

Al/AlN 多层膜的摩擦磨损性能研究

张广安¹, 吴志国^{1,2}, 王明旭¹, 范晓彦¹, 王君¹, 闫鹏勋^{1,3}

(1. 兰州大学 等离子体与金属材料研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州理工大学 甘肃省省部共建有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

3. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用柱状靶磁控溅射系统制备 Al/AlN 纳米多层膜, 采用纳米压痕仪测量 Al/AlN 纳米多层膜的纳米硬度, 在 UMT-2M 型摩擦磨损试验机上评价其摩擦磨损性能. 结果表明: 当 AlN 层较厚时, 薄膜在很短时间内被磨穿; 调节 Al/AlN 层厚比为 2.9/1.1 时, 薄膜的摩擦磨损性能明显提高; 当保持 Al/AlN 层厚比为 2.9/1.1, 变化多层膜的调制周期时, 薄膜的摩擦系数较低, 但硬度较低的薄膜由于承载能力不够, 不能够保持优良的摩擦磨损性能.

关键词: 磁控溅射; Al/AlN 多层膜; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2007)03-0204-06

与单层薄膜相比, 纳米多层薄膜的硬度、断裂韧性、抗摩、抗氧化及耐腐蚀性能等明显提高^[1]. 采用多层膜有利于减少薄膜表面及其层间的开裂倾向, 在达到提高硬度的同时改善其摩擦磨损性能^[2,3]. 目前已有针对金属/陶瓷多层膜摩擦磨损行为的研究^[4-7]. 由于镀层中金属层较软且延展性好, 易于屈服, 从而使得接触面积增加, 降低了接触应力和摩擦, 而薄膜中的陶瓷层起到承载作用, 有利于降低磨损^[8-10].

铝质材料由于质轻、耐腐蚀、比强度高优点而广泛用于航空航天等国防工业及其它高新技术产业. 但是, 采用传统铝质材料改性技术(如阳极氧化膜)的摩擦系数很高, 耐磨性与现代复合制膜技术相比有一定局限性^[11,12]. 氮化铝是近几年发展起来的新型材料, 其耐高温、抗腐蚀、导热性好及热膨胀系数低, 具有较高抗热震性和硬度及良好的耐磨性能, 在机械、电学及光学领域广泛应用^[13,14]. 但是作为结构材料, 其粘接剂不能满足实际要求, 而多层膜对改善耐磨性和提高其耐用效果十分显著^[15]. 本文作者采用磁控溅射法制备 Al/AlN 纳米多层膜, 并研究 Al 单层和 AlN 单层厚度比例和调制周期对 Al/AlN 多层膜的摩擦磨损性能影响, 初步探讨其磨损机理.

1 实验部分

采用柱状靶磁控溅射系统^[16], 以工业纯 Al(纯度 >99.0%)为靶材, 在单晶硅片表面制备 Al/AlN 纳米多层膜. 将单晶硅片用丙酮和乙醇超声清洗后置于真空室的中, 溅射前将真空室气压预抽至低于 3×10^{-3} Pa. 采用 Ar 和 N₂ 气体作为溅射和反应气体, 通过两台独立的质量流量控制仪控制进入真空室的气体. 薄膜沉积条件为: 沉积 Al 层时所用 Ar 气流量为 40 sccm, 气压 0.5 Pa, 功率 450 W; 沉积 AlN 层时所用 N₂ 气流量为 50 sccm, 气压为 0.75 Pa, 功率为 750 W. 多层膜的调制厚度由沉积时间控制, 调制层种类由通气种类控制. 为了改善膜/基界面结合力和表面的抗氧化性能, 在硅基片上最先沉积 Al 层作为与硅片的过渡层, 最外层沉积 AlN 层以防止薄膜表面的深度氧化. 第一组样品固定 Al 层厚度为 2.9 nm, AlN 层厚度从 1.1 ~ 6.8 nm 变化, 用于研究其摩擦磨损性能; 第二组样品固定 Al/AlN 层厚比为 2.64/1, 调制周期为 4 ~ 24 nm. 具体参数见表 1.

