

氮气流量对氮化钛涂层微观结构与性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.05.003

李健智 李文元 潘旭
罗侃 丁泽良

湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用直流反应溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了不同氮气流量的氮化钛涂层, 通过场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、划痕仪和电化学工作站对涂层进行测试, 研究了氮气流量对涂层微观结构与性能的影响。结果表明: 当氮气流量为 0.3 mL/min 时, 涂层呈非晶结构; 氮气流量为 0.5~3.5 mL/min 时, 涂层中存在氮氧化钛晶相。随着氮气流量的增大, 涂层中的 N 元素含量减少, O 元素含量增加, 涂层的厚度减小, 致密性、耐蚀性和界面结合增强。

关键词: Ti6Al4V; 直流反应溅射; 氮化钛涂层; 结合力; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)05-0018-10

引文格式: 李健智, 李文元, 潘旭, 等. 氮气流量对氮化钛涂层微观结构与性能的影响 [J]. 包装学报, 2024, 16(5): 18-27.

1 研究背景

氮化钛 (TiN) 涂层具有优异的力学性能与耐磨性、高的热稳定性与化学稳定性以及较低的电阻率, 广泛应用于车辆、宇航、机械、微电子和核能等行业^[1-3]。近年来, TiN 涂层因其良好的耐蚀性、耐磨性和生物相容性, 在医用植入体表面改性领域备受关注^[4-5]。

目前, TiN 涂层的制备方法主要有磁控溅射、离子镀、化学气相沉积和热喷涂等技术^[6-8]。由磁控溅射技术制备的 TiN 涂层具有良好的均匀性、较高的膜基结合力以及成分可控等优点^[9]。根据磁控溅射镀膜机的工作原理, TiN 涂层可通过反应溅射 Ti 金属靶材或射频溅射 TiN 陶瓷靶材来制备。相比之下, 反应溅射的 TiN 涂层成本较低、沉积速率较高。学者们对

氮气流量、氮气和氩气流量比对 TiN 涂层微观结构与性能的影响进行了大量研究。例如, Zhou T. 等^[9]通过反应磁控溅射技术在 Ta 衬底上沉积了 TiN 涂层, 发现随着氮气流量由 5 mL/min 增大到 15 mL/min, 涂层的晶相由 (111) 择优取向生长向 (200) 择优取向生长转变, 晶粒尺寸从 110 nm 减小到 61 nm。N. Arshi 等^[10]发现随着氮气流量由 0 mL/min 增加到 9 mL/min, 反应溅射 TiN 涂层的化学计量从 0.98 下降到 0.60, 厚度由 293 nm 减小到 124 nm。Huang J. H. 等^[11]采用反应溅射技术制备的 TiN 涂层的沉积率和残余应力均随氮气流量的增加而减小。另外, Gu P. 等^[12]研究发现, 当氮气和氩气流量比从 1:49 增至 1:9 时, 由反应溅射技术制备的 TiN 涂层表面粗糙度由 6.23 nm 减小到 2.41 nm。L. van Duong 等^[13]

收稿日期: 2024-04-11

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2023JJ50163)

作者简介: 李健智 (1999-), 男, 广西梧州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为表面涂层材料,

E-mail: 616374625@qq.com

通信作者: 丁泽良 (1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事表面涂层与特种加工研究,

E-mail: 10176@hut.edu.cn

采用直流反应溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了 TiN 涂层, 发现随着氮气流量由 10 mL/min 增大到 30 mL/min 时, TiN 涂层的腐蚀电位升高 233 mV, 腐蚀电流密度减小 $2.526 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

尽管国内外学者对 TiN 涂层的研究较多, 但是关于氮气流量对反应溅射 TiN 涂层的结合力和耐蚀性的影响研究, 还鲜有报道。为此, 本研究采用直流反应溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备不同氮气流量 (0.3, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 mL/min) 下的 TiN 涂层, 通过场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、划痕仪和电化学工作站对涂层进行检测, 探讨氮气流量对 TiN 涂层微观结构、结合力和耐蚀性的影响, 以期反应溅射 TiN 涂层的氮气流量选择提供参考。

2 实验部分

2.1 实验材料

基底材料: Ti6Al4V 钛合金, 尺寸 $820 \text{ mm} \times 470 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$, 宝鸡钛业股份有限公司; 硅片, 尺寸 $10.0 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, 浙江立晶光电科技有限公司。

靶材: TiN 靶材和 Ti 金属靶材, 规格均为 $\Phi 75 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 纯度为 99.99%, 河北覃邦新材料科技公司。

抛光材料: 240#、800#、1200# 和 2000# SiC 砂纸, W5 金刚石研磨膏, W1.5 氧化铝抛光粉, 抛光绒布, 广州蔚仪金相试验有限公司。

清洗材料: 去离子水, 广州市弘威水处理设备有限公司; 无水乙醇, 纯度为 95%, 江苏吴江市仁和化工有限公司。

制备气体: 氩气和氮气, 纯度为 99.99%, 株洲九方气体有限公司。

2.2 实验设备与仪器

基底预处理设备: 精密研磨抛光机 (UNIPOL-810 型)、手动晶相切割机 (SYJH-180 型), 沈阳科晶设备制造有限公司; 超声波清洗机, KQ-50DB 型, 昆山市超声仪器有限公司; 真空干燥箱, ZKT-6050 型, 上海和呈仪器制造有限责任公司。

制备设备: 高真空磁控溅射镀膜机, JPC-450 型北京泰科诺科技有限公司。

检测设备: 场发射扫描电子显微镜,

Regulus8100 型, 日本日立高新技术公司; X 射线衍射仪, Ultima IV 型, 日本理学株式会社; X 射线光电子能谱仪, Thermo Kalpha 型, 英国赛默飞世尔科技公司; 划痕仪, MFT-4000 型, 中国科学院兰州化学物理研究所; 超景深显微镜, KH-7700 型, 日本 HIROX 公司; 电化学工作站, SP-15/20A 型, 法国 Bio-Logic 科学仪器公司。

