

文章编号: 1000-324X(2008)04-0758-05

# TiN/Ti 多层膜调制比对摩擦磨损行为影响的研究

龚海飞, 邵天敏, 张晨辉, 徐 军

(清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 考察了 TiN/Ti 多层膜调制比对其摩擦磨损行为的影响. 采用磁过滤阴极弧沉积的方法制备了具有不同调制比的 TiN/Ti 多层膜, 用扫描电镜和透射电镜对其层状结构及子层结构进行了观察和分析. 用纳米压痕和 SRV 摩擦磨损试验的方法, 对多层膜进行了纳米硬度和弹性模量测试以及摩擦磨损实验. 结果表明, 所制备的 TiN/Ti 多层膜层状结构清晰, 与基底结合良好, 调制比对多层膜的硬度和磨损特性影响较大, 而对摩擦系数的影响却不明显. 结合实验结果, 讨论了硬度与弹性模量的比值 ( $H/E$  值) 对 TiN/Ti 多层膜耐磨性的影响.

**关 键 词:** TiN/Ti; 多层膜; 层状结构; 摩擦磨损

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A

## Influence of Modulating Ratio on Friction and Wear Behavior of TiN/Ti Multilayer Coatings

GONG Hai-Fei, SHAO Tian-Min, ZHANG Chen-Hui, XU Jun

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Influence of modulating ratio on friction and wear behavior of TiN/Ti multilayer coatings was studied. Filtered cathode vacuum arc(FCVA) deposition method was applied in preparation of TiN/Ti multilayer coatings with different modulating ratios. Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were used in the film structure observation and individual layer analysis. Furthermore, nanohardness and elastic module were tested by nano-indenter and the friction and wear experiment was carried out on SRV tester. The experimental results show clear laminate structures in TiN/Ti multilayer coatings and good bonding between film and substrate. Nanohardness and the wear behavior are influenced remarkably by modulating ratio. Influence of modulating ratio on friction of multilayer coatings is relatively weak. Finally, the relationship between the ratio of hardness and elastic module ( $H/E$ ) and the wear behavior of TiN/Ti multilayer coatings is discussed.

**Key words:** TiN and Ti; multilayer coating; layer structure; friction and wear

## 1 引言

TiN 薄膜由于具有高硬度、高热导率和化学稳定性, 得到了广泛的研究并成功用于刀具、模具和各种耐磨零件及装饰涂层<sup>[1,2]</sup>. 随 TiN 薄膜应用范围的进一步扩大, 对 TiN 薄膜的质量亦提出了更高的要求, TiN 薄膜与基底的变形协调性差, 弹性变形能力和韧性低等, 已不能满足越来越多的应用场

合, 迫切需要进一步改善薄膜的性能<sup>[3]</sup>. 近期的研究表明, TiN 薄膜通过调制成多层膜, 可以获得优异的性能<sup>[4,5]</sup>.

目前, 对 TiN/Ti 多层膜调制性能的研究, 主要包括多层膜微观结构与调制周期的关系<sup>[6]</sup>, 多层膜硬度和耐磨性与调制周期的关系<sup>[4,7,8]</sup>, 制备工艺对多层膜特性的影响<sup>[9]</sup>, TiN/Ti 多层膜最大层间剪切应力与层数的关系<sup>[10]</sup>, 以及 TiN/Ti 多层膜在酸性

收稿日期: 2007-09-28, 收到修改稿日期: 2007-11-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 项目 (2007CB607605); 国家自然科学基金 (50475012, 50721004)

作者简介: 龚海飞 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: ghf05@mails.tsinghua.edu.cn

液体中的耐腐蚀性研究<sup>[11]</sup>等。大量的研究表明, TiN/Ti 多层膜具有良好的机械力学特性和摩擦磨损性能, 但关于调制比(多层膜中相邻子层厚度之比)对多层膜摩擦磨损性能影响的研究报道较少。本工作以 TiN/Ti 多层膜的调制比为研究对象, 考察了固定周期下, 多层膜的纳米硬度( $H$ ), 弹性模量( $E$ )和磨损量等与调制比的关系, 同时, 还考察了 TiN/Ti 多层膜的层状结构, 以及相应 TiN 和 Ti 单层薄膜的摩擦磨损性能。

