(1986), 263.
[6] T. Li, M. Li, *Mater. Sci. Eng.*, **A120**(1989), 239.
[7] 刘长清、金柱京、吴维安、戴少侠、李美栓、师昌绪, *金属学报*, **B26**(1990), 27.
[8] A. J. Perry, *Thin Solid Films*, **78**(1981), 77.
[9] M. E. Coghill, D. H. Stjohn, *Surf. Coat. Technol.*, **41**(1990), 135.
[10] M. Schutze, *Mater. Sci. Technol.*, **4**(1988), 407.

CRITICAL CRACKING AND DAMAGE MODE OF TITANIUM NITRIDE FILMS

LIU CHANG-QING JIN ZHU-JING LI MEI-SHUAN HUHE JI-FU WU WEI-TAO

Corrosion Science Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang 110015

(Received 25 June 1991)

ABSTRACT

The critical cracking and damage mode of titanium nitride films on pure titanium substrate at ambient temperature were investigated by the Cantilever Bending test. Acoustic Emission technique was employed for identifying the onset of the films fracture which occurred with the load increasing when the inner stress of the films σ_t reached its ultimate strength σ_e or the shear stress at the interface τ_i reached the adhesion strength τ_e . In terms of the above criterions, the initial cracking of the film on the top occurred at the inner of films when the load was increased to a critical value, i.e. $L_{ct}=800$ gf; Whilst the cracking of the film on the bottom started along the interface at the critical load $L_{cb}=1285$ gf. In addition, the feature of the cracking and spalling of the film has been discussed.

PACC: 6860; 3630R; 4630P.