2.3 涂层制备

沉积涂层前, 需对 Ti6Al4V 钛合金基底进行预处理, 具体步骤如下: 1) 使用 240#~2000# 砂纸依次对基底进行打磨; 2) 采用金刚石研磨膏和氧化铝抛光液对基底进行抛光, 直至达到镜面效果; 3) 采用手动金相切割机将基底切割成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 和 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 两种尺寸; 4) 将切割好的试样用无水乙醇超声清洗 5 min, 随后置于干燥箱烘干备用。

将预处理后的 Ti6Al4V 和硅片置入镀膜机中, 进行 15 min 的等离子清洗, 以去除表面异物。清洗参数为: 真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、射频功率 200 W、氩气流量 20 mL/min。然后, 采用直流反应溅射, 通过氮气与 Ti 金属靶材的反应来制备 TiN 涂层, 详细参数如表 1 所示。

表 1 直流反应溅射沉积 TiN 涂层的制备参数

Table 1 Preparation parameters of titanium nitride coating deposited by DC reactive sputtering

试样	溅射功率 / W	沉积时间 / min	氮气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	氩气流量 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
F1	150	120	0.3	40
F2	150	120	0.5	40
F3	150	120	1.5	40
F4	150	120	2.5	40
F5	150	120	3.5	40

2.4 表征与测定

1) 微观形貌表征: 使用场发射扫描电子显微镜观察涂层的表面与断面形貌。

2) 晶相结构测定: 通过 X 射线衍射仪分析涂层的晶相结构。

3) 化学成分测定: 利用场发射扫描电子显微镜配备的 X 射线能谱仪测量涂层表面元素含量; 使用 X 射线光电子能谱仪分析涂层表面元素的化学价态。

4) 结合力测定: 采用划痕仪检测涂层的结合力, 用超景深显微镜观察划痕形貌。实验时, 采用锥形金刚石压头 (直径 $200 \mu\text{m}$ 、顶锥角度 120°) 在涂层表面以恒定速度水平滑行, 同时在涂层表面施加由 0

N 增加到 20 N 的法向载荷, 加载速率为 5 N/min, 划痕长度为 6 mm。测试期间, 系统自动采集摩擦系数、摩擦力和声信号随加载力和划痕长度变化的曲线(划痕曲线)。临界载荷(L_c)为涂层出现连续脱落所需的加载力, 表示涂层的结合力。通过对划痕曲线和划痕形貌的综合分析, 确定 L_c 的大小。

5) 耐蚀性测定: 通过电化学工作站、三电极系统进行动电位极化曲线测试, 检测涂层的耐蚀性。测试条件: 温度为 37 ℃; 工作电极、参比电极和辅助电极分别为试样、饱和 Ag/AgCl 和 Pt 片; 电解液为磷酸盐缓冲液(phosphate buffer saline, PBS), 其成分为 Na_2HPO_4 (1.44 g/L)、 K_2HPO_4 (0.24 g/L)、 NaCl (8 g/L)、 KCl (0.2 g/L), pH 为 7.4。利用 Tafel 外推法拟合极化曲线, 得到试样的腐蚀电位

(E_{corr}) 和腐蚀电流密度(I_{corr}) 等腐蚀参数。涂层的腐蚀保护效率(P_i) 由式(1) [14] 计算得到。每个试样测试 3 次, 结果取平均值。

$$P_i = \left(1 - \frac{I_{\text{coated}}}{I_{\text{uncoated}}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中 I_{coated} 和 I_{uncoated} 分别为涂层试样和基底的腐蚀电流密度。

3 结果与讨论

3.1 微观结构

3.1.1 断面形貌

图 1 为不同氮气流量下直流反应溅射 TiN 涂层试样的断面 SEM 照片。

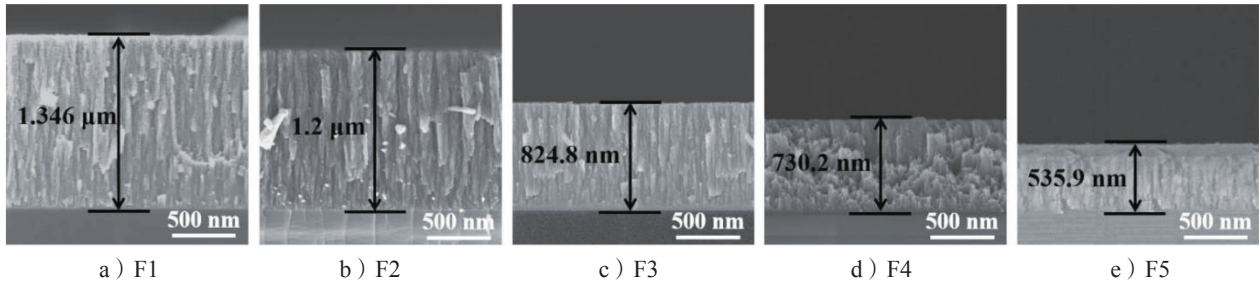


图 1 不同氮气流量下制备的 TiN 涂层断面 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of TiN coating sections prepared at different nitrogen flow rates

由图 1 可知, 所有涂层断面均呈现出相似的柱状生长模式。随着氮气流量由 0.3 mL/min 增大到 3.5 mL/min, TiN 涂层的厚度由 1.346 μm 减小至 535.9 nm, 这表明涂层的沉积速率随氮气流量的增大而下降。造成这种现象的原因有两个方面: 一方面是过量氮气导致靶材中毒, 即氮气在 Ti 靶表面发生反应, 生成厚度较薄的 TiN 层, 而 TiN 陶瓷的溅射速率低于 Ti 金属, 从而减小了靶材的溅射能力, 涂层的沉积速率也随之降低; 另一方面, 在总溅射流量保持不变时, 增加氮气流量会降低氩气分压, 导致轰击靶材

的氩离子数目减少和靶材溅射速率的下降, 从而降低涂层的沉积速率 [15]。类似现象在文献中有报道, 如: Lu G. Y. 等 [16] 发现, 随着氮气流量由 1 mL/min 增加到 15 mL/min, 直流反应溅射 TiN 涂层的沉积速率由 10.4 nm/min 下降至 4.5 nm/min。R. Dhanaraj 等 [17] 报道, 当氩气与氮气的流量比由 1:1 变为 1:5 时, TiN 涂层的厚度由 18 nm 减小为 14 nm。

