

表面质量控制及检测

划痕法结合强度临界载荷值的影响因素分析

杜军, 王红美, 王鑫

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘要: **目的** 研究划痕法测试参数对临界失效载荷的影响, 以便更准确地测定硬质薄膜的结合强度。**方法** 采用磁控溅射技术在 304 不锈钢和 Si 片上制备氮化钛 (TiN) 薄膜。采用扫描电镜观察薄膜的截面形貌和厚度, 采用纳米压入法测试薄膜的硬度, 采用划痕法测试薄膜的结合强度, 研究不同划痕长度、划动速率和加载速率对临界载荷的影响。**结果** 所制备 TiN 薄膜致密, 厚度约 2 μm , 纳米压入硬度约 2300HV, TiN/304 不锈钢体系为硬膜软基体。相同加载载荷 (10 N) 和划动行程 (3 mm) 条件下, 增加划动速率 (1 ~ 3 mm/min), 导致首次声发射信号延迟; 相同加载载荷 (10 N) 和划动速率 (3 mm/min) 条件下, 随着划动行程的增加 (3 ~ 9 mm), 第三、四类失效模式逐渐减弱。**结论** 采用划痕法测定结合强度时, 应该以划痕形貌同时出现第一到第四模式时判断失效, 并且对应典型声发射信号为参考; 合理的测试参数范围, 可重复出现临界载荷值。制备的 TiN 薄膜声发射信号存在共同的临界特征值 4.9 N, 结合划痕形貌特征, 判定其结合强度值为 4.9 N。

关键词: 磁控溅射; TiN 薄膜; 结合强度; 划痕法; 声发射; 失效模式

中图分类号: TG174.444; TG115.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0134-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.022

Analysis of Influencing Factors on Critical Load of Adhesion Strength in Scratch Test

DU Jun, WANG Hong-mei, WANG Xin

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to determine precise adhesion strength of hard film, the effects of parameters of scratch test on the critical failure load were studied and discussed. **Methods** Titanium Nitride (TiN) film was deposited on 304 stainless steel plates and Si wafer by magnetron sputtering. The cross-section morphology and thickness of TiN film were observed by Scanning Electric Microscopy (SEM), the hardness was evaluated by nano-indentation method, the adhesion strength was studied by scratch tester, and the influences of slide length, slide speed and loading rate on the critical load were analyzed. **Results** As-deposited TiN film possessed dense morphology with a thickness of about 2 μm . The hardness of TiN film was about 2300HV and the TiN/304 stainless steel system was hard film and soft substrate. The increase of slide speed (1 ~ 3 mm/min) resulted in the first acoustic e-

收稿日期: 2015-05-18; 修订日期: 2015-06-30

Received: 2015-05-18; Revised: 2015-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51102283); 北京市自然科学基金项目 (3132024)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51102283) and Beijing Municipal Natural Science Foundation (3132024)

作者简介: 杜军 (1978—), 男, 山东人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为表面工程技术。

Biography: DU Jun (1978—), Male, from Shandong, Ph. D., Associate research fellow, Research focus: surface modification.

mission (AE) signal delay under the same load (10 N) and slide length (3 mm) conditions, the increase of slide length (3 ~ 9 mm) resulted in the gradual weakening of III and IV failure mode under the same load (10 N) and slide speed (3 mm/min) conditions. **Conclusion** In order to evaluate ideal adhesion strength, I to IV failure mode appearance should be observed in single scratch path with specific AE signal. Critical load repeated itself within proper range of testing parameters. Position 4.9 N AE signal appeared during several tests under different setting parameters, in combination with the scratch morphology, it clarified that the adhesion strength of as-deposited TiN film was 4.9 N.

KEY WORDS: magnetron sputtering; TiN film; adhesion strength; scratch test; acoustic emission; failure mode

采用物理气相沉积(PVD)技术在金属材料表面沉积硬质薄膜,是金属材料表面改性的重要手段。改性的目的或是提高力学性能,或是赋予表面特殊的功能。这层薄膜如果要发挥作用,首先要与基体牢固结合,即膜-基(薄膜-基体)结合强度要高。因此,评价膜-基结合强度具有重要的意义。定量地评价膜-基结合强度,对于PVD薄膜的研究与应用具有重要的意义^[1]。

