

微组装 Teflon/Si₃N₄ 多层膜的结构和 微摩擦磨损性能*

王吉会¹⁾ 王立铎^{1,2)} 路新春¹⁾ 温诗铸¹⁾ 李恒德¹⁾

1) 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

2) 香港科技大学化学系, 香港

摘要 利用离子束增强交替溅射聚四氟乙烯和氮化硅靶的方法制备出微组装的 Teflon/Si₃N₄ 多层膜, 并通过 PHI-5300、FT-IR2000、XRD 和 AFM/FFM 等测定了多层膜的结构、力学性能和微观摩擦磨损性能。实验结果表明: Teflon/Si₃N₄ 多层膜由晶态的 Teflon 和非晶态的 Si₃N₄ 组成; Teflon/Si₃N₄ 多层膜的硬度与韧性、摩擦系数与耐磨能力得到优化组合; Teflon/Si₃N₄ 膜的微摩擦力与载荷间呈良好的线形关系; 当载荷大于 70 nN 时, 摩擦过程中 Teflon 会发生滑移, 出现明显的磨损。

关键词 聚四氟乙烯, 多层膜, 结构, 微观摩擦

中图分类号 TG115.5, TB332

STRUCTURE AND MICROTRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF TEFLON/Si₃N₄ MICRO-ASSEMBLING FILM

WANG Jihui¹⁾, WANG Liduo^{1,2)}, LU Xinchun¹⁾, WEN Shizhu¹⁾, LI Hengde¹⁾

1) State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084

2) Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong

Correspondent: LU Xinchun, associate professor, Tel: (010)62783160-806, Fax: (010)62784691,

E-mail: zclu@ntl.pim.tsinghua.edu.cn

Manuscript received 1997-09-30, in revised form 1997-12-08

ABSTRACT Micro-assembling Teflon/Si₃N₄ multi-layer film was synthesized by ion beam alternating sputtering Teflon and Si₃N₄ ceramic targets. The structure, mechanical and microtribological properties were studied by PHI-5300, FT-IR2000, XRD and atomic force and friction force microscope. The results show that the multilayer is consist of crystalline Teflon and amorphous Si₃N₄. The hardness of the multilayer is less than that of Si₃N₄; but the toughness of Teflon/Si₃N₄ is greatly improved. This Teflon/Si₃N₄ multilayer has low friction coefficient and high wear resistance. The friction force of Teflon/Si₃N₄ film is linear with the load in nano-scale. The worn track will be formed in Teflon film when the load is greater than 70 nN.

KEY WORDS Teflon, multilayer film, structure, microtribology

天然仿生材料因其特殊的结构, 而具有优异的综合性能, 其中较突出的是天然生物材料的纤维状、层状、哑铃状等的结构特征^[1-3]。如贝壳珍珠等是文石晶体与有机基质交替叠层构成

* 国家自然科学基金 59575032, 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金, 中国博士后基金, 国防科工委微机理研究专项青年基金资助项目

收到初稿日期: 1997-09-30, 收到修改稿日期: 1997-12-08

的,其综合性能特别是断裂韧性极佳^[4],于是人们开始利用软硬相交替的多层增韧结构来设计制备复合材料.在多层膜研究中,较多的是对金属/金属多层膜进行研究,而对有机材料基和陶瓷基多层膜的研究相对较少.随着材料科学、信息科学技术的发展,对具有特殊功能的有机材料基多层膜的需求越来越多^[5],如具有优良光学反射能力的聚合物/银多层膜等^[6].

聚四氟乙烯的化学性能稳定,摩擦系数低,绝缘性好,与生物有较好的相容性;氮化硅耐磨、耐高温,常作为功能材料器件的钝化保护层和隔离层.但因聚四氟乙烯的强度低,氮化硅的韧性差等不利因素,限制了它们的应用范围.为充分发挥它们各自的性能优势,本工作以 Si_3N_4 为硬相, Teflon 为软相,利用离子束交替溅射方法在纳米尺度上进行了 Teflon/ Si_3N_4 多层膜的仿生微组装,并对其结构、力学性能及微观摩擦磨损特征进行了详细的研究.