采用 MTS 公司产 Nano Indenter XP System 型纳米压痕仪测量 Al/AlN 多层膜的纳米硬度, 在压入深度为 50 nm 的范围内进行测量, 取 5 次硬度测量结果的平均值为测试结果. 薄膜的硬度数值见表 1.

基金项目: 甘肃兰州理工大学有色金属新材料国家重点实验室(培育基地)开放课题资助(SKL04001); 国家自然科学基金资助项目(60376039).

收稿日期: 2006-06-06; 修回日期: 2006-10-16; 联系人吴志国, e-mail: zgwu@lzu.edu.cn

作者简介: 吴志国, 男, 1978年生, 博士, 讲师, 目前主要从事等离子体薄膜沉积与材料表面改性研究.

表 1 Al/AlN 多层膜的基本工艺参数和硬度

Table 1 Process parameter and hardness of the Al/AlN multilayers

Sample Number	Al layer thickness/nm	AlN layer thickness/nm	Al/AlN ratios	Total number of layers	Nano hardness /GPa
A1	2.9	6.8	0.43	40	11.67
A2	2.9	4.5	0.64	40	9.79
A3	2.9	2.3	1.26	40	9.95
A4	2.9	1.1	2.64	40	8.80
B2	5.7	2.3	2.64	30	15.71
B3	11.5	4.5	2.64	22	24.50
B4	17.2	6.8	2.64	30	5.11

采用美国 CETR 公司产 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机评价薄膜的结合强度和摩擦磨损性能. 用刻划模式测试粘接力, 金刚石划头曲率半径 0.4 mm, 载荷从 0.01~4.00 N 连续, 加载速率 0.01 N/s, 刻划长度为 5 mm, 以摩擦力突变时的结果认定为薄膜被划穿, 划穿时的载荷称为临界载荷 (L_c), 其反映了薄膜与基体之间的结合强度. 摩擦磨损性能测试采用往复滑动方式, 频率 5 Hz, 单次滑动行程 6 mm, 法向载荷 1 N, 环境温度 25 °C, 相对湿度 $RH = 25\%$, 偶件为 3 mm 的 GCr15 钢球 (硬度 6.1 GPa). 采用光学显微镜观察薄膜的磨痕表面形貌.

样品 A1 和 A2 的结合强度较低 (小于 0.5 N), 说明当 AN/Al 层厚比例较大时, 在刻划测试过程中

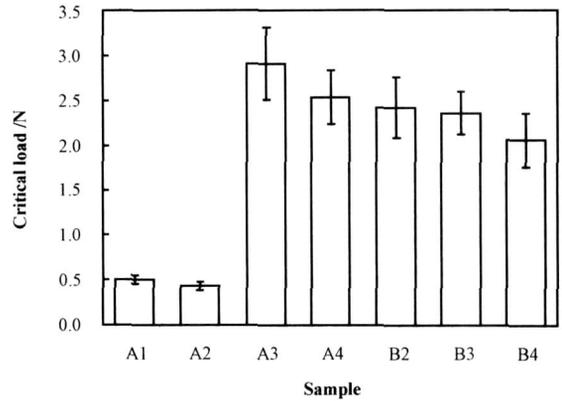


Fig 2 Bonding force of the Al/AlN multilayers

图 2 Al/AlN 多层膜的结合力

2 结果和讨论

2.1 Al/AlN 多层膜的结合强度

图 1 示出了典型的划痕测试曲线. 可见薄膜未

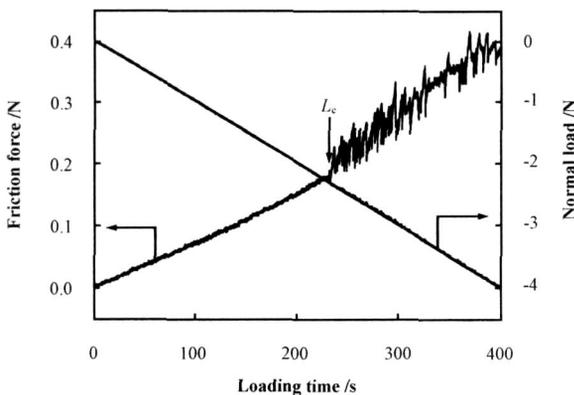


Fig 1 A typical scratch test curve of the Al/AlN multilayer

图 1 Al/AlN 多层膜的划痕测试曲线

剥落前, 摩擦力随着载荷增加呈现线性变化, 且无明显波动, 当加载力增至临界载荷 (L_c) 时薄膜出现剥落, 摩擦力出现明显波动, 将其定义为薄膜的结合强度.