当前膜-基结合强度测试方法包括划痕法^[2-3]、压入法^[4]、接触疲劳法^[5-6],应用较为广泛的是划痕法。该方法是用一个Rockwell压头(常见直径约为50 ~ 200 μm)在薄膜表面划动,同时逐步施加载荷。当载荷达到一定值后,薄膜破裂剥落,这一载荷称为临界载荷(L_c),用来定量描述薄膜的结合强度。临界载荷用声发射信号监测,并结合摩擦力或观察划痕形貌共同判定。

文献^[7]采用阴极离子镀方法在YT14硬质合金刀具表面制备了TiN涂层,采用划痕法测定结合强度为40.95 N,其测试载荷为100 N,加载速率为50 N/min,滑动长度为6 mm。在该测试参数下,观察形貌发现薄膜并没有破坏,但声发射信号在40.95 N处出现剧烈波动。由于该文给出的形貌特征不明显,无法观察划痕内部裂纹及划痕边缘破裂特征,所以无法解释声发射信号的波动,该值的准确性有待确认。文献^[8]采用划痕法测试了TiN/TiCN/TiCrAlN复合薄膜的结合强度为79 N。文中指出应结合形貌和声发射信号曲线判定膜-基结合。但该文仅给出了单次划痕试验结果,没有验证结果的重复性。其声发射信号在24.3 ~ 36.5 N即出现显著波动,文中认为是金属液滴或基体表面缺陷所致,判定为干扰信号。声发射信号在73 N出现强烈信号,也判定为干扰信号。直到能观察到显著划痕边缘破裂的83 N才认定为临界载荷值。实际上,83 N处薄膜发生的是第三或第四类失效,之前薄膜已经发生结合失效。所以,尽管采用复合的方法可以提高薄膜的结合强度,但其结合强度值应该远低于83 N。

这说明,当前采用划痕法测定结合强度时,如何

准确地判定临界载荷值因人而异,受测试者主观影响较大。因此有必要对临界载荷的判断标准进行详细讨论。

划痕法是一个较为复杂的过程,既有正压力,又有摩擦力。临界载荷值受到多种因素的影响^[9-10]。从膜-基体系看,膜厚、膜与基体的硬度差异^[11-12]、膜结构^[13]等因素都会影响到临界载荷值的确定;而划痕法的测试参数同样会对临界载荷值产生影响^[14]。

在采用划痕法测试结合强度时,需要设定一些测试参数,包括加载方式(恒定、连续、线性)、划动方式(直线、圆)、划动长度(或行程)、划动速率等。从众多文献给出的划痕形貌来看,一般选择的方式是直线、连续、线性加载方式^[15-16]。但“划动长度”和“划动速率”这两个参量一般不给出。而从划痕法的原理来看,这两个参量对于临界载荷值的确定有重要意义^[17],因为它们确定了“加载速率”。所谓“加载速率”指载荷以什么样的速率加载到薄膜上。材料具有加载敏感性,尤其是对于脆性硬质薄膜其敏感性更强,故在采用划痕法测试结合强度时,“加载速率”应该是一谨慎选择的测试参数,这一参数由载荷、划动行程和划动速率共同决定。

本文研究划痕法测试过程中,“划动行程”和“划动速率”对结合强度临界值的影响,以确定适合的测试参数,测定硬质薄膜的结合强度。

1 实验

采用电弧离子镀在304不锈钢和单晶Si基体上沉积TiN薄膜。304不锈钢基片抛光至镜面,依次经过乙醇、丙酮超声波清洗。薄膜制备参数:本底真空度为 3×10^{-3} Pa,氮气流量为300 cm^3/min ,真空度为 1.5×10^{-1} Pa, Ti靶弧流为80 A,偏压为-70 V。304不锈钢试样用于测试结合强度, Si基体用于观察薄膜形貌并测试膜厚。

采用CSM公司的REVETEST Scratch Tester设备进行划痕实验, Rockwell金刚石压头直径为100 μm 。

测试参数如下:最大载荷 10 N(从 1 N 开始加载),加载方式为连续、线性加载,划动方式选择直线,信号采集频率为 30 Hz。固定上述参数,划痕长度分别为 3, 6, 9 mm,划动速率分别为 1, 2, 3 mm/min,结果见表 1。

表 1 不同加载速率下薄膜的结合强度临界载荷

Tab.1 The critical load of adhesion strength of the film under different loading rates in scratch test

