

钨表面双辉等离子渗镍组织及机理

孟氢钊 沈以赴 杨宗辉 陈文华

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210009)

摘要:采用双辉等离子渗金属技术在钨表面进行渗镍实验, 并采用XRD, SEM, EDX等分析手段对渗镍试样的微观组织进行了表征。结果表明, 镍改性层与基体结合良好, 无明显缺陷。改性层与基体表面之间存在明显的扩散层, 扩散层中存在少量NiW和Ni₄W中间相。利用划痕法研究了渗镍层与基体间的结合强度。结果表明: 持续加载100 N未发生改性层剥落现象。对钨表面双辉等离子渗镍改性层的形成机制进行了探讨。

关键词:双辉等离子; 镍; 钨; 冶金结合

中图分类号: TB941

文献标识码: A

文章编号: 1005-2615(2012)03-0405-04

Mechanism and Microstructure of Ni Coating on W Prepared by Double Glow Plasma

Meng Qingbei, Shen Yifu, Yang Zonghui, Chen Wenhua

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: A Ni-modified coating is prepared on the W substrate by double glow plasma method. Microstructure of as-prepared coating are examined by XRD, SEM and EDX, respectively. The results indicate that a good combination of Ni coating and W substrate, with no significant defects, is obtained. The transition layer, containing few NiW and Ni₄W interphases, forms between the Ni coating and W substrate. The adhesive strength between the Ni layer and the substrate is studied by using the scratch method. Results show that the alloying layer does not flaked till continuously loading to 100 N. The formation mechanism of transition layer is discussed.

Key words: double glow plasma; nickel; tungsten; metallurgical bonding

钨及其合金是一种耐高温材料, 具有熔点高、高温强度优良、导热性质好、热膨胀系数小、吸收射线能力强、耐腐蚀性良好以及屏蔽射线功能优异等优点, 因而广泛应用于核工业、航空、航天、军事及电子工业等高温和高真空领域^[1-4]。但钨的比重大, 加工困难, 在高温下容易被氧化, 且在与其它金属焊接过程中由于热膨胀系数小, 导致热应力过大, 容易产生裂纹, 影响焊接接头强度。如果能在其表面镀覆一层具有防护性能的金属则可防止其氧化, 同时可以提高材料表面的耐蚀、耐氧化、可焊性等

性能, 钨及其合金的应用将得到扩展。

已知现有关于钨表面涂敷的技术包括电镀、化学镀、气相沉积等^[5-7]。但以上表面涂敷技术获得的镀层与基体结合形式为机械结合, 结合力有限, 在热应力作用下容易脱落造成失效。化学镀Ni-P合金热处理后可以达到一定程度的冶金结合, 但前处理及后续热处理工艺复杂, 且镀液易失效, 成本较高。

本文采用双层辉光等离子渗金属方法在纯钨表面制备了镍改性涂层, 研究了改性层中合金相的形成机制, 并测试了改性层的结合力。

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2007201)资助项目;江苏省科技大学先进焊接技术省级重点实验室开放研究基金(JSJWT-06-02)资助项目。

收稿日期:2011-05-30; **修订日期:**2012-01-04

通讯作者:沈以赴, 男, 教授, 博士生导师, 1964年出生, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn。

1 实验内容

1.1 基体材料及靶材

试样选用江苏省茂源进出口有限公司提供的纯钨棒,纯度为99.99%。利用线切割从钨棒切取 $14\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 试样若干,用80#~1 000#的SiC水砂纸依次打磨欲渗表面,再经抛光及超声波酒精清洗后烘干。靶材选用迈达有限公司生产的纯镍靶材,尺寸为 $150\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,纯度 $>99.95\%$ 。靶材在进入真空炉前分别用丙酮酒精清洗后烘干。

1.2 双辉渗金属工艺及试样表征

双层辉光离子渗金属技术(简称双辉技术)是在离子氮化基础上发明的一种表面冶金新方法,其主要特点是利用辉光放电在可导电材料表面形成具有特殊物理、化学性能和机械性能的合金层,涂敷金属与基体之间由于发生互扩散而达到冶金结合^[8]。其优点包括节约合金元素,无污染,节约能源,合金层成分基本可控,可进行大面积处理等。目前,双辉技术已用于对钢铁材料、镍基高温合金、钛合金以及陶瓷等材料的表面冶金改性^[9],但还没有钨表面双辉渗镍的相关报道。

图1为双层辉光离子渗金属技术基本原理图。双层辉光离子渗金属原理是在一个真空容器内设置阳极、阴极以及欲渗元素组成的源极,阳极和阴极之间设置一个可调直流电源,其中的偏压既可以破坏表面氧化膜,又可以活化工件表面,同时提高工件表面的温度,使得欲渗元素容易吸附于工件表面并对扩散有很大的帮助。阳极和源极之间也设置一个可调直流电源。当炉膛的真空度达到一定值时,接通两个电源,使阳极和阴极以及阳极和源极之间分别产生两层辉光放电,即双辉。离子轰击时源极溅射出欲渗元素,在负压的作用下欲渗元素轰击工件表面并渗入工件形成合金层^[8]。

