

MU Cunli, LU Xiaolong, LIU Jian, LU Yan, ZHANG Xiao, HAO Junying, WANG Qiang. Influence of Substrate Bias on the Microstructure, Chemical Composition and Mechanical Properties of TiN Coatings (in Chinese). *Chinese Journal of Space Science*, 2025, 45(2): 568–578. CSTR:32142.14. [cjss.2024-0142](#). DOI:10.11728/cjss2025.02.2024-0142

基体偏压对 TiN 涂层微观结构、化学成分以及机械性能的影响*

牟存礼^{1,2} 鲁晓龙^{1,3} 刘建^{1,3} 鲁艳^{1,3}
张 晓^{1,3} 郝俊英^{1,3} 王 强²

1(中国科学院兰州化学物理研究所 润滑材料全国重点实验室 兰州 730000)

2(青岛农业大学化学与药学院 青岛 266109)

3(青岛市资源化学与新材料研究中心 青岛 266000)

摘 要 采用高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 技术在 9Cr18 钢等基材上沉积了 TiN 涂层, 系统研究了不同偏压对涂层微观结构、化学成分以及机械性能的影响. 结果表明, 随着偏压的增加, TiN 涂层的组织结构逐渐致密, 晶粒细化为不规则的三棱锥状, 涂层表面的致密度先增加后减少, 而截面形貌始终保持致密结构. TiN 涂层的择优取向为 (200) 面. 涂层中 Ti 元素的含量在 51 at%~56 at% (原子百分比) 之间变化, 外观颜色稳定为紫色. 当偏压为 -150 V 时, 涂层的硬度最高, 约为 21.2 GPa, 弹性模量约为 221 GPa. 同时, 涂层还具有最大压缩残余应力, 约为 2.79 GPa. 在不同偏压下, 涂层与基体之间存在较高的结合强度, 范围为 49~74 N. 施加适当的负偏压可以增加基体表面受到的离子轰击能量, 促进涂层的致密化, 减少孔隙和缺陷, 提高涂层的机械性能以及涂层与基材之间的结合强度.

关键词 高功率脉冲磁控溅射, TiN 涂层, 硬度与弹性模量, 膜基结合强度, 基体偏压

中图分类号 V45

Influence of Substrate Bias on the Microstructure, Chemical Composition and Mechanical Properties of TiN Coatings

MU Cunli^{1,2} LU Xiaolong^{1,3} LIU Jian^{1,3} LU Yan^{1,3}
ZHANG Xiao^{1,3} HAO Junying^{1,3} WANG Qiang²

1(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2(College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109)

* 国家基础研究项目 (2020-JCJQ-ZD-155-20) 和甘肃省重大专项项目 (23ZDGA011) 共同资助

2024-10-29 收到原稿, 2024-12-03 收到修定稿

©The Author(s) 2025. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

3(Qingdao Center of Resource Chemistry and New Materials, Qingdao 266000)

Abstract TiN coatings were used to deposit on 9Cr18 steel substrate by High-Power Impulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS) technology. The influence of different substrate bias voltage on microstructure, chemical composition and mechanical properties of TiN coatings were systematically investigated. The crystal phase structure of the coatings were analyzed by X-ray diffractometer, the surface and cross-section structure and the elemental composition of the coatings were analyzed by field emission scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometer. In addition, the hardness and elastic modulus of the coatings were measured by nanoindenter, the adhesion strength of coatings were analyzed by scratch tester and optical microscope, and the compressive residual stress of the coatings were analyzed by stress tester. The results indicate that: with the increase of substrate bias voltage, the microstructure of TiN coating gradually becomes denser, and the grains are refined into triangular pyramid shape. The density of the TiN coating surface was first increased and then decreased, while the cross-sectional morphology always maintain the dense structure. In addition, the preferred orientation of coatings were TiN (200) plane. The content of Ti element in the coatings vary between 51 at% and 56 at% and the appearance color of the coatings were stable in purple. The coating was the highest hardness, about 21.2 GPa, and the highest elastic modulus was about 221 GPa when the substrate bias voltage was -150 V. At the same time, the coating also showed the maximum compressive residual stress, approximately 2.79 GPa. Under the different structure bias voltages, the adhesion strength between the TiN coatings and the substrate were excellent, ranging from 49 N to 74 N. Applying an appropriate substrate bias can increase the energy of ion bombardment on substrate surface, promoting the densification of the coatings, reducing pores, defects and improve the mechanical properties of coatings. Besides, the appropriate substrate bias also can enhance the adhesion strength between the coatings and the substrate.

Key words High power impulse magnetron sputtering, TiN coatings, Hardness and elastic modulus, Adhesion strength, Substrate bias voltage

0 引言

随着航空航天事业的发展, 航天运动部件, 例如轴承、齿轮和铰链等将面临更高的载荷和速率, 延长零件的寿命以保证航天器稳定运行极其重要. 保护涂层可提高航天运动部件的使用寿命和可靠性, 其突出的力学性能如较高的韧性、良好的硬度以及优异的膜-基结合强度, 在提高航天运动部件的使用寿命中发挥了无法替代的作用^[1,2]. TiN 涂层在航空航天领域具有广泛的应用前景, 是工业中应用最广泛的硬质涂层之一, 其具有优异的硬度、耐腐蚀性、抗高温氧化性及热稳定性, 在高温和高应力环境中表现出色^[3,4]. 例如, TiN 涂层优异的机械性能可减少航天机械等部件的摩擦和磨损, 并防止部件的高温氧化, 从而延长零件的使用寿命^[5,6]. 此外, TiN 涂层因其金黄色外观, 常被用于珠宝装饰及镀金、仿金饰品中, 具有较高的

装饰价值^[4,7]. 目前 TiN 涂层的制备技术多种多样, 不同技术制备的涂层在组织和力学性能上存在差异. 化学气相沉积技术 (CVD) 与物理气相沉积技术 (PVD) 是两种常用的涂层制备技术. PVD 技术因所制备的涂层硬度高、耐磨性优良、膜基结合力强, 被广泛应用于刀具和模具领域涂层的制备^[8]. 磁控溅射技术是一种在涂层制备中备受关注的 PVD 技术, 其通过增强磁场的离子溅射技术, 在一定的 N_2 和惰性气体环境中溅射高纯 Ti 靶材, 溅射出的 Ti 原子在基材表面与 N_2 反应形成 TiN 涂层. 虽然传统的直流磁控溅射技术 (DCMS) 广泛用于涂层制备, 但其电离率较低. 而高功率脉冲磁控溅射技术 (HiPIMS) 是一种具备高离化率的新型 PVD 技术, 具有较高的峰值功率密度、较低的占空比 (<5%) 以及较高的等离子体密度^[9]. HiPIMS 能够产生高密度的等离子体, 显著提高溅射过程中靶材原子的离化率, 这使得沉积的涂层