编号	载荷 /N	划痕长度/mm	滑动速率/(mm·min ⁻¹)	加载速率/(N·min ⁻¹)	L_{c1} /N	L_{c2} /N
1	10	3	1	3	2.9	4.9
2	10	3	2	6	4.3	4.9
3	10	3	3	9		4.9
4	10	6	3	4.5	5.3	6.2
5	10	9	3	3	5.3	

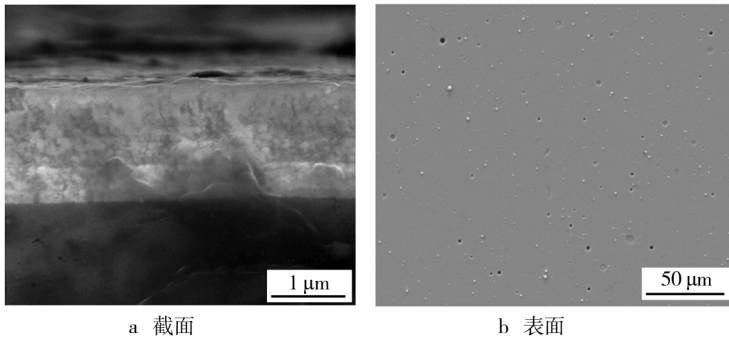


图 1 TiN 薄膜形貌

Fig.1 TiN film morphology: a) Cross section; b) Surface

2 结果与讨论

图 1 为 Si 基片 TiN 薄膜的截面形貌和表面形貌,薄膜厚度约 2 μm。截面形貌表明 TiN 薄膜致密,表面较为平整;TiN 表面存在少量颗粒和凹坑,这是由于电弧离子镀产生的液滴在基体表面形成的较大颗粒及缺陷。

用纳米压入仪测得 TiN 薄膜硬度为 2300HV,加载卸载曲线见图 2。304 不锈钢的显微维氏硬度为 212HV_{50g}。因此,该 TiN/304 体系为硬膜/软基体。