1 实验材料和方法

1.1 材料制备

在装有旋转靶台的多功能离子束辅助沉积装置上,采用氩离子束交替溅射、冷却聚四氟乙烯靶材和氮化硅靶材的方法进行 Teflon/ Si_3N_4 多层膜的微组装.靶材为工业纯的 Teflon 和热压烧结 Si_3N_4 靶,基片为 Si (100).多层膜设计为 Teflon 和 Si_3N_4 层交替,最内、最外均为 Si_3N_4 层,共 11 层.考虑到 Teflon, Si_3N_4 的沉积速率, Teflon 层的溅射时间为 5 min, Si_3N_4 的溅射时间为 10 min,溅射工艺参数见表 1.为便于对比,按 Teflon、 Si_3N_4 的沉积工艺,溅射 1 h 制备出纯 Teflon 膜,溅射 2 h 制备出纯 Si_3N_4 膜.

1.2 结构分析

利用 PHI-5300 光电子能谱、FT-IR2000 红外光谱仪和 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪测定 Teflon、 Si_3N_4 、Teflon/ Si_3N_4 膜的化学状态、特征结构和物相组成.

1.3 力学性能

用 MT-3 型显微硬度计由努氏压头测定多层膜的显微硬度,选用载荷为 25 g.

用维氏压头根据压痕法评价多层膜的相对韧性,载荷加载时间为 5s.相对韧性用使压痕开裂到一定开裂级别时的载荷大小表示^[7].

表 1 离子束溅射沉积的工艺参数
Table 1 Parameters of ion beam enhanced deposition

Sample	Base pressure Pa	Sputtering energy, keV	Sputtering current, mA	Pressure of argon, Pa	Pressure for deposition, Pa	Temp. ℃
Teflon	1.3×10^{-3}	1.5	30 - 40	5.2×10^{-3}	$(1.3 - 1.6) \times 10^{-3}$	25
Si_3N_4	1.3×10^{-3}	3.0	100	5.2×10^{-3}	$(1.3 - 1.6) \times 10^{-3}$	25

1.4 微摩擦磨损

在 CSPM-930a 原子力/摩擦力显微镜上进行,针尖为弹性常数 0.38 N/m 的 Si_3N_4 .测量微摩擦力时,首先根据 $I_{\text{ref}}-V_z$ 曲线选定进行摩擦试验时所加载荷相对应的参考电流 I_{ref} ,然后在恒力模式下(Delay=200),沿Y方向由V&I通道同时采集观察多层膜的摩擦力图象;通过改变 I_{ref} ,测量出一系列不同极轻载荷下的摩擦力图象.为准确测量摩擦力信号,采用正、反Y向同时扫描的方法采集摩擦力图象,由 $f=(f_y - f_{-y})/2$ 得出真实的摩擦力信号图,进而求

平均, 计算出真实的摩擦力信号. 测量微观磨损量时, 首先在选定的载荷下, 在 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 范围内沿 X 方向扫描 50 次, 然后在 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 范围、 $I_{\text{ref}} = -0.20\ \text{nA}$ 条件下观察磨损后的表面形貌, 通过信号 - 高度转换关系测量磨痕深度.

2 实验结果

2.1 多层膜的结构

图 1 是 Teflon 膜的 X 光电子谱图. 可以看出薄膜主要由 CF_2 ($292.0 \pm 0.1\ \text{eV}$) 结构组成, 另外还有少量的 $\text{C}-\text{C}$ ($285.2 \pm 0.20\ \text{eV}$) 和 $\text{C}-\text{H}$ ($284.6 \pm 0.20\ \text{eV}$) 结构. 表明 Teflon 薄膜的化学状态与聚四氟乙烯的结构是一致的.

图 2 是 Teflon、 Si_3N_4 、Teflon/ Si_3N_4 多层膜的红外光谱测试结果. 在 Teflon/ Si_3N_4 多层膜的吸收谱上, 在 $1235\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1076\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现与 Teflon 薄膜吸收谱线相对应的 $\text{C}-\text{F}$ 最强吸收峰; 在 $734\ \text{cm}^{-1}$ 、 $630\ \text{cm}^{-1}$ 、 $520\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 Teflon 的特征吸收峰; 与 Si_3N_4 薄膜的吸收峰相对应, 在 $940\ \text{cm}^{-1}$ 、 $774\ \text{cm}^{-1}$ 附近也出现了 Si_3N_4 的吸收峰. 由此可以说明, Teflon/ Si_3N_4 多层膜的确是由 Si_3N_4 、Teflon 两种结构组成的.