图 2 示出了 Al/AlN 多层膜的结合强度. 可见:

Al 层不能有效阻挡 AlN 层的界面剪切应力, 容易出现薄膜破裂; 而 AN/Al 层厚比例较小的多层膜结合强度均在 2 N 左右, 说明相对较厚的 Al 层可以减缓 AN 层在加载过程中产生的界面剪切应力, 薄膜不易破裂且结合强度较高.

2.2 Al/AlN 层厚比对多层膜的摩擦磨损性能影响

图 3 示出了第一组 Al/AlN 多层膜在载荷 1 N、滑动频率 5 Hz 下, 同 GCr15 钢球对摩时摩擦系数随滑动时间变化的关系曲线. 可以看出, Al/AlN 层厚比为 0.43、0.64 和 1.26 的多层膜的摩擦系数较高且其波动幅度很大, 在很短时间内薄膜的摩擦系数开始增大而使薄膜失效, 而 AN 层厚度为 1.1 nm (Al/AlN 层厚比为 2.64) 的多层膜的摩擦系数很稳定, 显示出良好的减摩抗磨性能. 当 AN 层厚度为 6.8 nm (A1 样品) 时, Al/AlN 多层膜的摩擦系数较高, 由于膜基结合力小, 在很短时间内摩擦系数达到 0.7 [图 3(a)], 意味着薄膜磨穿. 从图 4(a) 可见, 薄膜的磨痕表面呈现出明显的剥落迹象, 薄膜磨损表

