

## 奥氏体不锈钢上功能梯度 SiC 薄膜的制备和性能

李合琴, 都智, 储汉奇, 聂竹华

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 用磁控溅射法在奥氏体不锈钢基片上制备了 SiC 单层膜和 Ti/TiN 双层膜以及 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜。采用 XRD 和显微硬度计对薄膜的结晶质量和硬度进行表征; 用 AFM 和 SEM 对薄膜的表面和截面形貌进行了表征。结果表明: Ti/TiN 双层膜在氩氮流量比为 15:15 时, 薄膜的结晶质量最好, 硬度最高, 达到 15.6 GPa, 最适合作为钢基 SiC 薄膜的缓冲层。另外, 功能梯度 SiC 薄膜比 SiC 单层膜的结晶质量好; 不同退火温度下功能梯度 SiC 薄膜的硬度高于 SiC 单层膜, 同时功能梯度 SiC 薄膜的表面结晶质量也优于 SiC 单层膜。

**关键词:** 奥氏体不锈钢; 磁控溅射; SiC 单层膜; Ti/TiN 双层膜; Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜

**中图分类号:** TG142.71; TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2012)01-0150-05

### Preparation and properties of Ti/TiN/SiC functionally gradient films on austenitic stainless steel

LI He-qin, DU Zhi, CHU Han-qi, NIE Zhu-hua

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** SiC film, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/SiC functionally gradient films were prepared on austenitic stainless steel by magnetron sputtering method. Crystallinity and microhardness of these films were analyzed by XRD and microhardness test, and the surface and sectional morphology were analyzed by AFM and SEM. The results show that the crystallinity of Ti/TiN bilayer films is the best and the microhardness reaches the maximum value of 15.6 GPa when the ratio of argon to nitrogen is 15:15, which is used for the buffer layer of Ti/TiN/SiC functionally gradient films. The crystallinity, microhardness and surface quality of the Ti/TiN/SiC functionally gradient films are better than those of SiC monolayer film.

**Key words:** austenitic stainless steel; magnetron sputtering; SiC monolayer films; Ti/TiN bilayer films; Ti/TiN/SiC functionally gradient films

SiC 薄膜具有很高的热稳定性、化学稳定性以及很高的硬度和耐磨性<sup>[1]</sup>, 同时 SiC 薄膜具有很强的抗辐射能力和抗高温氧化性, 可用于金属表面涂覆来作为氦渗透阻挡层。奥氏体不锈钢工艺性能好, 使用经验丰富, 是聚变堆中第一壁和产氦包层的候选结构材料之一。但是氦在奥氏体不锈钢中的渗透率较大, 可以通过在不锈钢表面沉积 SiC 薄膜的方法制备防氦渗透层<sup>[2]</sup>。

然而, SiC 与奥氏体不锈钢的热膨胀系数相差很大(分别为  $5.3 \times 10^{-6}/K$  和  $17.3 \times 10^{-6}/K$ ), 若直接在不锈钢表面沉积 SiC 薄膜, 由于内应力过大, 薄膜

质量不好易脱落。功能梯度材料是指构成材料的要素沿厚度方向由一侧向另一侧呈连续梯度变化, 从而使材料性质和功能也呈梯度变化, 本文采用功能梯度的设计概念, 以 Ti/TiN 双层膜作为缓冲层(Ti 与 TiN 热膨胀系数分别为  $10.03 \times 10^{-6}/K$  和  $9.35 \times 10^{-6}/K$ ), 实现了由奥氏体不锈钢-金属 Ti-化合物 TiN-化合物 SiC 在物理性能方面的过渡, 成功的在奥氏体不锈钢上沉积了 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜。通过对比 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的结构和力学性能, 研究了 Ti/TiN 缓冲层对奥氏体不锈钢上沉积 SiC 薄膜性能的影响。

### 1 实验材料及方法

衬底材料为奥氏体不锈钢片, 用砂纸磨制后抛光, 再经丙酮、乙醇、去离子水分别超声清洗 15 min, 然后用热风吹干, 装入样品台。

实验是在 FJL560B1 型超高真空多靶磁控溅射设

收稿日期: 2011-02-28; 修订日期: 2011-06-17

基金项目: 国家“973”计划项目(2008CB717802); 安徽省自然科学基金(11040606M63); 安徽省高校自然科学基金(KJ2009A091)

