

# TiAlN/VN 纳米多层膜的微结构与力学和摩擦学性能

李淼磊<sup>1,2</sup>, 王恩青<sup>1,2</sup>, 岳建岭<sup>1,2</sup>, 黄小忠<sup>1,2</sup>

(中南大学 1. 航空航天学院; 2. 新型特种纤维及其复合材料湖南省重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用反应磁控溅射制备了 TiAlN/VN 纳米多层膜, 并使用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、纳米压痕仪和多功能摩擦磨损试验机对多层膜的微结构与力学和摩擦学性能进行了表征和分析。研究表明: 不同调制周期的 TiAlN/VN 多层膜均呈典型的柱状晶生长结构, 插入 VN 层并没有打断 TiAlN 涂层柱状晶的生长。在一定调制周期下, TiAlN/VN 纳米多层膜中的 TiAlN 和 VN 层之间能够形成共格生长结构, 其硬度和弹性模量相比于 TiAlN 单层膜均有显著提升, 其中, TiAlN (10 nm)/VN (10 nm)的硬度和弹性模量最大增量分别达到 39.3%和 40.9%。TiAlN/VN 纳米多层膜的强化主要与其共格界面生长结构有关。另外, TiAlN 单层膜的摩擦系数较高(~0.9), 通过周期性地插入摩擦系数较低的 VN 层能够使得 TiAlN 的摩擦系数大大降低, TiAlN/VN 纳米多层膜的摩擦系数最低为 0.4。

**关 键 词:** 反应磁控溅射; TiAlN/VN 纳米多层膜; 摩擦性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Microstructure, Mechanical and Tribological Property of TiAlN/VN Nano-multilayer Films

LI Miao-Lei<sup>1,2</sup>, WANG En-Qing<sup>1,2</sup>, YUE Jian-Ling<sup>1,2</sup>, HUANG Xiao-Zhong<sup>1,2</sup>

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Key Laboratory of Advanced Fibers and Composites, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A series of TiAlN/VN nano-multilayer films were prepared by reactive magnetron sputtering method. The effects of modulation structure on the microstructural evolution, mechanical and tribological properties were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, high-resolution transmission electron microscope, nano-indentation device and high vacuum tribometer. The results show that the structure of TiAlN/VN nano-multilayer films with different modulation periods are all typical columnar crystals. Meanwhile, the insertion of the VN sublayers does not interrupt the columnar crystal growth of TiAlN sublayers. In the TiAlN/VN nano-multilayer films, TiAlN sublayers grow coherently and epitaxially over VN sublayers under the critical modulation period. Correspondingly, the hardness and the modulus of the TiAlN/VN nano-multilayer films increase significantly, and the maximum hardness and elastic modulus of TiAlN (10 nm)/VN (10 nm) nano-multilayer films increase by about 39.3% and 40.9% compared with the TiAlN single film, respectively. The strengthening of the TiAlN/VN nano-multilayer films can be attributed to the coherent interfacial structure. In addition, the friction coefficient of TiAlN single film is about 0.9, while that of TiAlN/VN nano-multilayer films can be decreased significantly and reaches a minimum value of ~0.4 by the periodic insertion of the VN sublayers with lower friction coefficient ~0.3.

收稿日期: 2017-01-23; 收到修改稿日期: 2017-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(51201187); 湖南省科技计划项目(2015TP1007)

National Natural Science Foundation of China (51201187); Science and Technology Planning Project of Hunan Province (2015TP1007)

作者简介: 李淼磊(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: miaolei\_li@163.com

通讯作者: 岳建岭, 副教授. E-mail: jlyue2010@csu.edu.cn

**Key words:** reactive magnetron sputtering; TiAlN/VN nano-multilayer films; tribological properties

以 TiN 为代表的过渡金属氮化物气相沉积薄膜在刀具涂层上的应用取得了巨大成功, 有力地支撑了数控机床和制造业规模化发展<sup>[1-2]</sup>。TiAlN 薄膜以其高硬度和高的抗氧化性等优异综合性能而成为应用最广泛的刀具涂层材料<sup>[3-4]</sup>。为了满足现代高速干式切削技术的发展, 进一步提高 TiAlN 薄膜的硬度, 同时降低其较高的摩擦系数, 是拓展 TiAlN 薄膜应用的关键<sup>[5-6]</sup>。