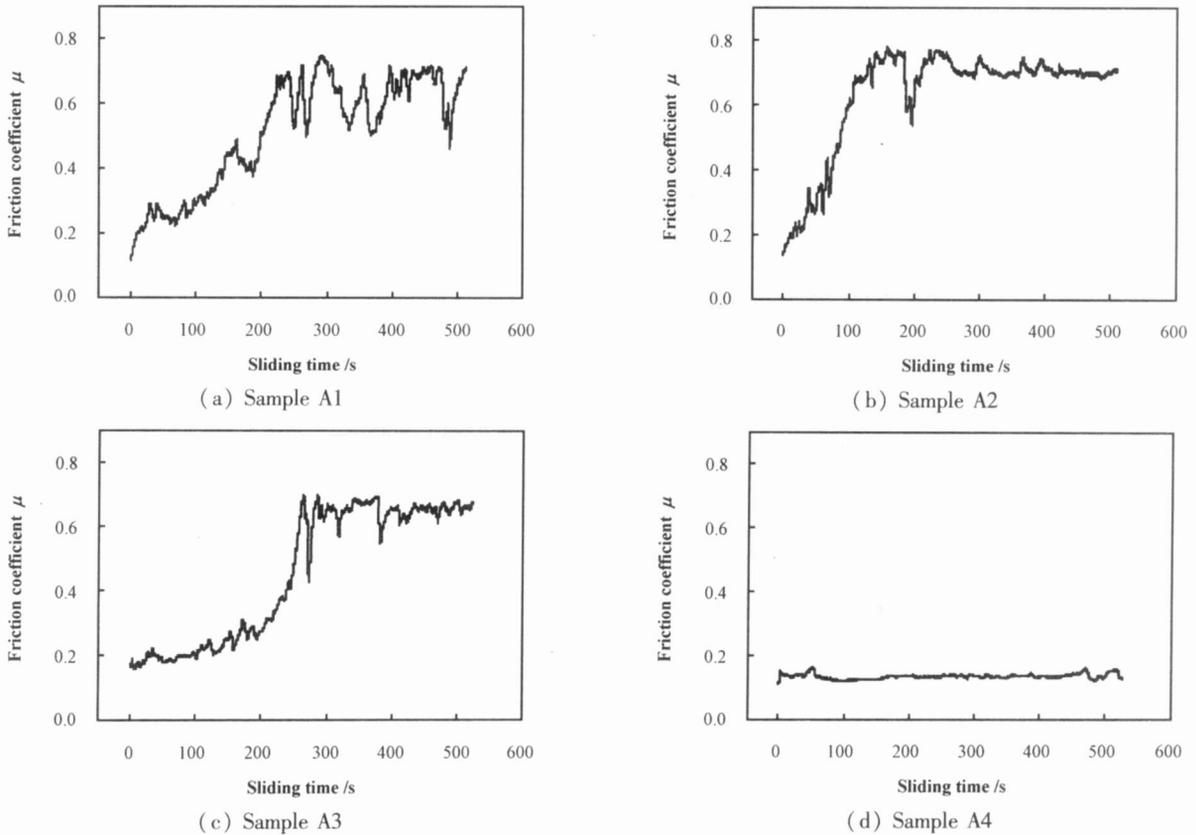


Fig 3 Friction coefficient of Al/AlN multilayer with different Al/AlN ratios as a functions of sliding time

图 3 不同 Al/AlN 层厚比的多层膜与 GCr15 钢球对摩时摩擦系数与滑动时间的关系曲线

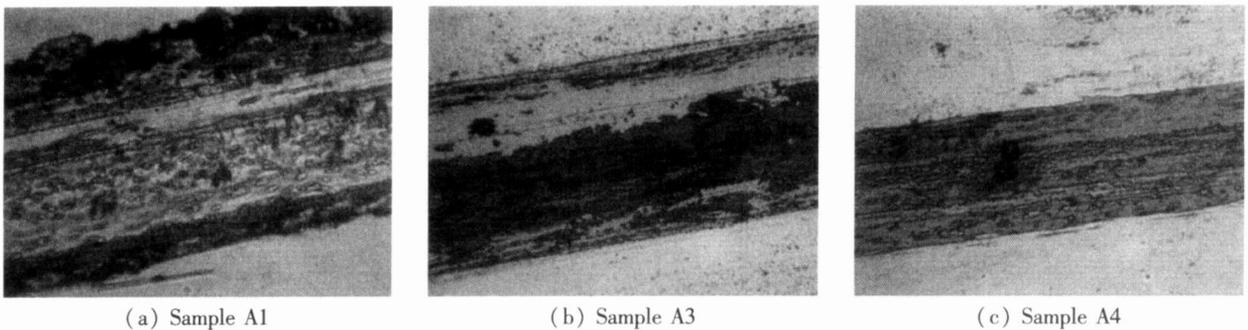


Fig 4 Micrographs of worn surface Al/AlN multilayer with different Al/AlN ratios after the wear test (100 ×)

图 4 不同 Al/AlN 层厚比的多层膜与 GCr15 钢球对摩后磨痕表面形貌显微照片 (×100)

面出现层状剥离和断裂特征且磨痕较宽,与原始薄膜表面相比,磨损表面较粗糙和疏松,呈现出剥离后的层状颗粒界面.这是由于材料受到挤压并发生塑性变形而使薄膜剥落缘故.脱落的薄膜颗粒(硬度较高)在薄膜与偶件球接触表面形成了三体磨损,同时在涂层磨损表面产生了犁削.当 AN 层厚度降至 4.5 nm (样品 A2)时,Al/AN 多层膜的摩擦系数反而升高,且摩擦系数在很短时间内升至 0.7,当 AN 层的厚度降为 2.3 nm (样品 A3)时,薄膜的结合力很高,薄膜的耐磨寿命略微增加,其磨痕宽度

较 AN 层厚度为 6.8 nm 的多层膜的厚度略有减小 [见图 4(b)].由图 3 可见,A1 样品的摩擦系数波动很大,而 A2 和 A3 样品的摩擦系数波动较小,这是由于薄膜硬度较低缘故(表 1).