2.1 划痕形貌分析

图 3 为不同加载速率下 TiN 薄膜的划痕形貌,以

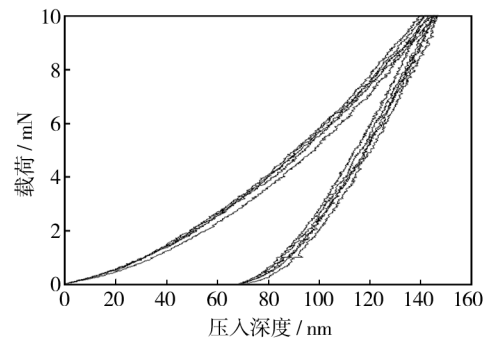


图 2 TiN 薄膜加载卸载曲线

Fig.2 Loading-unloading curves of TiN film

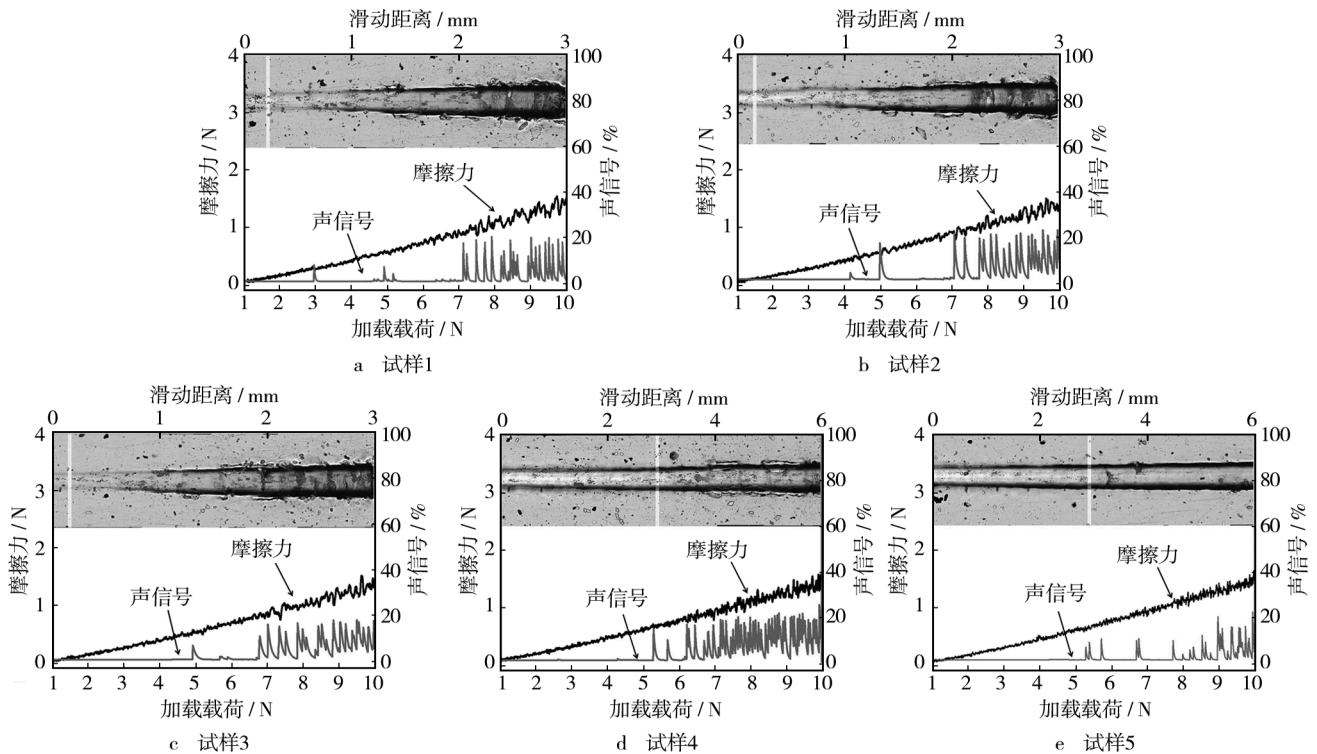


图 3 不同加载速率下的划痕形貌以及对应的声发射信号

Fig.3 The scratch morphology and corresponding AE signal under different slide speeds

及对应的声发射信号和摩擦力曲线。划痕形貌中薄膜失效位置与声发射信号位置对应。划痕阶段存在 4 种失效事件,对应临界载荷见表 2。

表 2 划痕法测结合强度时失效事件的描述
Tab.2 Description of the failure mode during adhesion strength determination in scratch test

临界载荷	失效事件
L_{c1}	划痕轨迹内出现半圆形的裂痕
L_{c2}	划痕边缘的涂层破损
L_{c3}	划痕内部分基体暴露
L_{c4}	涂层完全失效(基体全部暴露)

对于试样 1,声发射信号在 2.9 N 时出现第一次显著峰值(L_{c1}),但划痕轨迹内对应位置未出现半圆形的裂痕;在 4.9 N 时出现第二临界载荷(L_{c2}),对应位置划痕边缘涂层破损(如图 4a 所示);在 7.0 N 时出现第三临界载荷(L_{c3}),对应位置划痕内部分基体暴露(如图 4b 所示),轨迹内密布裂纹。

文献^[2]发现划痕内部裂纹的弯曲方向与划动方向相同,其原因是:硬膜/软基体中基体产生较大变形,使得压头在滑动过程中将载荷集中在前半部,因而压头前端的膜/基体系因塑性变形产生隆起,压头“推”着涂层材料走,薄膜拉伸变形到一定程度,与基

体剥离、断裂,释放外加能量,断裂弯曲方向与滑动方向一致,反映了膜-基结合的失效。

由图 4b 可见,划痕内部密布细微裂纹,其弯曲方向与划动方向反向。细微裂纹是应力作用下,压头“拖”着薄膜材料走,由于薄膜的脆性而产生本身开裂所致,反映了薄膜本身的脆性而不是膜-基结合的失效。形成细微裂纹会消耗部分能量,但硬膜/软基体塑性变形积累到一定程度,仍然会导致薄膜与基体的剥离失效,形成宏观裂纹,有时甚至会裸露出基体,对应位置检测到显著声发射信号。

采用相同的分析方法,可以确定试样 2—试样 5 的结合临界载荷(见表 1)。

2.2 不同参数对临界载荷值的影响

2.2.1 划动速率对临界载荷值的影响

相同载荷(10 N),相同划动行程(3 mm)条件下,不同划动速率(1~3 mm/min)划痕形貌如图 3a—图 3c 所示。3 组试样的划痕形貌特征相同,均出现了典型的第一到第四类模式失效。随着划动速率的增加,首次声发射信号延迟出现。快速划动时(3 mm/min),第一声发生信号对应第二类失效,即划痕边缘破裂。结合 3 组试样的临界载荷,发现载荷为 4.9 N 时,划痕和声发射均表明出现典型结合失效。