具有更高的致密性和更好的附着力^[10-12]。例如, Ma 等^[13]采用 HiPIMS 技术沉积了 TiAlSiN 涂层, 研究了不同基底偏压对涂层的组织结构和机械性能的影响, 并与 DCMS 技术所沉积的 TiAlSiN 涂层进行了对比。结果显示, 随着偏压的上升, 涂层表面粗糙度下降至 7.4 nm, 晶粒被细化, 晶粒尺寸减小。晶体形貌由柱状转变为等轴晶结构, 硬度提高至 42 GPa。采用 HiPIMS 技术沉积的涂层表面粗糙度更低、晶粒尺寸更小、表面更加平整, 硬度更高。Li 等^[14]将采用 HiPIMS 技术与采用 DCMS 技术各自所沉积的 CrN 涂层进行了对比。发现采用 HiPIMS 技术所沉积的涂层不仅组织更致密, 还表现出了更高的硬度 (H), 硬度最高为 855.9 HV, 高于 DCMS 技术所制备涂层的 501.5 HV。综上所述, 在沉积涂层方面 HiPIMS 技术表现出了显著的可行性, 尤其是在提高涂层致密性、改善微观结构以及机械性能方面更发挥了重要作用。而优化工艺参数, 也能够进一步提高 TiN 涂层的结构和性能。目前, 采用 HiPIMS 技术制备 TiN 涂层的研究较少。例如 Wang 等^[15]采用 HiPIMS 技术在流量为 4~10 sccm 的 N₂ 流量下沉积了 TiN 涂层。发现当 N₂ 流量为 8 sccm 时, 涂层最致密且涂层的硬度最高为 31.172 GPa, 表面粗糙度最低为 1.083 nm。Wu 等^[16]采用 HiPIMS 技术成功在 Si (100) 基片和 316 L 不锈钢基片上沉积了 TiN 涂层, 并研究了溅射气压对其机械性能的影响。研究发现, 在 40 mT 的磁场强度下, 随着溅射气压从 0.2 Pa 升高至 2 Pa, 残余应力从 8.5 GPa 急剧降低至 0.8 GPa, 涂层的膜-基结合强度从 29 N 提升至 75 N。Gao 等^[17]采用 HiPIMS 技术在不同的脉冲频率下制备了 TiN 涂层, 随着脉冲频率的升高, H , H/E , H^3/E^2 和粗糙度均先上升后下降。

控制偏压能够使被溅射与电离的粒子向涂层表面移动, 控制沉积粒子的动能。因此, 偏压大小直接影响离子轰击涂层的程度。适当的基底偏压能够提高涂层表面的致密程度, 但过高的基底偏压也会使离子轰击能量过高, 会对涂层内部造成缺陷, 影响涂层的机械性能^[18]。例如 Tong 等^[19]采用多弧离子镀膜方法在 W18 Cr4 V 高速钢表面制备了 TiN 涂层, 并研究了 0~200 V 负偏压对涂层的微观结构和机械性能的影响。结果显示, 随着负偏压的增加, 涂层的择优取向从 TiN (200) 转为 TiN (111), 涂层的硬度范围在

24.55~33.65 GPa。Xu 等^[20]采用射频磁控溅射技术在 -50 V 至 -190 V 偏压下沉积了 TiN 涂层, 结果显示, 当偏压为 -130 V 时, 涂层的硬度与弹性模量最高分别为 36 GPa 和 426.937 GPa。目前, 虽然存在关于基底偏压对 TiN 涂层微观组织与机械性能影响的研究, 但对于采用 HiPIMS 技术制备 TiN 涂层的研究相对较少。

基于以上, 本研究采用 HiPIMS 技术制备了 TiN 涂层, 并研究了不同程度的负偏压对涂层的微观组织、化学成分以及机械性能的影响。

1 实验过程

1.1 涂层制备

采用 HiPIMS 技术在 9 Cr18 钢块 (25 mm×25 mm×8 mm, $Ra \leq 0.5 \mu\text{m}$, HRC57)、Si (100) 晶片以及 304 不锈钢基体 (50 mm×10 mm×0.75 mm) 上制备了 TiN 涂层。设备使用 TruPlasma HiPIMS 4000 G2 高功率电源, 工作气体为纯度 99.999 at% 的惰性气体 (Ar), 反应气体选择纯度为 99.999 at% 的 N₂, 靶材选用纯 Ti 靶材 (470 mm×75 mm×6 mm), 其纯度为 99.99 at%, 并连接到阴极。图 1 给出了采用 HiPIMS 技术在不同偏压下制备 TiN 涂层的沉积

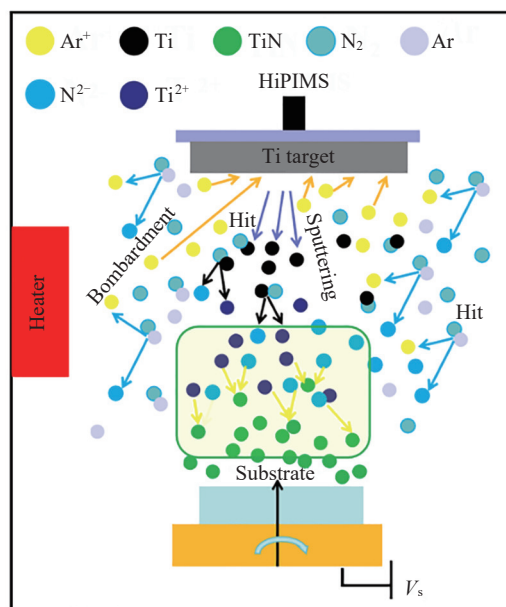


图 1 TiN 涂层的沉积系统

Fig. 1 Deposition system of TiN coatings

系统原理. HiPIMS 通过在短时间内施加高功率脉冲电压来激发靶材, 从而产生高密度的等离子体. 大量的 Ti 原子被溅射并与被高度离化的 N_2 反应, 吸附在基材表面形成 TiN 涂层.

在沉积前, 将所有样品分别放入石油醚和无水乙醇中超声清洗 10 min, 重复两次, 再用热风枪吹干后置入干燥箱中. 具体制备涂层的步骤为, 将清洗后的样品各自固定到旋转支架上且关闭真空腔门, 当真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 时开始运行工艺.

