

离子镀 TiN 涂层的高温氧化特性^①

胡树兵¹ 梅志² 李志章³ 曾跃武³

1 (湖北汽车工业学院材料工程系, 十堰 442002)

2 (华中理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

3 (浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘要 研究了离子镀 TiN 涂层在 500~700 °C 间的高温氧化特性, 并利用 SEM 观察和 XRD 相分析研究了氧化产物的类型及膜失效机制。结果表明, TiN 膜的氧化遵循抛物线扩散规律, 其氧化产物为金红石型 TiO₂。与 M2 和 3Cr2W8V 相比, TiN 膜具有优良的抗氧化性能。以 M2 为基体的 TiN 涂层抗氧化性能略高于以 3Cr2W8V 为基体的 TiN 涂层。

关键词 TiN 膜 氧化 离子镀

中图法分类号 TG172.442

热疲劳和热磨损是热作模具的主要失效形式, 热作模具由于高温工作条件苛刻, 对其高温抗氧化性能有较高的要求。表面涂层是改善高温抗氧化性能常采用的方法^[1]。气相沉积 TiN 涂层由于具有高的硬度、高粘着强度、低摩擦系数的特点, 能极大地提高切削工具及部分冷作模具的寿命及表面性能^[2~4]。但 TiN 涂层在热作模具应用方面的研究较少。由于高速切削高摩擦热使涂层切削工具刃部处于较高温度, TiN 涂层的高温氧化行为必然会导致涂层性能退化, TiN 涂层的抗氧化特性对其切削性能起着非常重要的作用^[5, 6]。本文选择热作模具钢 3Cr2W8V 和高速钢 M2 (W6Mo5Cr4V2) 作为基体, 研究离子镀 TiN 涂层在 500~700 °C 的高温氧化特性, 并与基体氧化性能作比较, 探讨其高温应用的可行性。

1 实验方法

以热作模具钢 3Cr2W8V 和高速钢 M2 为基体。3Cr2W8V 的化学成分为(%) : 0.35 C,

2.42 Cr, 0.32 V, 8.23 W, 0.20 Si, 0.25 Mn; M2 的化学成分(%) 为: 0.86 C, 4.20 Cr, 5.12 Mo, 6.25 W, 1.93 V, 0.18 Mn。3Cr2W8V 钢经 1100 °C 盐浴淬火+ 560 °C × 1 h 回火 3 次, 硬度为 490HV; M2 钢经 1200 °C 盐浴淬火+ 560 °C × 1 h 回火 3 次, 硬度为 860HV。试样为 $\phi 18\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的圆柱体, 表面粗糙度 $R_a = 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。试样涂层前经严格的清洗, 除锈除油。

TiN 离子镀涂层在美国 VAC-TEC 公司制造的 ATC-400 型涂层设备上进行。工艺过程为: 抽真空 → 系统加热(充入氩气、辉光放电) → 离子轰击 → 充入氮气、涂层(工作电流 100 A) → 降温出炉。涂完后试样为金黄色, 测得涂层厚度为 2.5~3 μm 。

将涂层样品和基体试样分别在箱式炉中于 500, 600, 700 °C 氧化, 并在每一温度下氧化不同时间。每次氧化前后测量其质量变化并在 HX-71 型显微硬度计上测量硬度变化。用 Rigaku D/max-3B 型 X 射线衍射仪对氧化产物进行物相分析, 衍射参数为 CuK α , Ni 滤波片, 管电压 30 kV, 电流 30 mA。在 JSM-35C 型扫