## 2 多层膜制备与实验

图 1 所示为实验设计的 TiN/Ti 多层膜结构示意图。多层膜由 TiN 子层和 Ti 子层相互交替生长而成, 一共 9 个周期, 再加上最表层的 TiN 层共 19 层, 设计总厚度约  $2\mu\text{m}$ 。同种材料子层厚度相同, 不同种材料子层厚度关系如表 1 所示。

表 1 不同调制比多层膜的设计参数

Table 1 Design parameters of multilayer coatings with different modulating ratios

No	Modulating	Modulating	Thickness of		Total
	ratio	period	individual layer		thickness
	(TiN/Ti)	/nm	/nm		/nm
			TiN	Ti	
1	1:4	200	40	160	1840
2	1:3	200	50	150	1850
3	2:3	200	80	120	1880
4	1:1	200	100	100	1900
5	3:2	200	120	80	1920
6	3:1	200	150	50	1950
7	4:1	200	160	40	1960

多层膜采用白俄罗斯产 Y B H И П A -1-001 型强化离子镀膜机制备。该设备在真空状态下, 通过磁过滤阴极电弧放电的方式, 将固态的金属物质直接转化为带电的中性粒子, 在外加电磁场的作用下, 在样品表面沉积薄膜。试样可以沿真空室中心轴公转的同时自转, 以确保薄膜生长的均匀性。所用的 Ti 靶纯度为 99.99%。选用不锈钢和单晶硅(100)片作为薄膜生长基底, 不锈钢基底为  $\phi 24.5\text{mm} \times 4.8\text{mm}$  圆盘, 水砂纸抛光至  $R_a$  约为  $0.8\mu\text{m}$ 。两种基底在制备前都先后用丙酮和无水乙醇超声清洗各 15min。制备过程中, 首先用  $\text{Ar}^+$  轰击清洗基底 5~8min, 预先沉积约 30nm 的 Ti 过渡

层以提高多层膜与基底的结合, 通过周期性的开关  $\text{N}_2$  来交替沉积 TiN/Ti 多层膜。实验真空度为  $(2.2 \sim 5.9) \times 10^{-3}\text{Pa}$ , 沉积基底偏压为  $-120 \sim -140\text{V}$ , 弧电流为  $75 \sim 90\text{A}$ 。此外, 在相同实验参数下还分别制备了总厚度相同的 TiN 和 Ti 单层薄膜。不锈钢基底沉积的薄膜用于摩擦磨损测试, 硅基底沉积的薄膜用于扫描电镜(SEM), 透射电镜(TEM)分析以及纳米硬度测试等。

采用 FEI Quanta 200FEG 型扫描电镜观察多层膜断面结构, 采用 JEM-2010F 型透射电镜进一步观察多层膜的层状结构, 利用电子衍射分析多层膜中子层的生长结构。纳米硬度和弹性模量用瑞士 CSEM 公司纳米硬度测试仪进行测试, 测试载荷为  $1\text{mN}$ , 实验中采用十二点求平均的方法求得纳米硬度和弹性模量。多层膜的摩擦磨损试验在 SRV 往复式球盘接触摩擦磨损试验机上进行, 测试条件为载荷  $20\text{N}$ , 往复频率  $25\text{Hz}$ , 行程  $1\text{mm}$ , 室温  $27^\circ\text{C}$ 。实验在无润滑条件下进行, 磨损时间  $10\text{min}$ 。对偶件为  $\phi 10.32\text{mm}$  的 GCr15 钢球。对采样点求平均得到最终的摩擦系数, 磨损量采用精密电子天平称量, 精度为  $0.1\text{mg}$ 。

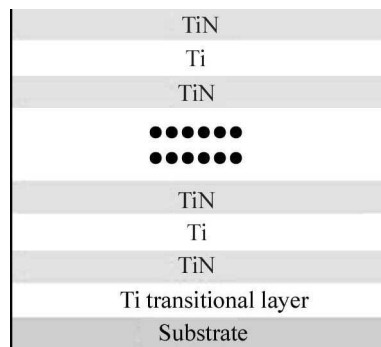


图 1 TiN/Ti 多层膜结构示意图

Fig. 1 Structural sketch of TiN/Ti multilayer coating

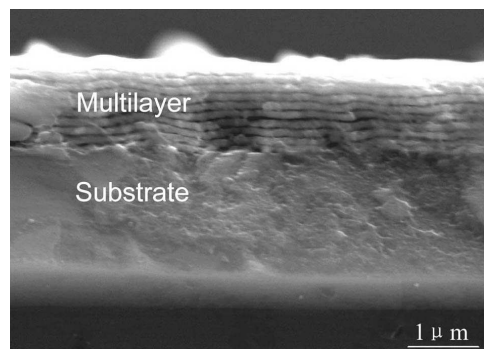


图 2 调制比 (TiN/Ti)4:1 多层膜断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of cross section in TiN/Ti multilayer coating with modulating ratio of 4 to 1 deposited on Si substrate

