

## 氮化钼基硬质涂层研究进展\*

## Development of MoN-Based Hard Coating

南昌航空大学材料科学与工程学院 张国光 李春 方前锋  
中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷研究室 刘庆 杨俊峰

**[摘要]** 利用直流反应磁控溅射技术,使用 Mo 与 C、Si、Al、W 的复合靶,在不锈钢和硅(100)衬底上分别制备了 MoCN、MoSiN、MoAlN、MoWN 涂层。利用 XRD、XPS、SEM、HRTEM 方法分析了薄膜的微观结构,利用纳米压痕技术和热重分析法测试了薄膜的硬度和抗氧化性能。研究表明,通过纳米复合化和固溶强化,可以大幅度提高 MoN 基硬质薄膜的硬度和抗氧化温度,说明 MoN 基硬质涂层具有较好的综合性能,可望在航空工业中得到广泛应用。

**关键词:** 磁控溅射 氮化钼 硬质薄膜

**[ABSTRACT]** The MoCN, MoSiN, MoAlN, and MoWN coatings are synthesized on the substrates of stainless steel or silicon (100) with reactive magnetron sputtering method by using Mo, C, Si, Al and W composite target. The microstructure of these films were analyzed by XRD XPS SEM and HRTEM, and the hardness and oxidation resistance of these films are characterized by nano-indentation and TGA. The results illustrate that the hardness and oxidation resistance of the MoN-based films can be greatly enhanced through the nano-composite method and solid solution strengthening. Therefore, MoN-based hard coatings possess good comprehensive performance and would be applied widely in the aviation industry.

**Keywords:** Magnetron sputtering Molybdenum nitride Hard film

随着现代精密切削加工业的发展,现代制造业对刀具的寿命、加工精度以及可靠性等综合性能的要求越来越高,传统刀具已不能满足这些新的要求。在传统刀具上沉积具有更高硬度的涂层,不仅能够保持基体良好的韧性,还能有效地提高刀具的表面硬度、复合韧性以及抗高温氧化等性能,从而可以大幅度提高刀具

的生产效率和使用寿命(如在高速钢刀具上沉积 TiN、TiAlN 或 TiC 等硬度超过 20GPa 的硬质涂层,可以使刀具的寿命提高 3~10 倍,加工效率提高 50%),这种硬质涂层技术迎合了现代制造业对切削刀具的高要求,被认为是切削刀具技术发展史上的一次革命。涂敷表面涂层的高速钢刀具和硬质合金刀具因此得到了广泛的应用,近年来在工业发达国家中,涂层刀具已占全部刀具使用量的 80% 以上,并呈继续增长的趋势<sup>[1-3]</sup>。

硬度超过 40GPa 的硬质涂层一般称为超硬材料。超硬材料按机理可以分为两大类:一类是内禀性超硬材料,其超硬性能来自于自身牢固的化学键,这种超硬材料仅限于几种以 B-C-N 为基的强共价键化合物,如金刚石、c-BN、 $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等;另一类是外禀性超硬材料(包括多层膜和纳米复合薄膜),其硬度和力学性能取决于特别设计的微观结构,如纳米复合超硬薄膜 nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[4-6]</sup>。纳米复合超硬薄膜的硬度有所提高是由于形成了纳米晶/纳米晶或纳米晶/非晶复合结构。这种设计纳米复合超硬材料的概念是在二元(或多元)系统中通过热力学驱动的强大沉淀分解现象(如 Spinodal 分解)而形成相互镶嵌和匹配的两相颗粒以及强结合的界面。一方面,很好地结合的界面使得晶界不易滑动;另一方面,在纳米尺度范围,位错和微裂纹的生成和扩展受到了极大的限制。从应用讲,外禀性超硬材料具有更大的发展空间,这是因为不但原材料的选择自由度大,而且人们还可以通过设计和控制微观结构来优化材料的性能。因此,以过渡金属氮碳化物为代表的超硬材料正在引起人们越来越大的关注<sup>[7-8]</sup>。

尽管氮化钼的硬度<sup>[9]</sup>与氮化钛的相比要低一些,它却被认为是很有潜力用来制备低摩擦系数和高抗磨损性能的新材料<sup>[10-11]</sup>。但由于其较低的抗氧化温度<sup>[12]</sup>限制了它用作硬质涂层材料,更多的研究集中在氮化钼的催化活性方面<sup>[13-14]</sup>。如果通过纳米复合和固溶强化等技术来进一步提高氮化钼的硬度和抗氧化性能,则可得到综合性能良好的氮化钼基硬质薄膜。本文中,我们

