

# 多弧离子镀钼层的结构与摩擦学性能研究

## Study on Microstructures and Tribological Performance of Ion Plating Mo Layer

王海斗<sup>1</sup>, 徐滨士<sup>1</sup>, 刘家浚<sup>2</sup>, 庄大明<sup>2</sup>

(1 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

(2 清华大学机械工程系, 北京 100084)

WANG Hai-dou<sup>1</sup>, XU Bin-shi<sup>1</sup>, LIU Jia-jun<sup>2</sup>, ZHUANG Da-ming<sup>2</sup>

(1 National Key Lab for Remanufacturing, Armored Engineering Institute, Beijing 100072, China)

(2 Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 为了提高材料的耐磨性, 采用多弧离子镀钼的方法在 45 钢基底上制备了厚约 3 $\mu$ m 的单质金属钼镀层。通过原子力显微镜和扫描电镜观察、分析了镀层表面、截面与磨损面的形貌和成分, 用 X 射线衍射仪分析了镀层相结构, 用涂层附着力划痕仪测量了镀层与基体的结合强度。摩擦学实验表明, 钼钼层具有良好的耐磨性和优异的抗擦伤能力。钼钼层的失效破坏以镀层剥落为主。

**关键词:** 离子镀; 金属钼; 涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)03-0003-03

**Abstract:** In order to enhance the wear-resistance of materials, the multi-arc ion plating technology was employed to prepare the metal molybdenum layer with 3 $\mu$ m thick on the AISI 1045 steel. A FM and SEM equipped with EDX were adopted to observe and analyze the morphologies and composition of surface, cross-section and worn scar of the plating Mo layer. The phase structure was studied by XRD and the bonding strength between Mo layer and substrate was measured by scratching tester. The tribological experiments showed that the Mo layer possessed a good wear-resistance and an excellent anti-scuffing property. The failure mechanism of plating Mo layer was flaking off.

**Key words:** ion plating; metal molybdenum; plating layer; friction and wear

通过物理气相沉积, 尤其是多弧离子镀的方法在零件表面沉积一层硬质金属或合金涂层, 是提高零件耐磨性能常用的方法<sup>[1,2]</sup>。但是, 仅通过提高硬度来提高寿命, 其寿命增加值是有限的。在这种情况下, 可考虑在硬质涂层的表面增加固体润滑性。金属钼 (Mo) 是硬金属, 化合物二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 是常用的固体润滑剂<sup>[3-6]</sup>。如果能够先在零件表面镀覆一层耐磨性能良好的硬质钼钼层, 再通过真空化学反应法 (如对钼钼层进行低温离子渗硫处理<sup>[7]</sup>) 或摩擦化学反应法 (如将含硫添加剂加入润滑油, 钼钼层与添加剂中的硫发生摩擦化学反应) 在钼钼层表面原位生成一层二硫化钼膜, 从而得到由硬质金属钼和固体润滑剂二硫化钼共同组成的复合涂层, 将会使零件在耐磨的基础上更好地减摩, 从而进一步提高零件寿命。基于此, 研究单质钼钼层的耐磨、抗擦伤性能成为下一步研究 (钼+二硫化钼) 复合涂层摩擦学性能的基础。本工作重点讨论了单质钼钼层的组织结构及耐磨、抗擦伤性能。

## 1 实验方法

实验材料选用 45 钢, 经淬火加低温回火处理后, 硬度为 52HRC, 表面经抛光后粗糙度  $R_a$  为 0.13 $\mu$ m。在 MIP-6-800 型旋转式多弧离子镀膜设备中沉积出单质金属钼 (Mo) 层。设备示意图见图 1。镀膜时, 试样挂于真空炉内恰当位置并匀速旋转, 炉内圆周对称位置处放置的三个钼靶同时工作, Mo 离子束流在负偏压作用下被加速冲向基体表面并沉积下来。沉积时间 1 h。

摩擦磨损实验在 QP-100 球盘实验机上进行。上试样为  $\phi 12.7$  mm 的 GCr15 钢球, 硬度 770HV, 下试样为表面施镀了金属钼层的圆盘状 45 钢试样, 尺寸为  $\phi 60$  mm  $\times$  5 mm。实验时上试样固定, 下试样旋转。实验在室温大气中进行, 用 40# 机油滴油润滑, 50 $^{\circ}$ C 时运动粘度为 37~43 mm<sup>2</sup>/s, 供油速率为 5 mL/min。作为对比, 45 钢原始表面的摩擦学性能也在同一实验

