

多弧离子镀沉积Ti/TiN多层薄膜的摩擦磨损及电化学性能*

史鑫^{1,2}, 戴剑锋¹, 吴贵智², 张广安², 陈建敏²

(1. 兰州理工大学 理学院, 兰州 730050; 2. 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, 兰州 730000)

摘 要: 软硬交替多层结构的薄膜因其优异的抗摩擦磨损性能和耐腐蚀特性使其在工程领域具有重要的应用价值。利用多弧离子镀在不锈钢和Si(100)表面沉积了TiN单层薄膜和3种不同Ti/TiN调制比的多层膜, 利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、CSM摩擦磨损试验机和电化学工作站分别分析了薄膜的结构特征、耐磨损性能和电化学性能。结果表明: 多层膜层状结构明显, TiN相出现(111)面择优取向; Ti与TiN沉积时间比为1:5的样品具有较低的摩擦因数(0.26)和磨损率($6.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$); 在3.5%NaCl溶液中, 多层膜样品的腐蚀电流密度较不锈钢基体降低了两个数量级, 腐蚀电位较不锈钢基体明显提高, 表明多层膜可以提高不锈钢基体的耐腐蚀性。

关键词: Ti/TiN多层薄膜; 多弧离子镀; 磨损率; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)03-0020-06

Tribological and Electrochemical Properties of Ti/TiN Multilayer Film Prepared by Multi-arc Ion Plating

SHI Xin^{1,2}, DAI Jian-feng¹, WU Gui-zhi², ZHANG Guang-an², CHEN Jian-min²

(1. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Multilayer films are of great significance to engineering field due to their excellent anti-wear properties and corrosion resistance. The TiN single film and three types of Ti/TiN multilayer films with different modulation ratio were deposited on 304 stainless steels and Si(100) wafers by multi-arc ion plating, respectively. The microstructure, wear-resistant and electrochemistry performances of the films were analyzed by XRD, SEM, CSM tribometer and electrochemical workstation. The results indicate that the multilayer films have obvious layered structure, and TiN phase exhibits a preferred orientation at (111) lattice plane. The sample of Ti and TiN deposition time ratio of 15 has the lowest coefficient of friction (0.25) and wear rate ($6.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). In 3.5% NaCl solution, the corrosion current densities of the multilayer films are two orders of magnitude lower than that of the substrate. Moreover, the corrosion potentials of the films positively shift than that of the substrate obviously. Therefore, the corrosion resistance of stainless steel can be improved by multilayer films.

Keywords: Ti/TiN multilayer films; multi-arc ion plating; wear rate; corrosion resistance

0 引 言

传统不锈钢材料因其在氯离子环境下会发生严重应力腐蚀^[1], 而制约了其应用范围。研究发现, TiN等硬质陶瓷薄膜在腐蚀环境下具有较好的耐蚀性能^[2-3], 且因其硬度高、耐磨损性能优异^[4-5]

等而被广泛应用于机械、材料成型模具等各领域。但传统的TiN薄膜具有典型柱状晶结构^[2], 腐蚀介质易于通过柱状晶的空隙, 腐蚀基体, 引起膜层剥离; 此外, TiN薄膜耐高温氧化能力差, 500℃以上便易氧化^[6]。因此研究者在传统TiN

收稿日期: 2016-03-29; 修回日期: 2016-05-04; 基金项目: *国家自然科学基金(51405476, 51305433)

通讯作者: 戴剑锋(1963—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 磁性纳米材料; Tel: (0931) 2973 780; E-mail: daijf@lut.cn

网络出版日期: 2016-06-20 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160620.0933.008.html>

引文格式: 史鑫, 戴剑锋, 吴贵智, 等. 多弧离子镀沉积Ti/TiN多层薄膜的摩擦磨损及电化学性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 20-25. SHI X, DAI J F, WU G Z, et al. Tribological and electrochemical properties of Ti/TiN multilayer film prepared by multi-arc ion plating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 20-25.