① 华中理工大学模具技术国家重点实验室开放基金 98-13 和东风汽车公司 EQ95-37-01-03 课题资助项目

收稿日期: 1999-02-01; 修回日期: 1999-05-27 胡树兵, 男, 35 岁, 副教授, 博士研究生

描电镜上观察氧化后试样的表面形貌。

2 实验结果及讨论

2.1 TiN 膜及氧化物的结构

TiN 在不同温度下氧化 13 h 后的 X 射线衍射谱如图 1 所示。可以看出, 室温下离子镀 TiN 膜是一个 TiN 和 Ti_2N 的两相薄膜, 并以 TiN 相为主。当在 500 °C 氧化 13 h 后, 没有检测到新的衍射峰出现。600 °C 时, 出现了四方晶体结构的金红石型 TiO_2 , 与此同时 TiN 相衍射峰强度减弱, Ti_2N 衍射峰强度却有所增强。这可能是由于 TiN 与氧发生反应: $TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + (1/2)N_2$, 部分氮原子逸出了膜层, 使膜内 N/Ti 比发生了改变; 另外由于 Ti_2N 相在界面处与 $\alpha-Fe$, FeTi 相有取向关系, 增强了涂层与基体的结合力^[7]。文献[1, 8]指出, $Ti_2N + TiN$ 复合相在销盘磨损试验中显示出比单相 TiN 膜有更好的耐磨性。故 Ti_2N 相对 TiN 相不易氧化, 因而 $Ti_2N(200)$ 衍射峰强度相对增加。700 °C 氧化时, TiO_2 峰进一步增强, 说明 TiO_2 氧化膜增厚, 但 TiN 和 Ti_2N 相衍射峰仍相对很强, 表明涂层经 13 h 氧化后, 只有较少部分被氧化, 且生成的 TiO_2 膜很薄, 亚表层仍为 TiN 及 Ti_2N 相。相比之下, M2 和

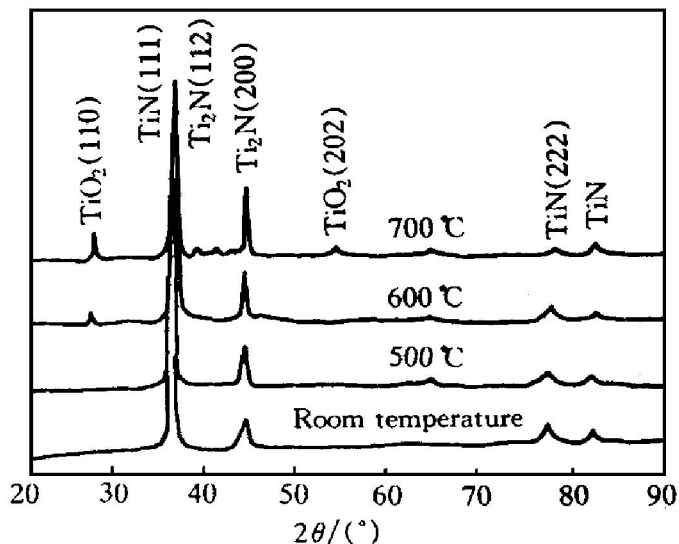


图1 TiN 涂层经不同温度氧化后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of TiN coatings oxidized at different temperatures