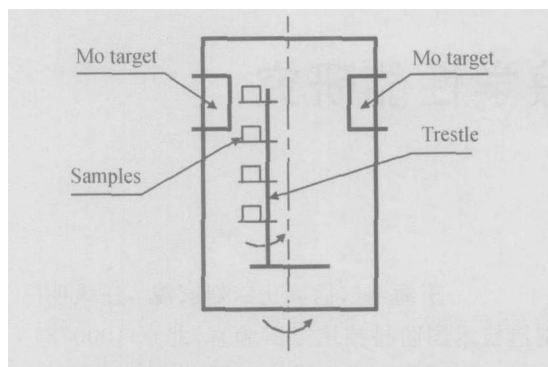


图 1 多弧离子镀膜设备示意图

Fig. 1 The schematic map of MIP-6 800

机上进行实验。磨损量用镀层磨痕宽度表示。擦伤载荷由镀层发生擦伤时所承受的砝码重量表示, 擦伤载荷越大说明镀层的承载能力越好。测定磨损量随载荷变化时, 固定时间 7.5 min, 固定速度 1.49 m/s, 载荷变量分别为 24, 82, 140, 198 N。测定擦伤载荷随速度变化时, 速度变量分别为 1.12, 1.49, 1.87, 2.25, 2.70 m/s。在各速度下, 试样先在 12 N 下跑合 1 min, 然后加载至 70 N, 2 min 后再次加载, 每次加载

增幅为 58 N, 每次加载后磨损时间为 2 min。由记录仪记录摩擦力的变化, 当摩擦力突然增大, 并伴有较大振动和噪音时, 则认为镀层已发生擦伤, 此时的砝码重量即为擦伤载荷。用丙酮超声清洗摩擦试样后进行微观分析。

采用原子力显微镜 (AFM) 及扫描电子显微镜 (SEM + EDX) 分析镀钼层表面、截面及磨损面的形貌与元素面分布; 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析镀钼层相结构; 采用涂层附着力划痕仪检测镀钼层与基体的结合强度。

## 2 镀钼层的组织结构与摩擦学性能

### 2.1 镀钼层的组织结构

图 2a 为多弧离子镀钼层的表面形貌, 可以看到致密而较整齐的柱状晶, 说明钼层是以垂直于基材方向连续生长的, 柱状晶较粗大, 直径大于 100 nm。图 2b 为多弧离子镀钼层的截面形貌, 可见镀层很薄, 约 3 μm。镀钼层很致密, 与基体结合良好。

图 3 为多弧离子镀钼层 X 射线衍射谱图, 可以看

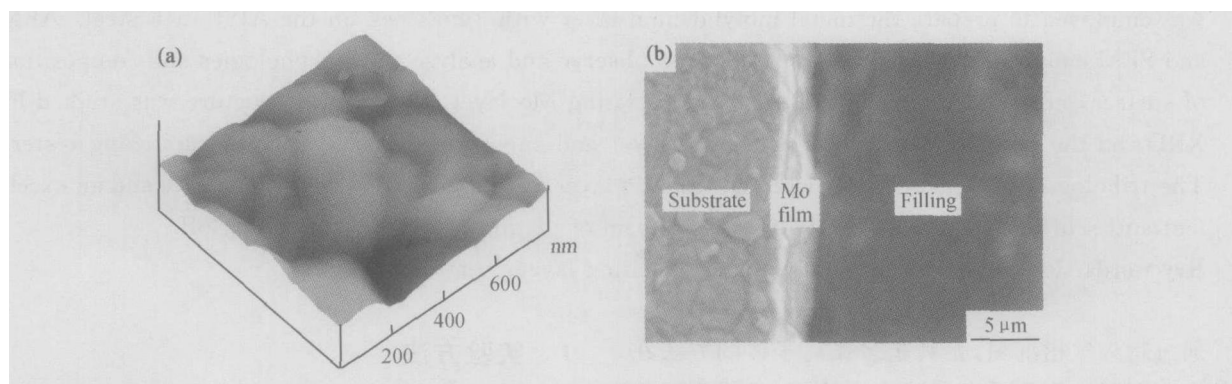


图 2 多弧离子镀钼层的表面与截面形貌 (a) 表面形貌; (b) 截面形貌

Fig. 2 Morphologies of ion plating Mo layer (a) surface morphology; (b) morphology of cross section