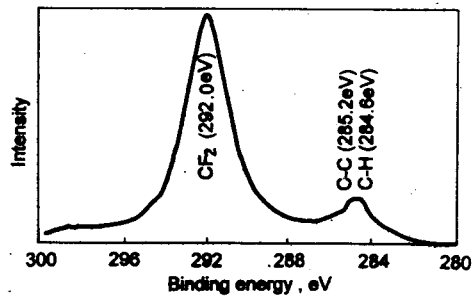


图 1 Teflon 膜的 X 光电子谱

Fig.1 X-ray photo-electron spectrum of Teflon film

Si_3N_4 、Teflon 和 Teflon/ Si_3N_4 多层膜的 XRD 图 (图 3) 表明, 多层膜中的 Teflon 和 Si_3N_4 分别呈现晶态衍射和非晶态漫散射特征, 与纯 Teflon、纯非晶 Si_3N_4 的衍射特征一致. 说明 Teflon/ Si_3N_4 多层膜系由晶态的 Teflon 和非晶态的 Si_3N_4 组成.

2.2 多层膜的力学性能

表 2 是 Si_3N_4 、Teflon 和 Teflon/ Si_3N_4 多层膜的厚度、努氏硬度和相对韧性. Teflon、 Si_3N_4 、Teflon/ Si_3N_4 膜的厚度相当. Teflon 膜的硬度低、韧性较高; Si_3N_4 膜的硬度高但韧性很低; 经软硬相交替组装后的 Teflon/ Si_3N_4 多层膜, 不仅有较高的硬度, 而且韧性与 Si_3N_4 膜相比得到明显的改善. 通过调制软相 Teflon 层、硬相 Si_3N_4 层的厚度及层数就可以在一定的范围内控制多层膜的强度和韧性.

表 2 多层膜的厚度和力学性能

Table 2 Film thickness and mechanical properties of multilayer film

Sample	Film thickness, nm	Microhardness HK	Relative toughness $B_{c, g}$
Teflon	820	60	>100
Si_3N_4	920	2016	7
Teflon/ Si_3N_4	870	1578	30

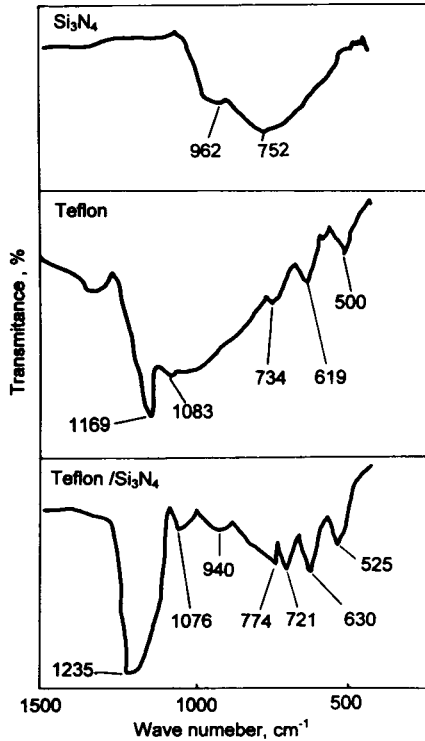


图2 三种膜的红外吸收光谱

Fig.2 FT-IR spectra of Si_3N_4 , Teflon and Teflon/ Si_3N_4 film

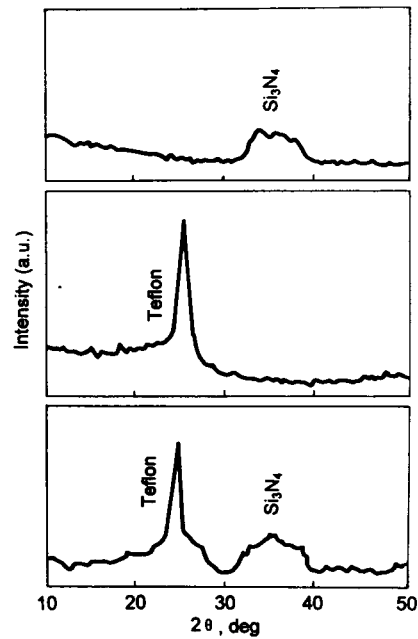


图3 三种膜的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Si_3N_4 , Teflon and Teflon/ Si_3N_4 film