结果表明,划动速率对薄膜结合失效的影响不明显。一旦确定加载载荷和划动行程,其划痕形貌特征基本相同,声发射信号存在共同特征值。

2.2.2 划动行程对临界载荷值的影响

相同加载载荷(10 N),相同划动速率(3 mm/min),不同划动行程的划痕形貌如图 5 所示。3 组划痕形貌差异显著。3 mm 行程出现典型第一到第四类模式失效;6 mm 行程也出现四类模式失效,但结合失效临界载荷延迟;9 mm 行程仅出现第一、二类失效,未出现显著的第三、四类模式失效。

重点分析 9 mm 行程试样。第一声发射信号出现在 5.3 N,对应位置划痕轨迹出现半圆形裂痕。5.5 N 位置出现不明显的划痕边缘破损,对应显著声发射信号。从整个划痕来看,没有明显的第三、四类薄膜结合失效,但 7.7 N 后密集的声发射信号表明薄膜已经结合失效。分析其原因,10 N 载荷分布在 9 mm 行程中,慢速加载时,更多的能量以显微裂纹的形式消耗,从而导致膜基失效以较为温和的第一、二类模式出现。图 6 是放大 9 mm 试样的方框区域,显示了划痕内密布显微裂纹。

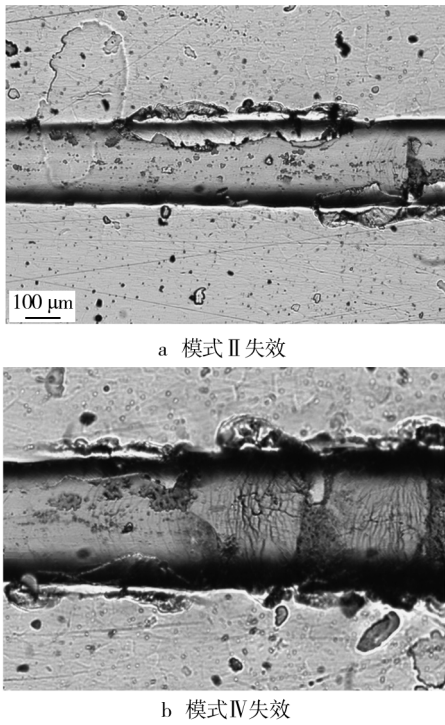


图 4 划痕长度 3 mm,划动速率 1 mm/min 时的失效模式照片
Fig.4 The scratch morphology (length 3 mm, speed 1 mm/min) under: a) failure mode II; b) failure mode IV

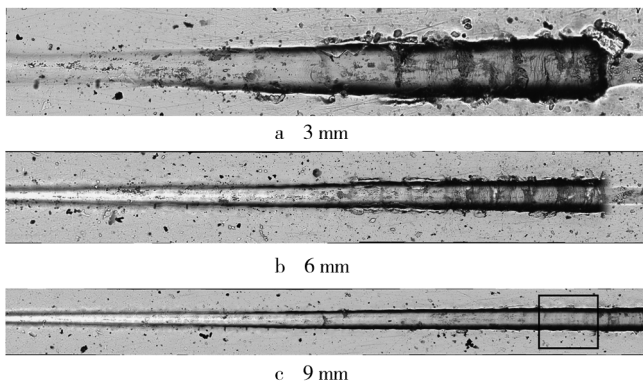


图5 不同划动行程的划痕形貌对比(10 N 载荷)

Fig.5 The scratch morphology under different Slide length(10 N)

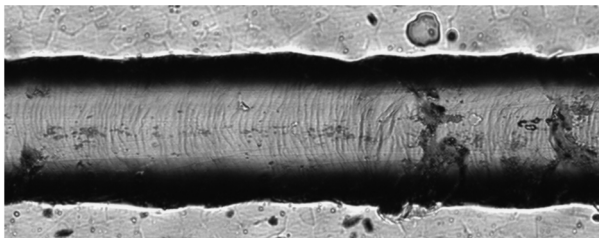


图6 行程9 mm 试样局部放大

Fig.6 Enlarged inside view of slide path (slide length 9 mm)