3Cr2W8V 钢在 500 和 600 °C 下氧化 13 h 后已发生明显的氧化。

2.2 TiN 涂层氧化动力学

由不同温度的氧化增重 Δm 随时间变化的动力学曲线(见图 2)可知, 在相同温度下, TiN 的氧化速率明显低于 M2 和 3Cr2W8V。

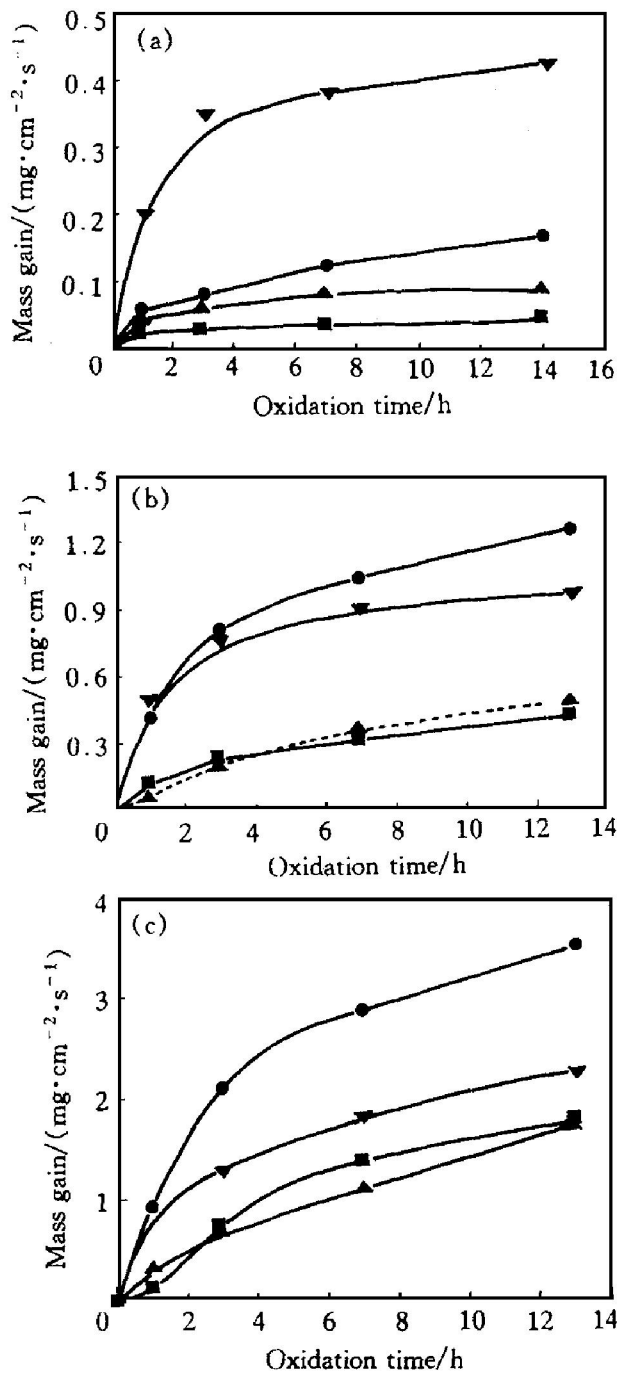


图2 不同温度的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics curves at different temperatures

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

● —3Cr2W8V; ▼ —M2;

■ —TiN film (3Cr2W8V); ▲ —TiN film (M2)

氧化 3 h 的增重与温度的关系见图 3, 可见 700 ℃时, 氧化增重很快, 氧化层遵从抛物线型扩散规律生长, 即 $\Delta m^2 = K_p t$ 。其中 Δm 是单位面积的氧化增重, t 是氧化时间, K_p 是抛物线速率常数。

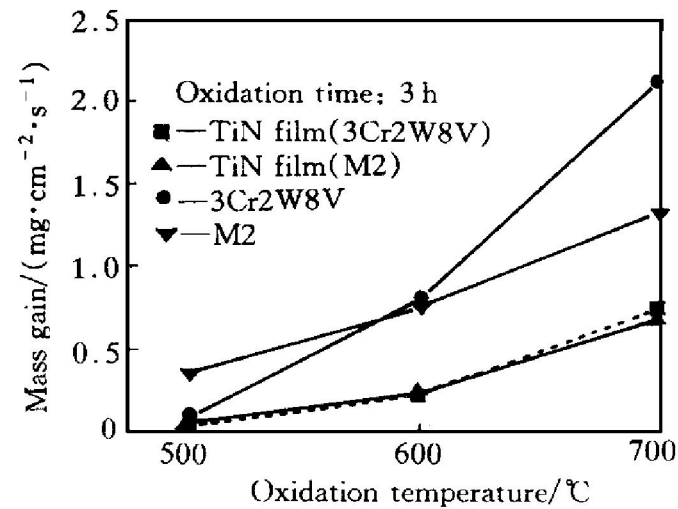


图 3 氧化增重与温度的关系

Fig. 3 Relation between oxidation mass gain and temperature

实验所测 M2, 3Cr2W8V 和 TiN 涂层在不同温度下的氧化抛物线速率常数 K_p 见表 1。由动力学曲线和 K_p 可知, 3Cr2W8V 在 500 ℃时氧化比 M2 慢, 但在 600 ℃以上时氧化速率明显快于 M2。同时也可看出, M2 基体的 TiN 在 600 ℃以上时抗氧化能力略高于 3Cr2W8V 为基体的 TiN, 表明不同的基体对 TiN 的氧化也有一定影响。