VN 薄膜也具有较高的硬度, 特别是作为刀具涂层使用时, 高温氧化所形成的  $V_2O_5$  使其具有很低的摩擦系数而展示出良好的摩擦磨损性能<sup>[7-8]</sup>。已有研究显示, 通过在薄膜中加入 V 元素所形成的 TiVN<sup>[9-10]</sup>、AlVN<sup>[11-12]</sup>等三元薄膜的摩擦系数较低且耐磨性良好。

近年来的研究表明<sup>[13-14]</sup>, 将两种异质材料在涂层生长方向上以纳米量级交替沉积获得的纳米多层膜, 可因“超硬效应”显著提高其硬度。如采用纳米多层膜使 TiN/AlN、TiCN/VCN、TiAlN/CrN 等涂层的硬度显著提高<sup>[15-18]</sup>。本工作采用 TiAlN/VN 纳米多层膜以降低涂层摩擦系数和提高涂层硬度。

## 1 实验方法

在 MS450 型高真空双靶磁控溅射设备上采用反应磁控溅射方式制备 TiAlN、VN 单层膜以及 TiAlN/VN 多层膜。在涂层的制备过程中, 由两个独立可控的中频电源(MF, 150 kHz)连接 V 靶(99.99%)和 TiAl (99.99%)靶(含铝量为 50%)。V 靶和 TiAl 复合靶的尺寸均为直径约 11 cm、厚度约 4 mm, 双靶功率均为 300 W。单面抛光过的单晶硅片经去离子水、丙酮和无水乙醇超声清洗 10 min, 用高纯氮气吹干后, 放入真空室内。在溅射沉积之前, 沉积室的背底真空度抽到  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下。溅射沉积在 Ar 和  $N_2$  的混合气氛下进行, Ar 和  $N_2$  的流量分别是 32 和 24 mL/min, 总的气体压强控制在 1.0 Pa 左右。为了获得均匀沉积的涂层, 设置靶基距离为 8 cm, 基片的旋转速度为 20 r/min。基片加 -50 V 偏压, 加热温度为 300℃。在制备单层膜时, 两基板不旋转, 分别沉积得到 TiAlN 和 VN 单层膜, 沉积时长为 60 min, 单层膜总厚度均为 0.8  $\mu\text{m}$  左右。在制备多层膜时, 通过改变基底在不同靶前的停留时间, 控制相邻 TiAlN 层和 VN 层的层厚之比为 1:1, 改变其总厚度, 即固定调制比为 1:1 获得不同调制周期  $\Lambda=8$  nm

(4 nm/4 nm)、 $\Lambda=20$  nm (10 nm/10 nm)的 TiAlN/VN 多层膜, 沉积时长为 130 min, 涂层总厚度均为 1.8  $\mu\text{m}$  左右。

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)对 TiAlN/VN 纳米多层膜及 TiAlN、VN 单层膜的物相和晶体结构进行分析; 采用 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的断面生长形貌; 采用 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM)观察涂层的微观结构; 采用 MTS NANO G200 型纳米压痕仪(Berkovich 金刚石压头)测量涂层的硬度; 采用 CETR UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机( $Al_2O_3$  球摩擦副)测试涂层的摩擦系数。

## 2 结果与讨论

图 1 为不同调制结构(调制周期分别为 8 和 20 nm)的多层膜样品以及相同条件下制备的 TiAlN、VN 单层膜样品的 XRD 图谱, 由图可以看出, VN 和 TiAlN 单层膜均为单相的 NaCl 型面心立方晶体结构, 其中 VN 单层膜具有明显的(200)择优取向。对于 TiAlN 单层膜, 由于固溶了大量铝原子(薄膜中铝元素与钛元素的原子比为 1:1)使得薄膜内部产生了较大的晶格畸变, 因而其晶体完整性显著低于 VN 单层膜。

从图 1 还可以看出, 当 TiAlN 和 VN 两种异质材料交替沉积形成纳米多层膜后, 薄膜中并没有发现对应其组成材料 TiAlN 和 VN 的衍射峰, 而是分别形成了新的独立多层膜(111)和(200)衍射峰。如