2.3 薄膜结合强度临界载荷的确定

1) 不同参数下,划痕形貌存在显著差异。如果仅依靠划痕形貌判定结合失效的临界载荷,会得到不同的结果。

2) 不同参数下,声发射信号特征值存在若干相同值,即某一典型值在不同参数实验中重复出现,如上文中的临界载荷值4.9 N。若干次划痕实验中,4.9 N附近的声发射信号,在3 mm行程中对应划痕边缘破裂的第二临界值;在6 mm和9 mm行程中对应划痕轨迹内半圆裂纹的第一临界值。

3) 采用划痕法测定结合强度时,存在适当的参数范围,能够较为准确的测定结合强度值。该参数范围的确定,应该以划痕形貌同时出现第一到第四模式失效,并且对应典型声发射信号为参考。合理的测试参数范围,可重复出现临界载荷值。

综合上述测试结果,可判定该TiN薄膜的结合强度值约为4.9 N。

3 结论

1) 本文实验中,相同加载载荷和划动行程条件下,随着划动速率的增加,第一声发射信号延迟;相同加载载荷和划动速率条件下,随着划动行程的增加,

第三、四类失效模式逐渐减弱。

2) 不同参数下,声发射信号存在共同的临界特征值,且第一个共同临界特征值可作为薄膜结合强度值。

3) 本文制备的TiN薄膜/304不锈钢体系的结合强度约为4.9 N。

参考文献

- [1] 朱晓东,米彦郁,胡奈赛,等.膜基结合强度评定方法的探讨-划痕法、压入法、接触疲劳法测定的比较[J].中国表面工程,2002,57(4):28—31.
ZHU Xiao-dong, MI Yan-yu, HU Nai-sai, et al. Investigation into Evaluation of Interfacial Strength of Coatings[J]. China Surface Engineering, 2002, 57(4): 28—31.
- [2] 黄珂,杨伏良,陈力学,等.划痕法测定TiAlN涂层结合强度的研究[J].表面技术,2013,42(5):107—111.
HUANG Ke, YANG Fu-liang, CHEN Li-xue, et al. Study on the Adhesion Strength of a TiAlN Coating by Scratch Tester[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 107—111.
- [3] 瞿全炎,邱万奇,曾德长.划痕法综合评定膜基结合力[J].真空科学与技术学报,2009,29(2):184—187.
QU Quan-yan, QIU Wan-qi, ZENG De-chang. Measurement of TiN film Substrate Interfacial Adhesion by Scratching[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(2): 184—187.
- [4] 杨班权,陈光南,张坤.涂层/基体材料界面结合强度测量方法的现状与展望[J].力学进展,2007,37(1):67—77.
YANG Ban-quan, CHEN Guang-nan, ZHANG Kun. A Review on Measurement Methods for Interfacial Bonding Strength Between Coating and Substrate[J]. Advances In Mechanics, 2007, 37(1): 67—77.
- [5] 马峰,蔡珣.膜基界面结合强度表征和评价[J].表面技术,2001,30(5):15—19.
MA Feng, CAI Xun. Characterization and Evaluation of the Interfacial Bond Strength Between Coating and Substrate[J]. Surface Technology, 2001, 30(5): 15—19.
- [6] 朱晓东,黄鹤,胡奈赛,等.滚动接触法评定硬质薄膜的结合强度[J].中国表面工程,1999,12(3):15—18.
ZHU Xiao-dong, HUANG He, HU Nai-sai, et al. Rolling Contact Fatigue Test for Bonding Strength Evaluation and Hard Coatings[J]. China Surface Engineering, 1999, 12(3): 15—18.
- [7] 郭皓元,孔德军,王文昌,等.阴极电弧离子镀TiN涂层组织结构与结合强度[J].材料热处理学报,2015,36(1):164—168.
GUO Hao-yuan, KONG De-jun, WANG Wen-chang, et al.