2.3 微摩擦性能

图4是 Teflon、 Si_3N_4 、Teflon/ Si_3N_4 膜的微摩擦力与载荷的关系曲线。对 Si_3N_4 、Teflon/ Si_3N_4 膜，微摩擦力近乎随载荷的增加而线性增大，经线性回归得

$$f = 0.171P + 9.97 \quad (\text{Si}_3\text{N}_4)$$

$$f = 0.115P + 1.68 \quad (\text{Teflon/Si}_3\text{N}_4)$$

对 Teflon 膜，当施加的载荷小于 70 nN 时，微摩擦力与载荷间成线性关系，线性回归后得

$$f = 0.057P + 2.78 \quad (\text{Teflon})$$

但当载荷大于 70 nN 后，微摩擦力不再随载荷的增加而增大，反而有所减小。与此同时，表面形貌的观察发现：载荷大于 70 nN 后，在微摩擦过程中 Teflon 和 Teflon/ Si_3N_4 膜表面产生微磨损并出现边缘堆积 (如图5)，而在 Si_3N_4 膜中不出现微磨痕。

将微摩擦力与载荷间直线关系的斜率作为微摩擦条件下材料的微摩擦系数^[8]，可以看出多层膜的摩擦系数 (0.115) 虽然大于 Teflon 膜 (0.057)，但明显小于 Si_3N_4 膜 (0.171)。

2.4 微观磨损

图6是 Teflon 膜在 110 nN 载荷下， $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 范围内沿 X 方向扫描 50 次后的的表面形貌。由图可见，经磨损后 Teflon 膜表面产生较深的磨痕。实验研究还发现当载荷小于 70 nN、

扫描 50 次的条件下, Teflon 和 Teflon/Si₃N₄ 薄膜不会产生明显的磨痕; 但当载荷大于 70 nN 后, Teflon 和 Teflon/Si₃N₄ 薄膜会产生较明显的磨痕; 而对 Si₃N₄ 膜, 在 20—140 nN 的载荷范围、扫描 50 次的磨损条件下, 其表面不产生磨痕. 不同载荷下 Teflon、Teflon/Si₃N₄ 膜的磨痕深度与施加微载荷的关系如图 7 所示. 由图可以看出, 微磨痕的深度均在纳米量级; 磨痕深度随载荷呈线性增大; 同样条件下, Teflon 膜的磨痕深度, 约为 Teflon/Si₃N₄ 膜的 10 倍. 由此说明, 经软硬相交替组装后的 Teflon/Si₃N₄ 多层膜, 其抗磨损能力显著增强.

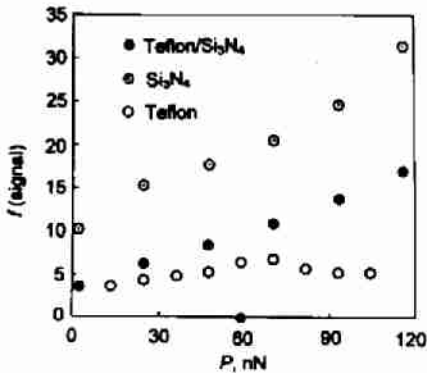


图 4 Teflon、Si₃N₄ 和 Teflon/Si₃N₄ 膜的微摩擦力与载荷的关系曲线

Fig.4 Dependence of friction force of Teflon, Si₃N₄ and Teflon/Si₃N₄ film on load

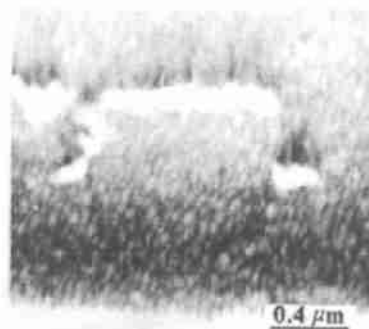


图 5 116 nN、10 次摩擦后 Teflon/Si₃N₄ 膜的表面形貌

Fig.5 Morphology of Teflon/Si₃N₄ film under 116 nN load after 10 cycles' friction (2 μm × 2 μm)

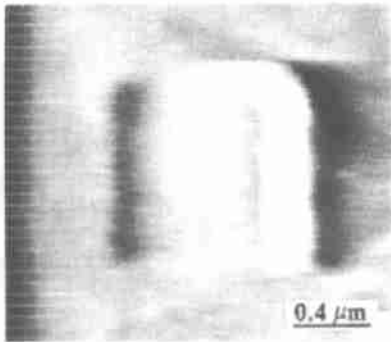


图 6 110 nN、50 次扫描后 Teflon 的表面形貌 (2 μm × 2 μm)