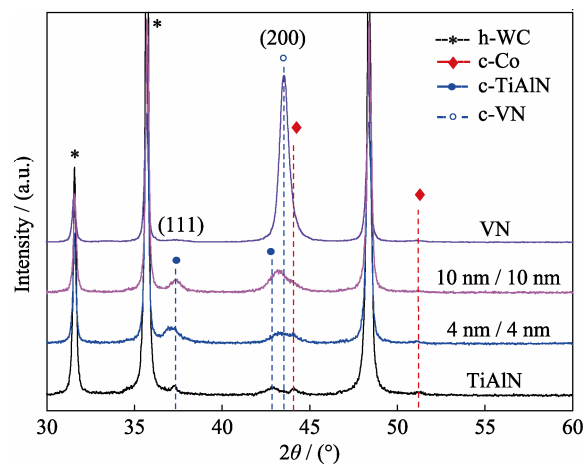


图 1 TiAlN、VN 单层膜和 TiAlN(4 nm)/VN(4 nm)、TiAlN(10 nm)/VN(10 nm)多层膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiAlN, VN single film and TiAlN/VN nano-multilayer films with different thicknesses

图 1 所示, 纳米多层膜的(200)衍射峰刚好位于 TiAlN 和 VN 单层膜的对应衍射峰峰位之间(因 VN 单层膜(111)衍射峰信号太弱, 无法比较多层膜(111)衍射峰与其之间的位置关系)。结合 TiAlN/VN 纳米多层膜 HRTEM 结果(图 2)可以判断, 在制备的纳米多层膜中, TiAlN 层和 VN 层之间形成了共格生长结构。由于共格应力的存在, 多层膜中 TiAlN (200)峰向大角度方向偏移, 而对应 VN (200)峰向小角度方向偏移, 直至相互靠近、重合而最终形成多层膜的(200)衍射峰。

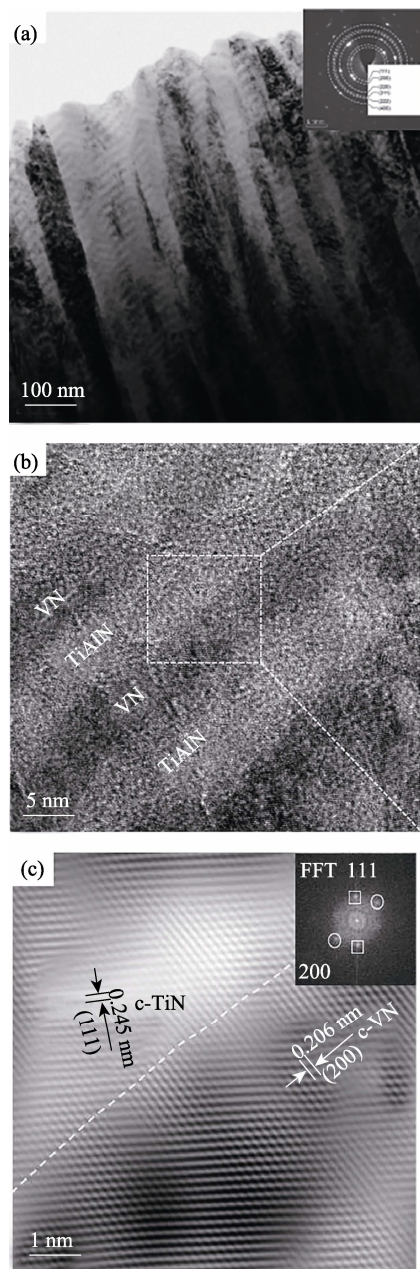


图 2 溅射态 TiAlN (10 nm)/VN (10 nm)多层膜 TEM 片  
Fig. 2 TEM images of sputtered TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) nano-multilayer films  
(a) BF-TEM and SAD images; (b) HR-TEM image; (c) FFT and IFFT images

图 2 为溅射态的 TiAlN(10 nm)/VN(10 nm)多层膜截面 TEM 照片, 分别包括 TEM 明场像及衍射花样(a)、高分辨像(b)和高分辨像经傅里叶反转换后的图(c)。由图 2 可以看出, 纳米多层膜呈现明显的周期性调制结构, 并且有较平直且清晰的调制层界面。图中的衬度是因相邻两调制层的平均电子密度不同而产生的, 其中浅色条纹是 TiAlN 层, 深色条纹是 VN 层。多层膜的选区电子衍射花样为一套非连续的面心立方结构的多晶环, 说明该纳米多层膜中的 TiAlN 和 VN 均为面心立方结构, 如图 2(a)插图所示。图 2(b)为 TiAlN/VN 纳米多层膜的高分辨晶格条纹像, 由图可见, 制备的 TiAlN(10 nm)/VN(10 nm)纳米多层膜的晶格条纹能够连续穿越一系列 TiAlN 和 VN 的调制层, 表明交替沉积制备的 TiAlN 和 VN 纳米多层膜形成了共格外延生长结构。

