

文章编号: 1004 - 0609(2003)04 - 0984 - 04

利用双层辉光放电形成 Mo-N 硬质镀层^①

李秀燕, 唐 宾, 徐 重

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘 要: 用双层辉光放电在钛合金 Ti6Al4V 表面形成了 Mo-N 硬质镀层。用 X 射线衍射仪和纳米压入仪分别对镀层的相结构、硬度和弹性模量进行了研究, 并用涂层压入仪对镀层与基体间的结合强度进行了测定。结果表明: Ti6Al4V 表面形成了均匀的 Mo-N 硬质镀层, 镀层厚约 10 μm , 由面心立方结构 Mo₂N 化合物构成; Mo₂N 硬质镀层的硬度和弹性模量分别为 13.80 GPa 和 261.65 GPa; 镀层与基体间具有较好的结合强度。

关键词: 双层辉光放电; 钛合金; 钼氮化合物

中图分类号: TG 115.22

文献标识码: A

双层辉光离子渗金属技术是在离子氮化技术基础上发展起来的一种等离子表面冶金新技术, 其主要用途是在可导电材料表面形成改性合金层。该技术已被成功地用于钢铁材料的表面改性, 实现了多种合金元素的单元渗和 2 种或 2 种以上金属元素的多元共渗^[1-5]。双层辉光离子渗金属技术利用双层辉光放电中的空心阴极效应, 大大提高了真空炉内气体分子、金属粒子的激发、离化率, 并有效地增强了金属靶的阴极溅射^[6-8]。已有的关于 Mo-N 镀层的研究报道多见于其在超导、扩散势垒及催化方面的应用及理论研究, 而作为硬质涂层的研究见诸报道的还较少^[9-12]。作者利用双层辉光放电现象在钛合金表面形成 Mo-N 硬质镀层, 并对镀层的性能进行研究。

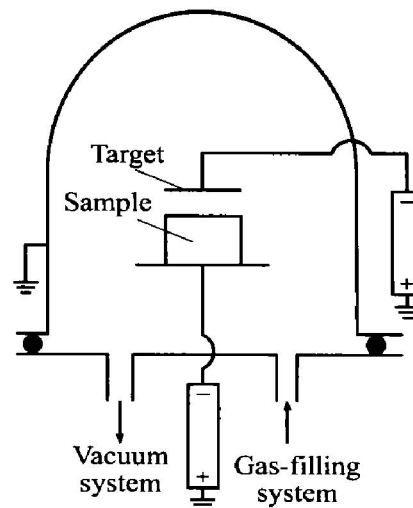


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Experimental equipment

1 实验

1.1 原理

实验装置如图 1 所示。工作电源为二直流可调电源, 正极接真空室的壳体, 负极分别接试样和金属靶。镀膜前先将真空室抽至约 10^{-2} Pa 的高真空, 随后通入反应气体与惰性气体的混合气, 使真空室内的气压达到所需值。之后调节二电源电压, 使在阳极和金属靶以及阳极和试样之间发生双层辉光放电。实验时使金属靶与试样之间的距离处于一定的范围内, 则金属靶与试样之间负辉区便会互相重叠而引起放电电流大幅度增长, 即产生了空心阴极效

应。由于实验时金属靶和试样通常为不等电位, 因此, 在双辉放电中称此效应为不等电位空心阴极放电现象, 该效应可大大增加真空室内气体分子的激发、离化率。在镀膜时, 由辉光放电产生的高能离子轰击金属靶溅射出金属粒子, 来提供形成镀层所需的镀料金属粒子。被溅射出的金属粒子进入等离子区, 与区内的正离子、被激发的气体原子以及电子发生碰撞, 其中一部分金属粒子被激发、电离。由于被激发、电离的反应气体分子和金属粒子的化学反应活性很高, 它们可在试样表面发生化学反应生成金属化合物。

实际上, 金属化合物既可在试样表面生成, 也

① 基金项目: 山西省青年科技研究基金资助项目(20021002)

收稿日期: 2002-09-02; 修订日期: 2002-11-20

作者简介: 李秀燕(1966-), 女, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 李秀燕, 副教授; 电话: 0351-6010540; E-mail: lixiuyan863@163.com

可在金属靶表面生成。在镀膜时,由于要保证金属靶有充足的溅射量,而试样有温度及反溅射的限制,所以金属靶的电位要比试样低很多。因此金属靶表面生成的金属化合物被轰击分解或剥离的速率远远大于在靶上生成化合物的速率。

与一般的反应离子镀方法相比,利用双层辉光放电形成金属化合物镀层的技术主要有以下特点:

1) 不等电位空心阴极放电效应使气体分子及金属粒子的激发、离化率大大提高,而激发、离化率的高低是影响反应离子镀的成膜速率及质量的重要因素。

2) 可制备多种类的金属化合物镀层,尤其在制备高熔点金属的化合物镀层上有独特优势。

3) 真空室内设置双阴极,利用阴极溅射直接提供金属靶粒子,同时通过双阴极产生空心阴极放电效应来增强气体分子及金属粒子的激发、离化率,使实验装置相对比较简单。

1.2 材料

选择退火态的Ti6Al4V钛合金作为实验基材,其成分(质量分数)为:6.7% Al, 4.21% V, 0.07% Si, 0.10% Fe, 0.03% C, 0.14% O, 0.015% N, 0.003% H, 余量Ti。所用试样尺寸为 d 16 mm \times 3 mm。金属靶材料为粉末冶金制备的99.99%纯Mo板, N_2 采用纯度为99.99%的高纯氮气,以氩气为载气。

1.3 工艺条件

实验设备为LS-450型双层辉光离子渗金属真空炉,极限真空度 $< 6.7 \times 10^{-2}$ Pa。装炉前,试样用丙酮清洗,镀膜前用氩气进一步溅射清洗。形成 $M\sigma-N$ 硬质镀层时的工艺条件为: N_2 与Ar体积比1:1,气压40 Pa,试样与金属靶间距15 mm,金属靶电压1 200 V,试样电压650 V,镀膜时间4 h。

1.4 检测方法

用NEOPHOT21型光学显微镜分析 $M\sigma-N$ 镀层的厚度。用D/max2500型X射线衍射仪分析镀层的相结构,使用 $CuK\alpha$ 靶。用Nano-II型纳米压入仪测定镀层及基材的硬度和弹性模量,该仪器采用Berkovich三棱锥压头,载荷控制加载。用西安交通大学研制的TCY-A型涂层压入仪进行压入实验,以评定镀层与基体间的结合强度。将声发射法和金相显微观察法相结合,并采用类似疲劳实验中确定疲劳极限的升降法,来确定镀层脱落的临界压入载

荷 F_c 值。

2 结果与分析

将镀膜试样的横断面抛光后,在HF, HNO_3 , H_2O 的体积比为3:5:95的浸蚀液中腐蚀约5 min,在高倍显微镜下可观察到基体钛合金Ti6Al4V表面有一均匀的白亮层,这就是利用双层辉光放电形成的 $M\sigma-N$ 硬质镀层,镀层的厚度约为10 μm ,如图2所示。

用X射线衍射仪分析了 $M\sigma-N$ 硬质镀层的相结构,图3所示为其XRD图谱。可知 $M\sigma-N$ 硬质镀层由面心立方结构化合物 Mo_2N 构成,且呈现(200)晶面的择优取向。

图4所示为 Mo_2N 硬质镀层和距基体表面30 μm 处基体Ti6Al4V的纳米压入载荷一位移曲线。 Mo_2N 硬质镀层的硬度和弹性模量值分别为13.80 GPa和261.65 GPa,基体Ti6Al4V的硬度和弹性模量分别为2.75 GPa和89.31 GPa。可见,利用双层辉光放电在Ti6Al4V表面形成的 Mo_2N 硬质镀层的硬度和弹性模量较Ti6Al4V有很大提高。

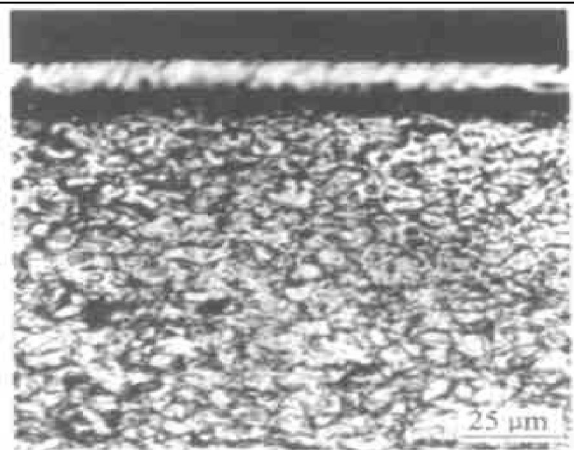


图2 $M\sigma-N$ 硬质镀层的显微组织照片

Fig. 2 Microstructure of $M\sigma-N$ hard coating

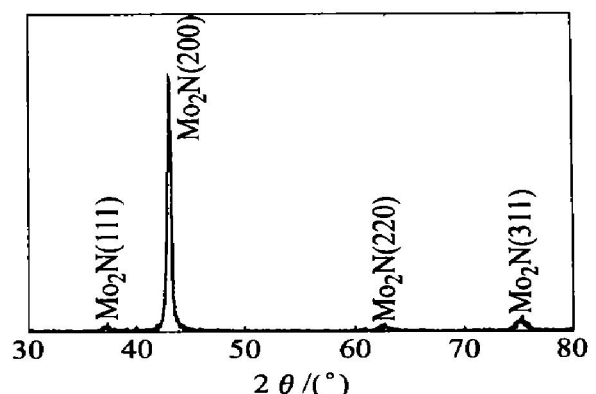


图3 $M\sigma-N$ 硬质镀层的XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of $M\sigma-N$ hard coating