为了活化基体, 提高涂层与基体间的结合强度, 将基体逐渐加热至 350℃. 将负偏压为 850 V、频率 40 kHz、脉宽为 4 μ s 的脉冲电源施加至基体, 在 1.1 Pa 的刻蚀气压下, 采用 Ar^+ 辉光清洗 20 min, 去除样品表面的氧化物以及吸附性杂质. 此后, 调节 Ar 流量为 60 sccm, 基底偏压设置为 -200 V, 峰值电流为 180 A, 频率为 80 kHz, 脉宽为 6 μ s, 并开启 HiPIMS 脉冲电源, 沉积 Ti 过渡层来增强膜层和基体的结合强度. 保持 Ar 流量与峰值电流不变, 通入 N_2 , 且在 20 min 内把 N_2 流量从 8 sccm 均匀地升至 60 sccm, 同时将基底偏压缓慢降至 -90/-120/-150/-180 V 后, 开始正式沉积 3 h. 为便于讨论, 将所沉积的涂层样品命名为 S90, S120, S150, S180. 不同负偏压下所制备涂层的具体工艺参数列于表 1.

1.2 涂层微观结构表征

采用掠入射 X 射线衍射 (GIXRD, Bruker D8 Advance) 仪器, 并将入射角设置为 1°, 同时扫描

速度为 5 ($^\circ$)·min⁻¹, 以检测不同基体偏压下 TiN 涂层的晶相结构. 利用配备的能谱仪 (EDS, JEOL-6300 F, Oxford) 的场发射电子显微镜 (FESEM, JBM-7800 F, JEOL) 测试涂层的形貌及其化学成分. 为了提高导电性并固定样品, 在底座的侧面与正上方各贴上一层导电胶粘剂. 用金刚石刀在沉积 TiN 涂层的硅片背部预先划出一道裂痕, 然后沿着裂痕将其断开, 选择露出的断面作为涂层的截面, 涂层的正面作为表面, 固定到底座上, 并用 FESEM 进行观察, 同时利用其配备的能谱仪 (EDS) 检测涂层表面的 Ti 和 N 元素成分.

1.3 涂层机械性能的表征

采用纳米压痕仪 (G200, KLA) 表征不同基体偏压下 TiN 涂层的硬度 (H) 和弹性模量 (E). 该设备能够在外载荷的条件下, 将金刚石压头压入被测试样表面, 能够连续地测量载荷与加载深度的大小, 具有较小的误差. 硬度的计算公式如下:

$$H = \frac{P}{A}. \quad (1)$$

其中, P 为当前深度所对应的压入载荷; A 为当前载荷 P 对应的接触面积, 可通过 Olives-Pharr [21] 方法计算获得. 为了减小误差, 对每个涂层样品分别测量 3 个点并计算其平均值与标准差.

采用多功能材料表面性能试验仪 (MFT-4000) 表征不同基体偏压下 TiN 涂层的膜-基结合强度. 采用 MFT-4000 试验仪对涂层进行划痕试验并利用其配备的具有 50 倍、100 倍放大倍数的光学显微镜 (NMM-800) 观察涂层表面的划痕形貌. 当金刚石压头划动时, 涂层表面会被施加递增的载荷, 并同时出现声信号、摩擦系数和摩擦力曲线变化, 再结合 NMM-800 光学显微镜所观察的划痕形貌, 共同判定膜基结合强度. 测试过程中, 随着划痕距离不断增加, 载荷逐渐递增至所设定的终止载荷, 此时压头停止加载并回到原点. 其中加载速度和终止载荷参数分别设置为 80 N·min⁻¹ 和 100 N. 在划痕测试的结果中, 确定 L_{C1} , L_{C2} , L_{C3} 分别对应涂层的第一次剥落、涂层连续剥落和涂层出现严重裂纹并发生连续较大面积剥落而暴露基材. 为了保证数据的准确, 对每个涂层样品进行 3 条划痕测试. 为了表征不同偏压下 TiN 涂层的残余应力, 采用薄膜应力测试仪 (FST-1000) 通过 Stoney 公式利用不锈钢基材 (50 mm × 10 mm ×

表 1 采用 HiPIMS 技术在不同基体偏压下沉积 TiN 涂层的工艺参数

Table 1 Process parameters for depositing TiN coatings by using HiPIMS technology under different substrate bias voltage

Parameters	Values
Base pressure / Pa	1.0×10^{-3}
Working pressure/ Pa	1.3
Bias voltage/ V	-90/-120/-150/-180
Average output power/ kW	5
Peak current/A	180
Frequency/ Hz	100
Ar flow rate/ sccm	60
N_2 flow rate/ sccm	60
Deposition time / h	3

0.8 mm) 沉积前后的曲率半径的差值来计算 TiN 涂层的残余应力, 公式如下:

$$\sigma = -\frac{E}{1-\nu} \frac{t^2}{6d} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right). \quad (2)$$

其中, E 和 ν 分别为 304 不锈钢基材的弹性模量与泊松比, 其值分别为 195 GPa 和 0.27, t 和 d 分别表示不锈钢基材的厚度 (mm) 和 TiN 涂层的厚度 (μm), R_1 和 R_2 分别为基材和 TiN 涂层的曲率半径大小, 通过薄膜应力测试仪 (FST-1000) 获得. 为了减少误差, 对沉积后的涂层样品测试 3 次, 并计算 3 次曲率半径的差值, 取平均值和计算标准差.

2 结果与讨论

2.1 TiN 涂层的晶体结构

图 2 给出了 TiN 涂层在不同偏压下的 GIXRD 图谱. 图 2 中显示, 除基体衍射峰与在 39.4° 出现的 Ti (101) 晶面的 Ti 衍射峰外, TiN 涂层主要以面心立方结构 TiN 相存在, 并且在 36.6° , 42.6° , 61.8° , 74° 和 78° 的位置表现出 5 个有效衍射峰, 均为面心立方晶体结构, 并对应 TiN 相的 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面. TiN (111), TiN (200), TiN (220) 的有效衍射峰表现得最明显. 从图中能够观察到, 随着偏压的上升, TiN (111) 和 TiN (200) 的衍射峰位置存在向较低角度偏移的趋势. 这可能是因为不断增加偏压能够提高轰击基材离子携带的能量, 较强的能量轰击引起涂层的晶格参数增加^[22]. 从择优取向角度来看, 所有涂层均具有较强的 TiN (200) 取向, 其次

是 TiN (111). (111) 晶面具有最小的应变能, 而 (200) 晶面则有最小的表面能, TiN 涂层的择优取向受到最低表面能和最低应变能间竞争的影响^[23]. 随着偏压的增加, 轰击基材的能量增加, 涂层表面的轰击能量较大, 能够传递给涂层原子较大的能量. 而携带较大能量的原子迁移率较高, 其更倾向于具有最低表面能的取向^[24]. 另外, 涂层中的原子仅在较低的能量下才能优先在 TiN (111) 取向上生长, 而偏压的上升使涂层中的原子存在较高的能量. 因此 (200) 晶面是 TiN 涂层择优取向的优先选择.