图 3 为 TiAlN/VN 多层膜样品的断面 SEM 照片, 从图中可以看出, 多层膜均呈典型的柱状晶生长结构, 多层膜中交替生长的 VN 层和 TiAlN 层并没有打断彼此柱状晶的生长。

图 4 为 TiAlN、VN 单层膜和 TiAlN/VN 多层膜的加载-卸载变形曲线。根据加-卸载曲线, 由 Oliver 公式<sup>[19]</sup>可以计算出 TiAlN、VN 单层膜、TiAlN(4 nm)/VN(4 nm)、TiAlN(10 nm)/VN(10 nm)多层膜的硬度和弹性模量  $E$ , 结果如表 1 所示。由测量结果可以发现, 相比于 TiAlN 单层膜, TiAlN/VN 纳米多层膜

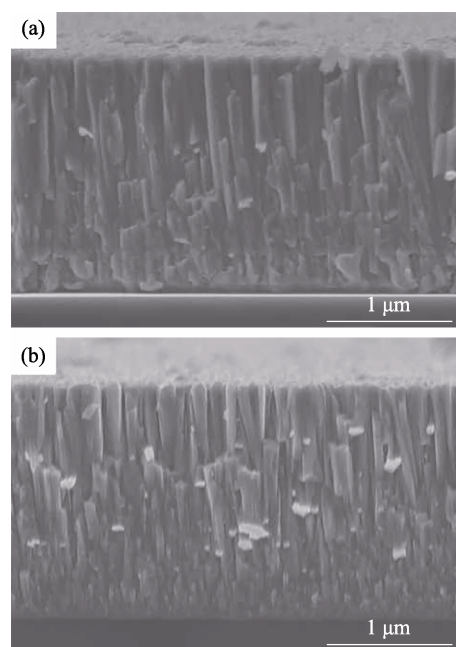


图 3 TiAlN (4 nm)/VN (4 nm) (a)、TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) (b)纳米多层膜的断面 SEM 照片  
Fig. 3 Cross-sectional SEM images of (a) TiAlN(4 nm)/VN (4 nm) and (b) TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) nano-multilayer films

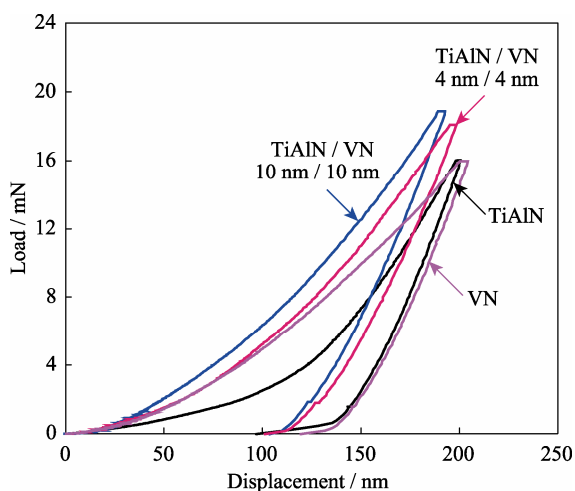


图 4 TiAlN、VN 单层膜和 TiAlN/VN 多层膜的加-卸载曲线  
Fig. 4 Nanoindentation load-displacement of TiAlN, VN single film and TiAlN/VN multilayer films

表 1 TiAlN、VN 单层膜和 TiAlN/VN 多层膜的硬度及弹性模量

Table 1 Hardness and modulus of elasticity of TiAlN, VN single film and TiAlN/VN multilayer films

Sample	Hardness/GPa	E/GPa
TiAlN	27.5	484.9
VN	25.8	567.7
TiAlN(4 nm)/VN(4 nm)	31.2	516.6
TiAlN(10 nm)/VN(10 nm)	38.3	683.1

的硬度和弹性模量能够得到显著提高, 特别是对于 TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) 纳米多层膜, 其硬度和弹性模量的增量分别达到了 39.3% 和 40.9%。

