

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0272-04

金属有机物 PCVD 法沉积 Ti(CN) 涂层^①

潘应君, 陈淑花, 吴新杰, 李平生, 张细菊

(武汉科技大学 材料冶金学院 高温陶瓷与耐火材料省重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 应用 PCVD 技术, 以金属有机物 TPT 作钛源在 H13 模具钢表面沉积 Ti(CN) 涂层, 研究了不同工艺参数对涂层组织和性能的影响, 并对涂层的抗氧化性进行了实验。结果表明, 采用适当的沉积温度、压力及氮气流量, 可以在 H13 钢表面得到以 Ti(CN) 为主的致密涂层, 在沉积温度 500 °C 时达到最高硬度 HV1760, 涂层在 600 °C 以下具有良好的抗氧化性。

关键词: PCVD; Ti(CN) 涂层; 抗氧化性

Ti(CN) layer deposited by organic metallic PCVD

PAN Ying-jun, CHEN Shu-hua, WU Xin-jie, LI Ping-sheng, ZHANG Xi-ju

(Department of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: Using organic-metallic compound TPT as the source of Ti, H13 mould steel was coated Ti(CN) layer by PCVD technique, the effects of coating technics on the structure and micro-hardness and the anti-oxidation property of Ti(CN) layer were investigated. The results show that under the appropriate temperature and pressure, one layer mostly of Ti(CN) is formed on the steel surface which has highest micro-hardness of HV1760 at 500 °C, and the anti-oxidation property of the layer is significant below 600 °C.

Key words: PCVD; Ti(CN) layer; anti-oxidation property

等离子体化学气相沉积(PCVD)技术与物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)相比, 具有沉积温度低(< 600 °C)、涂层质量均匀、绕镀性好以及膜基结合力强等优点^[1-3]。因此, 在工模具钢表面沉积 TiN 类硬质涂层来提高耐磨性和使用寿命已得到较为广泛的研究和应用。但是, 目前制备 TiN 类涂层所采用的工艺主要为 TiCl₄-H₂-N₂-Ar 体系^[4], 其产生的副产物 HCl 对涂层和设备都有较强的腐蚀作用, 因此该工艺在生产应用中受到一定的限制。

本研究采用金属有机物 TPT [化学式 (C₃H₇O)₄Ti] 代替 TiCl₄ 作为钛源物质在 H13 模具钢表面沉积 Ti(CN) 涂层, 研究了不同工艺参数对涂层组织和性能的影响, 并对涂层的抗氧化性进行

了实验。

1 实验

实验所用的基体材料为 H13(4Cr5MoV1Si) 钢, 沉积处理前进行了淬火回火热处理, 工艺为: 1080 °C 油淬, 560 °C, 2 h 回火, 平均硬度为 HRC48。

沉积实验在自制的 PCVD 设备上进行^[5]。由于 TPT 为液态源物质, 蒸汽压较低, 因此在向沉积室输入气相组分时, 须对供气装置部分进行特别设计, 以保证金属有机物顺利输入真空沉积室。

试样在 PCVD 处理前先抛光并用经除油处理, 随后在丙酮溶液中进行超声波清洗。沉积处理时, 先抽真空至 10 Pa 以下, 通入 H₂ 进行溅射清洗约

① 基金项目: 湖北省教育厅资助项目(2002A01008)

作者简介: 潘应君(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 潘应君, 博士; 电话: 027-68862529, 13971023198; E-mail: hbw hpyj@163.com

15 min, 再按比例通入 H_2 , N_2 和 TPT 进行沉积实验。处理结束后停炉冷至 200 $^{\circ}C$ 以下取出试样。

采用扫描电子显微镜(XL30TMP, Philips)进行试样的组织观察, 并在显微硬度仪上进行显微硬度测定, 用 X 射线衍射分析仪(X Pert MPD, Philips)对沉积层的物相结构进行分析。抗氧化性试验在 JWT-702 型箱式电阻炉中进行。

2 结果及分析

2.1 涂层组织及物相分析

图 1 所示为 PCVD 法所得到的 Ti(CN) 沉积层的表面及截面组织形貌。由图可见, 基体表面涂层较为均匀、致密, Ti(CN) 颗粒尺寸在 0.1 μm 以下, 这些细小的颗粒又聚积成尺寸小于 1 μm 的 Ti(CN) 球团(图 1(a)), 而 Ti(CN) 沉积层连续、完整(图 1(b))。