表 1 不同温度下的抛物线速率常数 K_p 和激活能 Q_a

Material	$K_p / (\mu\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$			Q_a
	500 ℃	600 ℃	700 ℃	
3Cr2W8V	0. 608	30. 5	216	151
TiN(3Cr2W8V)	0. 471	5. 38	74. 4	203
M2	2. 92	14. 6	110	109
TiN(M2)	0. 153	3. 81	67. 6	190

因为氧化是一个热激活过程, K_p 的值取决于温度, 它满足 Arrhenius 方程: $K_p(T) =$

$K_{po} \exp[-Q_a/RT]$ 。这里 R 是摩尔气体常数, Q_a 是氧化过程的激活能。通过作 $\ln K_p(T)$ 与 $1/T$ 的曲线, 可测得激活能值 Q_a (列于表 1)。其中 TiN 涂层的激活能最高, 而氧化速率最低, 3Cr2W8V 的 Q_a 次低, 再次是 M2。实验所测得的 TiN 的激活能值 190~ 203 kJ/mol 比 Huber^[9] 报导的 184 kJ/mol, Panjan^[10] 报导的 182 kJ/mol 及 Qtani^[11] 报导的 166 kJ/mol 要略高, 这种差别可能与 TiN 涂层的形貌、缺陷密度、化学成分有关。

2. 3 氧化表面形貌观察及氧化机制讨论

通过 SEM 观察发现, 对 TiN 膜, 500 ℃时氧化轻微, 膜较致密完整; 600 ℃时, TiN 膜因氧化破坏而出现局部椭圆形的氧化起皮剥落; 700 ℃时出现较大且多的椭圆氧化起皮区, 氧化明显加重(见图 4)。经电子探针分析, 起皮处出现 Fe 和 Cr 等基体元素, 表明氧化起皮处多源于膜基界面上, 使基体金属裸露, 失去保护作用。而 3Cr2W8V 与 M2 钢在 500 ℃时已明显氧化, 但膜还较致密; 600 ℃时氧化皮脱落(见图 5), 剥落成层状。氧化 1 h 后测定试样的显微硬度 $HV_{0.1}$ 变化(示于图 6)发现, 随温度升高, TiN 及 M2、3Cr2W8V 的硬度均下降, 由于基体的差别, 以 M2 为基体的 TiN 膜显微硬度略高。

其氧化机理有两类, 一类为 TiN 涂层的均匀氧化, 通过氧原子的向内扩散和钛原子的向外扩散, 形成均匀致密的金属离子过剩型氧化物 TiO_2 (n 型半导体), 其生长满足抛物线规律, 符合 Wagner 理论^[12]。另一类是由 TiN 涂层制备产生的膜局部不致密、缺陷以及 TiO_2 膜的破坏引起的非均匀氧化。其一, 氧通过 TiN 涂层的孔隙和缺陷到达基体, 造成基体氧化, 形成内氧化层, 导致膜基性能恶化; 其二是在氧化过程中, 随着 TiO_2 膜的生长和增厚, 由于 TiN 和 TiO_2 的体积比不同, 以及 TiO_2 膜的致密度明显小于 TiN, 将造成体积膨胀, 使氧化膜受到压应力, 当氧化膜增厚到一定程度后, 衬底某些结合薄弱之处因体积膨胀而隆起, 当应力超过 TiO_2 膜的强度时, TiO_2 膜产