到明显的单质 Mo 的特征峰。Fe 峰的产生是因镀钼层很薄, 射线穿透镀层将基体 Fe 的信号反映了出来。图 4 为镀钼层与基体结合强度的划痕曲线, 突然出现的高峰表示镀层与基体的结合被破坏。高达 68 N 的结合强度值表明, 镀层与基体结合紧密, 镀层可得到基体有力地支撑。

### 2.2 镀钼层的摩擦学性能

图 5a, b 所示分别为离子镀钼层和原始 45 钢的磨损量随载荷变化曲线和抗擦伤载荷随速度变化曲线。可以看到, 离子镀钼层不论在耐磨性方面还是在抗擦伤方面都明显优于原始 45 钢。图 5a 显示, 载荷越大, 镀钼层的相对耐磨性就越好, 当载荷达到 198 N 时, 其磨损量只为原始 45 钢的一半。图 5b 显示, 摩擦转速

越低, 离子镀钼层的相对抗擦伤能力就越强, 当转速为 1.12 m/s 时, 其擦伤载荷达到原始 45 钢的 4 倍。观察发现, 镀钼层对转速非常敏感, 转速增加时抗擦伤能力快速下降。这可能是因为在高速下摩擦热剧烈上升, 镀钼层被很快软化, 在正压力与摩擦力作用下被破坏, 丧失了抗擦伤能力。

### 2.3 镀钼层的耐磨机理

离子镀钼层之所以具有良好的耐磨性能和优异的抗擦伤能力, 是由钼的结构特点和镀钼层的成膜特性决定的。钼是一种硬金属, 密度较大 ( $10.2 \text{ g/cm}^3$ ), 涂层较致密。镀钼层与 GCr15 钢球的摩擦过程实际就是镀钼层的微凸体与 GCr15 钢球的微凸体相互作用的过程, 由于镀钼层较硬, 其微凸体整齐而致密 (见图

2a), 因此 GCr15 钢球的微凸体无法对镀钼层造成较大的犁削破坏, 表现为镀钼层的磨损量小。擦伤是粘着磨损的极端表现。对于镀钼层和 GCr15 钢球这一对摩擦副而言, 它们的原子配副方式是  $M \ominus Fe$ 。根据金属学与摩擦学原理可知<sup>[8]</sup>, 同种金属摩擦, 最易发生粘着, 异种金属之间是否发生粘着, 取决于金属之间的互溶性和晶体结构的异同。从互溶性方面看, 钼与铁

在元素周期表中的位置较远, 晶体原子属性差异较大 (钼、铁的原子半径分别为 2.01nm 和 1.72nm, 钼、铁的熔点分别为 2890℃和 1809℃), 两者之间的互溶性较差; 从晶体结构方面看, 铁与钼都是体心立方结构, 这是一种不易发生粘着的晶体结构。因此镀钼层与 GCr15 钢球之间不易发生粘着, 表现出优异的抗擦伤性能。