\* 航空科学基金(20071656004)资助。

采用磁控溅射方法,通过在氮化钼加入碳、硅、铝、钨等元素,获得了具有较高硬度、较高抗氧化温度和较低摩擦系数的氮化钼基硬质薄膜,该类薄膜可望应用于刀刀具和工模具的硬质涂层。

## 1 试验过程

### 1.1 试验材料与涂层制备

采用沈阳科学仪器厂研制的 JGP-350B 型磁控溅射仪,利用直流反应磁控溅射法制备 MoN 基硬质涂层。将高纯钼( $\phi 60\text{mm} \times 2\text{mm}$ ) 分别与高纯石墨、铝、硅、钨等镶嵌而成复合靶,来制备 MoCN、MoAlN、MoSiN 和 MoWN 硬质薄膜。靶基距为 60mm,溅射的本底真空为  $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,溅射气压为 1Pa,溅射功率固定在 160W,衬底偏压为 -80V,氩气为溅射气体,氮气为反应气体,通过质量流量计调整氮偏压 ( $0.5 \sim 0.75\text{Pa}$ ),沉积温度为  $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

衬底使用单晶硅(100) 和不锈钢片。将抛光过的不锈钢片和单晶硅片按照以下步骤处理:① 在盐酸、双氧水和去离子水混合液(按体积百分比 1:2:5 配置)中煮沸  $5 \sim 10\text{min}$ ;② 用去离子水冲洗;③ 用乙醇或丙酮超声清洗。不锈钢作衬底是为了下一步进行薄膜的硬度测试,而硅片作衬底则是为了进行薄膜的结构表征、成分分析以及膜厚的测量。

### 1.2 涂层的分析与测试

利用 X 射线衍射仪(Philips PRO) 对样品进行物相和晶体结构分析;利用场发射扫描电镜(Sirion 200 FEG) 观察薄膜的表面和截面形貌;利用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB MK II) 对薄膜成分进行分析,试验前我们利用 3 keV 能量的氩离子对薄膜表面轰击 3min,以消除表面的氧化层;利用纳米压痕仪(Nanoindenter 2004) 测量沉积在不锈钢衬底上的薄膜的硬度和弹性模量,为了减

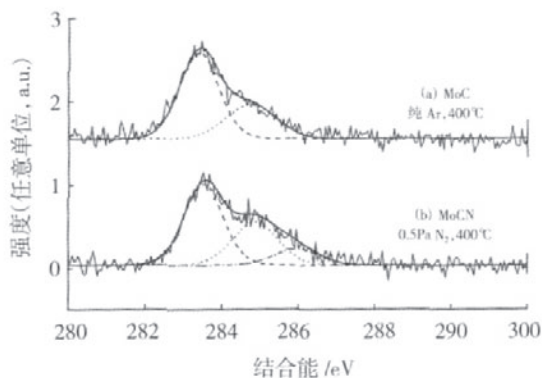


图 1 MoC 和 MoCN 薄膜的 XPS 能谱 -C1s  
Fig.1 XPS spectra (C1s) for MoC and MoCN films

少衬底的影响,压入深度被控制在薄膜厚度的 10% 以内,为了减少测量误差,每个样品测量 9 次后取平均值;利用热重分析仪(Pyris D) 研究薄膜在空气气氛下的抗氧化性,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 微结构

为了在 MoN 中形成纳米复合结构,引入 C 和 Si 进行了试验,因为 C 和 Si 很容易与 N 结合形成  $\text{CN}_x$  和  $\text{SiN}_x$  第二相。图 1 为 MoC 和 MoCN 薄膜的 X 射线光电子能谱(XPS 谱)的 C1s 分谱(衬底温度为  $400^\circ\text{C}$ )。从图中可见,在纯氩气溅射气氛下得到的  $\text{Mo}_2\text{C}$  薄膜的 C1s 谱,可以分解为结合能分别为 284.8eV 和 283.4eV 的两个峰。前者对应着非晶碳 C—C 键(由于定标的需要而人为引入的),后者对应着 C—Mo 键,这与文献 [15-17] 报道的结果一致。在 0.5Pa  $\text{N}_2$  分压下制备的 MoCN 薄膜除了在 284.8eV 和 283.4eV 的位置上出现了两个相似的峰以外,还在结合能为 285.9eV 的位置上出现一个峰,对应于非化学计量比的非晶  $\text{CN}_x$  中的 C—N 键<sup>[18-19]</sup>。因为 XRD 的结果显示 MoCN 薄膜的结晶相为六角  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,而且  $\text{Mo}_2\text{C}$  和  $\text{Mo}_2\text{N}$  的 XRD 谱几乎一样,又因为 XPS 谱发现存在 Mo—N 键,所以,MoCN 薄膜的微观结构可以认为是由  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{N})$  结晶相和  $\text{CN}_x$  非晶相构成<sup>[20]</sup>。至于  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{N})$  结晶相到底是由  $\text{Mo}_2\text{C}$  和  $\text{Mo}_2\text{N}$  混合而成还是固溶而成的,则需要更一步精确的试验和仔细的分析。