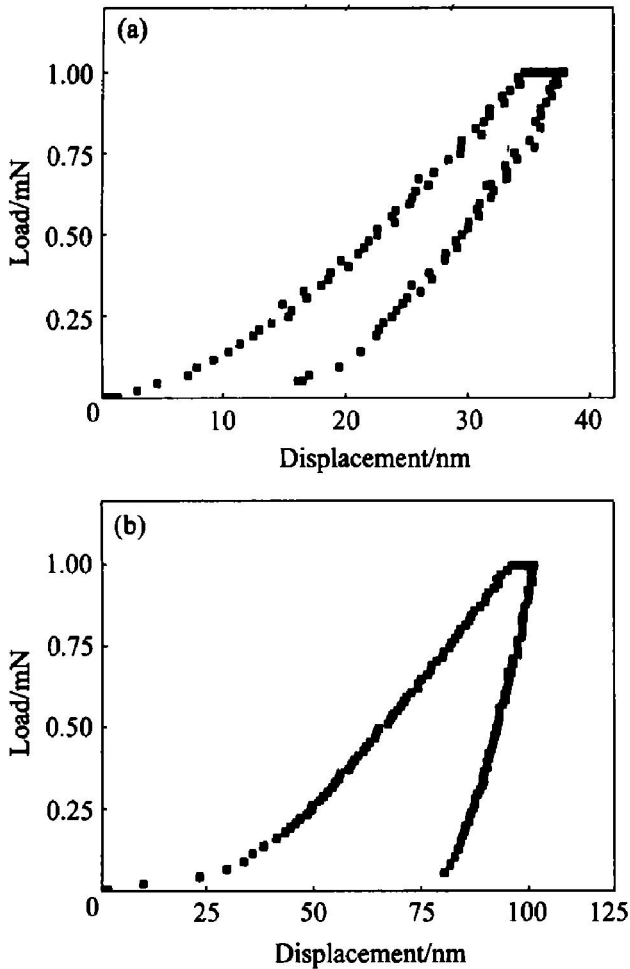


图4 Mo₂N 硬质镀层和基体 Ti6Al4V 的纳米压入载荷—位移曲线

Fig. 4 Load vs displacement curve of Mo₂N hard coating and Ti6Al4V substrate with nano indentation test
(a) —Mo₂N hard coating;
(b) —Ti6Al4V substrate

对试样的表面做了压入实验，以评定 Mo₂N 镀层与基体 Ti6Al4V 间的结合强度。测得临界压入载荷 F_c 为 150 N，表明 Mo₂N 镀层与基体间有较好的结合强度。图 5(a) 所示为临界压入载荷下试样的压痕形貌；图 5(b) 为载荷 200 N 时，镀层发生脆性剥落的压痕形貌。

3 结论

利用双层辉光放电在 Ti6Al4V 表面形成了均匀的 Mo-N 硬质镀层。镀层厚约 10 μm，由面心立方晶格 Mo₂N 化合物构成；镀层的硬度和弹性模量分别为 13.80 GPa 和 261.65 GPa；镀层与基体间具有较好的结合强度。