3.1.2 表面形貌

图 2 为不同氮气流量下制备的 TiN 涂层表面 SEM 照片。

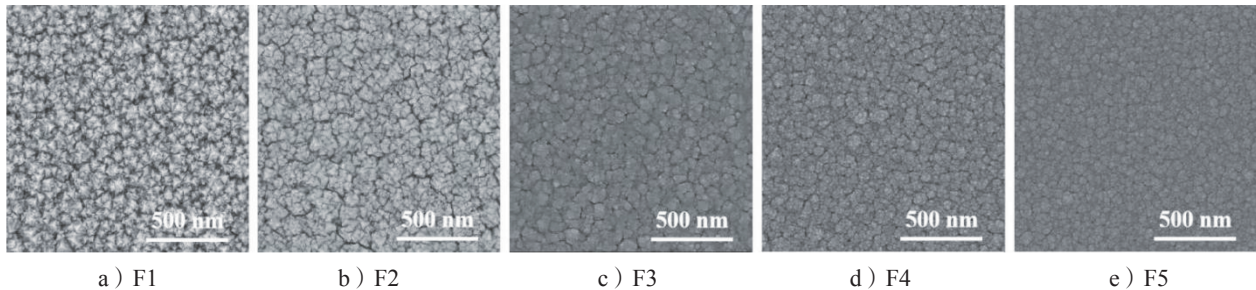


图 2 不同氮气流量下制备的 TiN 涂层表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of TiN coating surface prepared at different nitrogen flow rates

由图 2 可知, 在氮气流量为 0.3 mL/min 下沉积的 TiN 涂层 (F1 试样) 表面颗粒呈金字塔状^[9, 13]; 随着氮气流量的增加, 颗粒转变为菜花状, 且致密性增强。这是由于氮气流量较小时, Ti 金属靶材的溅射率较高, 使得沉积在基底表面的 TiN 颗粒来不及扩散, 造成颗粒的团聚; 增大氮气流量后, 被溅射到基底表面的粒子流动性增强, 减少了团聚现象的发生^[18]。

3.1.3 晶相结构

图 3 为涂层试样的 XRD 谱图。

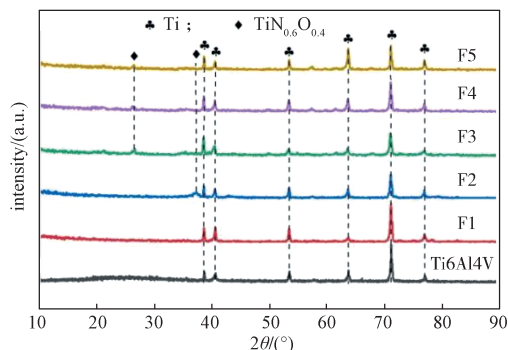


图 3 不同氮气流量下制备的 TiN 涂层的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of TiN coating prepared at different nitrogen flow rates

由图 3 可知, 所有涂层试样均出现了与基底 Ti6Al4V 中的 Ti 相对应的衍射峰。这是由于涂层厚度薄和多孔结构, 基底中的 Ti 元素容易扩散到涂层表面。F1 涂层的 XRD 谱图中没有出现与 Ti 的化合物有关的衍射峰, 这说明氮气流量为 0.3 mL/min 时沉积的 TiN 涂层呈非晶态, 这是低温、低压下溅射涂层的典型特征^[19]。F2、F3、F4 和 F5 涂层的 XRD 谱图显示, 在 2θ 的 26.079° 和 37.169° 两处出现了衍射峰。通过对比 PDF 卡片 (PDF#49-1325), 发现它们分别与 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 的特征峰相对应, 这说明氮气流量为 0.5~3.5 mL/min 时, 沉积的 TiN 涂层中出现了 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 结晶相, 这可能是 TiN 涂层被氧化所致^[20]。上述现象在文献中也有报道, 如: G. Saeed 等^[21] 在低温、低压和较低氮气流量下制备的 TiN 涂层为非晶结构; R. Dhanaraj 等^[17] 在氮气和氩气的流量比较小时沉积的 TiN 涂层为非晶结构, 但随着氮气和氩气流量比的增大, 涂层出现了结晶; E. Ajenifuja 等^[19] 发现在富氧条件下直流反应溅射制备的 TiN 涂层中存在 $\text{TiN}_{0.80}\text{O}_{0.63}$ 相。

3.1.4 化学成分

1) 化学价态

图 4 为不同氮气流量下制备的 TiN 涂层表面元

素的 XPS 图谱, 其分析结果汇总于表 2 中。所有涂层中均出现了 O 元素, 这可能与溅射腔室内残余的氧气或者涂层从空气中吸附的 H_2O 和氧有关^[20, 22]。

由 5 种试样的 Ti 2p 高分辨图谱可知, F1、F2、F3 和 F4 试样可以分为 3 组双峰, F5 试样可以分为两组双峰。由表 2 可知, K1 和 k1 峰归属于 Ti 的特征峰^[20]; L1~L4、l1~l4 峰归属于 TiN 的特征峰^[23-25]; M1~M5、m1~m5 峰归属于 TiN_xO_y 的特征峰^[24, 26]; N2~N5、n2~n5 峰归属于 TiO_2 的特征峰^[27, 28]。因此, F1 试样表面的 Ti 元素以 Ti、TiN 和 TiN_xO_y 的 3 种形式存在, F2~F4 试样表面的 Ti 元素以 TiN、 TiN_xO_y 和 TiO_2 的 3 种形式存在, 而 F5 试样表面的 Ti 元素则以 TiN_xO_y 和 TiO_2 两种形式存在。随着氮气流量的增加, 涂层表面 TiN 的含量逐渐减少, 且当氮气流量达到 3.5 mL/min 后, 涂层表面不再含有 TiN。这是由于 TiO_2 的稳定性高于 TiN, 在氧气存在的条件下, 溅射沉积的 TiN 容易被氧化成 TiN_xO_y 和 TiO_2 ^[29-32]。另外, 氮气流量低时, TiN 涂层的沉积率高, TiN 含量多, 氧气氧化的 TiN 占比较小; 氮气流量增加时, 涂层的沉积率下降, TiN 减少, 氧气氧化的 TiN 占比增大^[33]。