当 AN 层厚度降至 1.1 nm (样品 A4)时,薄膜的摩擦系数明显降低 [图 3(d)],且在很长一段时间 (>3 600 s)内保持在 0.15 左右 [见图 5(a)],说明在这种 Al/AN 层厚比下薄膜的摩擦性能大幅提高,经过 3 600 s 磨损后磨痕宽度较小,磨痕表面相对光滑,没有出现明显的剥落 [图 4(c)].对比其硬

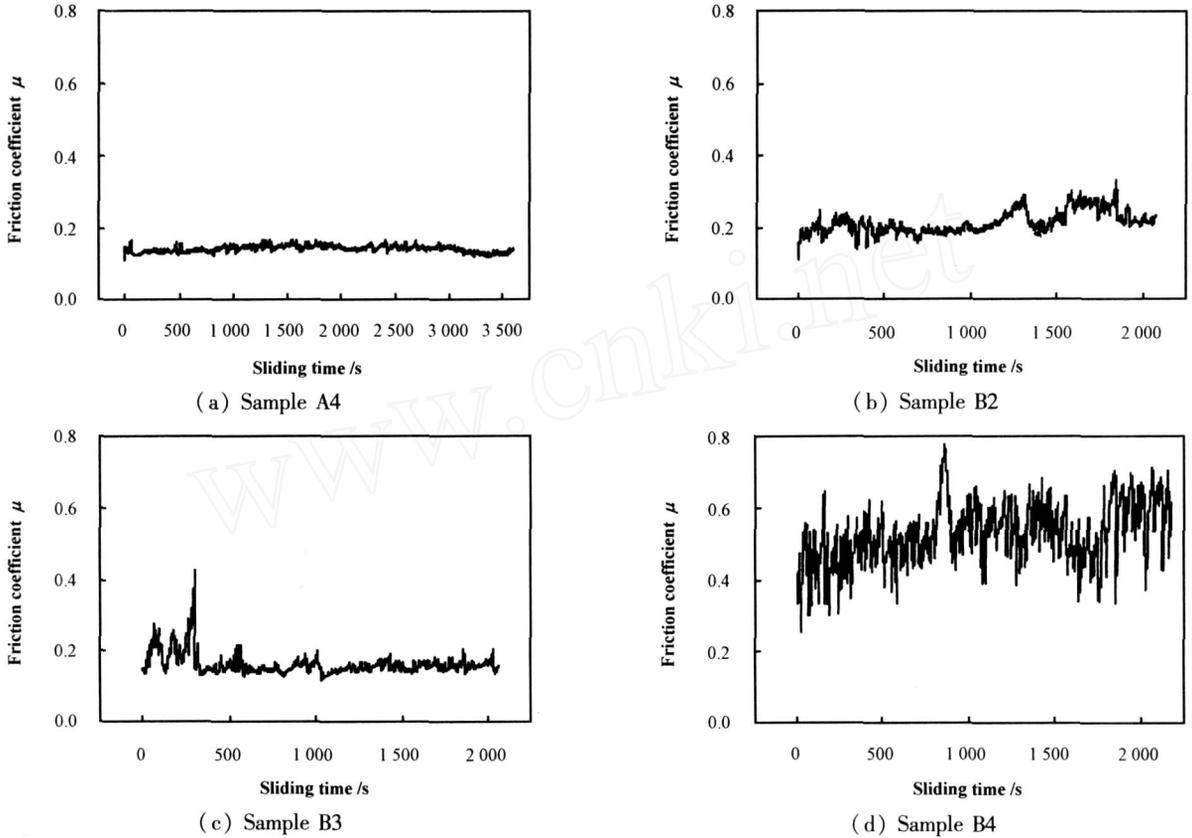


Fig 5 Friction coefficient of Al/AN multilayer with different modulation periods as a functions of sliding time

图 5 不同调制周期的多层膜与 GCr15 钢球对摩时摩擦系数与滑动时间的关系曲线

度可见,随着 AN 层厚度增加硬度变化不大,说明存在最佳层厚比 (Al/AN = 2.9/1.1),使得多层膜具有优异摩擦磨损性能.

2.3 调制周期对多层膜的摩擦磨损性能影响

图 5 示出了不同调制周期下 Al/AN 层厚比为 2.9/1.1 的 Al/AN 多层膜与钢球对摩时,摩擦系数与滑动时间变化的关系曲线.可以看出,调制周期为 8 nm (样品 B2)和 16 nm (样品 B3)的多层膜由于硬度 (分别为 15.71 GPa 和 24.50 GPa)较高,在摩擦初期摩擦系数出现波动,随着时间增长,摩擦系数稳定在 0.2~0.3 之间.而调制周期为 24 nm (样品 B4)的多层膜的摩擦系数较高且波动很大,说明在此调制周期下多层膜因硬度 (仅为 5.11 GPa)较偶件球的硬度还要低,在摩擦过程中显示出不同的磨损机理.