薄膜基础上,开发了具有更优异的力学性能和耐蚀性能的三元及多元复合薄膜^[7-8]及多层膜^[9-11],如Ti-C-N、TiAlSiN、Ti/TiN、CrN/TiN等,以此来满足现代工业的需求。

研究表明,在Ti/TiN软硬交替多层膜体系中,金属Ti层(低切变模量)将起到剪切带的作用,TiN层(高切变模量)与TiN层之间在低应力下产生一定的“相对滑动”,可大大提高单层TiN薄膜的断裂韧性、硬度^[12]及膜基结合力^[13],能显著改善单层薄膜的力学性能与耐磨损性能。但目前对Ti/TiN多层膜的研究多集中于其力学性能的提高。对其耐蚀性的研究,尤其是核反应堆、海水等特殊工况下的耐蚀性的研究较少。由于Ti/TiN多层膜沉积过程中,Ti层的沉积可以抑制TiN柱状结构^[14],使薄膜整体更加致密,并能有效阻挡腐蚀介质对基体材料的侵蚀。因此,研究Ti/TiN多层膜的沉积对于提高基体材料的耐磨耐腐蚀性能具有重要意义。

采用多弧离子镀在304不锈钢和单晶硅片表面上沉积不同Ti/TiN调制比的多层薄膜,研究Ti/TiN调制比对多层膜的结构、摩擦磨损和腐蚀性能的影响,为进一步优化Ti/TiN多层薄膜提供指导。

1 试验与方法

1.1 样品制备

衬底材料为304不锈钢和单面抛光的单晶硅片(100),在Ar和N₂混合气氛下沉积Ti/TiN多层膜。试样经丙酮、酒精各超声清洗20 min吹干后,置于真空沉积室内,电弧靶材选用直径为80 mm的圆形Ti靶(纯度99.95%)。待真空度达到2.0×10⁻³ Pa时开始通入Ar气,开启偏压电源至-600 V,对基体进行溅射清洗20 min。为了提高薄膜和基体间的结合力,降低其残余内应力^[15],沉积多层膜前先在-300 V偏压下沉积一层Ti过渡层,然后降低偏压至-100 V,交替沉积TiN层、Ti层,最表层为TiN层。

通过改变TiN层的沉积时间,获得3组不同调制比的Ti/TiN多层膜。沉积TiN单层薄膜样品进行对比,记为S1,厚度约为3.3 μm;Ti层与TiN层沉积时间比为1:2、1:4和1:5的样品分别记为S2、S3和S4,调制周期分别为230,330和440 nm,总厚度分别为3.5,3.0和3.8 μm。具体试验工艺参数见表1。

表 1 Ti/TiN多层膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameter of Ti/TiN multilayer films		
Parameters	Ti layer	TiN layer
Flow rate of N ₂ / (cm ³ ·min ⁻¹)		65
Flow rate of Ar / (cm ³ ·min ⁻¹)	80	30
Bias / V	-100	-100
Time / min	3	6, 12, 15

1.2 结构与膜基结合力表征

薄膜的物相分析在Philips公司X'Pert Pro型X射线衍射仪(XRD)上进行,采用Cu靶Kα射线(λ = 0.154 nm),工作电压40 kV,管电流40 mA。为避免基体物相信号的干扰,采用掠射角XRD,选用X射线的入射角为1°。

利用HITACHI-S4800场发射扫描电镜(FE-SEM)对Si(100)基体沉积样品进行截面形貌观察。

采用中科凯华WS-2005划痕试验机对TiN单层膜和Ti/TiN多层膜分别测试结合力。加载力由0 N逐渐加载到20 N,划动速率为5 mm/min,划痕长度为5 mm。

1.3 摩擦磨损与腐蚀性能测试

摩擦试验在CSM摩擦试验机上进行,载荷1 N和频率5 Hz,摩擦振幅为5 mm。选取Φ 6 mm的YG-6硬质合金球作为摩擦配副,在干燥空气中往复摩擦20 000转。磨损率测试在KLA-Tencor公司D-100型二维轮廓仪上完成,每道磨痕分别进行3次划试,获得磨损面积后取其均值,以降低试验误差,然后计算得到磨损率W_s:

$$W_s = \frac{V}{F \cdot s}$$

(1)