由 5 种试样的 N 1s 高分辨图谱可知, F1、F2 和 F5 包含两个分峰, F3 和 F4 包含 3 个分峰。由表 2 可知, P1~P4 峰对应于 TiN 的特征峰^[27, 34]; Q1~Q5 峰对应于 TiN_xO_y 的特征峰^[20, 28]; R3~R5 峰属于吸附在涂层表面未参与反应的氮气的特征峰^[33, 35]。综上分析, 涂层表面 N 的存在形式为 TiN、 TiN_xO_y 和吸附氮; 随着氮气流量的增加, 涂层表面 TiN 的含量逐渐减少, 当氮气流量达到 3.5 mL/min 后, 涂层表面不再含有 TiN; 未参与反应的氮气会吸附在涂层表面, 形成吸附氮。涂层表面的吸附氮是由于氮气流量的增大, 导致腔室中氮气分压降低, Ti 靶的溅射速率降低, 与 Ti 反应后多余氮气化学吸附在 TiN 涂层表面^[34]。可见, 涂层表面 Ti 的氮化物随氮气流量的变化趋势与 Ti 2p 图谱的结果是一致的。

由 5 种试样的 O 1s 高分辨图谱可知, S1~S5 峰归属于 TiN_xO_y 的 O 1s^[36], 这可能是沉积的 TiN 涂层被腔室中残余的氧 (主要是 H_2O) 氧化后形成了 TiN_xO_y ; U2~U5 峰对应于 TiO_2 的 O 1s, 这是由于 TiN 涂层和 TiN_xO_y 在大气中被氧化成了 TiO_2 ^[33]; 而 T1~T5 峰则属于羟基 (—OH) 中的 O 1s, 这可能是涂层吸附了空气中的 H_2O 所致^[33, 36]。

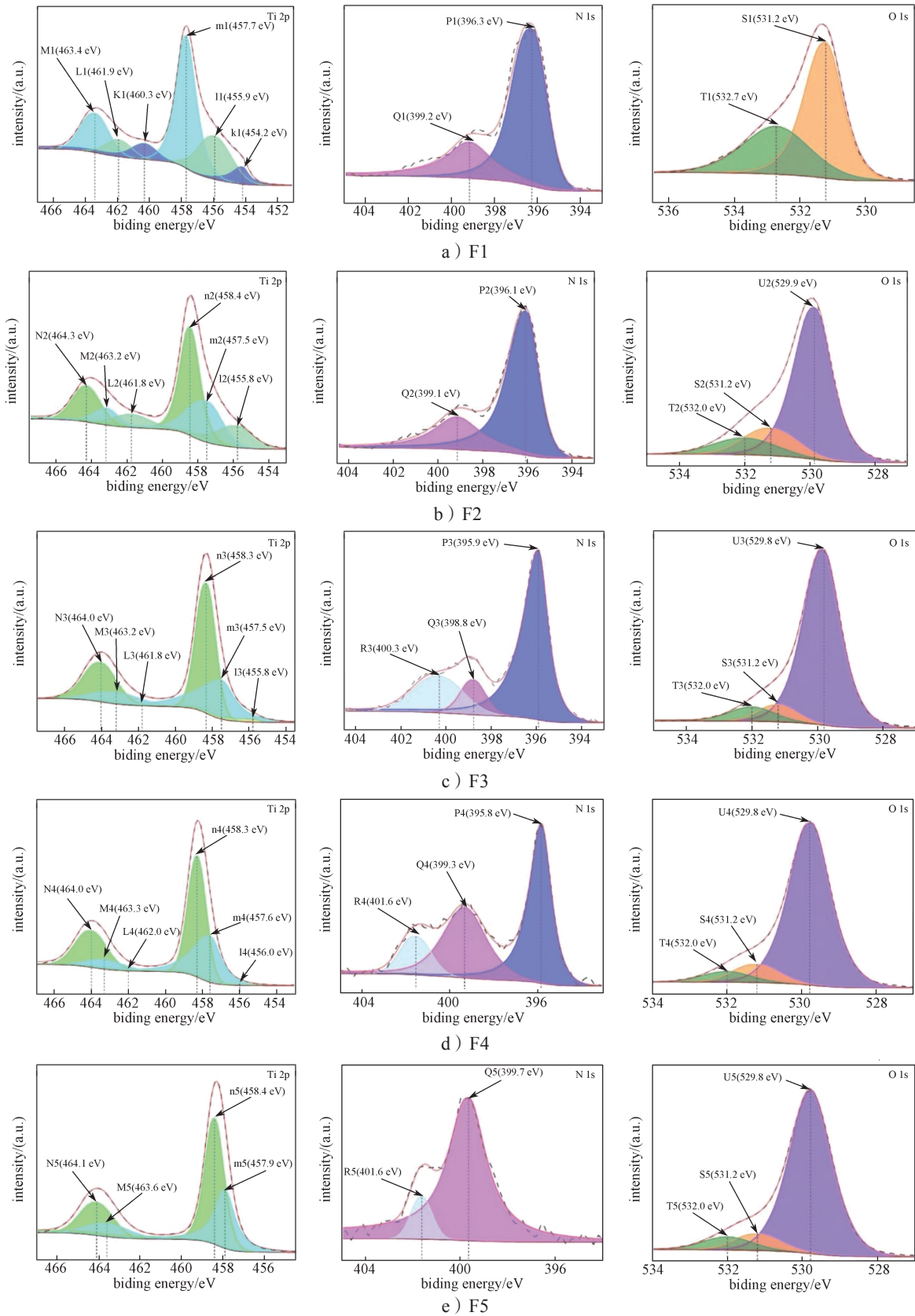


图4 TiN涂层试样表面XPS图谱

Fig. 4 XPS patterns of titanium nitride coated specimens

表 2 不同氮气流量下制备的 TiN 涂层元素的 XPS 分析结果

Table 2 XPS analysis results of titanium nitride coating surface prepared at different nitrogen flow rates