Fig.6 Worn morphology of Teflon under 110 nN load after 50 cycles (2 μm × 2 μm)

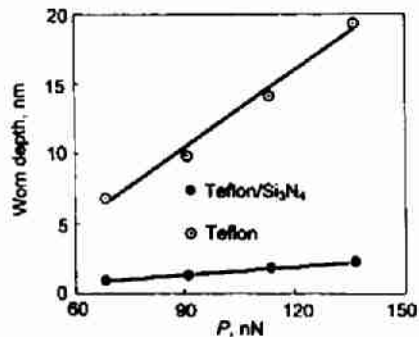


图 7 Teflon 和 Teflon/Si₃N₄ 膜的磨痕深度与载荷的关系曲线

Fig.7 Dependence of worn depth of Teflon and Teflon/Si₃N₄ film on load

3 讨 论

聚四氟乙烯的分子式为 $(-CF_2-CF_2-)_n$, 呈大分子的链状结构. 对 Teflon, 由于氟原子体

积大, 又相互排斥, 其外形呈光滑的硬棒状, 内聚能极低, 且因大分子间的结合力为 Van der Waals 力, 结合力较低, 因而 Teflon 大分子易于滑脱. 于是摩擦过程中表面不粘着, 润滑性好, 有较低的摩擦系数; 与此相对应, 其耐磨性能极差^[9].

在摩擦磨损过程中, 当载荷小于 70 nN 时, 由于摩擦力较小, 不足以使分子链滑移, 因而摩擦力会随载荷的增加而增大, 且不会产生微观的磨痕. 但当载荷大于 70 nN 时, 产生的摩擦力会使分子链产生滑移, 摩擦力将不再随载荷而增大, 摩擦过程中分子链发生滑脱, 从而形成明显的磨痕和堆积.

经软相 Teflon 与硬相 Si_3N_4 交替组装后, 多层膜的承载能力(硬度)、韧性均得到明显的改善. Teflon/ Si_3N_4 界面上的微凸凹峰间发生齿合, 夹在两层 Si_3N_4 膜之间的 Teflon 大分子因受到其间填充物 Si_3N_4 的牵制, Teflon 分子链的滑移能力降低, 从而在摩擦磨损过程中, 多层膜既具有较低的摩擦系数, 又有很高的耐磨性能.

4 结 论

(1) Teflon/ Si_3N_4 多层膜由晶态的 Teflon 和非晶态的 Si_3N_4 组成.

(2) Teflon/ Si_3N_4 多层膜与纯 Si_3N_4 膜相比, 虽然硬度有所降低, 但韧性得到明显的改善; Teflon/ Si_3N_4 多层膜的摩擦系数和耐磨能力得到优化组合.

(3) Teflon(<70 nN)、Teflon/ Si_3N_4 和 Si_3N_4 膜的微摩擦力与载荷间呈良好的线形关系. 当载荷大于 70 nN 时, 摩擦过程中 Teflon 会发生滑移, 从而出现明显的磨损.

参 考 文 献

- 1 Clegg W J, Kendall K, Alford N M, Button T W, Birchall J D. *Nature*, 1990; 347(4): 455
- 2 Matthews F L, Rawlings R D. *Composite materials: Engineering and science*, London: Chapman & Hall press, 1994: 29
- 3 Zhou B L. *J Mater Sci Tech*, 1993; 9: 9
- 4 马祖力. 生物与仿生. 天津科技出版社, 1984: 35
(Ma Z L. *Organisms and Biomimetics*. Tianjin press of science and technology, 1984: 35)
- 5 Vossion J L, Kerm W. *Thin Film Processes*, New York: Academic press, 1978: 6
- 6 Affinto J, Martin P, Gross M, Coronado C, Greenwell E. *Thin Solid Films*, 1995; 270(1): 514
- 7 Liu C H, Li W Z, Li H D, He J L. *Sur coat technol*, 1996; 84: 420
- 8 王吉会, 路新春, 温诗铸. 材料研究学报, 1997; 11(4): 351
(Wang J H, Lu X C, Wen S Z. *Chin J Mater Res*, 1997; 11(4): 351)
- 9 Bhushan B, Gupta B K. *Handbook of tribology*, New York: McGraw-Hill Inc., 1991; 5.34