2.2 TiN 涂层形貌、化学成分

图 3 给出了 TiN 涂层的表面和横截面的 FES-EM 形貌. 从图 3 可以看出, 在不同偏压下制备的 TiN 涂层具有较高的致密度. 图 3(a)~(c) 显示, 当偏

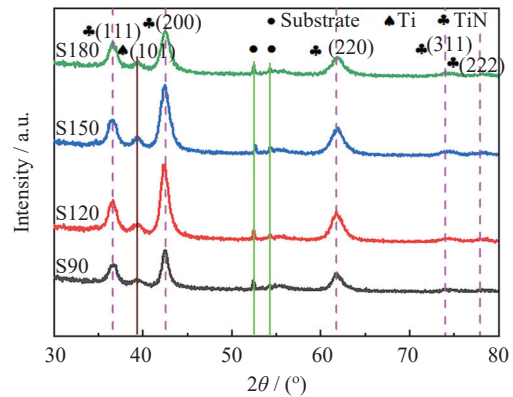


图 2 不同基体偏压下 TiN 涂层 GIXRD 图谱
Fig. 2 GIXRD patterns of TiN coatings under different substrate bias voltage

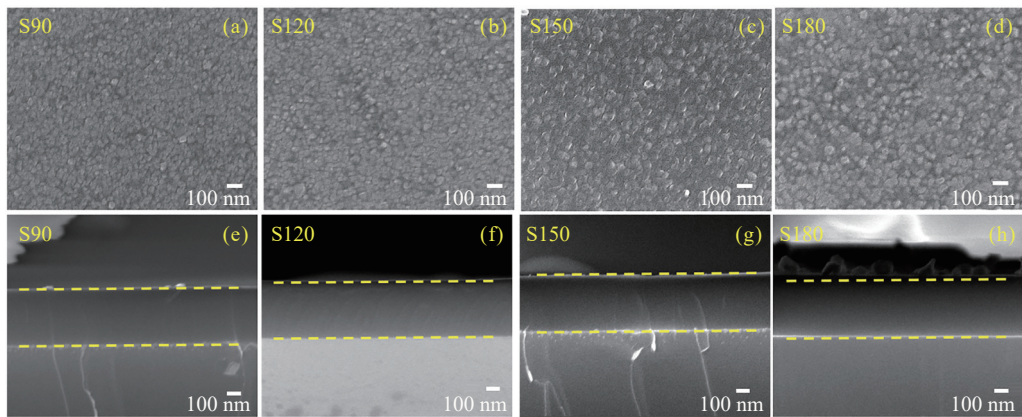


图 3 TiN 涂层的表面和截面 FESEM 形貌

Fig. 3 Surface and cross-sectional FESEM morphology of TiN coatings

压从-90 V 上升至-150 V 时, 涂层表面的结构变得更加致密, 晶粒被细化为不规则的三棱锥状, 致密度提高. 这可能是由于随着偏压的增加, 溅射粒子所携带的轰击能量增大, 从而对涂层表面的轰击能量也相应提高. 高能离子的轰击增强了原子迁移, 使涂层中的原子结合得更加紧密, 提高了涂层的致密性^[25]. 然而, 当偏压达到-180 V 时, 如图 3(d) 所示, 涂层表面粗糙, 部分晶粒之间出现较大缝隙, 致密度下降. 这可能是由于过高的偏压, 使离子携带过大的轰击能量, 会对涂层造成过强的轰击作用, 从而容易产生凹坑等缺陷^[24,26]. 图 3(e)~(h) 展示了涂层的截面形貌, 涂层的截面形貌呈现致密结构, 这可能是由于 HiPIMS 技术本身存在较高的离化率, 能够在极短的时间内利用脉冲放电形成高密度等离子体, 从而提高涂层的致密性.

图 4 给出了在不同的偏压下制备 TiN 涂层的元素含量组成, 施加适当的基体偏压可以影响离子轰击效应, 从而影响涂层的组成. 从图中能够看出, S90 涂层的 Ti 元素含量最高为 56 at%, N 元素含量最低. S180 样品的 Ti 元素和 N 元素含量与之相反, N 元素含量最高为 49 at%. 随着偏压的升高 Ti 元素含量以较少的增量上下波动, N 元素的含量在 44 at%~49 at% 内变动.

2.3 TiN 涂层的外观颜色

图 5 为不同偏压下沉积在 9 Cr18 钢块上的 TiN 涂层外观颜色. 从图 5 能够看出, 各涂层的外观颜色接近且均呈紫色. 这是因为工作总气压与 N₂ 流量是影响 TiN 涂层颜色的主要因素, 不同的偏压对涂层

的颜色影响较低^[27].

2.4 TiN 涂层的机械性能

图 6 给出了不同偏压下 TiN 涂层的残余应力变化. 从图 6 可以看出, 一方面, 涂层在 Ar⁺ 离子的轰击下会产生压应力; 另一方面, 由于 HiPIMS 技术的强离子轰击效应和高溅射能量, 使得涂层结构更加致密, 同时也具有较高的压应力. 如图 6 所示, 随着负偏压增加, 各涂层的压缩残余应力趋于接近, 范围为 2.09~2.79 GPa. 其中, S150 涂层的压缩残余应力最大, 达到 2.79 GPa. 较高的压缩残余应力通常会使得涂层更致密, 减少微观孔隙和裂纹等缺陷. 涂层越致密, 在局部应力作用下, 其抗塑性变形能力越强. 此外, 压缩残余应力主要与涂层内部缺陷有关, 其能够抑制涂层在变形过程时的塑性流动, 从而提高涂层硬度^[28].

图 7(a) 给出了不同偏压下所制备的 TiN 涂层硬度值 (H) 和弹性模量值 (E). 图中显示, 涂层的硬度和弹性模量范围分别在 18.3~21.2 GPa 和 204~221 GPa. S90 涂层的硬度最低为 18.3 GPa, S120 涂层的弹性模量最低为 204 GPa. 随着负偏压不断增加, 涂层的硬度值先上升后下降. 其中, S150 涂层的



图 5 不同基体偏压 TiN 涂层的外观颜色
Fig. 5 Appearance color of TiN coatings under different substrate bias voltage