试样	核心元素	分峰序号	结合能 /eV	化合物	试样	核心元素	分峰序号	结合能 /eV	化合物			
F1	Ti 2p	1	Ti 1/2p 463.4 (M1 峰)	TiN _x O _y ^[23]	F3	N 1s	1	400.3 (R3 峰)	N ₂ ^[35]			
			Ti 3/2p 457.7 (m1 峰)				2	398.8 (Q3 峰)	TiN _x O _y ^[28]			
		2	Ti 1/2p 461.9 (L1 峰)	TiN ^[24]			3	395.9 (P3 峰)	TiN ^[27]			
			Ti 3/2p 455.9 (l1 峰)			1	532.0 (T3 峰)	H ₂ O ^[33]				
		3	Ti 1/2p 460.3 (K1 峰)	Ti ^[20]		2	531.2 (S3 峰)	TiN _x O _y ^[36]				
			Ti 3/2p 454.2 (k1 峰)			3	529.8 (U3 峰)	TiO ₂ ^[33]				
	N 1s	1	399.2 (Q1 峰)	TiN _x O _y ^[20]	F4	Ti 2p	1	Ti 1/2p 464.0 (N4 峰)	TiO ₂ ^[27]			
		2	396.3 (P1 峰)					Ti 3/2p 458.3 (n4 峰)				
	O 1s	1	532.7 (T1 峰)	H ₂ O ^[36]			2	Ti 1/2p 463.3 (M4 峰)	TiN _x O _y ^[26]			
		2	531.2 (S1 峰)					Ti 3/2p 457.6 (m4 峰)				
	F2	Ti 2p	1	Ti 1/2p 464.3 (N2 峰)			TiO ₂ ^[27]	F4	N 1s	3	Ti 1/2p 462.0 (L4 峰)	TiN ^[23]
				Ti 3/2p 458.4 (n2 峰)							Ti 3/2p 456.0 (l4 峰)	
2			Ti 1/2p 463.2 (M2 峰)	TiN _x O _y ^[26]		1	401.6 (R4 峰)			N ₂ ^[35]		
			Ti 3/2p 457.5 (m2 峰)			2	399.3 (Q4 峰)		TiN _x O _y ^[20]			
3			Ti 1/2p 461.8 (L2 峰)	TiN ^[24]		3	395.8 (P4 峰)		TiN ^[27]			
			Ti 3/2p 455.8 (l2 峰)			1	532.0 (T4 峰)		H ₂ O ^[33]			
N 1s		1	399.1 (Q2 峰)	TiN _x O _y ^[20]		O 1s	2	531.2 (S4 峰)	TiN _x O _y ^[36]			
		2	396.1 (P2 峰)				3	529.8 (U4 峰)	TiO ₂ ^[33]			
F3		Ti 2p	1	532.0 (T2 峰)	H ₂ O ^[33]	F5	Ti 2p	1	Ti 1/2p 464.1 (N5 峰)	TiO ₂ ^[27]		
			2	531.2 (S2 峰)					Ti 3/2p 458.4 (n5 峰)			
			3	529.9 (U2 峰)	TiO ₂ ^[33]			2	Ti 1/2p 463.6 (M5 峰)	TiN _x O _y ^[23]		
									Ti 3/2p 457.9 (m5 峰)			
	Ti 2p		1	Ti 1/2p 464.0 (N3 峰)	TiO ₂ ^[28]			N 1s	1	401.6 (R5 峰)	N ₂ ^[35]	
				Ti 3/2p 458.3 (n3 峰)					2	399.7 (Q5 峰)	TiN _x O _y ^[20]	
	2	Ti 1/2p 463.2 (M3 峰)	TiN _x O _y ^[26]	1	532.0 (T5 峰)		H ₂ O ^[33]					
		Ti 3/2p 457.5 (m3 峰)		O 1s	2		531.2 (S5 峰)		TiN _x O _y ^[36]			
	3	Ti 1/2p 461.8 (L3 峰)	TiN ^[24]		3		529.8 (U5 峰)		TiO ₂ ^[33]			
		Ti 3/2p 455.8 (l3 峰)										

2) 元素成分

表 3 为通过 X 射线能谱仪检测得到的不同氮气流量下制备的 TiN 涂层的元素含量。

表 3 不同氮气流量下制备的 TiN 涂层中元素的含量

Table 3 Elemental contents of titanium nitride coating prepared at different nitrogen flow rates %

试样	Ti	N	O
F1	38.24	38.23	23.53
F2	36.23	27.50	36.27
F3	26.95	15.11	57.94
F4	26.02	17.95	56.03
F5	23.30	13.69	63.01

由表 3 可知，所有涂层都含有 Ti、N 和 O 元素；当氮气流量由 0.3 mL/min 增大到 3.5 mL/min 时，TiN

涂层中 N 元素的含量由 38.23% 减少至 13.69%，而 O 元素的含量则由 23.53% 增大至 63.01%。这说明随着氮气流量的增大，涂层中的 TiN 含量减少，TiN 被氧化的程度增加，该现象与 N. White 等^[33]的研究结果一致。

3.2 涂层性能研究

3.2.1 涂层的结合性能

图 5 为不同氮气流量下制备的 TiN 涂层试样的划痕试验结果。图 5a 显示，氮气流量为 0.3 mL/min 下制备的 F1 试样在划痕距离 (S_d) 为 0.56 mm、加载力为 1.87 N 时，涂层出现连续脱落并暴露基底的现象，此时涂层结合力为 1.87 N。当氮气流量增至 0.5 mL/min 时制备的 F2 试样在划痕距离为 2.74 mm 时，涂层出现连续脱落，此时涂层的结合力为 9.12 N，较

F1 试样提高 3.9 倍。之后, 随着氮气流量的增加, 涂层失效时的距离和结合力均持续增大。氮气流量为 3.5 mL/min 下制备的 F5 试样的涂层结合力为 16.36 N, 较 F1 试样增大 774.9%。划痕试验结果说明, TiN 涂层的结合力随氮气流量的增加而增大。这是由于增加

氮气流量会减少涂层内部的孔隙、针孔等缺陷, 增强涂层的致密度, 进而提高涂层的结合强度^[37]; 另外, 氮气流量增加后, 涂层厚度减小, 使得涂层 / 基底结合界面的残余应力降低, 从而增强涂层与基底的界面结合^[38]。