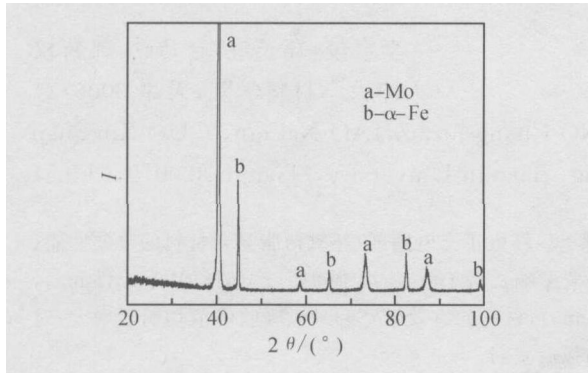


图 3 镀钼层的 XRD 衍射花样

Fig. 3 Phase structure of layer by XRD

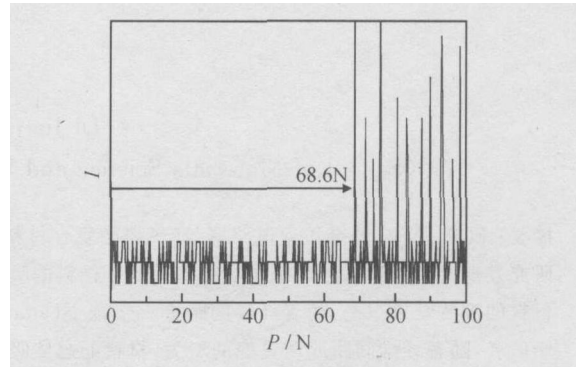


图 4 镀钼层与基体的结合强度

Fig. 4 Bonding strength between layer and substrate

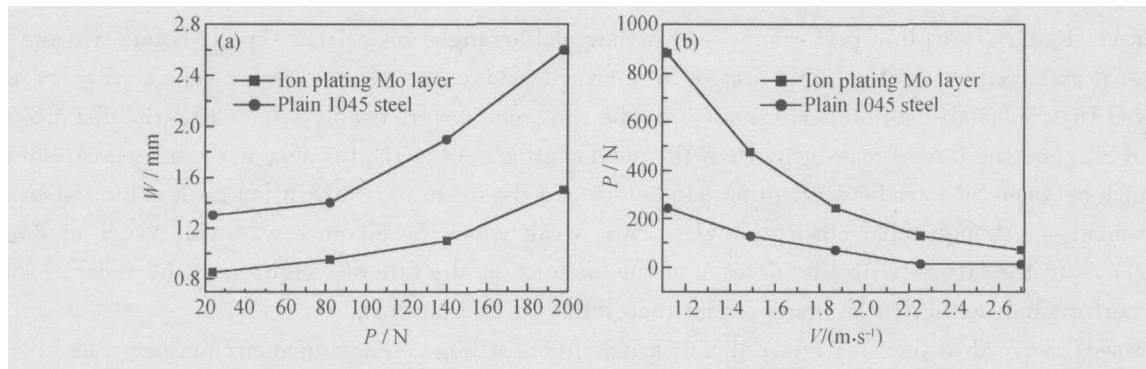


图 5 离子镀钼层的摩擦学性能 (a) 磨损量随载荷变化曲线; (b) 擦伤载荷随速度变化曲线

Fig. 5 The tribological properties of plating Mo layer (a) variation of wear width with load; (b) variation of scuffing load with velocity

图 6a 为镀钼层擦伤发生后的磨损形貌, 图 6b, c 为钼与铁元素的面分布。可见完整的镀钼层已被破坏, 残留着不连续的钼层块。擦伤实验时, 随着载荷越来越大, 镀钼层受到的循环正压力与摩擦力也越来越大, 也就是受到的剪切破坏越来越强; 而且摩擦热越来越

越高, 对镀钼层的软化作用越来越强, 当这些外力综合作用超过镀钼层与基体的结合强度时, 镀钼层就在那些结合最薄弱的位置开裂剥落, 裸露出金属基体。当基体与钢球直接接触后, 同种金属间强烈的粘着倾向使得粘着迅速发生, 擦伤随即产生。

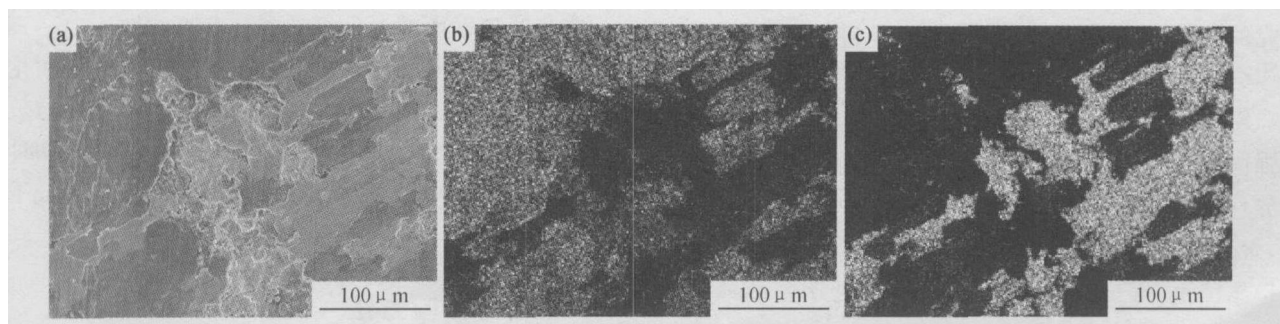


图 6 离子镀钼层的擦伤形貌与元素分析 (a) 擦伤形貌; (b) 铁元素的面扫描; (c) 钼元素的面扫描

Fig. 6 The scuffing morphology and elements analysis of plating Mo layer

(a) scuffing morphology; (b) distribution map of iron; (c) distribution map of molybdenum (下转第 29 页)