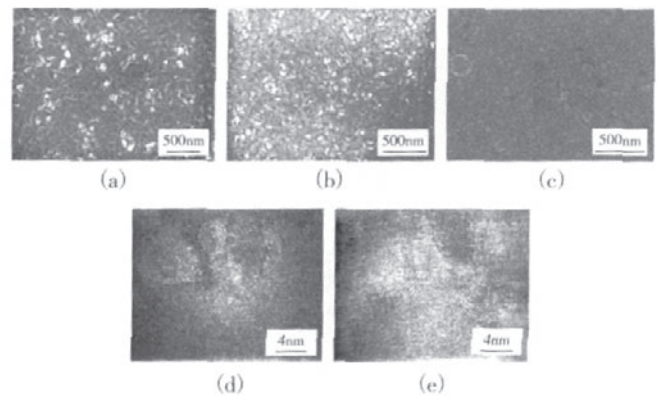


图 2 氮偏压为 0.5Pa,衬底温度为  $400^\circ\text{C}$  时,MoAlN(a)、MoCN(b)、MoWN(c) 薄膜的 SEM 表面形貌以及 MoSiN(d) 和 MoN(e) 薄膜的高分辨透射电镜照片  
Fig.2 SEM photographs for MoAlN (a), MoCN (b), MoWN (c) films and the HRTEM photographs for MoSiN (d) and MoN (e) films that deposited at a nitrogen partial pressure of 0.5 Pa and substrate temperature of  $400^\circ\text{C}$

对 MoSiN 薄膜的类似分析表明, MoSiN 薄膜的微观结构是由 Mo<sub>2</sub>N 结晶相和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非晶相构成的<sup>[21]</sup>。

图 2 是氮偏压为 0.5Pa, 衬底温度为 400℃ 时, MoAlN (a)、MoCN (b)、MoWN (c) 薄膜的场发射扫描电镜照片(SEM)以及 MoSiN (d) 和 MoN (e) 薄膜的高分辨透射电镜照片(HRTEM)。从 SEM 图上可以看到, MoAlN、MoCN、MoWN 薄膜的表面都比较平整、光滑, 没有明显的大颗粒堆积, 也没有裂纹和孔洞出现。薄膜的晶粒尺寸均在 100nm 以下, 且分布比较均匀。根据 XRD 的测试结果, 由谢乐公式计算得到晶粒尺寸约为 40nm。从高分辨透射电镜照片可以清楚地看到微晶的晶格, 说明薄膜结晶良好, 而且晶界和非晶区也明显可见。

从上述测试结果可知, MoCN 和 MoSiN 薄膜的微观结构均为典型的纳米复合结构。

## 2.2 硬度和模量

从图 3 可知, MoAlN、MoCN、MoSiN 和 MoN 薄膜的硬度和杨氏模量分别介于 27~30GPa 和 350~500GPa 之间。其硬度值接近于微晶的 MoN 薄膜<sup>[22]</sup>, 但却远远高于大晶 MoN 和 MoC 薄膜的 13~18GPa<sup>[10,23-24]</sup>。这是由于薄膜形成的纳米晶镶嵌在非晶中的纳米复合结构、细小的晶粒以及致密的表面形貌所致。而 MoWN 薄膜的硬度和杨氏模量高达 47GPa 和 580GPa, 这种巨大增加可以归结为固溶强化、晶粒细化、膜的致密性以及电荷分布变化等多方面联合作用的结果。据文献[25]报道, CrWN 薄膜的力学性能强烈地受到在 Cr、W、N 间电荷分布状态的影响, CrWN 薄膜中较高的共价比例导致其硬度远高于 CrN 薄膜, 在 CrTiN 薄膜和 CrMoN 薄膜中<sup>[22,25]</sup>也观察到了类似的结果; 另一方面, 较大的客体原子(W) 替换主体原子(Mo) 导致晶格内产生压应力<sup>[26]</sup>, 这也会导致硬度增加。