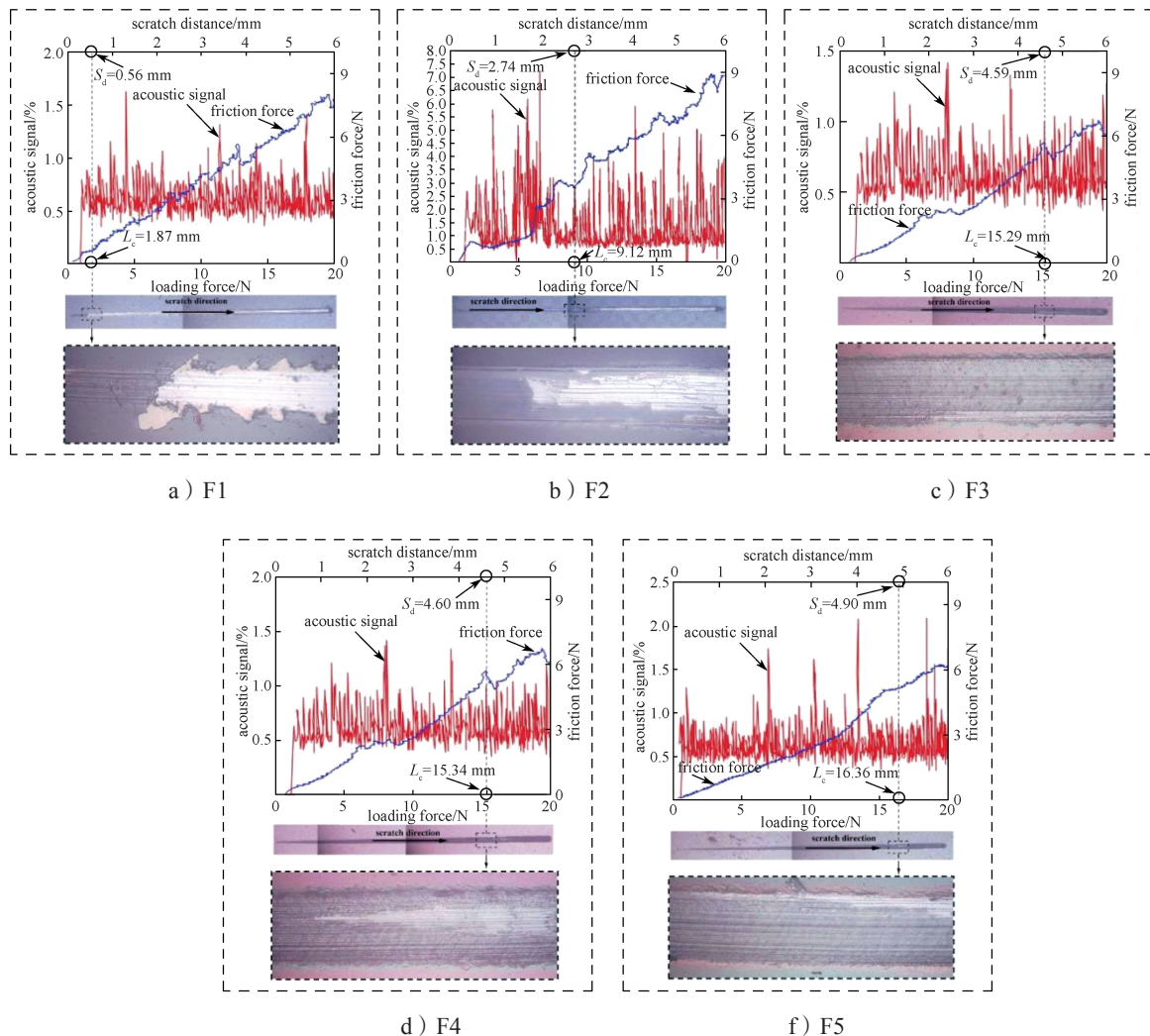


图5 不同氮气流量制备的 TiN 涂层的划痕曲线和划痕形貌

Fig. 5 Scratch curves and scratch morphology of titanium nitride coatings prepared with different nitrogen flow rates

3.2.2 涂层的耐腐蚀性能

图6显示了不同氮气流量下制备的 TiN 涂层试样的动电位极化曲线, 表4为采用 Tafel 外推法对该曲线进行拟合得到的极化参数。由表4可知, Ti6Al4V 的 E_{corr} 为 -480.1 mV, I_{corr} 为 1.791×10^{-3} mA/cm²。相比之下, 所有 TiN 涂层试样的 E_{corr} 升高、 I_{corr} 减小。另外, 随着氮气流量由 0.3 mL/min (F1 试样) 升至 3.5 mL/min (F5 试样), 涂层试样的 E_{corr} 变化较小 (幅

度在 2.4~182.2 mV 之间), 但 I_{corr} 明显减小, 其中 F5 (1×10^{-6} mA/cm²) 较 F1 (1.652×10^{-3} mA/cm²) 减小 3 个数量级。

通常, E_{corr} 越高, I_{corr} 越小, 材料的耐腐蚀性越好^[39-41]。极化曲线试验数据说明, TiN 涂层能明显提高 Ti6Al4V 钛合金的耐蚀性。另外, 涂层试样的耐腐蚀性能由高到低的顺序依次为 F5、F4、F3、F2、F1, 即 TiN 涂层试样的耐蚀性随氮气流量的增加而

提高,这一结果与涂层的致密性、成分以及结合强度有关。由前面的分析可知,增大氮气流量会提高 TiN 涂层的致密性,使得涂层中孔隙、针孔等缺陷减少,以及涂层对腐蚀介质的屏蔽作用增强;同时,增大氮气流量会增强涂层/基底的界面结合,从而提高涂层的耐腐蚀性能^[13]。另外,随着氮气流量的增加,涂层中的 TiN 含量减少, TiO₂ 的含量增加,而 TiO₂ 的耐蚀性要高于 TiN 涂层^[42]。因此,增大氮气流量能提高 TiN 涂层的耐蚀性。