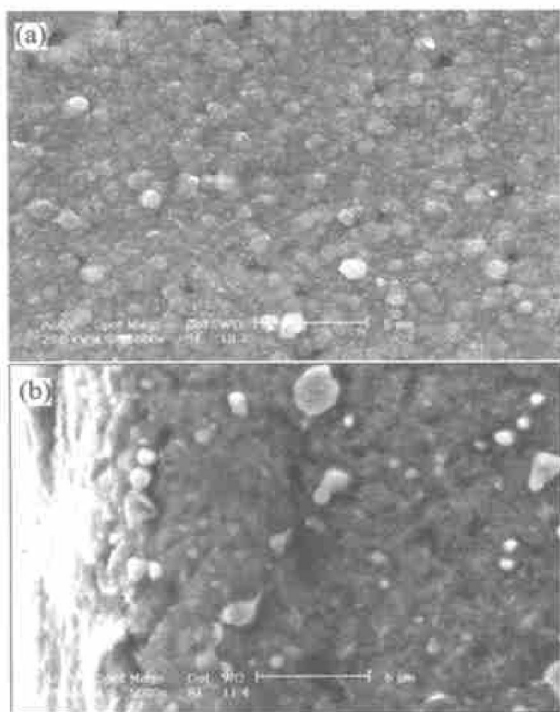


图 1 Ti(CN) 涂层的组织形貌
(a) —表面; (b) —截面

沉积层的 X 射线衍射谱见图 2。结果表明, 以金属有机物作为 Ti 源制备的涂层中, TiN 和 TiC 的峰较弱, 而 Ti(CN) 峰很强。由于实验中并未发现 Ti(CNO) 的峰, 因此可以认为氧原子处于 Ti(CN) 的间隙点阵中。此外, 在实验中还发现有较弱的 Ti_2N 峰存在, 这是由于等离子体增强化学气相沉积在热力学上的不平衡性, 有利于各种亚稳相的形成, 如形成 α -Ti 或 δ -TiN 相, 随后又析出 ϵ -

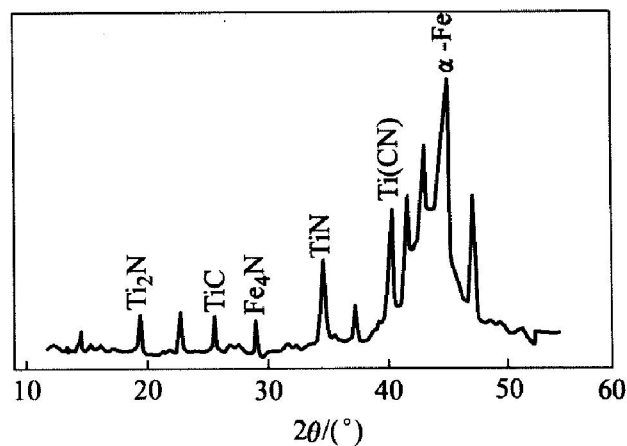


图 2 沉积层的 X 射线衍射谱

Ti₂N 相。

2.2 沉积温度对表面显微硬度的影响

沉积温度与表面硬度的关系如图 3 所示(气体流量比例: $q_v(H_2):q_v(N_2):q_v(AlCl_3) = 3:1:0.7$)。由图中可以看出, 在开始沉积时, 随温度的升高, 表面显微硬度逐渐增大, 在 500 $^{\circ}C$ 时硬度达到最大值 HK1760, 而当沉积温度继续升高时, 表面显微硬度反而降低。

沉积温度对表面显微硬度的影响可以从 PCVD 工艺过程的特点进行解释: 等离子体沉积实际上是由溅射和沉积两个相反过程的综合结果, 在一定温度下, 当沉积作用强于溅射作用时, 所得到的结果是薄膜不断增厚, 试样表面的显微硬度有增加的趋势。反之, 在溅射作用更强时, 薄膜有减薄的趋势, 表现为显微硬度逐渐降低。

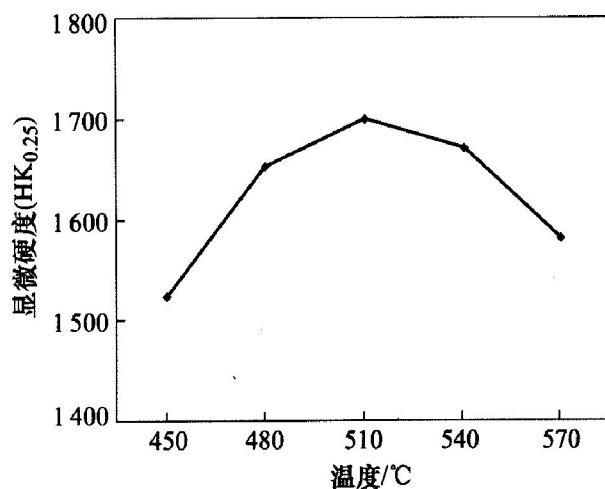


图 3 沉积温度对表面硬度的影响

图 4 所示为不同沉积温度下试样截面的硬度分布曲线。由图中可以看出, 在以 TPT- H_2 - N_2 体系进行 PCVD 处理时, 涂层截面的硬度呈理想的梯度分