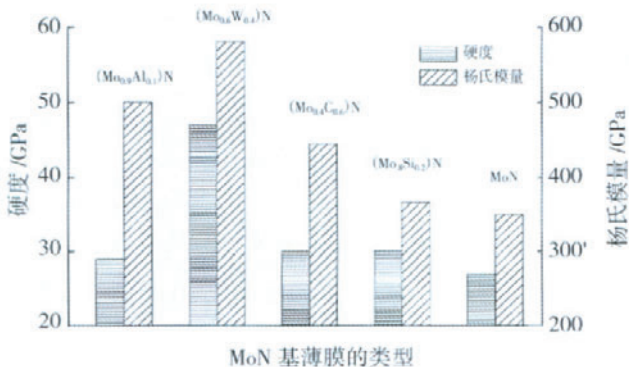


图 3 不同 MoN 基薄膜的硬度和杨氏模量  
Fig.3 Hardness and Young's modulus of various MoN-based films

## 2.3 抗氧化性能

图 4 为在氮偏压为 0.5Pa, 衬底温度为 400℃ 条件下制备的 MoAlN 和 MoCN 薄膜的热重曲线, 测试气氛为空气。

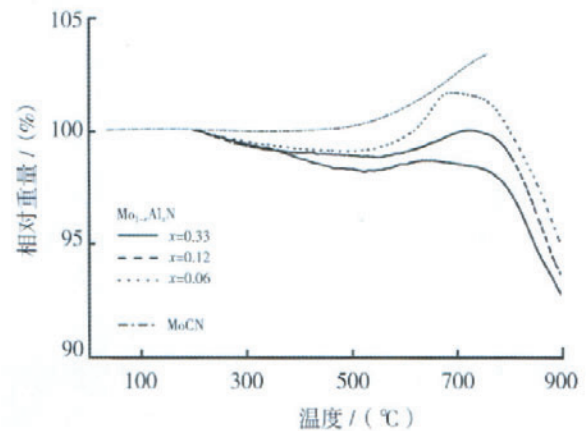


图 4 MoAlN 和 MoCN 薄膜的热重曲线  
Fig. 4 TGA curves of MoAlN and MoCN films

在 600℃ 左右, MoCN 薄膜的热重曲线开始迅速升高, 说明薄膜开始被氧化, 由此可知薄膜的抗氧化温度约为 600℃。这比 MoN 薄膜的抗氧化温度(450~500℃<sup>[12]</sup>)提高了 100℃ 以上, 这是因为 MoCN 薄膜中存在非晶 CN<sub>x</sub> 相的缘故。MoAlN 薄膜的热重曲线开始上升的温度随着 Al 含量的增加而增加, 当 Al 含量为 33% 时, 该特征温度为 700℃。可见 Al 的加入可以显著地提高 MoN 的抗氧化性能, 这是因为在薄膜的最外层表面形成了一层稳定的非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄层, 它阻止了薄膜的进一步氧化, 其抗氧化机制与 TiAlN 薄膜的一致<sup>[27]</sup>。

## 2.3 摩擦系数

随着生产效率和加工精度的不断提高, 人们对超硬涂层提出了越来越高的要求, 除了要具有较高的硬度外, 还要在与基底结合力、摩擦系数、韧性、高抗氧化性等方面具有较优异的性能。尤其在膜基结合力足够大时, 摩擦系数是一个非常重要的指标。同时具有较高硬度和较低摩擦系数的材料不多, 主要有金刚石(或类金刚石)膜<sup>[28-29]</sup>, 但金刚石薄膜的抗氧化性能一般难以提高, 通常在 400℃ 以下。最近的研究表明<sup>[21]</sup>, MoSiN 薄膜以及 MoN 薄膜在大气环境下的摩擦系数仅为 0.22~0.28 (见图 5), 虽然比金刚石薄膜或类金刚石膜的摩擦系数 (<0.1) 大, 但远小于 TiSiN 薄膜的摩擦系数(约为 0.7)<sup>[30]</sup>, 而且具有较高的抗氧化温度(600℃)。因此, 该类薄膜可望在同时需要优良的耐磨性和低摩擦系数的场合得到应用。

(下转第 91 页)

划制定页面选定后,前台传出的参数 MC 中含有部件优先排产(业务规则颗粒的名字),数据表的索引(用于业务规则结果调用数据表的参数), $p, n, m, i, r, a, l$  按照相应的图示规则的集合放入前台页面相应的控件对象或控件传递的内容,用于返回结果集合。其中  $p$  中存放的控件对象的内容为业务规则的输入项,包括计划号、批架次号、机型; $n$  和  $m$  为需要系统按照要求作数据检查的项目。这种方式能够解决在实施过程中对系统进行更改的时间上的要求,同时对于实施人员来说,在产生变化的情况下,做快速交接方面具有一定优势,而且当存在异构接口时,方便转化为 XML 文件,提供通用接口。