### 3 结果和讨论

#### 3.1 多层膜结构

为观察多层膜的层状结构,考察多层膜各层之间,多层膜与基底之间的结合状况,首先对多层膜的断面进行了扫描电镜观察.图2为调制比(TiN/Ti) 4:1 多层膜断面的层状结构.图中,黑白相间的条纹呈周期性的规则排列,相对亮的部位是 TiN, 暗的部位是 Ti, 实际制备多层膜的总厚度约为  $2\mu\text{m}$ , 与设计厚度基本符合.

从图2的断面结构图中可以看出,多层膜呈现成分周期性变化的调制结构,各调制层界面平直,层状结构清晰.多层膜的层状结构在贴近基底位置,受基底势垒影响较大而变得相对模糊.此外,多层膜与基底之间,多层膜层与层之间,除制备样品时,为了获取新鲜断面,除直接掰断样品留下的痕迹外,没有观察到缝隙、裂纹等缺陷,这表明多层膜与基底结合良好.

进一步用透射电镜观察多层膜的层状结构,结

果如图3和4所示.图3为调制比(TiN/Ti) 1:3 多层膜的断面结构透射电镜图像,图中暗区为 TiN 子层,亮区为 Ti 子层,从图中可以看出,多层膜层状结构清晰,且子层厚度与设计的调制比例(1:3) 基本符合.

多层膜中子层的电子衍射结果如图4所示.

从图中可以看出, Ti 子层衍射斑点清晰且排列规则,有单晶体生长取向,而 TiN 子层虽有明显的衍射斑点,但排列杂乱无章,有明显多晶体化生长趋势,这不同于单层 TiN 晶体薄膜,因此, TiN/Ti 多层膜是多晶态混合生长而成的调制结构.

#### 3.2 纳米硬度和弹性模量

现有研究结果表明,调制周期、总厚度和 TiN 子层厚度、晶体状态等因素都可以改变 TiN/Ti 多层膜的纳米硬度和弹性模量<sup>[8,12,13]</sup>. 固定调制周期,在总厚度相同的情况下,不同调制比的 TiN/Ti 多层膜,其纳米硬度和弹性模量有着显著的变化,如图5所示.从图中可以看出,随着调制比的增大,多层膜的硬度和弹性模量在 TiN 薄膜和 Ti 薄膜之

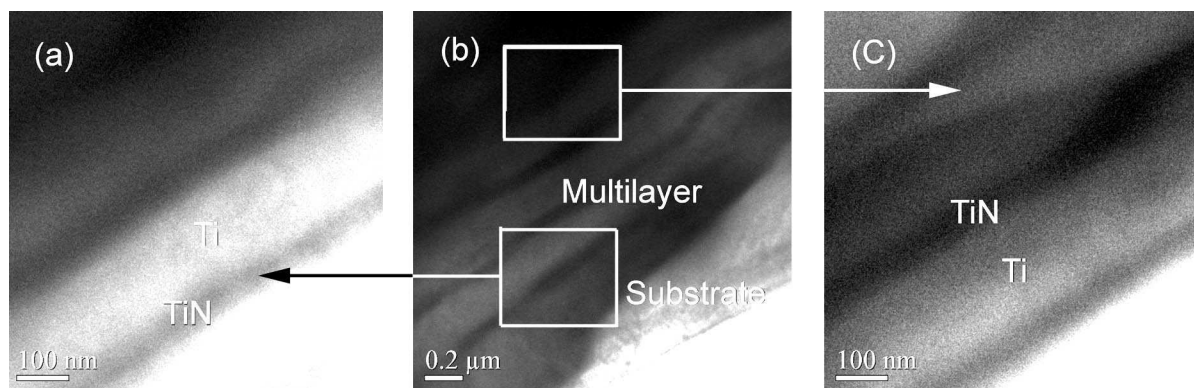


图3 调制比(TiN/Ti) 为 1:3 多层膜断面结构透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of cross section in TiN/Ti multilayer with modulating ratio of 1 to 3 deposited on Si substrate  
(b) Layered structure; (a), (c) Partially enlarged detail in (b)