作者简介: 李合琴(1956—), 女, 教授, 博导, 主要从事功能薄膜材料研究, E-mail: lhqjs@yahoo.com.cn

备上进行的,溅射靶材是纯度为 99.9% 的 Ti 靶和 99.5% 的 SiC 靶。溅射气体为 Ar,反应气体为 N<sub>2</sub>,气体纯度均为 99.999%。

首先通过改变氩氮气体流量比,制备 Ti/TiN 双层膜,测试性能后确定最佳氩氮流量比,为制备 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜做准备。Ti/TiN 双层膜制备工艺参数如表 1 所示。

表 1 Ti/TiN 双层膜制备工艺

Sample	01	02	03	04	
Ti	Working pressure/Pa	0.5	0.5	0.5	0.5
	Depositing time/min	20	20	20	20
	DC power/W	100	100	100	100
	Ar/(0.17 × 10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	30	30	30	30
TiN	Working pressure/Pa	1.5	1.5	1.5	1.5
	Depositing time/min	40	40	40	40
	DC power/W	100	100	100	100
	Ar: N <sub>2</sub>	15:15	15:10	15:5	15:1

通过实验得到制备 Ti/TiN 双层膜的最佳氩氮流量比后,再分别在奥氏体不锈钢片上制备 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜,比较 SiC 单层膜和采用缓冲层后 SiC 薄膜的结构和性能。SiC 单层膜的制备工艺为溅射气压 1.0 Pa,溅射功率 150 W,氩气流量 60 ml/min,溅射时间 90 min;制备 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜时,Ti/TiN 层采用 01 号样品的制备工艺,SiC 层制备工艺和制备 SiC 单层膜工艺参数相同。将制备好的 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜分别在 500、700 和 900 °C 氩气气氛中退火 120 min。

采用 MH-3 型维氏显微硬度计对薄膜的显微硬度进行测量,载荷 50 g,保载时间 10 s。由于溅射所得薄膜厚度较薄,测得的硬度往往是薄膜和基体的复合硬度。这里采用 Jonsson 和 Hogmark (JH)<sup>[3]</sup> 提出的一种测量薄膜硬度的方法,将薄膜硬度从复合硬度中分离出来,公式如下:

$$H_f = H_s + (H_c - H_s) / [2Ct/D - (Ct/D)^2] \quad (1)$$

式中, $H_f$  是薄膜的硬度; $H_s$  是不锈钢基体的硬度; $H_c$  是测得的硬度,即薄膜和基体的复合硬度; $D$  是压头压入深度; $t$  是薄膜厚度; $C$  是常数,与压痕形状和界面特性相关。根据相关文献<sup>[4]</sup>介绍,软膜硬基体和硬膜软基体分别有相应的  $C$  值,这里采用硬膜软基体系数  $C = 2\sin^2 11^\circ = 0.07282$ 。将测得的硬度代入上式,计算得出薄膜的硬度。

利用 D/Max-γB 型 X-射线衍射仪 (CuKα1, λ = 0.15406 nm) 对样品进行结构分析;用 FEI Sirion200

型扫描电子显微镜表征薄膜的截面形貌;采用 CSPM4000 型原子力显微镜表征薄膜的表面形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 氩氮流量比对 Ti/TiN 薄膜结构和性能的影响

图 1 是不同氩氮流量比下 Ti/TiN 薄膜的 XRD 图谱,由图 1 可知在氩氮流量比为 15:1 时,薄膜中出现了 TiN(111) 峰和 Ti(211) 峰,其中 TiN(111) 峰的强度很低,可能是由于 N<sub>2</sub> 流量过低,没有足够的 N<sub>2</sub> 与 Ti 原子反应所致,当氩氮流量比为 15:5 时 TiN(111) 峰的强度开始变高,并出现了 TiN(222) 峰,随着 N<sub>2</sub> 流量的进一步增大,氩氮流量比达到 15:10 时, TiN(111) 峰的强度进一步增大,薄膜结晶质量逐渐变好;直到氩氮流量比为 15:15 时, TiN(111) 峰的强度达到最大,并开始出现 TiN(200) 峰,由于 TiN 薄膜结晶取向是取决于最小应变能和最小表面能的竞争,(111) 晶面是 TiN 最小应变能晶面,(200) 面是 TiN 最小表面能晶面<sup>[5]</sup>。表面能与薄膜厚度无关,应变能却与薄膜厚度成正比<sup>[6]</sup>。随着 N<sub>2</sub> 流量的增大,而溅射气压保持不变,故 Ar 分压变小,用来溅射 Ti 靶的 Ar<sup>+</sup> 数目越来越少,导致薄膜的厚度减小,应变能减小, TiN 薄膜的生长和取向逐渐开始取决于表面能,所以薄膜开始出现 TiN(200) 峰。