## 5 结束语

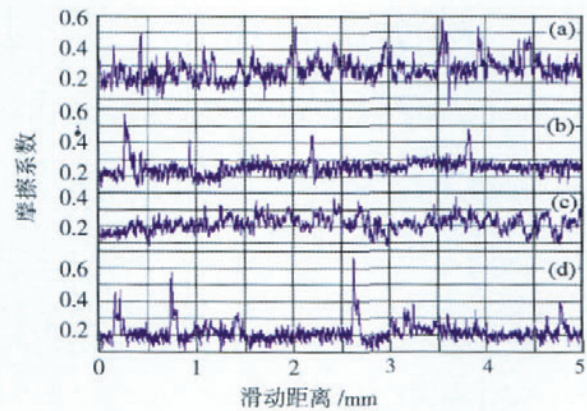
目前,复合材料数字化生产线建设过程中,第一目标就是要打通整个产线的数据流,在打通数据流的过程中,单一产品数据源无疑起着重要的作用,但是制造过程中,产品信息的“完整、有效、唯一”这 3 个特性需要复材制件生产管理系统的支持,因此计划排产和计划执行跟踪在数据流的打通中起着重要的作用。关于复材制件生产管理平台,下一步的重点工作必将转移到数据流的优化方面,本文给出在分析复合材料制件生产排产过程中的任务对象基础上,合理为复合材料车间生产计划进行分段制定,结合现场实际进行复合材料生产计划顺序的制定,在实际应用中更具有可操作性,并发挥其指导作用,可以有效地完成设计和制造的信息集成。同时在完工时间问题上给出优化的方法,在软件的实现方面给出了扩充优化业务模型的方法,对于进一步优化数据流具有一定的指导意义。该方法在国内某航空集团的复合材料数字化生产线中使用,针对批量生产任务取得了非常好的效果,目前正开发新的业务规则颗粒,完成适应异常生产任务的计划模型。

## 参 考 文 献

- [1] 李中阳,齐二石,安景玲. 生产排程与模型构建研究. 制造业自动化,2005,27(2): 17-20.
- [2] 张晓东,严洪森. 多级车间生产计划和调度的集成优化. 机械工程学报,2005,41(9): 98-105.
- [3] Jing Shaohong, Meng Qingjin. Research on MES architecture and application for cement enterprises. IEEE International Conference on Control and Automation, Guangzhou, CHINA, 2007.
- [4] 覃一宁,王伟,王建军. 流程工业生产计划与调度系统的对象建模方法. 计算机集成制造系统,2006,12(1): 44-49.
- [5] 唐横永,赵传立. 排序引论. 北京:科学出版社,2002.

(责编 侧卫)

(上接第 85 页)



(a) Mo/Si=4.2;(b) Mo/Si=2;(c)Mo/Si=0.6;(d)MoN<sub>x</sub>

图 5 不同薄膜的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient of various films

## 3 结束语

随着航空工业的迅猛发展,相继开发出许多新型铝合金、钛合金和高温镍基合金。铝合金虽然较易切削,但切削时容易粘刀,产生积屑瘤,降低了表面加工质量,特别是随着铝合金中硅含量的增加,加工难度也增大;钛合金和高温镍基合金属于难加工材料,在高速加工中有切削力大、切削温度高、加工硬化、粘刀现象严重、刀具易磨损等优点。因此,航空铝、钛合金等材料的性能特点要求刀具涂层材料具有高的化学稳定性和红硬性、摩擦系数小、附着力高等良好的综合性能,以克服切削时容易粘刀、切削力大、刀具易磨损等优点。而具有低摩擦系数的 MoN 基硬质涂层具有较好的综合性能,基本能够满足上述要求。如果对其性能进行进一步优化,预期该类材料将会在航空工业中得到广泛的应用。

本文有参考文献 30 篇,由于篇幅所限未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。(责编 岩石)

## 2009 直升机发展论坛将于 11 月天津召开

2009 年 11 月 5 日,记者从中国航空工业集团公司成立一周年媒体日活动现场获悉,11 月中旬中航将在天津举办中国直升机发展论坛。

据介绍,此次论坛主办方将就国家航空应急救援体系建设、直升机在航空应急救援过程中的能力和应用、国产直升机在国家航空应急救援体系装备建设中发挥的主导作用及通用航空在国家航空应急救援体系建设中的地位与作用等议题展开探讨。(本刊记者 七丁)