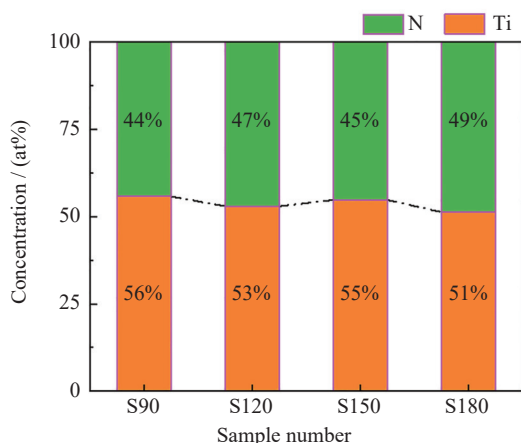


图 4 TiN 涂层的元素化学成分
Fig. 4 Element composition of TiN coatings

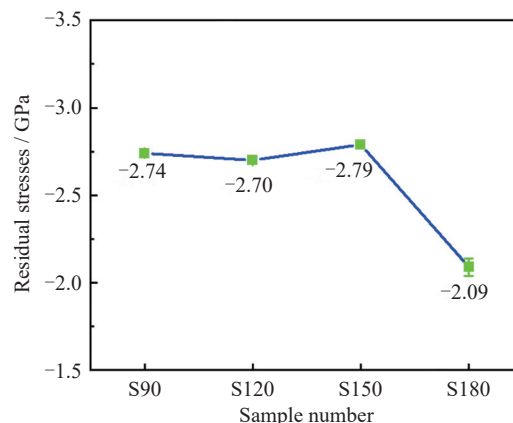


图 6 TiN 涂层的残余应力
Fig. 6 Residual stress of TiN coatings

硬度值和弹性模量值最高分别为 21.2 GPa 以及 221 GPa. 已经有研究证明施加负偏压能够影响涂层的晶粒大小与压缩残余应力, 均有助于涂层硬度的增加^[28,29]. 随着偏压的升高, 轰击涂层表面的离子能量较大, 等离子体密度较高, 在提高离子引入缺陷的概率同时也加强了原子的迁移率. 这些缺陷可能成为晶核生产的第二场所, 原子能移动至平衡位置, 并减少原有涂层中的缺陷, 进而细化晶粒提高涂层的致密性, 提高硬度^[24]. 另外, 涂层的硬度也与涂层的残余应力有关, S150 涂层具有最大的残余应力, 在塑性变形过程中容易引起部分区域变化, 增强阻碍原子的位错运动, 从而阻碍塑性流动引起硬度增加^[30]. 随着偏压持续增加, S180 涂层的硬度与弹性模量出现下降. 这可能是由于过高的偏压使离子轰击涂层表面的能量过大, 涂层附近的电场强度更强, 使得涂层表面反溅射效应占据主导作用, 容易把与基体结合较弱的颗粒撞击出来, 造成晶粒之间存在缝隙, 影响涂层硬度^[26]. 根据图 7 (a) 计算的硬度和弹性模量的组合系数 H/E , H^3/E^2 值列于图 7(b). 在氮化物涂层的研究中

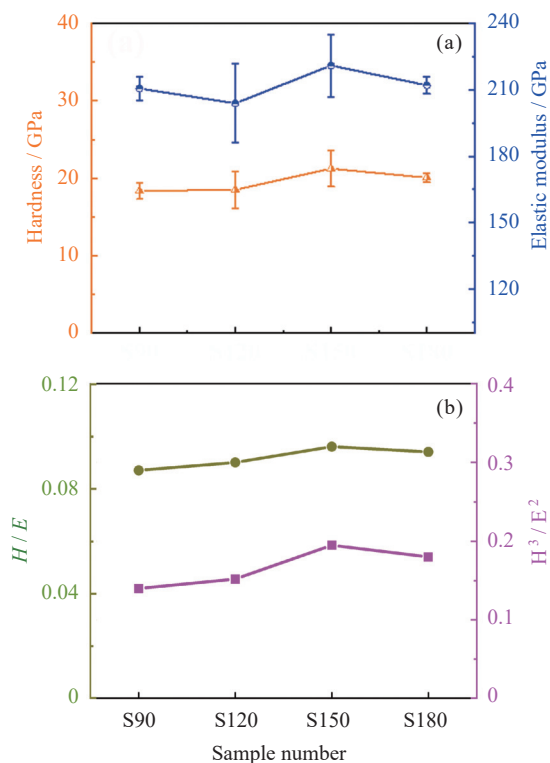


图 7 TiN 涂层的硬度和弹性模量及 H/E 和 H^3/E^2 比值

Fig. 7 Hardness and elastic modulus, H/E and H^3/E^2 ratios of TiN coatings

(例如 TiN 涂层), H/E 比值能够评价涂层的使用寿命以及耐久性^[31]. 通常具有高 H/E 比值的涂层具有较高的抗开裂性能, H^3/E^2 比值通常代表涂层抗塑性变形能力^[32,33]. 从图中可以看出, 随着偏压的上升, 涂层的 H/E 与 H^3/E^2 比值范围分别为 0.087~0.096 和 0.140~0.195. 当偏压为 -150 V 时, 涂层的 H/E 与 H^3/E^2 比值最高 (约为 0.096 和 0.195), 说明此时涂层具有最好的抗断裂能力与抗塑性变形能力. 当偏压在 -150 V 以下时, 涂层的 H/E 与 H^3/E^2 比值明显低于高偏压下的涂层, 在较高偏压下的涂层表现出更优异的韧性.

图 8 显示了 TiN 涂层划痕的表面形貌图, 标注了涂层在每个轨迹上的 L_{C1} , L_{C2} 和 L_{C3} 位置. 图 9 则给出了摩擦系数、摩擦力、声信号与加载力的关系曲线, 并指出相应的临界载荷值. 一般情况下, 当涂层在划痕边缘因内聚破坏而开始初步剥落时, 定义为 L_{C1} ; 当涂层出现连续拉伸剥落或弧形裂纹时, 表明基体与涂层之间的黏结失效, 此时定义为 L_{C2} ; 随着载荷的持续增加, 当裂纹扩展导致涂层出现严重裂纹并发生连续较大面积剥落而暴露基材时, 则定义为完全黏附失效 L_{C3} ^[34]. 由于涂层与基体摩擦系数不同, 随着法向载荷的增加, 当压头接触到基体时, 图 9 中的摩擦力或摩擦系数曲线会出现拐点, 此时的临界载荷值 (L_{CX}) 可用以评估涂层与基体的结合强度^[35]. 通过综合分析图 8 划痕形貌与图 9 曲线出现的拐点, 来确定 TiN 涂层膜-基结合强度. 随着偏压升高, 涂层的 L_{C3} 值先上升后下降, 范围在 49~74 N 之间. 其中, S180 涂层的 L_{C3} 值最低, 约为 49 N. 如图 8(d) 所示, S180 涂层在划痕区域中部已完全暴露基底, 涂层完全剥落. 相比之下, S120 涂层表现出最高的 L_{C3} 值 (约为 74 N), 同时也有较高的 L_{C1} 和 L_{C2} 值. 值得注意的是, S120 涂层直至靠近划痕末端才完全暴露基底, 如图 8(b) 所示. 整体来看, 涂层的结合力随着偏压的不断增加呈现出先上升后下降的趋势, 在 -120 V 时达到最高的结合力 (约为 74 N).