其中,V为磨损体积,mm³;F为法向载荷,N;s为摩擦总距离,m;往复摩擦20 000转,总距离为200 m。

采用Autolab-PGSTAT302N型电化学工作站,建立三电极体系,考察膜层样品在3.5%的NaCl溶液中的电化学性能。裸露面积为0.5 cm²的样品为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,辅助电极为Pt片。

2 结果与讨论

2.1 薄膜物相分析与截面形貌

图1为TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的XRD谱,TiN单层薄膜样品S1含有TiN相,3组多

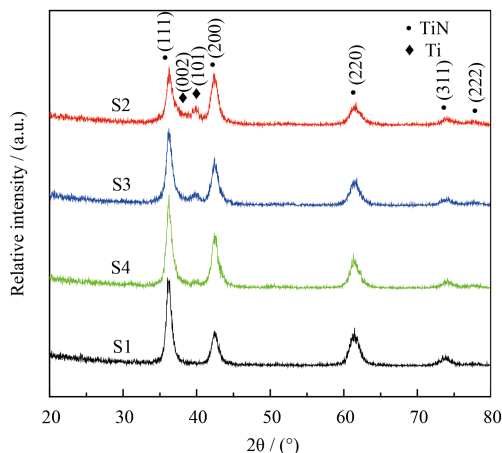


图1 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films

层薄膜样品均含有Ti和TiN两相,面心立方结构的TiN相在(111)、(200)、(220)和(311)晶面出现明显衍射峰,随着TiN层沉积时间的增长,样品S2、S3和S4的(111)、(200)、(220)和(311)面衍射峰强度逐渐增强。且TiN相的(111)晶面衍射强度明显高于(200)晶面衍射强度;而在TiN标准卡片(87-

0629)中,(111)晶面的衍射强度只是(200)晶面衍射强度的72%,这表明TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜中TiN相出现明显的(111)面择优取向。

这是由于多弧离子镀膜弧光放电,提高了镀膜时的气体离子化率,为沉积粒子提供了更多的能量,导致沉积原子在基体上的迁移能增加,原子扩散到能量较低的位置上形核长大,使薄膜自由能降低,产生特定方向迁移^[16],从而薄膜表现出(111)面择优取向。

样品S4在(111)晶面的衍射峰强于样品S3的,说明在Ti层厚度不变的情况下,TiN晶粒(111)生长取向会随TiN层厚度增加而逐渐明显^[17]。六角立方的Ti相在(002)、(101)晶面也有明显的衍射峰。随着TiN沉积时间的增加,Ti相对含量降低,(002)、(101)晶面的Ti相衍射峰逐渐减弱。

单层薄膜样品S1和多层膜样品截面形貌如图2所示。单层TiN薄膜样品具有典型的柱状晶结构,Ti/TiN多层膜层状结构明显,Ti层与TiN层交替堆叠,且Ti过渡层与基体结合良好,膜层致密,无明显缺陷。