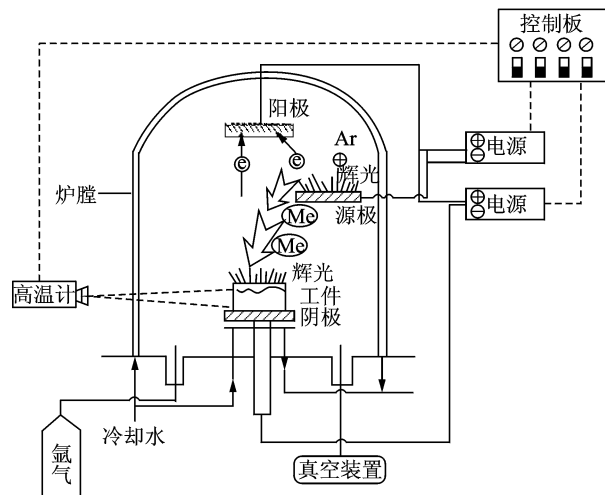


图1 双层辉光离子渗金属原理图

实验设备为中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的双层辉光等离子渗金属炉;用热电偶比对校准的WDL-31型光电高温计测量温度。渗镍主要工艺参数经优化后为:极限真空度 $1.0\times 10^{-2}\text{ Pa}$;阴极电源工作电压600 V;源极电源工作电压1 000 V;工作气体为Ar,工作气压为50 Pa;极间距15 mm;保温温度900 °C;保温2 h。

渗镍试样经线切割取样后,依照相关规定程序制备成待测样品,采用Bruker D8 Advance型X射线(XRD)进行物相检测,采用光学显微镜和QUANTA 200型扫描电镜(SEM)观察微观组织,并通过能谱分析(EDX)检测其微区成分。

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

图2为钨表面双辉渗镍层的XRD图谱,结果表明改性层主要物相为Ni, W及中间相NiW和 Ni_4W 。中间相的存在说明在双辉等离子渗Ni的过程中Ni与W发生了界面反应。

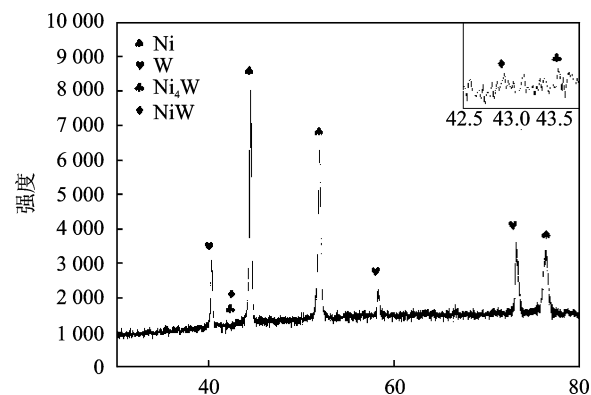


图2 钨表面双辉渗镍合金层的XRD图谱

2.2 微观组织及成分分析

图3为纯W渗Ni后的改性层横截面SEM形貌。从上至下依次分别为沉积层、渗层和基体。沉积层由纯Ni组成,颜色为深灰色,平均厚度约为 $19\text{ }\mu\text{m}$;渗层呈银灰色,厚度约为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$;渗层与沉积层界面明显,没有发现明显的裂纹、孔洞等缺陷。渗层与基体无明显界面,改性层组织致密,与基体W实现了冶金结合。

对渗层进行定量EDAX元素分析,如图4所示。Ni元素原子百分比含量为4.7%,远大于900 °C下W-Ni二元共晶相图Ni在W中的固溶度(0.03%),如图5所示。结合XRD分析,推断渗层成分为W(Ni)固溶体及少量中间相NiW和 Ni_4W 。W(Ni)固溶体的形成是由于辉光放电过程中等离子体轰击工件表面,使得基体表面晶体空位浓度增