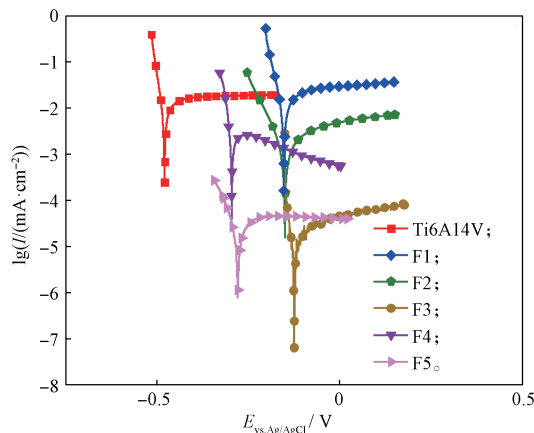


图6 基底及不同氮气流量下制备的 TiN 涂层的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of substrate and titanium nitride coating specimens prepared at different nitrogen flow rates

表4 Ti6Al4V 和涂层试样的极化参数

Table 4 Polarization parameters of uncoated and coated Ti6Al4V specimens

试样代号	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_i/\%$
Ti6Al4V	-480.1	1.791×10^{-3}	
F1	-152.3	1.652×10^{-3}	7.76
F2	-149.9	0.165×10^{-3}	90.79
F3	-125.8	5×10^{-6}	99.72
F4	-308.0	2×10^{-6}	99.89
F5	-278.0	1×10^{-6}	99.94

4 结论

本研究采用直流反应溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了 TiN 涂层,探讨了氮气流量对 TiN 涂层微观特征、结合力和耐蚀性的影响规律。所得结论如下:

1) 当氮气流量由 0.3 mL/min 增大至 3.5 mL/min

时,涂层中的 N 元素含量逐渐减少、O 元素含量逐渐增加。其中,氮气流量为 0.3 mL/min 时,涂层呈非晶结构;氮气流量为 0.5~3.5 mL/min 时,涂层中出现氮氧化钛晶相。

2) 随着氮气流量的增大,涂层的沉积率下降、致密性增强。

3) 增大氮气流量,能提高涂层的结合性能。当氮气流量由 0.3 mL/min 增大至 3.5 mL/min,涂层的结合力由 1.87 N 逐渐增大至 16.36 N。

4) 随着氮气流量的增加,涂层试样的耐蚀性增强。当氮气流量为 3.5 mL/min 时,涂层试样的 I_{corr} 为 1×10^{-6} mA/cm²,较氮气流量为 0.3 mL/min 时的涂层试样小 3 个数量级。

参考文献:

- [1] IORDANOVA I, KELLY P J, BUROVA M, et al. Influence of Thickness on the Crystallography and Surface Topography of TiN Nano-Films Deposited by Reactive DC and Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(16): 5333-5339.
- [2] LOUSA A, ESTEVE J, MEJIA J, et al. Influence of Deposition Pressure on the Structural Mechanical and Decorative Properties of TiN Thin Films Deposited by Cathodic Arc Evaporation[J]. Vacuum, 2007, 81(11/12): 1507-1510.
- [3] XI Y T, BAI Y Y, GAO K W, et al. Residual Stress and Microstructure Effects on Mechanical, Tribological and Electrical Properties of TiN Coatings on 304 Stainless Steel[J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15851-15858.
- [4] JEYACHANDRAN Y, NARAYANDASS S, MANGALARAJ D, et al. Properties of Titanium Nitride Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 445: 223-236.
- [5] FRANKS W, SCHENKER I, SCHMUTZ P, et al. Impedance Characterization and Modeling of Electrodes for Biomedical Applications[J]. IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering, 2005, 52(7): 1295-1302.
- [6] OTHMAN M, BUSHROA A, ABDULLAH W N R. Evaluation Techniques and Improvements of Adhesion Strength for TiN Coating in Tool Applications:

- A Review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(7): 569–591.
- [7] SANTECCHIA E, HAMOUDAA, MUSHARAVATI F, et al. Wear Resistance Investigation of Titanium Nitride-Based Coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 10349–10379.
- [8] ZUO J, XIE Y N, ZHANG J, et al. TiN Coated Stainless Steel Bracket: Tribological, Corrosion Resistance, Biocompatibility and Mechanical Performance[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 277: 227–233.
- [9] ZHOU T, LIU D W, ZHANG Y, et al. Microstructure and Hydrogen Impermeability of Titanium Nitride Thin Films Deposited by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 44–50.
- [10] ARSHI N, LU J Q, JOO Y K, et al. Influence of Nitrogen Gas Flow Rate on the Structural, Morphological and Electrical Properties of Sputtered TiN Films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(4): 1194–1202.
- [11] HUANG J H, LAU K, YU G. Effect of Nitrogen Flow Rate on Structure and Properties of Nanocrystalline TiN Thin Films Produced by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191: 17–24.
- [12] GU P, ZHU X H, LI J T, et al. Influence of Substrate and Ar/N₂ Gas Flow Ratio on Structural, Optical and Electrical Properties of TiN Thin Films Synthesized by DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(12): 9893–9900.
- [13] VAN DUONG L, PHUONG D D, LINH N N, et al. Impact of Reactive Nitrogen Flow on Morphology, Mechanical Properties, and Biocorrosion Behavior of Sputtered TiN Coatings Towards Orthopedic Applications[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2023, 11(3): 035002.
- [14] RAHMOUNI K, BESNARD A, OULMI K, et al. In Vitro Corrosion Response of CoCrMo and Ti-6Al-4V Orthopedic Implants with Zr Columnar Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 436: 128310.
- [15] 雒向东. 不同 N₂ 气流量下反应溅射 TiN 薄膜的表面形貌 [J]. 半导体光电, 2008, 29(6): 924–927.
- LUO Xiangdong. Fractal Surface of TiN Thin Films Sputtered at Different N₂ Flow Ratios[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2008, 29(6): 924–927.
- [16] LU G Y, YU L H, JU H, et al. Influence of Nitrogen Content on the Thermal Diffusivity of TiN Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Surface Engineering, 2019, 36: 192–198.
- [17] DHANARAJ R, MOHAMED S B, KAMRUDDIN M, et al. Structural Properties of TiN Thin Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 36: 146–149.
- [18] ASGARY S, VAGHRI E, DAEMI M, et al. Magnetron Sputtering Technique for Analyzing the Influence of RF Sputtering Power on Microstructural Surface Morphology of Aluminum Thin Films Deposited on SiO₂/Si Substrates[J]. Applied Physics A, 2021, 127(10): 752.
- [19] AJENIFUJA E, FASASI A Y, OSINKOLU G A. Sputtering-Pressure Dependent Optical and Microstructural Properties Variations in DC Reactive Magnetron Sputtered Titanium Nitride Thin Films[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2012, 71(4): 181–188.
- [20] QI R, PAN L Y, FENG Y F, et al. Evolution of Chemical, Structural, and Mechanical Properties of Titanium Nitride Thin Films Deposited Under Different Nitrogen Partial Pressure[J]. Results in Physics, 2020, 19: 103416.
- [21] SAEED G, ALI REZA F, AHMAD ALI A, et al. Structural and Morphological Properties of TiN Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2018, 6(4): 45003.
- [22] EASWARAKHANTHAN T, ASSOUAR M B, PIGEAT P, et al. Optical Models for Radio-Frequency-Magnetron Reactively Sputtered AlN Films[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(7): 73531.
- [23] 赵青南, 赵修建. XPS 研究大气环境下热处理温度对玻璃基 TiN 薄膜组成与结构的影响 [J]. 武汉工业大学学报, 2001(1): 12–15.
- ZHAO Qingnan, ZHAO Xiuqian. XPS Study of Effect of Heat Treatment Temperature in Laboratory Atmosphere on Composition and Structure of TiN Films Coated on Float Glass[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2001(1): 12–15.
- [24] BARHAI P, KUMARI N, BANERJEE I, et al. Study of the Effect of Plasma Current Density on the Formation