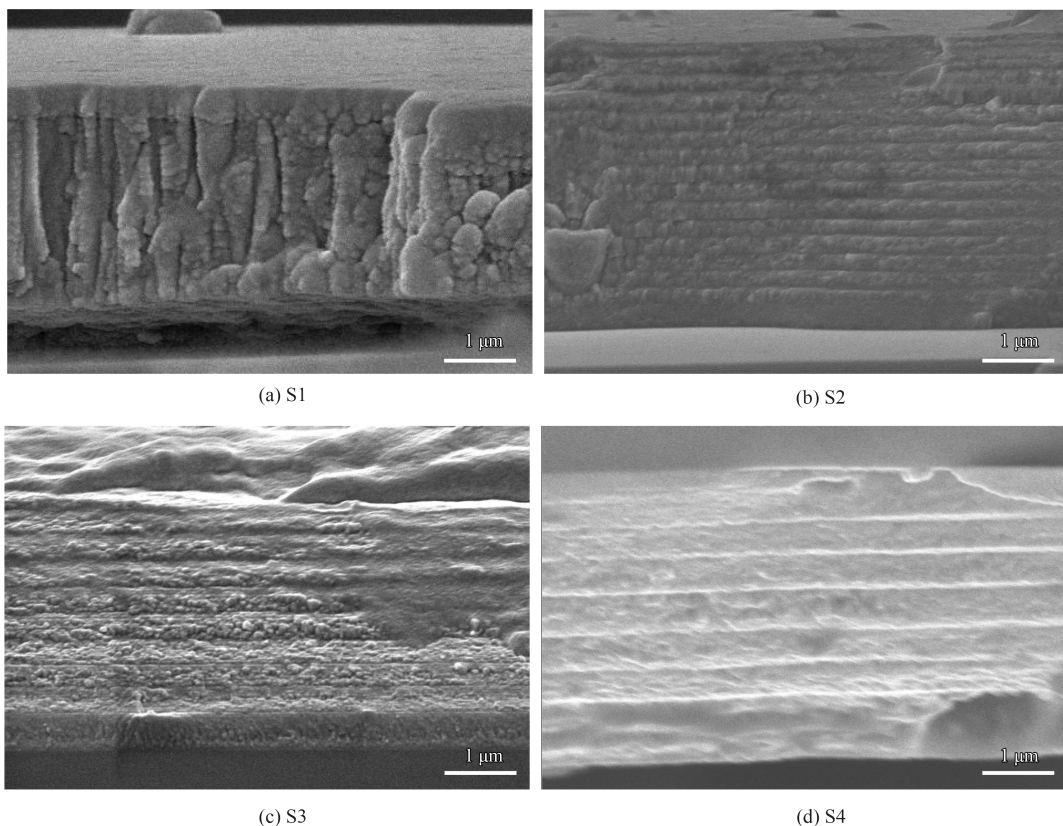


图2 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的截面形貌

Fig. 2 Cross section morphologies of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films

2.2 膜基结合力

TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的膜基结合力测试结果如表2所示。对比4组样品发现: 多层膜样品的结合力均高于TiN单层薄膜, 说明夹在硬层与硬层之间的金属Ti层, 有降低TiN层沉积时内应力的作用, 多层膜的沉积有助于提高膜基结合力, 而且结合力的提高对于提升薄膜的耐磨耐腐蚀性能具有重要意义。

表 2 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的膜基结合力

Table 2 Adhesion strength of the TiN single films and Ti/TiN multilayer films

Samples	S1	S2	S3	S4
Adhesion strength / N	11.2	12.8	13.7	14.2

2.3 摩擦磨损性能

图3为4组薄膜样品在载荷1 N, 滑动频率5 Hz, 与YG6硬质合金对偶球对摩的摩擦因数随摩擦周期变化曲线, 平均摩擦因数及磨损率见图4。

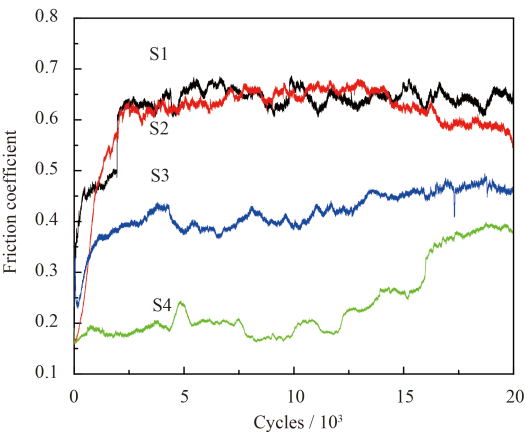


图 3 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的摩擦曲线

Fig. 3 Friction coefficient curves of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films

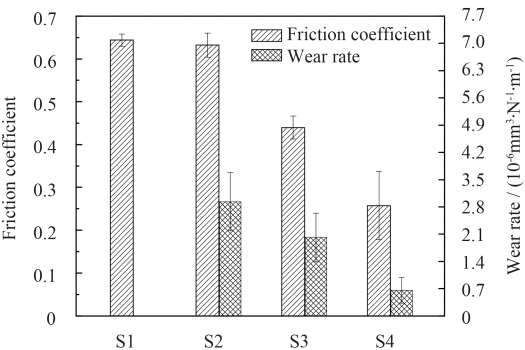


图 4 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的平均摩擦因数与磨损率

Fig. 4 Average friction coefficient and wear rate of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films