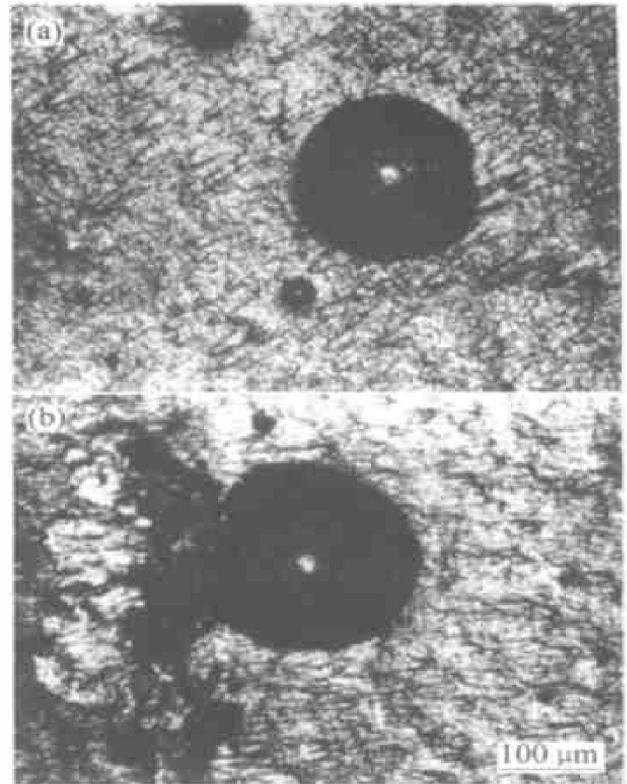


图5 压入实验的压痕形貌

Fig. 5 Indentation morphologies
(a) — $F=150\text{ N}$; (b) — $F=200\text{ N}$

REFERENCES

[1] XU Zhong. Method and Apparatus for Introducing Normally Solid Materials into Substrate Surface [P]. US Patent 4520268, 1985.

[2] XU Zhong. Method and Apparatus for Introducing Normally Solid Materials into Substrate Surface [P]. US Patent 47332539, 1985.

[3] 徐重, 王振民, 古风英. 双层辉光离子渗金属技术[J]. 金属热处理学报, 1982, 1: 71-83.
XU Zhong, WANG Zhen-min, GU Feng-ying. Double glow surface alloying technique[J]. Metal Heat Treatment, 1982, 1: 71-83.

[4] 高原, 刘小萍, 贺志勇, 等. 双辉离子渗钨钼层渗碳组织的电镜分析[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 55-58.
GAO Yuan, LIU Xiao-ping, HE Zhi-yong, et al. An analysis on microstructures of alloyed layer by double glow plasma W-Mo alloying process after carburizing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 55-58.

[5] 李忠厚, 刘小萍, 高原, 等. Fe-W-Mo-Co 时效硬化合金的表面冶金工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 790-793.
LI Zhong-hou, LIU Xiao-ping, GAO Yuan, et al. Surface metallurgical technique of Fe-W-Mo-Co age hardened alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 790-793.

- 793.
- [6] 李成明, 徐重, 田林海, 等. 双层辉光离子渗金属技术等离子体诊断[J]. 应用科学学报, 1999, 17(2): 232 - 236.
LI Cheng-ming, XU Zhong, TIAN Lin-hai, et al. Study on plasma diagnostics of double glow plasma surface alloying technique[J]. Journal of Applied Sciences, 1999, 17(2): 232 - 236.
- [7] 李成明, 田林海, 徐重, 等. 双层辉光离子渗金属中 W-Mo 供给源的研究[J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(4): 109 - 111.
LI Cheng-ming, TIAN Lin-hai, XU Zhong, et al. Study on W-Mo alloy surface in double glow plasma surface alloying [J]. Material Science & Technology, 1998, 6(4): 109 - 111.
- [8] 张旭, 谢锡善, 董建新, 等. Ni-Cr-Mo-Nb 合金的阴极溅射行为[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 179 - 182.
ZHANG Xu, XIE Xi-shan, DONG Jian-xin, et al. Cathode sputtering behavior of Ni-Cr-Mo-Nb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 179 - 182.
- [9] Zhou Z H, Zhang Y J, Yan W H, et al. Studies on hydrodesulfurization of Mo_2N catalysts[J]. Petrochemical Technology, 1996, 25(10): 689 - 692.
- [10] Anitha V P, Bhattacharva A, Patil N G, et al. Study of sputtered molybdenum nitride as a diffusion barrier[J]. Thin Solid Films, 1993, 236(1-2): 306 - 310.
- [11] Wu J D, Wu C Z, Song Z M, et al. Preparation of molybdenum nitrides by laser-promoted nitridation reaction[J]. Thin Solid Films, 1997, 311(1-2): 62 - 66.
- [12] Donovan E P, Hubler G K, Mudholkar M S, et al. Ion beam-assisted deposition of molybdenum nitride films[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 66(1-3): 499 - 504.

Preparation of molybdenum nitride hard coating by double glow discharge technique

LI Xiuyan, TANG Bing, XU Zhong

(Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract The $M\sigma-N$ hard coating on Ti6Al4V substrate was formed by the double glow discharge technique. The phase, hardness and elastic modulus of the coating were analyzed with X-ray diffractometer and nano indentator respectively. The adhesive strength of the $M\sigma-N$ hard coating/Ti6Al4V substrate system was investigated with coating indentator. The results show that, the thickness of $M\sigma-N$ hard coating is about 10 μm ; the coating consists of fcc structure Mo_2N ; the hardness and elastic modulus of the coating are 13.80 GPa and 261.65 GPa respectively. The $M\sigma-N$ hard coating/Ti6Al4V substrate system has good adhesive strength.

Key words: double glow discharge; Ti alloy; molybdenum nitride

(编辑 陈爱华)