图 6 示出了不同调制周期的 Al/AN 多层膜与 GCr15 钢球对摩后的磨痕表面形貌显微照片.可见, B2 样品的磨痕底部较粗糙,其摩擦系数波动较大,但没有明显的剥落和裂纹 [图 6(a)].由于 B3 样品硬度 (24.5 GPa)较高,在摩擦初期摩擦系数波动较

大,其磨痕两边有轻微剥落迹象,但磨痕底部较光滑且没有明显磨屑,其摩擦系数较稳定,没有出现膜层剥落痕迹,说明薄膜与基体的粘接力较高.而 B4 样品磨痕底部非常粗糙,从图 6(c)还可见片状磨屑和磨痕边的剥离迹象,说明还发生了剥层磨损,导致摩擦系数出现很大波动.

Al 层的延展性较好,在磨损过程中容易变形.而 AN 层较脆,在磨损过程中容易破裂失效.在 Al/AN 多层膜中,AN 层较厚时 Al 层不能有效阻止 AN 层破裂而造成薄膜快速失效.当 Al/AN 层厚比为 2.9/1.1 时,薄膜中 Al 层能够有效阻止 AN 层失效,同时 AN 层也起到了承载的作用.在摩擦试验过程中,由于摩擦产生的热量使一部分 Al 氧化而起到一定的润滑作用,从而使得薄膜的摩擦系数保持稳定低值.

3 结论

a 当 AN 层较厚时,Al/AN 多层膜在很短时间内被磨穿;当 Al/AN 的层厚比为 2.9/1.1 时,由于薄膜中 Al 层能够有效阻止 AN 层失效,使其摩擦

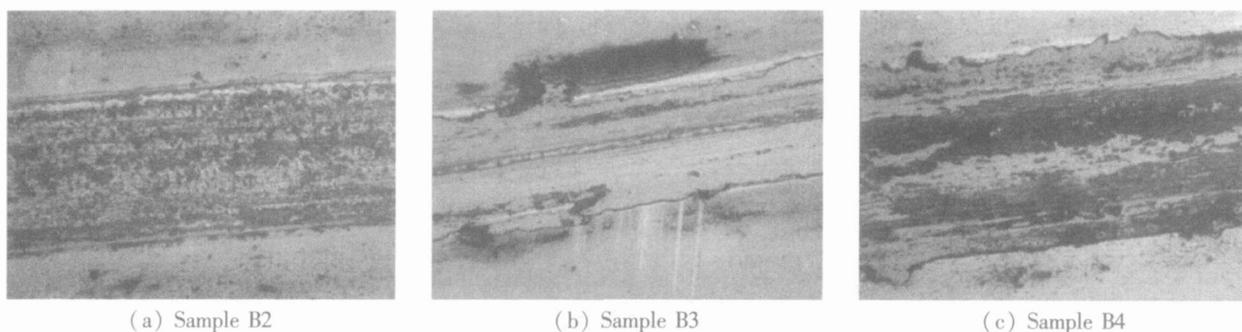


Fig 6 Micrographs of worn surface Al/AlN multilayer after the wear test (100 ×)

图 6 不同调制周期的 Al/AlN 多层膜与 GCr15 钢球对摩后磨痕表面形貌显微照片 (×100)

磨损性能显著提高。

b 在一定的 Al/AlN 层厚比条件下,改变调制周期,能够保持 Al/AlN 膜的优异摩擦磨损性能,但是硬度较低的薄膜起不到很好的减摩抗磨作用。这是由于其承载能力很低且易剥落、摩擦系数较高且波动较大的缘故。

致谢:感谢兰州大学耿柏松和陈江涛同学在样品制备方面的帮助,感谢中国科学院兰州化学物理研究所孙蓉在样品测试分析过程中的帮助。

参考文献:

- [1] 安健,张庆瑜. TiN/TaN 多层膜的结构和摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (1): 7-12
An J, Zhang Q Y. Structures and tribological properties of TiN/TaN multilayer coatings deposited on silicon wafer by magnetron sputtering[J]. Tribology, 2005, 25 (1): 7-12.
- [2] Sundgren J E, Birch J, Håkansson G, *et al* Growth, structural characterization and properties of hard and wear-protective layered materials[J]. Thin Solid Films, 1990, 193-194: 818-831.
- [3] Holleck H, Kuhl C, Schulz H. Wear resistant carbide-boride composite coatings[J]. J Vac Sci Technol A, 1985, 3: 2 345-2 347.
- [4] Lee J H, Kim W M, Lee T S, *et al* Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films[J]. Surf Coat Technol, 2000, 133-134: 220-226.
- [5] Shih K K, Dove D B. Ti/TiN Hf/HfN and W/WN multilayer films with high mechanical hardness[J]. Appl Phys Lett, 1992, 61 (6): 654-656.
- [6] Duck A, Gamer N, Gesatzke W, *et al* Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties[J]. Surf Coat Technol, 2001, 142-144: 579-584.
- [7] Romero J, Esteve J, Lousa A. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers[J]. Surf Coat Technol, 2004, 188-189: 338-343.
- [8] Daia M P, Aubert P, Labdi S, *et al* Mechanical properties of Al/Al₂O₃ nanolaminated films: correlation to microstructure[J]. Surf Coat Technol, 2000, 125: 196-200.
- [9] Martinez E, Romero J, Lousa A, *et al* Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers[J]. Surf Coat Technol, 2003, 163-164: 571-577.
- [10] Wang X, Kolitsch A, Prokert F, *et al* Ion beam assisted deposition of AlN monolithic films and Al/AlN multilayers: a comparative study[J]. Surf Coat Technol, 1998, 103-104: 334-339.
- [11] 徐兆,陈建敏,赵家政. 多孔铝质阳极氧化膜的结构及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(2): 97-104.
Xu T, Chen J M, Zhao J Z. Study on the porous structure and tribological properties of anodic oxide films of aluminum[J]. Tribology, 1996, 16(2): 97-104.
- [12] Roos A, Chinyama G, Hedenqvist P. Thermal stability of pyrolytic tin oxide films on aluminum[J]. Thin Solid Films, 1993, 236: 40-45.
- [13] Cheng H, Sun Y, Hing P. Microstructure evolution of AlN films deposited under various pressures by RF reactive sputtering[J]. Surf Coat Technol, 2003, 166: 231-236.
- [14] Wang X, Kolitsch A, Möller W. Roughness improvement and hardness enhancement in nanoscale Al/AlN multilayered thin films[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 1 951-1 953.
- [15] Holleck H, Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection[J]. Surf Coat Technol, 76-77, 1995: 328-336.
- [16] 吴志国,张伟伟,白利峰,等. 纳米 Cu₃N 薄膜的制备与性能[J]. 物理学报, 2005, 54 (04): 1 885-1 889.
Wu Z G, Zhang W W, Bai L F, *et al* Preparation and properties of nano-structure Cu₃N thin films[J]. Acta Phys Sin CH-ED, 2005, 54 (04): 1 885-1 889.

Study on Tribological Behavior of Al/AlN Multilayers

ZHANG Guang-an¹, WU Zhi-guo^{1,2}, WANG Ming-xu¹, FAN Xiao-yan¹, WANG Jun¹, YAN Peng-xun^{1,3}

(1. Institute for Plasma and Metal Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. State Key Laboratory of New Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Al/AlN multilayers were prepared by cylindrical DC magnetron sputtering method. The hardness of the Al/AlN multilayer films was determined using a nano-indentation tester. The wear properties of the films were measured by a UMT-2MT tester in reciprocating mode. The tribological properties of the Al/AlN multilayers showed obvious enhancement in the Al/AlN layer thickness ratio of 2.9/1.1 compared to the thick AlN layer in modulation period. With the same Al/AlN layer thickness ratio but varying modulation period, the film exhibited low friction coefficient, but it also exhibited poor tribological performance at high load due to its low hardness.

Key words: magnetron sputtering, Al/AlN multilayer, friction and wear behavior

Author: WU Zhi-guo, male, born in 1978, Ph.D., Lecturer, e-mail: zgwu@lzu.edu.cn