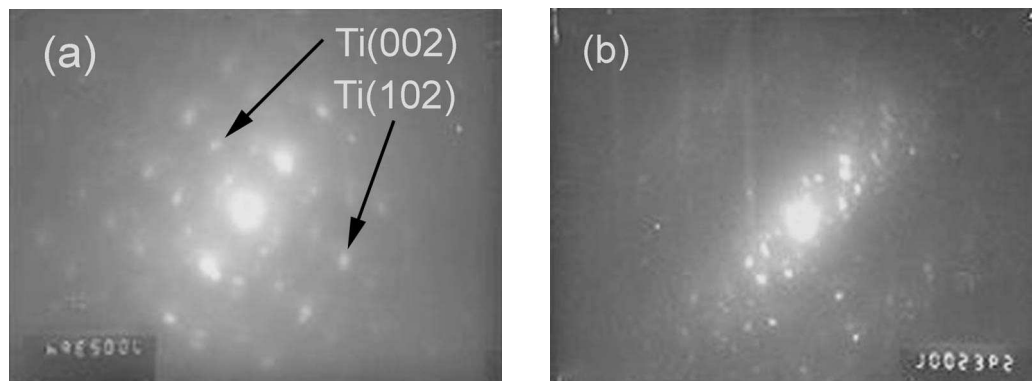


图4 调制比(TiN/Ti) 为 1:3 多层膜子层电子衍射花样图像

Fig. 4 Electron diffraction patterns of individual layer in multilayer with modulating ratio of 1 to 3 deposited on Si substrate

(a) For Ti; (b) For TiN

间波动变化, 这说明多层膜可以通过改变调制比来获得不同的硬度和弹性模量, 以适应工程要求, 这是单层薄膜所不具备的特点. 另外, 多层膜的弹性模量较单层 Ti 和 TiN 薄膜更接近基底 (见图 5 中 (b) 图), 与基底的弹性变形协调性较好. 在纳米硬度和弹性模量与调制比的关系中, 赵阳等研究发现<sup>[14]</sup>, 纳米多层膜的调制结构不仅改变多层膜择优生长取向, 而且导致晶粒尺寸的变化, 从而影响到纳米多层膜的硬度和弹性模量. 还有研究者认为, 多层膜中残余应力的变化 (大小的突变或方向的改变) 也可能导致多层膜硬度的突变<sup>[15,16]</sup>. 对于固定周期的 TiN/Ti 膜, 纳米硬度和弹性模量在调制比 2:3 时同时增大, 出现局部极大值, 而在调制比 3:2 时, 纳米硬度和弹性模量又同时减少, 出现局部极小值, 这除了多层膜中 TiN 和 Ti 子层厚度变化的影响外, 尚有不确定的其他因素, 我们将在后续的研究中进一步分析.

### 3.3 摩擦磨损实验

在干摩擦状态下, 多层膜的摩擦系数和磨损量

测试结果如图 6 所示. 图中实验测得单层 TiN 薄膜和 Ti 薄膜的摩擦系数均在 0.26 附近, TiN 薄膜比 Ti 薄膜稍大. 从图中可以看出, 多层膜的摩擦系数比单层膜稍高, 在不同调制比下保持在 0.26~0.28 范围内小幅度波动. 多层膜在不同调制比下摩擦系数并没有显著的变化, 因此可以认为, 调制比对 TiN/Ti 多层膜的摩擦系数影响不明显.

随着调制比 (TiN/Ti) 的增大, 多层膜的磨损量并没有线性的减少而是有明显的波动, 在调制比 2:3 和 3:2 处出现了磨损量变化的局部极值点, 这说明调制比明显影响多层膜的磨损寿命. 然而, 从实验的结果看, 多层膜在 1:4 到 4:1 的调制比下, 其磨损量均比单层 Ti 和 TiN 薄膜少, 总体耐磨性比单层薄膜有明显改善.