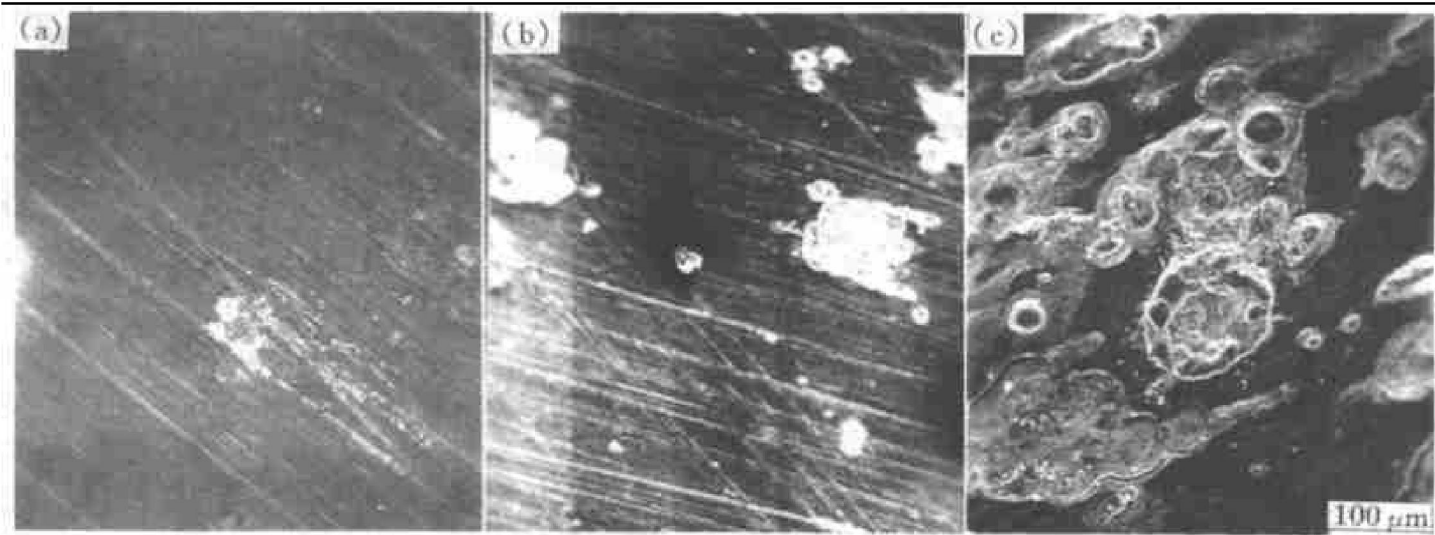


图 4 TiN 膜在不同温度氧化的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of TiN coatings oxidized at different temperatures
(a) -500 °C; (b) -600 °C; (c) -700 °C



图 5 3Cr2W8V 在 600 °C氧化的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of 3Cr2W8V oxidized at 600 °C

生开裂,使氧能直接氧化基体。事实上,引起氧化膜破裂的应力来自多方面^[12, 13],如金属与氧化物体积比即 Pilling-Bedworth 比不同引起的应力,由 TiN 膜内缺陷引起的应力,氧化物生长引起的应力等。第二类通过膜的缺陷引起的氧化,就不完全服从理想的 Wagner 模型。

TiO₂ 膜及 TiN 膜的热膨胀系数分别为 $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而 αFe 的热膨胀系数为 $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。在同样 TiN 涂层的情况下,以 M2 为基体的 TiN 的抗氧化能力略强于以 3Cr2W8V 为基体的 TiN。这可

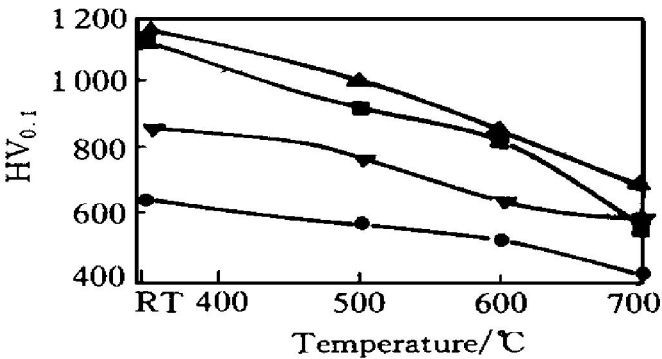


图 6 样品氧化后室温硬度随氧化温度的变化曲线

Fig. 6 Variation of room temperature hardness with oxidation temperatures
● —3Cr2W8V; ■ —TiN film (3Cr2W8V);
▼ —M2; ▲ —TiN film (M2)