布, 这与 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ 体系所得到的 TiN 涂层的结果有所不同。硬度呈梯度分布对提高膜基结合强度具有较好的作用, 这也是本实验工艺的重要特点。

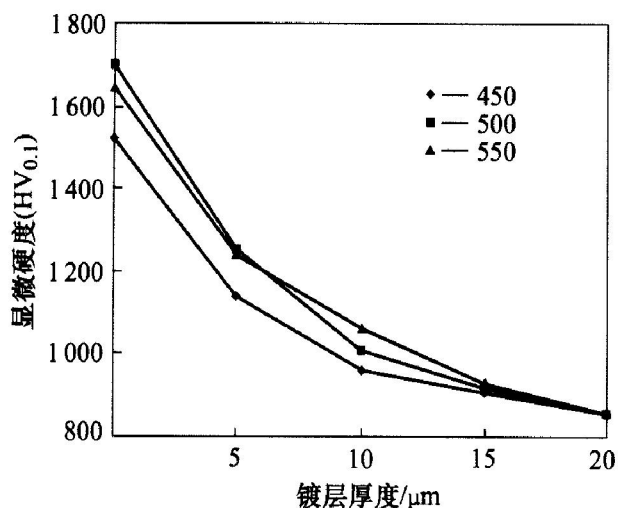


图 4 不同沉积温度时截面的硬度分布

2.3 沉积压力对涂层表面硬度的影响

将 TPT 在 120 °C 恒温中蒸发, 通过改变氮气流量来调整沉积压力时, 涂层表面的硬度变化如图 5 所示(沉积温度为 500 °C)。实验结果表明, 随着沉积压力的增大, 涂层表面硬度出现最高值。在本实验条件下, 当沉积压力为 160 Pa 附近时, 沉积层的硬度最高。沉积压力对涂层表面硬度的影响类似于温度的影响规律。当沉积压力低于某一值时, 沉积作用强于溅射作用, 表现为表面薄膜不断增厚,

试样表面的显微硬度增加。当沉积压力超过某一值后, 溅射过程强于沉积过程, 因此薄膜有减薄的趋势, 表现为显微硬度逐渐降低。

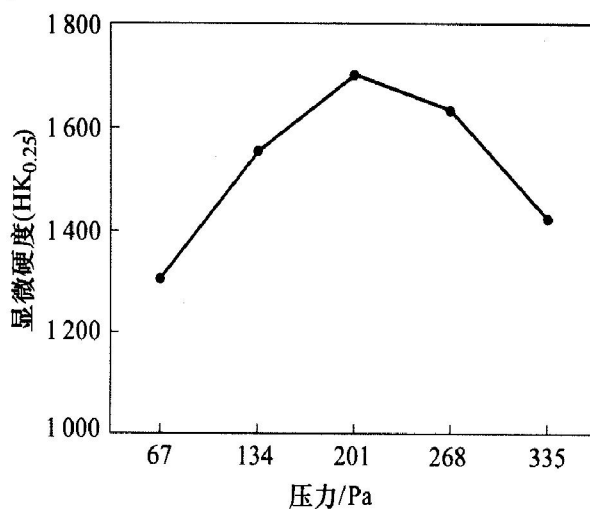


图 5 沉积压力对涂层表面硬度的影响

2.4 Ti(CN) 涂层的抗氧化性能

将 Ti(CN) 涂层试样放入箱式电阻炉内分别加热至 500, 600 和 700 °C 时, 在稳定温度下保温 1 h 使试样在空气中充分高温氧化。图 6 所示分别为未经氧化及 500, 600 和 700 °C 高温氧化处理的 Ti(CN) 涂层试样表面形貌。随着温度的增加, 薄膜的氧化率变大, Ti(CN) 薄膜厚度逐渐减少, 经 500 °C 热处理后, 在试样上没有观察到显著的变化, Ti(CN) 只是薄膜的颜色由灰白色变成暗灰色, 这表明,