- of Titanium Nitride and Titanium Oxynitride Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2009, 84(7): 896–901.
- [25] ZHENG J Y, HAO J Y, LIU X Q, et al. Properties of TiN/TiCN Multilayer Films by Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2012, 45(9): 095303.
- [26] YANG T S, YANG M, SHIU C B, et al. Effect of N₂ Ion Flux on the Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films by Electron-Beam Evaporation[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3729–3736.
- [27] 李春领. 反应磁控溅射法制备玻璃基 TiO₂/TiN/TiO₂ 多层薄膜的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- LI Chunling. The Study on the Properties of TiO₂/TiN/TiO₂ Multi-Films Prepared on Glass Substrate by Reactive Magnetron Sputtering[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
- [28] JIANG N, ZHANG H J, BAO S N, et al. XPS Study for Reactively Sputtered Titanium Nitride Thin Films Deposited under Different Substrate Bias[J]. Physica B Condensed Matter, 2004, 352(1/2/3/4): 118–126.
- [29] LOGOTHETIDIS S, BARBORICA A. In-Situ and Real Time Room Temperature Oxidation Studies of Fcc TiN Thin Films[J]. Microelectronic Engineering, 1997, 33(1): 309–316.
- [30] LOGOTHETIDIS S, STERGIOUDIS G, PATSALAS P. Oxidation and Structural Changes in Fcc TiN_x Thin Films Studied with X-Ray Reflectivity[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 100: 295–299.
- [31] MIAN M S, OKIMURA K, KOHZAKI M. Comparative Study of TiN and TiN/Ti as Bottom Electrodes for Layered Type Devices with Phase Transition VO₂ Films[J]. Thin Solid Films, 2017, 636: 63–69.
- [32] YOKOTA K, NAKAMURA K, KASUYA T, et al. Titanium Oxy-Nitride Films Deposited on Stainless Steel by an Ion Beam Assisted Deposition Technique[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(9): 2011–2018.
- [33] WHITE N, CAMPBELL A, GRANT J, et al. Surface/Interface Analysis and Optical Properties of RF Sputter-Deposited Nanocrystalline Titanium Nitride Thin Films[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 74–85.
- [34] 赵青南. 溅射法玻璃基 TiO₂ 膜、TiO₂/TiN/TiO₂ 复合膜制备及其结构和性能表征 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- ZHAO Qingnan. Preparation and Characterization of TiO₂ Films, TiO₂/TiN/TiO₂ Multi-Films Coated on Glass Substrates by Reactive Sputtering[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
- [35] ZHAO Q N, LI C L, HE X, et al. XPS Study of N-Doped TiO_x Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. Key Engineering Materials, 2003, 249: 457–462.
- [36] BURANYCH V V, POGREBNJAK A D, POGORIELOV M, et al. Characterization, Mechanical and Biomedical Properties of Titanium Oxynitride Coating[J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 28167–28174.
- [37] DRYGAŚ M, CZOSNEK C, PAINE R, et al. Two-Stage Aerosol Synthesis of Titanium Nitride TiN and Titanium Oxynitride TiO_xN_y Nanopowders of Spherical Particle Morphology[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(13): 3122–3129.
- [38] VEGA-MORÓN R, CASTRO G R, MELO-MÁXIMO D, et al. Adhesion and Mechanical Properties of Ti Films Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 349: 1137–1147.
- [39] GHAILANE A, OLUWATOSIN A O, LARHLIMI H, et al. Titanium Nitride, Ti_xN_(1-x), Coatings Deposited by HiPIMS for Corrosion Resistance and Wear Protection Properties[J]. Applied Surface Science, 2022, 574: 151635.
- [40] 周 泉, 丁泽良, 王 易, 等. Ti6Al4V 钛合金表面 Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti 多涂层的制备与性能研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(6): 23–30.
- ZHOU Quan, DING Zeliang, WANG Yi, et al. Preparation and Properties of Ta₂O₅/Ta₂O₅-Ti/Ti Multilayer Composite Coatings on Ti6Al4V[J]. Packaging Journal, 2019, 11(6): 23–30.
- [41] 袁乾鸿, 丁子彧, 王 皓, 等. AZ31 和 Ti6Al4V 表面 Nb₂O₅ 涂层的微观结构与性能研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(4): 20–27.
- YUAN Qianhong, DING Ziyu, WANG Hao, et al. Microstructure and Performance of Nb₂O₅ Coatings on AZ31 and Ti6Al4V[J]. Packaging Journal, 2022, 14(4): 20–27.
- [42] QI J, YANG Y M, ZHOU M M, et al. Effect of Transition Layer on the Performance of Hydroxyapatite/Titanium Nitride Coating Developed on Ti-6Al-4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 4863–4869.

(责任编辑: 邓 彬)
(下转第 51 页)