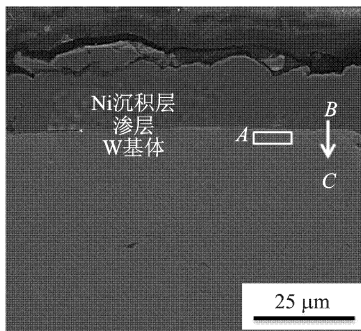


图3 纯W渗Ni后的改性层SEM形貌

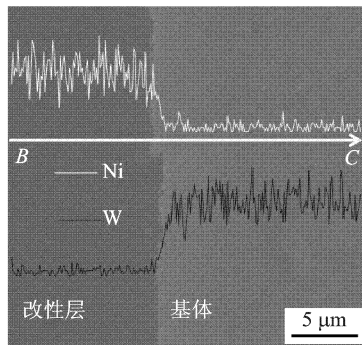


图6 图4中BC线扫描成分分析

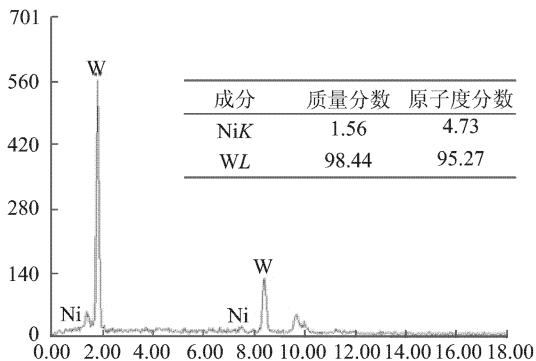


图4 图3中A区域成分分析

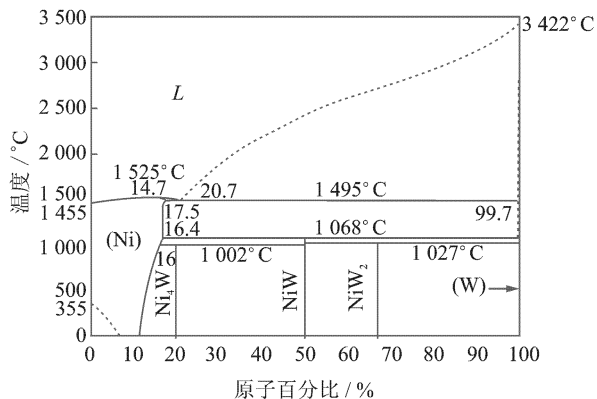


图5 W-Ni二元相图

加,空位在一定深度范围内向基体内部扩散,形成空位梯度层。表面层的空位可以容纳更多的Ni原子,从而使基体表面对Ni元素的溶解度有可能超过合金状态图中的溶解度。900 °C下少量中间相的生成是由于在离子轰击作用的非平衡状态下,活性原子所带能量高于平衡状态下原子能量,更易于与基体原子发生反应。但由于沉积层的形成,阻碍了渗层中中间相的生成。

图6为图3中BC线扫描成分EDAX能谱,扫描方向如图3所示。由图6可知,沉积层中主要为单一的Ni元素,Ni元素和W元素在改性层和基体之间呈梯度分布,梯度分布范围约为2~3 μm,说明Ni元素与W原子在一定范围内发生了扩散,改性层与基体之间达到了冶金结合。

2.3 改性层结合力检测

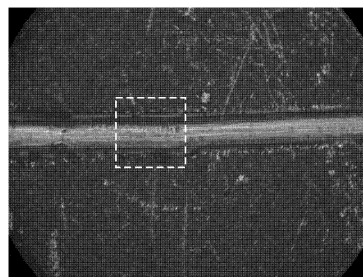
采用WS-2005涂层附着力自动划痕仪对渗Ni层与基体的结合强度进行了测定。划痕测试参数为:主要技术参数为:加荷范围:0~100 N,自动连续加荷;划痕速度:2 mm/min;加荷速率:20 N/min;划痕范围:10 mm,自动;加载压头为金刚石,锥角120°,尖端半径 $r=0.2$ mm。

图7(a)为双辉渗Ni层表面的划痕形貌,图7(b)为图7(a)局部放大图。由图7可以观察到划痕内部无横向裂纹产生,且未出现渗镀层剥落现象。划痕试验结果表明,常温下,在0~100 N的连续加载载荷范围内,压头划过双辉试样表面,在划痕长度 $L=6.5$ mm处,垂直载荷 $W=65$ N时,出现声发射信号突然增大现象。

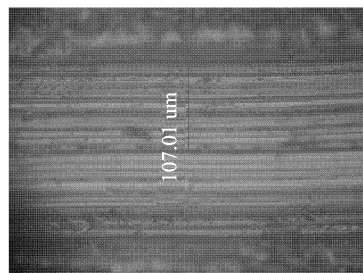
改性层与基体的结合力可用单位面积的薄膜从基片上剥离所需的临界剪切应力 f_s 表示