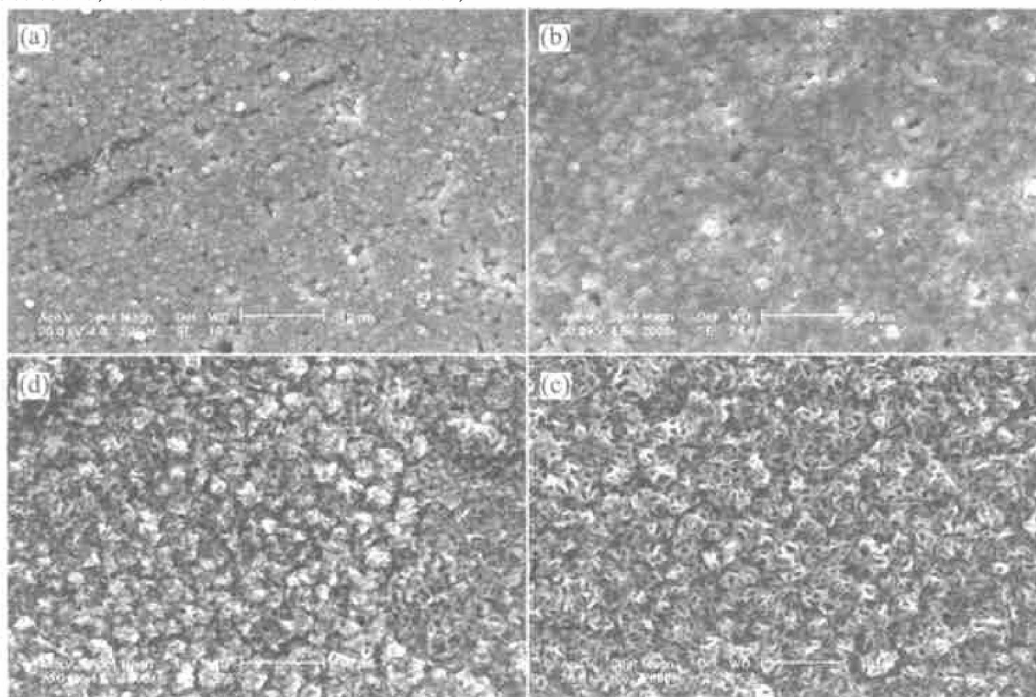


图 6 不同氧化温度处理的 Ti(CN) 膜表面形貌

(a) 未氧化; (b) —500 °C; (c) —600 °C; (d) —700 °C

Ti(CN) 膜在 500 °C 时尚未发生氧化。随着氧化温度的增加, Ti(CN) 薄膜的颜色逐渐变黑, 在 600 °C 时, 涂层表面颗粒中已经出现细微的孔洞, 涂层颗粒有长大的倾向。这一现象说明 Ti(CN) 已经开始氧化, 且随着温度的增加, 薄膜的氧化率也逐渐变大, 膜的表面组织颗粒逐渐长大。经过 700 °C 氧化处理后, 可以清楚的看到组织颗粒已变大变粗, 而且还出现了微小的裂纹, 涂层表面颗粒中孔洞更加显著, 表明在 700 °C 时 Ti(CN) 膜的氧化明显加剧。

在氧化过程中薄膜中的氧化物主要为 TiO_2 和 CO_2 , 由于 TiO_2 的形成自由能较低, Ti(CN) 膜在 500 °C 左右时形成了结构致密、化学稳定性高的保护性氧化膜, 使 Ti(CN) 膜在低温时有较好的氧化性。但当 Ti(CN) 变成 TiO_2 时, 由于 Ti(CN) 的摩尔体积和 TiO_2 的摩尔体积不同, 随着体积的变化 Ti(CN) 层与氧化物层的相互作用产生了明显拉力应力, 且随着温度的升高, 氧化物量增多, 这种拉应力在垂直方向至基体中产生了细小裂纹^[6]。

3 结论

1) 以金属有机物 TPT 代替 TiCl_4 作 Ti 源物质进行 PCVD 处理, 可以得到以 Ti(CN) 为主, 同时还有少量 TiN、TiC、 TiN_2 等组成的多元化合物涂层, 避免了用 TiCl_4 处理时对环境 and 设备造成的污

染。

2) 经 Ti(CN) 涂层处理的试样截面硬度呈现较好的梯度分布, 采用合适的沉积处理温度和压力, 可以使涂层表面硬度达到最佳值。

3) 在 600 °C 以下, 涂层具有良好的抗氧化性。

参考文献

- [1] Herranen M, Wiklund U, Hogmark S. Corrosion behavior of Ti/TiN multilayer coated tool steel[J]. Surface Coatings Technology, 1998, 99: 191 - 196.
- [2] 周孝重, 陈大凯. 等离子体热处理技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990.
- [3] Mahowald M A, Ianno N J. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of tungsten[J]. Thin Solid Film, 1989 (170): 91 - 97.
- [4] Hahn B H, Jun J H, Joo J H. Plasma conditions for the deposition of TiN by biased activated reactive evaporation and dependence of the resistivity on preferred orientation [A]. The 14th International Conference on Metallurgical Coatings[C]. USA: San Diego, CA. 1987.
- [5] 潘应君, 吴新杰. PCVD 法在模具钢表面沉积 TiCN 涂层的研究[J]. 金属热处理, 2003, 8: 7 - 9.
- [6] Chung wan kim Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al[J]. Thin Solids Film, 1997, 307: 113 - 119.

(编辑 李艳红)