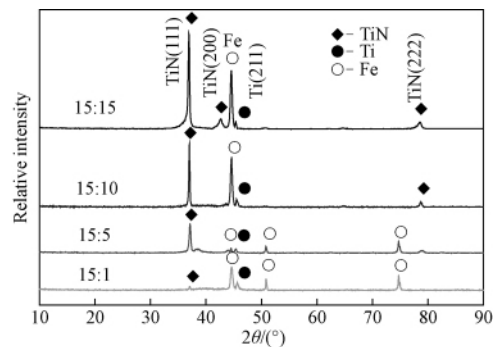


图 1 不同氩氮流量比下 Ti/TiN 薄膜的 XRD  
Fig. 1 XRD patterns of Ti/TiN films prepared at different ratio of argon to nitrogen

图 2 是不同氩氮流量比下 Ti/TiN 薄膜的显微硬度。当氩氮流量比为 15:15 时显微薄膜硬度最高,达到 15.6 GPa。因为在 Ti/TiN 双层膜中 TiN 层的硬度主要是由其化学成分和结合力所决定,当 N<sub>2</sub> 流量较低时,薄膜中的 Ti 原子多,以金属键为主,所以薄膜硬度较低;随着 N<sub>2</sub> 流量的增加,薄膜中金属键逐渐减少,共价键比例逐渐增加,所以 TiN 薄膜的硬度增加<sup>[7]</sup>。

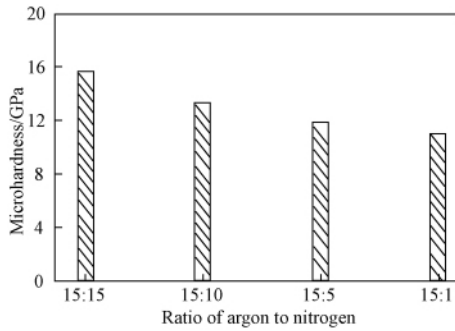


图 2 不同氩氮流量比下 Ti/TiN 薄膜的显微硬度对比

Fig. 2 Microhardness curve of Ti/TiN films prepared at different ratio of argon to nitrogen

图 3 是氩氮流量比为 15:15 时 Ti/TiN 薄膜的截面 SEM 形貌,其中底层为金属 Ti,上层为 TiN,图中可明显看到 Ti 和 TiN 双层薄膜的界面。其中 Ti 层厚度为 260 nm, TiN 层为 123 nm。由于 Ti 层是纯金属溅射,溅射速率较快,所以 Ti 层相对较厚。

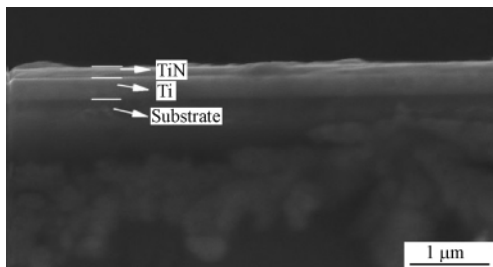


图 3 氩氮流量比为 15:15 时 Ti/TiN 薄膜的截面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrograph showing sectional morphology of Ti/TiN films when the ratio of argon to nitrogen is 15:15.

综合不同氩氮流量比下双层膜的结晶性能和显微硬度值对比,可以得出:当氩氮流量比为 15:15 时,双层膜的性能较好,所以在制备 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜时,采用氩氮流量比为 15:15 制备的 Ti/TiN 双层膜作为缓冲层。