近来, Leyland 和 Matthews 等<sup>[15,17,18]</sup>的研究表明, 提高薄膜的硬度可以提高抵抗塑性变形的能力, 而降低薄膜的弹性模量可以改善薄膜的韧性, 因此硬度和弹性模量是考察薄膜调制结构磨损特性较合适的因素. 结构相同的薄膜, 其硬度和

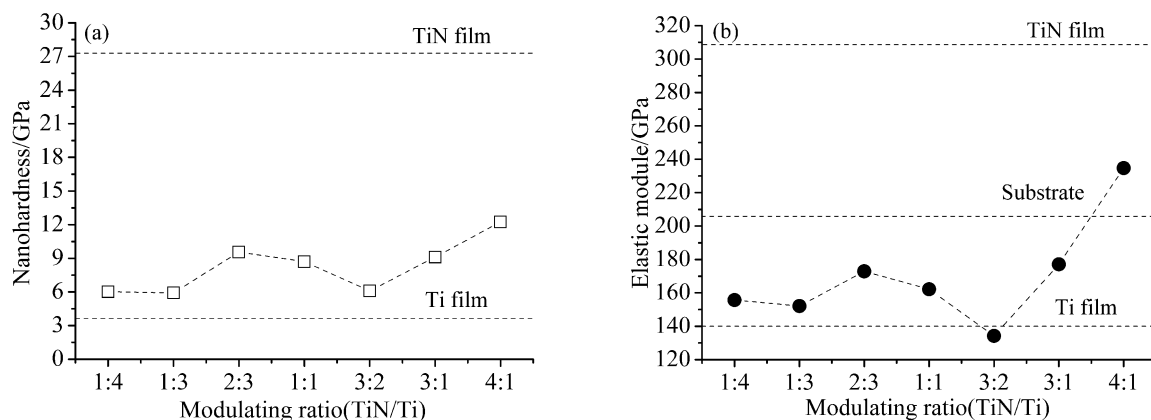


图 5 纳米硬度和弹性模量随调制比的变化

Fig. 5 Variations of nanohardness and elastic module with modulating ratio in multilayer

(a) Nanohardness; (b) Elastic module

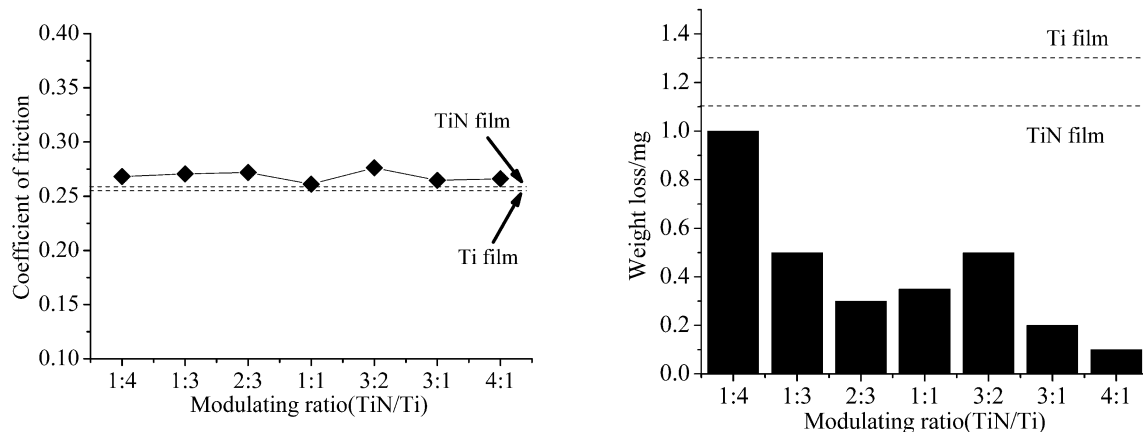


图 6 不同调制比多层膜的摩擦系数和磨损量

Fig. 6 Coefficients of friction and weight loss in multilayer with different modulating ratios

弹性模量的比值,即薄膜的  $H/E$  值越高,通常越有利于纳米薄膜结构的抗磨损.要调制高的  $H/E$  值,可以通过提高薄膜的硬度或降低薄膜的弹性模量来实现,而对于薄膜的弹性模量,如果能降低至接近基底的弹性模量,可以缓解薄膜与基底界面的分层和位错,从而延长薄膜的磨损寿命<sup>[15]</sup>.