$$f_s = [W / (\pi r p - W)]^{1/2} \cdot p \quad (1)$$

式中: r 为针尖曲率半径; p 为基片在 L 点处的反作



(a) 渗Ni层表面划痕形貌



(b) 局部放大图

图7 划痕形貌照片

用力; W 为使改性层剥离的垂直载荷; p 值可通过测量压痕宽度 d 求出

$$d = 2a = [W/\pi p]^{1/2} \quad (2)$$

则 f_s 可以由 d 及 W 计算得出。

测量划痕6.5 mm处宽度为 $d=107.01 \mu\text{m}$,如图7(b)所示,将 d, W 代入式(1)中得改性层从基体剥落所需临界剪切应力约为

$$f_s = 703 \text{ MPa}$$

3 机理讨论

W表面双辉渗Ni层的形成与等离子体有着密切的联系。辉光放电作用下,真空炉中的氩气被电离形成等离子体,并在偏压作用下轰击靶材与阴极工件。当等离子体轰击靶材表面时,Ni原子获得高激活能,通过空间运输到达钨表面,与基体发生相互作用。在相互作用的过程中,一部分Ni原子将优先沿着空位通道向基体内部扩散形成过渡层。另一部分Ni原子将被钨基体表面吸附、成核生长,最后覆盖在钨基体表面上。随着时间的延长,沉积在表面的Ni新相晶胚数目递增,晶胚由小变大,从而在钨基体表面均匀生成新相晶核并长大,该过程与石墨表面Ti金属化过程^[10]类似,新相长大实质是相界面移动的结果。等离子体轰击工件,提高了钨基体表面温度,增加了W基体表面的空位浓度,有利于Ni原子在W基体表面的沉积并向W基体内部扩散;当沉积在W基体表面的Ni原子浓度连续增加至一定阈值时,出现沉积层的新相晶核生长,密堆成致密的金属沉积层,并使过渡层厚度增加,从而显著提高改性层与基体间的结合力。

4 结论

(1)通过双层辉光渗金属技术成功地在W表面获得致密Ni改性层。改性层与基体W实现了冶金结合。改性层包括沉积层与过渡层,厚度分别为 $19 \mu\text{m}$ 和 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 。

(2)改性层的形成机理主要是靠等离子体轰击工件表面形成空位,同时加热工件表面,靶材上被轰击出的Ni原子通过空位扩散和表面吸附形核分别形成扩散层和沉积层。

(3)划痕实验结果表明,在垂直载荷 $W < 65 \text{ N}$ 时,划痕内部无横向裂纹产生,且未出现渗镀层剥落现象; $W \geq 65 \text{ N}$ 时,改性层从基体剥落的临界剪切应力约为703 MPa。

参考文献:

[1] Brochu M, Wanjara P. Transient liquid phase bond-

ing of Cu to Cu-W composite using an electron beam energy source[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(1): 67-71.

- [2] Batra I S, Kale G B, Saha T K, et al. Diffusion bonding of a Cu-Cr-Zr alloy to stainless steel and tungsten using nickel as an interlayer [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 369(1/2): 119-123.
- [3] Chong F L, Chen J L, Li J G, et al. Heat load behaviors of plasma sprayed tungsten coatings on copper alloys with different compliant layers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 375(2): 213-217.
- [4] 顾冬冬, 沈以赴. 微/纳米Cu-W粉末激光烧结体的显微组织[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 113-118. Gu Dongdong, Shen Yifu. Microstructures of laser sintered micron/nano-sized Cu-W powder [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(1): 113-118.
- [5] 洪祥乐. 金属钨表面电镀的研究[J]. 佛山科学技术学院学报:自然科学版, 1999, 17(3): 1-5. Hong Xiangle. A Study on the surface electroplating of metallic tungsten[J]. Journal of Foshan University: Natural Science Edition, 1999, 17(3): 1-5.
- [6] 张可敏, 俞素芬, 李军, 等. 非铁基材料化学镀镍合金[J]. 长春工业大学学报, 2003, 24(4): 1-5. Zhang Kemin, Yu Xufen, Li Jun, et al. The electroless Nickel-base alloys on non-ferrous matrixes[J]. Journal of Changchun University of Technology, 2003, 24(4): 1-5.
- [7] 马捷, 常靖华, 王从曾, 等. 化学气相沉积钨锭工艺研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(6): 19-24. Ma Jie, Chang Jinghua, Wang Congzeng, et al. The investigation of technique for preparing tungsten by chemical vapor deposition[J]. China Surface Engineering, 2007, 20(6): 19-24.
- [8] Xu Z, Liu X, Zhang P, et al. Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9/11): 4822-4825.
- [9] 张平则, 徐重, 张高会, 等. 纯Ti及Ti-6Al-4V双层辉光离子渗Mo[J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(5): 582-586. Zhang Pingze, Xu Zhong, Zhang Gaohui, et al. Double glow plasma surface molybdenizing of pure Ti and Ti-6Al-4V[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2005, 37(5): 582-586.
- [10] 刘仕福, 沈以赴, 王少刚, 等. 石墨表面钛金属化界面的组织及机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(7): 1085-1088. Liu Shifu, Shen Yifu, Wang Shaogang, et al. Microstructures and mechanism of Ti-metallized graphite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7): 1085-1088.