## 2.2 SiC 单层膜与功能梯度薄膜 XRD 和显微硬度

图 4 为 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜 900 °C 氩气退火后的 XRD 图,其中 SiC 单层膜的 XRD 图中出现了 SiC(111) 峰和 SiC(004) 峰,衍射峰的强度都比较小,薄膜结晶质量不好;在 Ti/TiN/SiC 的 XRD 图中,出现了 SiC(111)、SiC(205)、TiN(111)、TiN(200)、Ti(211) 峰,说明功能梯度薄膜中, Ti 层、TiN 层、SiC 层均结晶,其中 TiN 的衍射峰强度最高,结晶质量最好。单层膜和功能梯度薄膜中立方相 SiC(111) 面衍射峰的半峰宽分别为 0.565° 和 0.241°,半峰宽越窄,说明薄膜的结晶质量越好。

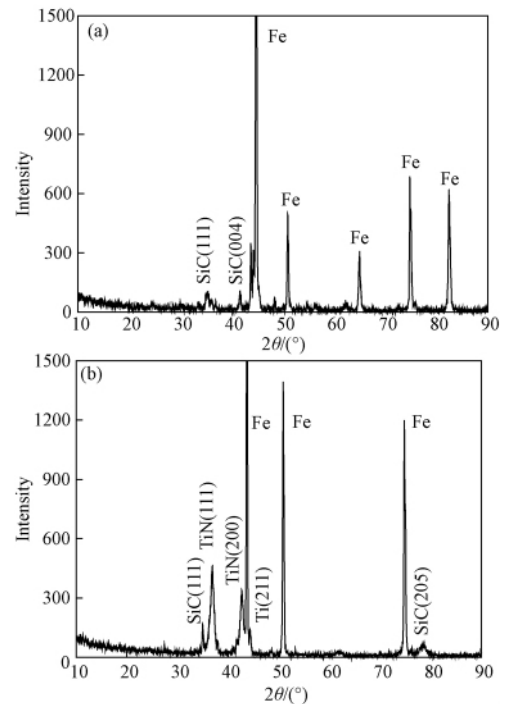


图 4 SiC 单层膜和功能梯度薄膜 900 °C 氩气退火后的 XRD

(a) 单层膜; (b) 功能梯度薄膜

Fig. 4 XRD patterns of SiC monolayer film and functionally gradient films annealed at 900 °C under argon ambient

(a) monolayer film; (b) functionally gradient films

图 5 是 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜分别在未退火、500 °C、700 °C、900 °C 氩气退火后薄膜的显微硬度对比图。由图 5 可知,无论是单层膜还是功能梯度薄膜,其硬度都是随退火温度的升高而增加,说明退火促进薄膜中原子扩散,使得薄膜中游离的 Si 和 C 单质重新结合成 Si-C 键;同时退火使得薄膜进一步晶化,提高了薄膜的质量。另外, Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的硬度比 SiC 单层膜要高。目前,关于功能梯度薄膜的强化理论有多种,如异质结构阻碍位错运动<sup>[8]</sup>,固溶强化<sup>[9]</sup>,互促效益<sup>[10]</sup>,模板效应<sup>[11]</sup>等等。在这里,认为 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜中由于各层薄膜存在晶格的错配,在薄膜界面处晶格错配,产生应变场,造成位错运动受阻,因此功能梯度薄膜的硬度相对于单层膜要高<sup>[12]</sup>。

## 2.3 SiC 单层膜与功能梯度薄膜的形貌

图 6 是不锈钢上 SiC 单层膜和功能梯度薄膜的照片。图 6(a) 为 SiC 单层膜,可以看到,样品左上角薄膜脱落比较严重;图 6(b) 为 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜,薄膜表面无明显脱落现象,这说明采用 Ti/TiN 双层膜作为缓冲层能有效的解决不锈钢基体上溅射 SiC 单层膜结合力不好的问题。

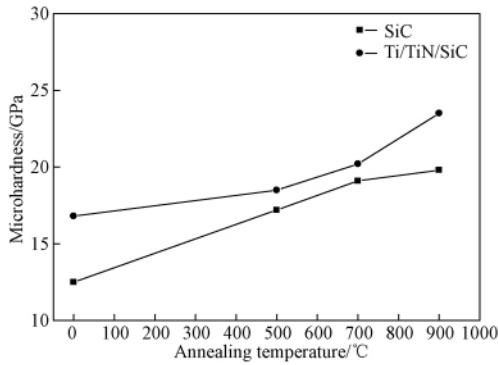


图 5 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜在不同退火温度的显微硬度

Fig. 5 Microhardness curves of SiC monolayer film and functionally gradient films annealed at different temperatures