如图 5 所示, TiAlN 单层膜的摩擦系数初始值约为 0.3, 开始磨损后, 摩擦系数迅速升至 0.95, 之后数值稳定在 0.95 左右。相比于 TiAlN 单层膜, VN 单层膜的摩擦系数较低, 且一直稳定在 0.3 左右。对于 TiAlN/VN 纳米多层膜, 由于其中插入了摩擦系

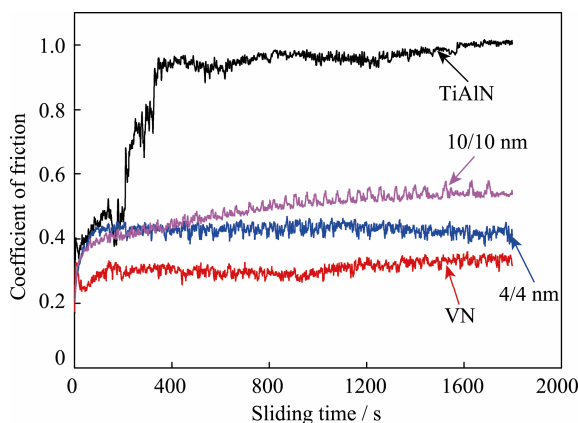


图 5 TiAlN、VN 单层膜和 TiAlN/VN 多层膜的摩擦系数  
Fig. 5 Friction coefficient of the TiAlN, VN single film and TiAlN/VN multilayer films

数较低的 VN, 多层膜的摩擦系数相比 TiAlN 单层膜显著的降低, 如制备的 TiAlN(4 nm)/VN(4 nm) 和 TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) 纳米多层膜的摩擦系数分别约为 0.4 和 0.5。

由图 4 可知, 采用 TiAlN 和 VN 两种材料组合制备的 TiAlN/VN 纳米多层膜能够获得硬度相比于各组成材料显著升高的“超硬效应”, 相比于 TiAlN 其硬度的最大增量为 39.3%。对于这类纳米多层膜的强化可用模量差理论<sup>[20]</sup>和交变应力场理论<sup>[21]</sup>进行解释。根据 Koehler 等<sup>[20]</sup>基于共格外延生长结构模型提出的模量差理论, 当 TiAlN/VN 纳米多层膜内部位错穿过由不同剪切模量的 TiAlN 层与 VN 层形成的共格界面时, 将受到界面的排斥作用, 即界面对位错的镜像力, 从而使位错运动受阻, 因此 TiAlN/VN 纳米多层膜硬度升高。根据 Kato 等<sup>[21]</sup>提出的交变应力场理论, 如果在纳米多层膜的的生长方向形成交变的拉、压应力场, 同样会对位错的运动造成阻碍作用。TiAlN 层与 VN 层之间以共格外延生长结构交替沉积时, 由于两层材料点阵常数不同, 使界面处产生了界面应力, 原本具有较大晶格常数的 TiAlN 受到双轴压应力的作用而减小, 而具有较小晶格常数的 VN 受到双轴拉应力的作用而增大, 因此在纳米多层涂层的生长方向上会形成交变应力场, 使位错从受压应力的 TiAlN 层穿越界面进入受拉应力的 VN 层时受到阻碍, 薄膜得到强化, 硬度升高。

对于制备的 TiAlN(4 nm)/VN(4 nm) 纳米多层膜, 其溅射态的硬度为 31.2 GPa, 低于 TiAlN(10 nm)/VN(10 nm) 多层膜的硬度, 这是由于在薄膜沉积过程中荷能粒子的轰击会在多层膜中的组成材料层的界面处形成界面混合区, 界面混合区的存在在一定程度上会破坏多层膜的共格结构, 减弱了纳米多层膜的交变应力场, 使得交变应力(拉应力和压应力)晶体层的体积比减小, 从而降低了多层膜的硬度增量。Chu 等<sup>[22]</sup>研究认为甚至可以形成 1.5 nm 厚的界面混合区。因此在纳米多层膜调制周期较小时, 界面混合区在多层膜中会占有较大比例, 涂层的硬度也会较低。

另外, TiAlN/VN 纳米多层膜和对应单层膜的摩擦系数测量结果显示, TiAlN 单层膜作为 Ti 基涂层具有较高的摩擦系数, 但是通过周期性插入摩擦系数较低的 VN 层形成 TiAlN/VN 纳米多层膜后, 其摩擦系数能够大大降低。随着多层膜调制周期的增加, 多层膜的摩擦系数会有所增加, 且趋于不稳定。