图 10 对比了本研究制备的 TiN 涂层的硬度及膜-基结合强度与其他研究者制备的氮化物涂层^[16,34,36-42]. 结果显示, 本研究制备的 TiN 涂层在同类 TiN 涂层中有相对较高的硬度, 在氮化物涂层中亦表现良好. 值得一提的是, 本研究所制备的 TiN 涂层膜-基结合

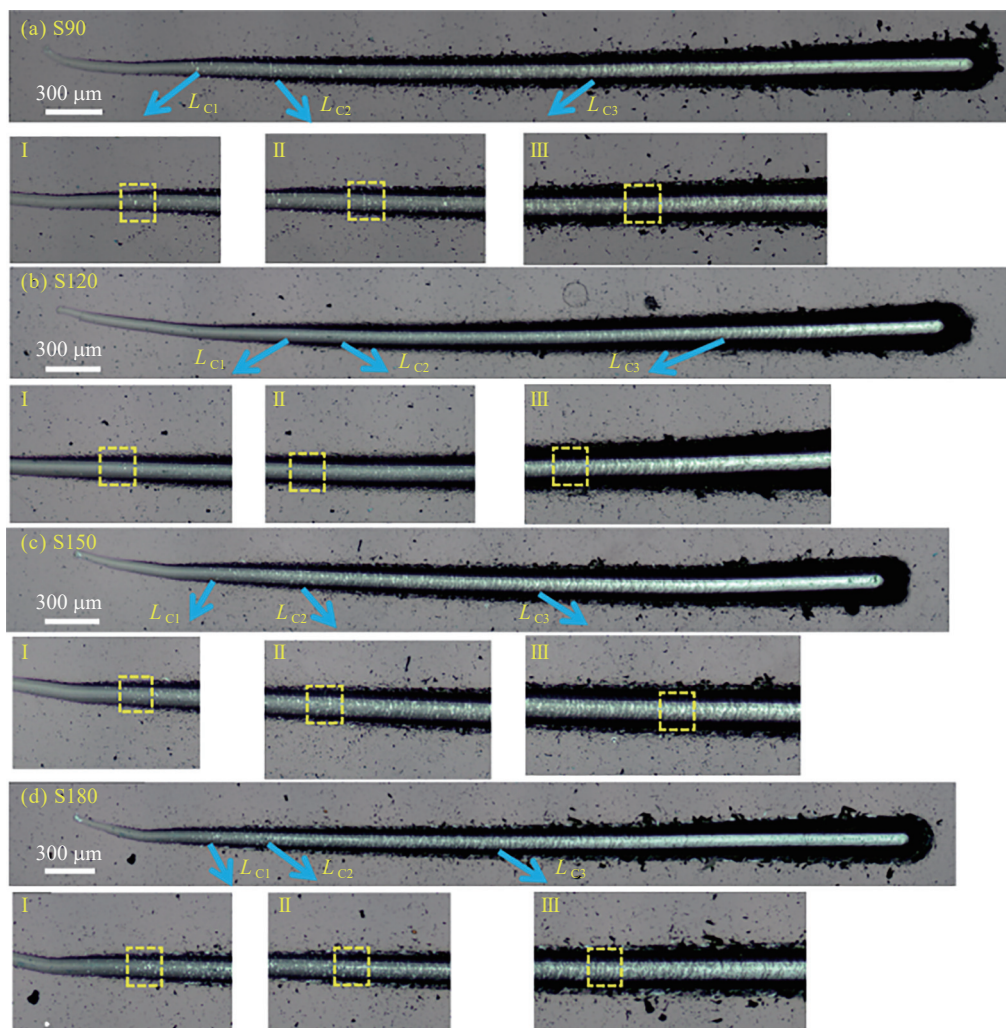


图 8 TiN 涂层的划痕形貌

Fig. 8 Scratch morphology of the TiN coatings

强度非常突出, 相比其他氮化物涂层具有较高的膜-基结合强度, 不仅优于采用其他 PVD 技术制备的氮化物涂层, 在采用 HiPIMS 技术制备的氮化物涂层中也具有优势。

3 结论

TiN 涂层因其优异的机械性能可用于航天运动部件的保护涂层, 在航天领域具有广泛的应用前景。在航天运动部件表面制备具有高硬度、较高韧性与优异附着性能的 TiN 涂层, 能够提高其在高载荷、高速率环境下运行的可靠性, 有助于延长部件的寿命。采用 HiPIMS 技术制备了机械性能较高的 TiN 涂层, 研究了不同负偏压对其微观组织、化学成分以及机械

性能的影响, 得出如下结论。

随着偏压增大至 -150 V, 晶粒逐渐细化为三棱锥状, 涂层致密度增加。然而, 当偏压进一步增大时, 晶粒之间出现较多缝隙, 导致涂层致密度下降。此外, 所有涂层截面均呈现致密形貌, 且显示出 FCC 结构, 择优取向为 TiN (200) 面。

通过调节基体偏压, Ti 元素的含量在 51 at%~56 at% 内变化, 这表明 HiPIMS 具有较高的金属靶材离子化率。

当偏压为 -150 V 时, 涂层表现出最高的硬度、弹性模量, 以及最高的 H/E 和 H^3/E^2 值, 并伴随最大的压缩残余应力。硬度和弹性模量的最大值分别为 21.2 GPa 和 221 GPa。当偏压为 -120 V 时, TiN 涂层与基体的膜基结合强度达到最高, 约为 74 N。