- Structure and Bonding Strength of TiN Coatings by Cathode Ion Plating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(1): 164—168.
- [8] 张帅拓, 丁龙先, 张钧, 等. TiN/TiCrN/TiCrAlN 复合薄膜膜基结合力测定与分析[J]. 真空, 2015, 52(3): 18—21. ZHANG Shi-tuo, DING Long-sheng, ZHANG Jun, et al. The Measurement and Analysis of Film-substrate Interfacial Adhesion Strength of TiN/TiCrN/TiCrAlN Multifilm[J]. Vacuum, 2015, 52(3): 18—21.
- [9] 朱强, 袁峰, 秦东晨. 基于划痕曲线模糊特征分析方法确定硬质薄膜临界载荷[J]. 机械强度, 2009, 31(6): 1015—1018. ZHU Qiang, YUAN Feng, QIN Dong-chen. Critical Load Determination for Hard Films Based on Fuzzy Feature Analysis of Scratching Curve[J]. Journal of Mechanical Strength, 2009, 31(6): 1015—1018.
- [10] 李建国, 胡文军. 金刚石涂层基体间结合力的测定[J]. 中国测试, 2012, 38(2): 13—17. LI Jian-guo, HU Wen-jun. Measurement of Adhesion between Diamond Film and Substrate[J]. China Measurement Test, 2012, 38(2): 13—17.
- [11] 付涛, 王长鹏, 候斌. 表面纳米化对 304 不锈钢/CrN 薄膜力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(5): 64—67. FU Tao, WANG Chang-peng, HOU Bin. Effects of Surface Nano-crystallization on Mechanical Properties of 304 Stainless Steel/CrN Film[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(5): 64—67.
- [12] LIN J S, ZHOU Y. Can Scratch Tests Give Fracture Toughness[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2013, 109: 161—168.
- [13] 孔德军, 周朝政. 划痕法表征 TD 处理制备的 VC 涂层界面结合强度[J]. 航空学报, 2012, 33(2): 362—368. KONG De-jun, ZHOU Chao-zheng. Token of Interfacial Bonding Strength for VC Coating Prepared by TD Process with Scratching[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2012, 33(2): 362—368.
- [14] SOUSA F J, TRIDAPALLI D, PEREIRA M, et al. Evaluation of Measurement Uncertainties for a Scratching Tester[J]. Measurement, 2006, 39(7): 594—604.
- [15] 唐武, 邓龙江, 徐可为. 金属薄膜结合性能的评价方法研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1412—1415. TANG Wu, DENG Long-jiang, XU Ke-wei. Evaluation Methods on Adhesion Property of Metallic Films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(8): 1412—1415.
- [16] 丁旺, 钱闯, 陈耀东. 涂层与基体间结合力的检测与评定方法[J]. 现代车用动力, 2014, 156(4): 55—58. DING Wang, QIAN Chuang, CHEN Yao-dong. Methods of Measurement and Evaluation of Adhesion Force Between Film and Base Body[J]. Modern Vehicle Power, 2014, 156(4): 55—58.
- [17] BARLETTA M, GISARIO A, RUBINO G, et al. Influence of Scratch Load and Speed in Scratch Tests of Bilayer Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2/3): 247—258.
- (上接第 133 页)
- [18] 黄琳, 余想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25—29. HANG Ling, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25—29.
- [19] 汤兵, 陈欣义. 酸洗过程中的缓蚀剂[J]. 清洗世界, 2006, 22(2): 22—28. TANG Bing, CHEN Xin-yi. Study of Corrosion Inhibitors in Acid Pickling[J]. Cleaning World, 2006, 22(2): 22—28.
- [20] THANGAM Y Y, KALANITHI M, ANBARASI C M, et al. Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in a Dam Water by Sodium Molybdate-Zn²⁺ System[J]. The Arabian Journal for Science and Engineering, 2009, 34(2C): 49—60.
- [21] 王晓伟, 周柏青, 李芹. 循环冷却水处理中钼酸盐的无机协同缓蚀剂[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(6): 19—21. WANG Xiao-wei, ZHOU Bo-qing, LI Qin. Synergistic Inorganic Corrosion Inhibitors of Molybdate for Cooling Water Treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 2002, 33(6): 19—21.
- [22] 田清波, 景财年, 孟翠竹, 等. 钼酸盐缓蚀剂对混凝土中钢筋的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(4): 152—153. TIAN Qing-bo, JING Cai-nian, MENG Cui-zhu, et al. Anticorrosive Effects of Composite Molybdenate Inhibitors on Reinforcing Steel[J]. Corrosion and Protection, 2005, 26(4): 152—153.
- [23] JUNICHI N, RYUJI T, NAOKO T, et al. Adsorption Behavior of Polyphosphate-zinc Inhibitor for Cooling Systems[J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 2000, 51(9): 945—950.
- [24] 赵丽娜. 氟硼酸介质中铝缓蚀剂的研制[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2003. ZHAO Li-na. Preparation of Corrosion Inhibitor for Aluminium in Fluoboric Acid Solution[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2003.