考察多层膜的  $H/E$  值与磨损量随调制比的变化,以及 Ti 和 TiN 薄膜的  $H/E$  值与磨损量关系如图 7 所示.从图中可以看出,多层膜的  $H/E$  值和磨损量随调制比的变化趋势相反,这在一定程度上说明了  $H/E$  值是影响多层膜磨损量的一个重要因素;其次,对比多层膜与单层 Ti 和 TiN 薄膜,显然, Ti 薄膜由于较低的  $H/E$  值,其磨损量相对较高,而 TiN 薄膜虽然有较高的  $H/E$  值,但由于具有高硬度的同时, TiN 薄膜的弹性模量达到 307.6GPa(见图 5) 远高于多层膜,弹性形变能力和韧性较多层膜差,并且由于其弹性模量远高于基底 (206.0GPa),在磨损过程中易产生较高的界面应力而导致磨损加剧,其磨损量仍然要比多层膜高.

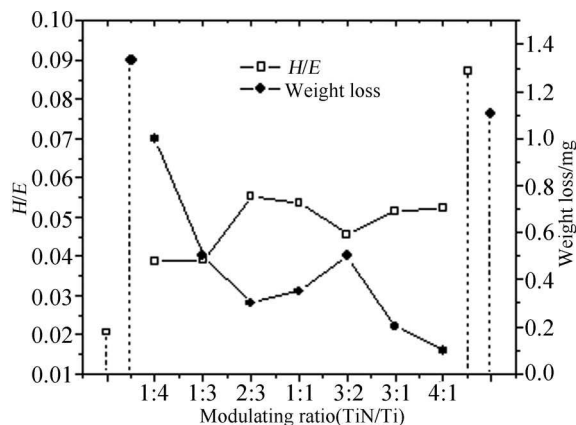


图 7 不同调制比多层膜的  $H/E$  值和磨损量的对比  
Fig. 7 Comparison between  $H/E$  and weight of wear in multilayer with different modulating ratios

#### 4 结束语

用磁过滤阴极弧的方法制备了不同调制比的 TiN/Ti 多层膜,扫描电镜和透射电镜的分析结果

表明,该多层膜结构清晰,层间及膜基界面结合良好;同周期的多层膜,其调制比对多层膜的硬度和磨损特性有显著的调制作用,而对摩擦系数的影响不明显;在影响多层膜摩擦磨损特性的因素中,  $H/E$  值综合了薄膜硬度和韧性两方面的特点,较为客观地评价了薄膜的耐磨性.

#### 参考文献

- [1] 于翔,王成彪,刘阳,等.金属学报, 2006, **42** (6): 662-666.
- [2] 刘元富,张谷令,王久丽,等.物理学报, 2004, **53** (2): 503-507.
- [3] Holleck H, Schier V. *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**: 328-336.
- [4] Bull S J, Jones A M. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **78**: 173-184.
- [5] 李谋,李晓娜,林国强,等.材料热处理学报, 2005, **26**: 49-52.
- [6] 李戈扬,施晓蓉,张流强,等.上海交通大学学报, 1999, **33** (2): 159-161.
- [7] 赖倩茜,虞晓江,戴嘉维,等.真空科学与技术, 2002, **22** (4): 313-316.
- [8] Dheepa Srinivasana, Trupti G Kulkarnib, Anand K. *Tribology International*, 2007, **40** (2): 266-277.
- [9] 赵彦辉,林国强,李晓娜,等.金属学报, 2005, **41** (10): 1106-1110.
- [10] Voevodin A A, Iarve E V, Ragland W, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **148**: 38-45.
- [11] 刘成龙,林国强,杨大智,等 (LIU Cheng-Liong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 940-946.
- [12] Simmonds M C, van Swygenhovena H, Pflügerb E, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **94-95**: 490-494.
- [13] Mats Larsson, Michael Bromark, Per Hedenqvist, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**: 202-205.
- [14] 赵阳,王娟,徐晓明,等.金属学报, 2006, **42** (4): 389-393.
- [15] Ghosha S K, Limayeb P K, Swainc P B, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**: 4609-4618.
- [16] Lewis D B, Donohue L A, Lembke M, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **114**: 187-199.
- [17] Leyland A, Matthews A. *Wear*, 2000, **246**: 1-11.
- [18] Leyland A, Matthews A. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **177-178**: 317-324.