能是由于 M2 中合金元素 W, Cr, Mo 含量高及其热膨胀系数与 TiO₂ 相差要小一些;另外 M2 的热稳定性要高于 3Cr2W8V,与 TiN 膜的硬度梯度小,故 TiO₂ 局部破裂的可能性要小一些,从而减轻了氧化。

3 结论

- (1) TiN 膜的高温氧化动力学遵循抛物线规律。离子镀 TiN 膜在 700 °C 才开始明显出现氧化,其氧化产物为金红石型的 TiO₂。
- (2) 除均匀氧化外,由于 TiN 膜的不致密

及缺陷, 以及 TiO_2 膜破裂, 将产生非均匀氧化; 在 600°C 以上时, 出现局部的椭圆型氧化起皮, 严重破坏了 TiN 膜基体系。

(3) 随氧化温度升高, TiN 膜的硬度下降。

(4) 以 M2 为基体的 TiN 涂层抗氧化性能略高于以 3Cr2W8V 为基体的 TiN 涂层。

REFERENCES

- 1 Tang Zhaolin(唐兆麟) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8 (1): 56.
- 2 Li Pengxin(李鹏兴) and Lin Xinfang(林行方). Surface Engineering(表面工程). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1989.
- 3 Van Stappen M, Stals L M and Kerkhefs M. Surface and Coatings Technology, 1995, 74– 75: 629.
- 4 Hu Shubing(胡树兵), Zhang Ming(张明), Ge Shunlan(葛顺兰) *et al.* Heat Treatment of Metals(金属热处理), 1997, 2: 16.
- 5 Milosev I, Strehblow H H and Navinsek B. Surface and Coating Technology, 1995, 74– 75: 897.
- 6 Li Wenmei(李文梅) and He Jiawen(何家文). Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1997, 21 (4): 9.
- 7 Wang Yukui(王玉魁), Li Xiulan(李秀兰), Wang Xiumin(王秀敏) *et al.* Journal of Dalian University of Science and Technology(大连理工大学学报), 1996, 36 (1): 43.
- 8 Sundgren J E and Hentzell T G. Journal of Vacuum Science and Technology, 1986, A4 (5): 2259.
- 9 Hubber E and Hoffmann S. Vacuum, 1994, 45: 1003.
- 10 Panjan P, Navinsek B, Cvelbar A *et al.* Thin Solid Films, 1996, 281– 282: 298.
- 11 Otani Y and Hoffman S. Thin Solid Films, 1996, 287: 188.
- 12 Qu Jinkun(瞿金坤). High Temperature Corrosion of Metals(金属高温腐蚀). Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1994: 20– 103.
- 13 Birks N and Meier G H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edward Arnold Ltd, 1983.

OXIDATION PROPERTIES OF TiN COATING BY ION PLATING AT HIGH TEMPERATURE

Hu Shubing¹, Mei Zhi², Li Zhizhang³ and Zeng Yuewu³

1 Department of Materials Engineering,

Hubei Automobile Industries Institute, Shiyan 442002, P. R. China

2 School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China

3 Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China

ABSTRACT The oxidation properties of TiN coating by ion plating at high temperature were investigated. By means of SEM and XRD, both the type of oxidation product and the failure mechanism of the coating were studied. Results showed that the oxidation of the TiN coating obeys a rule of parabolic diffusion and the oxidation product is rutile TiO_2 . Compared with matrix M2 or 3Cr2W8V, the TiN coating possesses much more better oxidation property. The oxidation resistance of TiN coating in the matrix of M2 is slightly better than that in the matrix of 3Cr2W8V.

Key words TiN coating oxidation ion plating

(编辑 袁赛前)