可以看出: 样品S1和样品S2具有较高的摩擦因数, 分别为0.64和0.63, 随着TiN层厚度的增加, 样品S3、S4的摩擦因数依次降低, 分别为0.44和0.26。对比4组薄膜样品耐磨损性能发现: TiN单层薄膜已磨穿, 3组多层样品磨损率依次呈降低的趋势, 其中样品S2和S3磨损率分别为 $2.9\times10^{-6}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 和 $2.0\times10^{-6}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 样品S4的磨损率低至 $6.6\times10^{-7}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 呈现出较好的耐磨损性能。

图5为TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的磨痕形貌, 可以看出: 样品S1(图5(a))与摩擦副对摩后, 薄膜剥落, 摩擦测试后样品S1已磨穿。样品S2的磨痕内(图5(b))出现很深的犁沟与大量的磨屑, 呈现出磨粒磨损与粘着磨损的特征, 分析认为, 由于样品S2中的金属Ti含量相对较高, 在摩擦过程中容易与硬质合金对偶产生粘着, 在随后的滑动过程中, 摩擦副接触面粘着处被剪切, 随后又被转移、剪切, 如此循环进行, 形成粘着-剪切-转移-再粘着的过程, 因此样品S2出现相对较高的摩擦因数, 而且磨损率很高。

随着多层膜S3和S4中TiN层厚度的增加, 硬质陶瓷的承载作用逐渐显现, 磨损机理发生转变。样品S3的磨痕内(图5(c))仅观察到犁沟与少量的磨屑, 有效避免了多层膜中金属Ti的粘着, 使得摩擦因数与磨损率显著降低。而对于TiN厚度最大的样品S4, TiN硬质陶瓷层提供的承载作用与抵抗变形能力强于S2和S3, 磨损区内几乎观察不到犁沟与磨痕(图5(d)), 薄膜的磨损主要是由于硬质合金对偶接触应力的挤压变形逐渐导致摩擦损失, 对应的摩擦因数较低, 磨损率大幅下降。

在Ti/TiN多层薄膜中, 金属Ti层易屈服, 延展性较好, 摩擦过程中增加了接触面积, 降低了接触应力。但Ti层在摩擦过程中易于粘着, 所以S1和S2的摩擦因数较高。而TiN厚度的增加, 能提高多层薄膜的承载能力, 在摩擦过程中能有效抵抗对偶球压应力导致的变形, 也有利于避免摩擦过程中的粘着, 所以S3和S4的摩擦因数较低。

2.4 薄膜在3.5%NaCl溶液中的耐蚀性

图6为Ti/TiN多层膜在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线, 其电化学拟合结果列于表3。可以看出304不锈钢基体的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为-414 mV、 $1.4\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 单层TiN样品