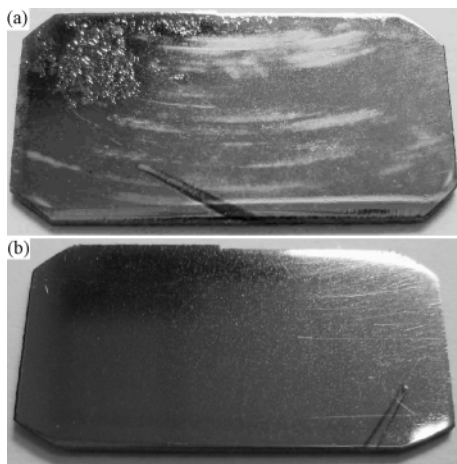


图 6 不锈钢基体上 SiC 单层膜和功能梯度薄膜的照片 (a) 单层膜; (b) 功能梯度薄膜

Fig. 6 Photos of SiC monolayer film and functionally gradient films (a) monolayer film; (b) functionally gradient film

图 7 是 SiC 单层膜和功能梯度薄膜在 900 °C 氩气退火后的 AFM 图。图 7(a) 为 SiC 单层膜,图 7(b) 为 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜。可以看出单层膜表面比较粗糙,而功能梯度薄膜表面比较平整,致密性好。采用 AFM 系统图像分析软件 Imager 计算了薄膜的平均粗糙度和均方根粗糙度,单层膜分别为 10.6 和 15.7 nm,而功能梯度薄膜分别为 2.89 和 3.65 nm,功能梯度薄膜的平均粗糙度和均方根粗糙度均小于单层膜,说明采用缓冲层的 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的表面质量优于 SiC 单层膜。

图 8 是 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜截面图,功能梯度薄膜由最底层的 Ti 层,中间的 TiN 层和表面的 SiC 层组成,各层薄膜间连接致密,无明显的缺陷。Ti、TiN、SiC 层厚度分别为 260、123 和 582 nm。

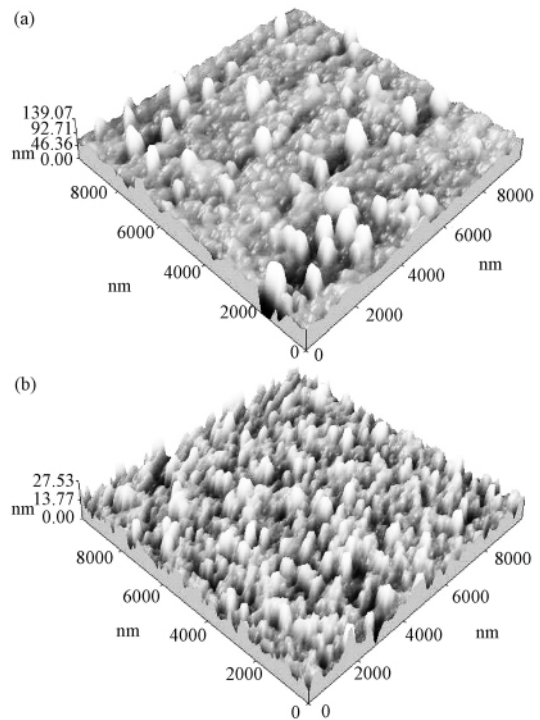


图 7 SiC 单层膜和功能梯度薄膜 900 °C 氩气退火后的 AFM 图 (a) 单层膜; (b) 功能梯度薄膜

Fig. 7 AFM images of SiC monolayer film and functionally gradient films annealed at 900 °C under argon ambient (a) monolayer film; (b) functionally gradient films

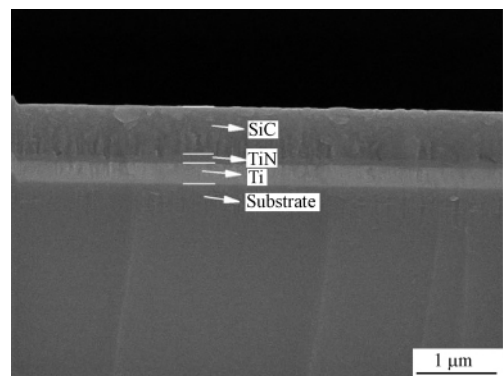


图 8 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的截面 SEM 形貌 Fig. 8 SEM micrograph showing sectional morphology of Ti/TiN/SiC functionally gradient films