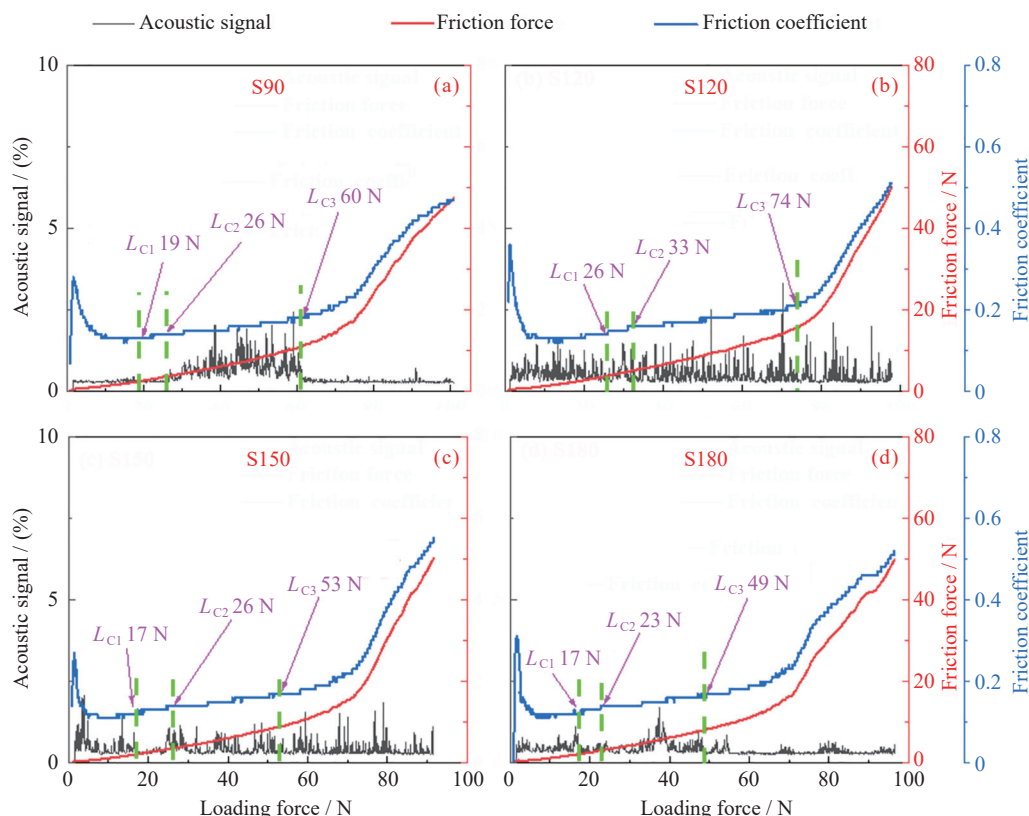


图9 TiN涂层的摩擦系数、摩擦力曲线、声信号、加载力关系

Fig. 9 Relationship of friction coefficient curve, friction curve, acoustic signal, and loading force of TiN coatings

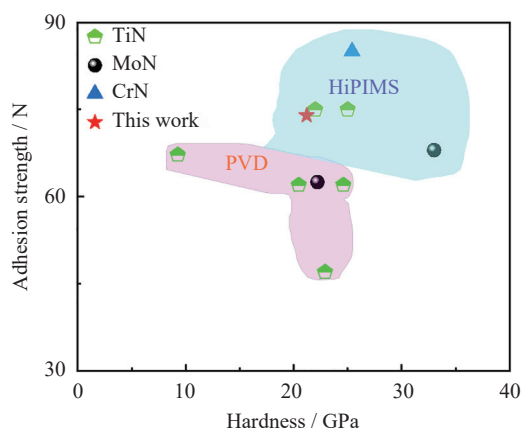


图10 本研究制备的TiN涂层与其他研究制备的氮化物涂层的硬度和结合强度对比

Fig. 10 Comparison of the hardness, adhesion strength of TiN coatings with nitride coatings prepared by other research

参考文献

- [1] BAGDASARYAN A A, PSHYK A V, COY L E, et al. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings[J]. *Materials Letters*, 2018, **229**: 364-367
- [2] CHEN Q C, WU G Z, LI D S, et al. Understanding the unusual friction behavior of TiN films in vacuum[J]. *Tribochemistry International*, 2019, **137**: 379-386
- [3] VALOUR A, HIGUITA M A U, GUILLONNEAU G, et al. Optical, electrical and mechanical properties of TiN thin film obtained from a TiO₂ sol-gel coating and rapid thermal nitridation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **413**: 127089
- [4] KIRAN M S R N, GHANASHYAM KRISHNA M, PADMANABHAN K A. Growth, surface morphology, optical properties and electrical resistivity of ϵ -TiN_x (0.4 < x ≤ 0.5) films[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **255**(5): 1934-1941
- [5] MISHRA S K, KUMAR R, SONI, et al. Ultrathin to nano thickness TiN coatings: processing, structural, mechanical behavior[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, **24**: 5013-5021
- [6] VAZ F, FERREIRA J, RIBEIRO E, et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **191**(2-3): 317-323
- [7] WU Yong, YANG Hanzhe, SUN Qingyun, et al. Research progress of TiCN, TiAlN and TiAlCN coatings[J]. *Materials Protection*, 2023, **56**(9): 1-10 (吴勇, 杨汉哲, 孙清云, 等. TiCN, TiAlN, TiAlCN 涂层研究现状 [J]. 材料保护, 2023,

- 56(9): 1-10)**
- [8] LI Xindong. Investigation of High Temperature Properties for Multicomponent and Multilayer CrN Coatings[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023 (李鑫栋. 多元和多层 CrN 涂层高温性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023)
 - [9] ELMKHAH H, ZHANG T F, ABDOLLAH-ZADEH A, *et al.* Surface characteristics for the Ti-Al-N coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technique at the different bias voltages[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **688**: 820-827
 - [10] ALAMI J, BOLZ S, SARAOKINOS K. High power pulsed magnetron sputtering: fundamentals and applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **483**(1/2): 530-534
 - [11] LI Chunwei, MIAO Hongtao, XU Shuyan, *et al.* Research progress of hybrid high power impulse magnetron sputtering[J]. *Surface Technology*, 2016, **45**(6): 82-90 (李春伟, 苗红涛, 徐淑艳, 等. 复合高功率脉冲磁控溅射技术的研究进展 [J]. 表面技术, 2016, **45**(6): 82-90)
 - [12] DU Jianrong, TAO Guanyu, CHEN Hui, *et al.* Influence of bias voltage on microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by HiPIMS[J]. *Materials Protection*, 2024, **57**(7): 30-42 (杜建融, 陶冠羽, 陈辉, 等. 偏压对 HiPIMS 制备 TiAlSiN 涂层结构与性能的影响 [J]. 材料保护, 2024, **57**(7): 30-42)
 - [13] MA Q S, LI L H, XU Y, *et al.* Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **392**: 826-833
 - [14] LI Q, YANG L Z, WANG Z D, *et al.* The superior properties of CrN coatings prepared by high power pulsed reactive magnetron sputtering[J]. *AIP Advances*, 2020, **10**(1): 015125
 - [15] WANG Z D, ZHANG B, GAO K X, *et al.* Adjustable TiN coatings deposited with HiPIMS on titanium bipolar plates for PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(92): 39215-39224
 - [16] WU J, WU B H, MA D L, *et al.* Effects of magnetic field strength and deposition pressure on the properties of TiN films produced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **315**: 258-267
 - [17] GAO H Y, ZHANG B, YANG P F, *et al.* Mechanical and tribological properties related on the texture of TiN films regulated via HiPIMS[J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, **829**: 140738
 - [18] TANDEKAR N, MIRYALKAR P, RAMA KRISHNA L, *et al.* Influence of substrate bias on machining performance of TiAlN-coated drill bits[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2024, **39**(4): 518-528
 - [19] TONG Lina, HUANG Meidong, MENG Fanyu, *et al.* Effects of negative bias on structure and mechanical properties of TiN coatings by arc ion plating[J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2012, **32**(2): 41-45 (佟莉娜, 黄美东, 孟凡宇, 等. 偏压对电弧镀 TiN 薄膜结构和机械性能的影响 [J]. 天津师范大学学报 (自然科学版), 2012, **32**(2): 41-45)
 - [20] XU Shuangzhi, DONG Lei, LI Dejun, *et al.* Influence of substrate bias voltage on mechanical properties of TiN and Ag-TiN nano-composite films[J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, **36**(1): 22-27 (许双志, 董磊, 李德军, 等. 偏压对 TiN 薄膜和 Ag-TiN 复合膜力学性能的影响 [J]. 天津师范大学学报 (自然科学版), 2016, **36**(1): 22-27)
 - [21] KANG Jian. Study on Preparation and Tribological Properties of MoN-Based Coatings Deposited by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2023 (康健. 高功率脉冲磁控溅射法制备 MoN 基涂层及其摩擦学性能研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2023)
 - [22] POGREBNJAK A D, YAKUSHCHENKO I V, BAGDASARYAN A A, *et al.* Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **147**(3): 1079-1091
 - [23] SHEN W J, TSAI M H, CHANG Y S, *et al.* Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(19): 6183-6188
 - [24] LU X L, ZHANG C X, ZHANG X, *et al.* Dependence of mechanical and tribological performance on the microstructure of (CrAlTiNbV) N_x high-entropy nitride coatings in aviation lubricant[J]. *Ceramics International*, 2021, **47**(19): 27342-27350
 - [25] CHANG C L, LIN C Y, YANG F C, *et al.* The effect of match between high power impulse and bias voltage: TiN coating deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Coatings*, 2021, **11**(7): 822
 - [26] ZHANG Jian, LIN Xiaowei, HAN Xiao, *et al.* The effect of process parameters on hardness of TiN thin films by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2015, **34**(6): 20-23 (张剑, 林晓伟, 韩晓, 等. 工艺参数对反应磁控溅射 TiN 薄膜硬度的影响 [J]. 沈阳理工大学学报, 2015, **34**(6): 20-23)
 - [27] NOSE M, NAGAE T, YOKOTA M, *et al.* Electrical and colorimetric properties of TiN thin films prepared by DC reactive sputtering in a facing targets sputtering (FTS) system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **116-119**: 296-301
 - [28] HSIEH M H, TSAI M H, SHEN W J, *et al.* Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **221**: 118-123
 - [29] HSUEH H T, SHEN W J, TSAI M H, *et al.* Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr)_{100-x}N_x[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **206**(19/20): 4106-