1h, Cu-Fe 原位纤维复合材料发生回复, 在回复过程中, 材料的纤维结构没有发生很大变化, 但纤维结构内部缺陷减少, 尤其是空位减少; 另一方面, 在热处理的过程中, 纤维状铁沉淀出来, 净化了基体, 这为后续加工材料的导电率的提高提供了前提。纤维状铁的沉淀, 对提高强度贡献很大, 主要体现在两个方面: 其一, 在中间热处理后变形初期, 铁沉淀阻止位错的运动, 使位错增殖, 使 Cu-Fe 原位纤维复合材料显微结构内部保持高位错密度, 造成材料强度提高; 其二, 在变形量较大时, Cu-Fe 原位纤维复合材料显微结构呈无位错状态, 铁沉淀形成细小的纤维, 具有高的界面面积, 使材料的强度提高。在 450℃ 以上热处理 1h, 材料的强度下降, 因为此时材料已发生充分再结晶, 材料的显微组织已失去原来的纤维结构。

### 3 结论

(1) Cu-Fe 合金经室温变形后, 铁相由铸态的树枝状变成纤维状组织, 且其厚度随形变量增加而减小。

(2) 随形变量增加, 材料极限抗拉强度及电阻率均增加, 经中间热处理二者都降低, 在随后的形变中它们又随形变量的增大而增高。

(3) 采用合适的中间热处理工艺, 可以明显地提高 Cu-Fe 合金的强度及导电性, 使之具有高强度与高导电性的良好结合。

### 参考文献

- [1] HONG S I, HILL M A, KIM H S. Strength and ductility of heavily drawn bundled Cu-Nb filamentary microcomposite wires with various Nb contents[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(10): 2457-2462.
- [2] SPILZIG W A. Strength and electrical conductivity of a deformation-processed Cu-5% Nb composite[J]. Metal Trans A, 1993, 24: 7-14.
- [3] 王英民, 毛大立. 形变纤维增强高强度高电导率的 Cu-Ag 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 295-298.
- [4] ZHANG D L. Effect of the amount of cold working and aging on the ductility of a Cu-15% Cr-0.2% Ti in situ composite[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 266 A: 99-108.
- [5] BOLTAX A. Precipitation processes in copper-rich copper alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1960, 218: 812-821.
- [6] BENGHALEM A, MIRREIS D G. Microstructure and strength of wire drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 397-406.
- [7] GAYATHRI RAO, JAMES M HOWE, PAUL WYNBLATT. Analysis of interfacial structure of a twinned variant of Ag precipitate in Cu-Ag alloys[J]. Scripta Metallurgica Materialia, 1994, 30(6): 731-736.

收稿日期: 2004-09-23; 修订日期: 2004-12-20

作者简介: 崔兰(1962-), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事透射电子显微镜测试工作, 联系地址: 天津大学分析中心(300072)。

(上接第 5 页)

### 3 结论

(1) 利用多弧离子镀钼的方法在 45 钢基体上制备了厚约 3μm 的单质金属钼层, 镀钼层与基体结合紧密。

(2) 镀钼层具有良好的耐磨性和优异的抗擦伤性能。

(3) 镀钼层的失效破坏以剥落为主。

### 参考文献

- [1] MENUIER F, MACHET J. Experimental and theoretical studies of growth mechanisms of hard wear resistant carbon-based films on three-dimensional substrates[J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6(8): 970-974.
- [2] TAKI Y, TAJIMA N, TAKAI O. Effects of deposition pressure on structure and hardness of amorphous carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating[J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1-2): 165-172.
- [3] 盛选禹, 雒建斌, 温诗铸. MoS<sub>2</sub> 超细粉制备耐磨涂层及其性能[J]. 润滑与密封, 2000, (6): 33-35.
- [4] 郭会清. 刷镀 Ni-SiC-WG-MoS<sub>2</sub> 复合镀层性能的研究[J]. 郑州轻

工业学院学报(自然科学版), 1997, 12(1): 40-44.

- [5] RIGATO V, MAGGIONI G, BOSCARINO D, et al. A study of the structural and mechanical properties of Ti-MoS<sub>2</sub> coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119(9): 176-183.
- [6] FOX V C, RENEVIER N, TEER DG, et al. The structure of tribologically improved MoS<sub>2</sub>-metal composite coatings and their industrial applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119(9): 492-497.
- [7] 王海斗, 庄大明, 王昆林, 等. 钢表面钼沉积及渗硫复合改性层的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 188-191.
- [8] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. 35.

基金项目: 自然科学基金重点项目(50235030), “863”项目(2003AA331130)

收稿日期: 2004-01-12; 修订日期: 2004-09-20

作者简介: 王海斗(1969-), 男, 工学博士, 副教授, 从事微纳米固体润滑薄膜及装备再制造工程研究, 联系地址: 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072)。