### 3 结论

1) 氩氮流量比为 15:15 时所制得的 Ti/TiN 双层膜结晶程度最好, X 射线衍射峰强度最高, 主要衍射峰为 Ti(211)、TiN(111)、TiN(200), 同时双层膜的硬度值也达到最高, 为 15.6 GPa, 最适合作为在奥氏体不锈钢上制备 SiC 薄膜的功能梯度层;

2) 奥氏体不锈钢上 SiC 单层膜和 Ti/TiN/SiC 功

能梯度薄膜的硬度均随着退火温度的升高而增大, Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的硬度明显大于 SiC 单层膜, 900 °C 退火后 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜和 SiC 单层膜的硬度值分别为 23.5 和 19.8 GPa; 另外 900 °C 退火后 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜和 SiC 单层膜的 SiC(111) 峰半峰宽分别为 0.241° 和 0.565°, Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的结晶质量优于单层膜;

3) 采用了 Ti/TiN 缓冲层的功能梯度 SiC 薄膜和 SiC 单层膜相比, 脱落现象明显减少。采用 AFM 系

统图像分析软件 Imager 计算了薄膜的平均粗糙度和均方根粗糙度, SiC 单层膜分别为 10.6 和 15.7 nm, 而 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜分别为 2.89 和 3.65 nm, 说明 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜的表面结晶质量明显优于 SiC 单层膜;

4) 通过对 Ti/TiN/SiC 功能梯度薄膜截面 SEM 形貌的分析, 得出功能梯度薄膜总厚度为 965 nm, 其中 SiC 层厚度为 582 nm, 缓冲层 Ti、TiN 层厚度分别为 260 和 123 nm。

#### 参 考 文 献

- [1] 邵红红, 张晔, 高建昌, 等. 碳钢基体磁控溅射 SiC 薄膜结合力研究[J]. 金属热处理, 2007, 32(2): 50-53.  
SHAO Hong-hong, ZHANG Ye, GAO Jian-chang, et al. Binding force of SiC films prepared by magnetron sputtering on carbon steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(2): 50-53.
- [2] 姚振宇. 聚变堆包层材料不同涂层的防氚渗透性能测试[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [3] Jonsson B, Hogmark S. Hardness measurements of thin films[J]. Thin Films, 1984, 114(3): 257-269.
- [4] Chechenin N G, Bottiger J, Krog J P. Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films I: The influence of the substrate on the plastic properties[J]. Thin Solid Films, 1995, 261(1-2): 219-227.
- [5] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, et al. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1-2): 117-128.
- [6] Jones M I, Mccoll I R, Grant D M. Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2-3): 143-151.
- [7] 王庆喜, 弥谦, 惠迎雪. 氮气流量对 UBMS 制备 TiN 薄膜结构和力学性能的影响[J]. 材料导报, 2008, 22: 66-68.  
WANG Qing-xi, MI Qian, HUI Ying-xue. Influence of nitrogen flux on structure and mechanical properties of TiN films deposited with UBMS technique[J]. Materials Review, 2008, 22: 66-68.
- [8] Li G Y, Lao J J, Tian J W, et al. Coherent growth and mechanical properties of AlN/VN multilayers[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(1): 92-96.
- [9] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, et al. Low-dimension structural properties and microindentation studies of ion-beam-sputtered multilayers of Ag/Al films[J]. Thin Solid Films, 1994, 240(1-2): 52-55.
- [10] 劳技军, 孔明, 张慧娟, 等. TiN/SiC 纳米多层膜的生长结构与力学性能[J]. 物理学报, 2004, 53(6): 1962-1966.  
LAO Ji-jun, KONG Ming, ZHANG Hui-juan, et al. Growth structure and mechanical properties of TiN/SiC nano-multilayers[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(6): 1962-1966.
- [11] Li D, Lin X W, Cheng S C. Structure and hardness studies of CN<sub>x</sub>/TiN nanocomposite coatings[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(9): 1211-1213.
- [12] 李戈扬, 劳技军, 田家万, 等. AlN/VN 纳米多层膜的共格生长与超硬效应[J]. 机械工程学报, 2004, 40(12): 56-59.  
LI Ge-yang, LAO Ji-jun, TIAN Jia-wang, et al. Coherent growth and superhardness effect of AlN/VN nanomultilayers[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(12): 56-59.