- 4112
- [30] ZHANG Jing. Influence of Peak Current and Deposition Time by Dual Power Pulsed Electric Field on Structure and Properties of TiN Films[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018 (张静. 双脉冲电场峰值电流及沉积时间对 TiN 薄膜结构与性能的影响 [D]. 西安: 西安理工大学, 2018)
- [31] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, **246**(1/2): 1-11
- [32] XU Xing. Study on Tribological Properties of Transition Metal Nitride Nanocomposite Coating Synthesized by Physical Vapor Deposition[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022 (徐星. 过渡金属氮化物纳米复合涂层的 PVD 制备及其摩擦学性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2022)
- [33] SHAO W T, WU S K, YANG W, *et al.* Effect of modulation period on microstructure and mechanical properties of (AlSiTiVNbCr)N/(AlSiTiVNbCr)CN nano-multilayer films [J]. *Vacuum*, 2023, **207**: 111660
- [34] LU X L, SUI X D, KANG J, *et al.* Effect of peak current on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of Mo_xN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Tribology International*, 2023, **189**: 108955
- [35] WANG Zuoping. Study on the Damping and Lubrication of High Speed Gears by Multi-Component Graphite-Like Carbon Films[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019 (王佐平. 多元类石墨碳膜对高速齿轮减震和润滑性的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019)
- [36] LI Yongjian, KONG Ying, HU Jian, *et al.* Synthesis of TiN coatings by high power pulsed magnetron sputtering and its mechanical properties[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, **35**(12): 1483-1488 (李永健, 孔莹, 胡健, 等. 高功率脉冲电流对磁控溅射 TiN 薄膜结构及力学性能影响 [J]. 真空科学与技术学报, 2015, **35**(12): 1483-1488)
- [37] Ehasarian A P, Münz W D, Hultman L, *et al.* High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films[J]. *Surface and coatings technology*, 2003, **163**: 267-272.
- [38] Kang Jian, Sui Xudong, Yang Shuyan, *et al.* Effect of bias voltages on the structure and properties of MoN coatings deposited by high power pulsed magnetron sputtering[J]. *Tribology*, 2023, **43**(10): 1118-1127 (康健, 隋旭东, 杨淑燕, 等. 偏压对高功率脉冲磁控溅射法沉积 MoN 涂层结构及性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2023, **43**(10): 1118-1127)
- [39] ZHONG Yichang, REN Xingrun, HUANG Zhu, *et al.* Effect of nitrogen flow on microstructure and mechanical properties of TiN films[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, **7**(3): 47-53 (钟一昌, 任兴润, 黄柱, 等. 氮气流量对 TiN 薄膜组织结构及力学性能的影响 [J]. 有色金属科学与工程, 2016, **7**(3): 47-53)
- [40] XIAO Na, DU Feifei, XING Yun. Effect of deposition conditions on structure and adhesion strength of TiN films[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2015, **14**(3): 211-216,221 (肖娜, 杜菲菲, 邢韵. TiN 薄膜沉积条件对组织结构和结合力的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2015, **14**(3): 211-216,221)
- [41] CHENG Jingwen, FAN Hongyuan, TIAN Yingping. Influence of nitrogen flux on microstructure and mechanical properties of TiN films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Cemented Carbide*, 2012, **29**(4): 203-207 (成靖文, 范洪远, 田颖萍. 氮气流量对反应磁控溅射 TiN 薄膜微结构与力学性能的影响 [J]. 硬质合金, 2012, **29**(4): 203-207)
- [42] CHEN Li, WANG Xiuquan, YIN Fei, *et al.* Research on microstructure and mechanical properties of TiN coating[J]. *Cemented Carbide*, 2006, **23**(1): 8-10 (陈利, 汪秀全, 尹飞, 等. TiN 涂层的微观组织结构及力学性能分析 [J]. 硬质合金, 2006, **23**(1): 8-10)

作者简介



牟存礼 男, 1999 年出生于山东省青岛市, 青岛农业大学在读硕士生, 现于中国科学院兰州物理化学研究所进行课题学习, 主要研究方向为氮化物基涂层的制备及其性能的研究。

E-mail: mcl1621873878@163.com



郝俊英 (通信作者) 女, 现为中国科学院兰州物理化学研究所研究员, 博士生导师, 主要研究方向为固体润滑涂层及固-液复合润滑材料的研究与技术开发。

E-mail: jyhao@licp.cas.cn