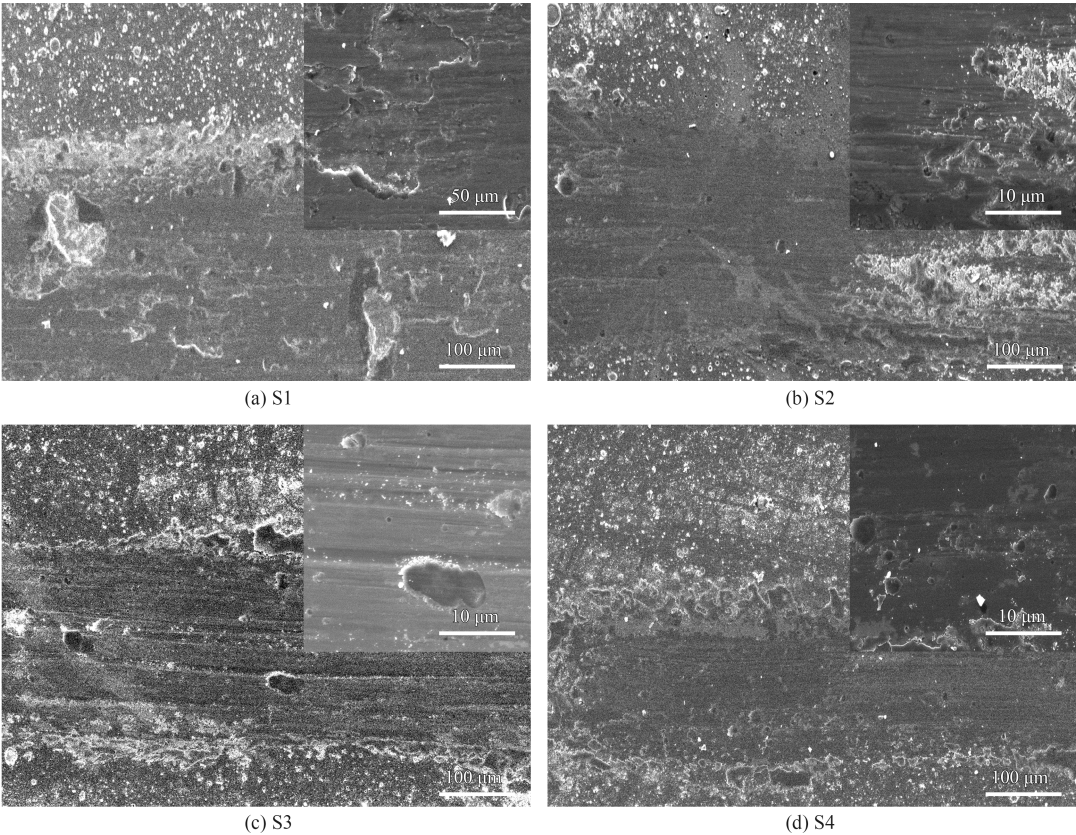


图 5 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜的磨痕形貌

Fig. 5 Wear track morphologies of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films

的腐蚀电位和腐蚀电流密度为 -410 mV 、 $1.9\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，腐蚀电流密度降低了一个数量级，腐蚀反应速度明显降低；样品S3、S4的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -320 mV 、 $7.1\times 10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 -227 mV 、 $6.9\times 10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，腐蚀电位分别正移了约 90 mV 和 190 mV ，腐蚀电流密度较304不锈钢均

降低了两个数量级，较单层TiN薄膜样品降低了一个数量级，说明多层膜样品显著改善了304不锈钢在3.5 %NaCl溶液中的耐腐蚀性，且多层膜样品的耐蚀性能优于单层样品。

表 3 304不锈钢和TiN薄膜在3.5%NaCl溶液中的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of 304 steel and TiN films in 3.5% NaCl solution

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Substrate	-414	140
S1	-410	190
S2	-406	12
S3	-320	7.1
S4	-227	6.9

Ti/TiN多层薄膜样品的耐腐蚀性能优于304不锈钢和TiN单层薄膜，原因主要在于多层薄膜中Ti层的沉积抑制了TiN的柱状生长^[14]，薄膜内部缺陷数量减少，降低了介质溶液直接接触到基体的几率，延长了腐蚀介质的通道，有效的阻挡了腐蚀介质与基体的接触，延缓了腐蚀的发生；其次金属Ti层和TiN层之间发生电偶腐蚀时，Ti层作为

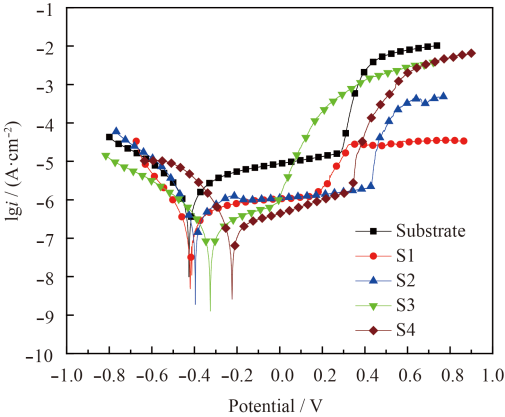


图 6 TiN单层薄膜和Ti/TiN多层膜在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of the TiN single film and Ti/TiN multilayer films in 3.5% NaCl solution