### 3 结论

1) 不同周期的 TiAlN/VN 多层膜均呈典型的柱状晶生长结构, VN 层的插入并没有打断 TiAlN 涂层柱状晶的生长。其中 TiAlN(10 nm)/VN(10nm) 纳米多层膜以完全共格外延结构生长, 并获得了硬度显著升高的“超硬效应”, 硬度达到 38.3 GPa;

2) TiAlN 单层膜的摩擦系数较高, 通过周期性插入摩擦系数较低的 VN 层能够使得 TiAlN 的摩擦系数大大降低, 摩擦系数最低为 0.4。

### 参考文献:

- [1] ZHAO H Y, FAN Q L, SONG L X, *et al.* Research status and development of superhard nanocomposite films. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(1): 9–16.
- [2] AN T, WEN M, TIAN H W, *et al.* Fracture behavior of TiN coating under nanoindentation and nanoscratch test. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(13): 136201–1–8.
- [3] ZHANG S S, WANG J B, SU Y Y. Current research status of nano-multilayer films. *Materials Review*, 2014, **28**(11): 147–154.
- [4] LIU C B, PEI W, HUANG F, *et al.* Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution. *Vacuum*, 2016, **125**: 180–184.
- [5] QI Z B, SUN P, ZHU F P, *et al.* Relationship between tribological properties and oxidation behavior of  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.66}\text{N}$  coatings at elevated temperature up to 900°C. *Surface & Coatings Technology*, 2013, **231**: 267–272.
- [6] ZHANG G P, GAO G J, WANG X Q, *et al.* Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(19): 7274–7279.
- [7] KUTSCHE K, MAYRHOFER P H, KATHREIN M, *et al.* Influence of oxide phase formation on the tribological behavior of Ti-Al-V-N coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(5/6): 1731–1737.
- [8] XU J H, XUE Y P, CAO J, *et al.* Influence of V content on microstructure, mechanical and friction properties of TaVN composite films. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(7): 769–774.
- [9] DEELEARD T, BURANAWONG A, CHOEYSUPPAKET A, *et al.* Structure and composition of TiVN thin films deposited by reactive DC magnetron co-sputtering. *Procedia Engineering*, 2012, **32**: 1000–1005.
- [10] DENG B, TAO Y, GUO D L. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(22): 9080–9086.
- [11] ZHU P, GE F F, LI S Z, *et al.* Microstructure, chemical states, and mechanical properties of magnetron co-sputtered  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **232**: 311–318.
- [12] WANG Z Y, LI X W, WANG X, *et al.* Hard yet tough V-Al-C-N nanocomposite coatings: microstructure, mechanical and tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **304**: 553–559.
- [13] HE L Q, CHEN L, XU Y X. Interfacial structure, mechanical properties and thermal stability of CrAlSiN/CrAlN multilayer coatings. *Materials Characterization*, 2017, **125**: 1–6.
- [14] LI Y G, LI G Q, LI G Y. Influence of modulation structure on the superhardness effect in c-VC/h-TiB<sub>2</sub> nanomultilayer. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(1): 016801–1–5.
- [15] LI G Y, XU J H, GU M Y. Microstructure and superhardness of multilayer films. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2001, **35**(3): 457–461.
- [16] YANG D, ZHONG N, SHANG H L, *et al.* Microstructures and mechanical properties of (Ti, N)/Al nanocomposite films by magnetron sputtering. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(3): 036801–1–6.
- [17] CAO J, XU J H, YU L H. Mechanical and tribological performances of TiCN/VCN multilayer films. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2013, **18**(1): 132–138.
- [18] XU Y X, CHEN L, PEI F, *et al.* Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **304**: 512–518.
- [19] CHEN L, WANG X Q, YIN F, *et al.* Research on microstructure and mechanical properties of TiN coating. *Cemented Carbide*, 2006, **23**(1): 8–10.
- [20] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid. *Physical Review B*, 1970, **2**(2): 547–551.
- [21] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure. *Acta Metallurgica Sinica*, 1980, **28**(3): 285–290.
- [22] CHU X, BARNETT S A. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements. *Journal of Applied Physics*, 1995, **77**(9): 4403–4411.