阳极, TiN层作为阴极, Ti层的存在提高了Ti/TiN多层薄膜的耐点蚀能力^[18], 因此Ti/TiN多层交替结构设计提高了薄膜的耐腐蚀性。

3 结 论

(1) 多弧离子镀沉积的Ti/TiN多层膜具有明显的层状密实结构, 包含Ti和TiN两相, TiN相呈现(111)面择优取向。

(2) 与单层膜相比, 多层膜样品均表现出良好的耐磨性能。其中当Ti层与TiN层沉积时间比为1:5(样品S4)时, 磨损率低至 $6.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 平均摩擦因数0.26。

(3) 与304不锈钢和单层薄膜样品相比, 多层膜样品的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度降低, 显著提高了304不锈钢基体的耐蚀性能。

参考文献

- [1] ALYOUSIF O M, NISHIMURA R. The stress corrosion cracking behavior of austenitic stainless steels in boiling magnesium chloride solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(7): 3040-3051.
- [2] ZHOU D P, HUI P, ZHU L, et al. Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 102-107.
- [3] NAGHIBI S A, RAEISSI K, FATHI M H. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 614-623.
- [4] 张广安, 王立平, 刘千喜, 等. CrN基复合薄膜的结构及摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(2): 181-186.
ZHANG G A, WANG L P, LIU Q X, et al. The structure and wear properties of high performance CrN-based ternary films[J]. Tribology, 2011, 31(2): 181-186 (in Chinese).
- [5] DUCK A, GAMER N, GESATZKE W, et al. Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144(1): 579-584.
- [6] BAUMANN J, WERNER T, EHRLICH A, et al. TiN diffusion barriers for copper metallization[J]. Microelectronic Engineering, 1997, 37-38(97): 221-228.
- [7] XU J, LI Z Y, XIE Z H, et al. Uniting superhardness and damage-tolerance in a nanosandwich-structured Ti-B-N coating[J]. Scripta Materialia, 2014, 74(74): 88-91.
- [8] REN X Y, PENG Z J, HU Y B, et al. Abrasive wear behavior of TiCN cermets under water-based slurries with different abrasives[J]. Tribology International, 2013, 66(7): 35-43.
- [9] LIU C, CHU P K, LIN G, et al. Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic brackets in artificial saliva[J]. Corrosion Science, 2007, 49(10): 3783-3796.
- [10] SHAO A L, CHENG Y, ZHOU Y, et al. Electrochemistry properties of multilayer TiN/Ti coatings on NiTi alloy for cardiac occluder application[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(228): S257-S261.
- [11] KAO C T, DING S J, CHEN Y C, et al. The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 63(6): 786-792.
- [12] YASHAR P C, SPROUL W D. Nanometer scale multilayered hard coatings[J]. Vacuum, 1999, 55(3): 179-190.
- [13] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion[J]. Materials & Design, 2015, 75: 47-56.
- [14] HERRANEN M, WIKLUND U, CARLSSON J O, et al. Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 99(1): 191-196.
- [15] 王君丽, 施雯. Cr12MoV钢表面磁控溅射Ti/TiN涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 126-129.
WANG J L, SHI W. Friction and wear behavior of magnetron-sputtered Ti/TiN coating on Cr12MoV steel[J]. Tribology, 2005, 25(2): 126-129 (in Chinese).
- [16] 吕起鹏, 李刚, 公发全, 等. 低温等离子体辅助脉冲直流磁控溅射制备TiN薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2014(11): 1192-1196.
LV Q P, LI G, GONG F Q, et al. Synthesis and characterization of TiN coatings deposited at mild temperature[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014(11): 1192-1196 (in Chinese).
- [17] 马占吉, 武生虎, 肖更渴, 等. 电弧离子镀多层Ti/TiN厚膜组织和力学性能研究[J]. 中国表面工程, 2008, 21(3): 26-29.
MA Z J, WU S H, XIAO G J, et al. Study on the structure and mechanical properties of Ti/TiN multilayer film[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(3): 26-29 (in Chinese).
- [18] 刘成龙, 林国强, 杨大智, 等. Ti/TiN纳米多层薄膜改性层在Troyde's模拟体液中的抗腐蚀性能[J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 940-946.
LIU C L, LIN G Q, YANG D Z, et al. Electrochemical corrosion of nano-multilayered Ti/TiN films on 316L stainless steel in the simulated bodily fluid[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(4): 940-946 (in Chinese).