

成份及微观结构对涂层硬度及 粘结强度的影响^①

马柳莺 李晓伟

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

刘国纯 卞恒正

(株洲硬质合金研究所, 株洲 412000)

摘 要

测定了物理化学气相沉积(PCVD)Ti(C, N)-TiN 涂层和化学气相沉积(CVD)Ti(C, N)-TiN 涂层的显微硬度(Hv)和粘结强度(E_b)。采用 X 射线衍射实验、扫描电子显微术以及 X 射线光电子谱分析了 PCVD 与 CVD 涂层部分力学性能间差别的原因。指出涂层择优取向及物相组成是影响涂层硬度的重要因素; 涂层-基体粘结强度与沉积工艺、界面上新相和孔隙的存在密切相关。

关键词: 化学气相沉积 物理化学气相沉积 粘结强度 沉积工艺 硬度

近 30 年来, 人们为提高硬质合金切削刀具的耐磨性和延长刀具使用寿命, 开发了多种涂层新技术, 其中包括化学气相沉积(CVD)涂层硬质合金, 物理气相沉积(PVD)涂层硬质合金及等离子体化学气相沉积(PCVD)等等。这些涂层技术的开发, 使硬质合金 Ti-N、Ti-C 及 Ti(C, N)等体系涂层的应用获得了更迅速的发展。相应地, 对涂层及涂层-基体界面的性能、成份和微观结构的研究越来越活跃。但有关多相基材上沉积复合涂层的结构-性能的研究报道甚少。本文对实用硬质合金(T_{79})CVD 和 PCVD 涂层显微硬度、结合强度与成份及微观结构的关系作了分析; 指出了这两种硬质合金上述物理性能存在差别的重要原因。

1 实验方法

试样基材为 WC-9CD-5TiC-8TaN 硬质合

金, 其表面经超声波清洗后, 用 CVD 方法在 950~1 050 °C 涂复 Ti(C, N)-TiN, 以 T_{79} CVD 表示。用 PCVD 方法在 500 °C 左右涂复 Ti(C, N)-TiN, 以 T_{79} PCVD 表示。为了探明涂层厚度对硬度的影响, 用 PCVD 方法在 T_{79} 基材上沉积 TiN; 沉积时间分别为 10、20、30 及 60 min。

采用 Hv10-A 型轻负荷维氏硬度计, 测定涂层显微硬度; 用划痕仪测定涂层-基材界面结合强度。在 D-500 型 X 射线衍射仪上测定物相组成、涂层 TiN 晶粒尺寸及择优取向特征、基体中 WC 及涂层 TiN 的宏观应力。其中, 宏观应力的测定采用 D-500 型 X 射线衍射仪织构附件。由于试样内相成份多, 衍射线重叠严重, 或强度很小, 无法测定内涂层相 Ti(C, N) 的宏观应力; 而 WC 和 TiN 相可供选用的高角衍射线分别为(201)和(220)。

试样经过机械粗磨、机械抛光及化学浸蚀后, 用 X650 型扫描电镜(SEM)测定涂层厚度

① 于 1993 年 2 月 1 日收到初稿

及成份分布,并观察微观形貌。敲断试样获得断口,并在 X650 型扫描电子显微镜上观察其特征。

采用 X 射线光电子谱(XPS)对涂层表面的化学元素组成及各元素的化合状态进行了初步分析。分析前,试样表面经 Ar^+ 溅射清洗 1 min。对经 Ar^+ 轰击 50 min 的涂层,进一步测定了氧及碳含量。

2 实验结果

涂层部分力学性能及涂层厚度如表 1 所示,涂层物相组成及涂层中 TiN 相择优取向特征列入表 2 中,涂层/基体全相形貌、断口形貌的 SEM 二次电子像及成份沿深度变化的分析结果(参见图 2、3、5)。表 3 列出了涂层表面元素组成、元素中电子结合能值及表面物相变型的 XPS 分析结果。

图 4 是表层 Ti 的 XPS 主峰。根据 X 射线衍射分析测出的宏观应力及晶粒大小列入表 4 中。

表 1 涂层部分力学性能及厚度

试样代号	显微硬度 /Hv	粘接强度 /N	涂层厚度 / μm
T ₇₉ CVD	1 837	68.65	2.0~2.8
T ₇₉ PCVD	1 712	73.55	3~5.6
T ₇₉ (基材)	1 475		

3 结果分析

切削刀具的工作状况一般是承受各种磨损、持续性负荷(如车削)或突发性负荷(如铣削)的作用。涂层的高硬度以及涂层-基体界面的高结合强度意味着涂层刀具具有优良的耐磨性和抗冲击韧性。表 1 说明:T₇₉硬质合金双涂层的显微硬度(Hv)均明显高于基材的 Hv,但 PCVD 的 Hv 比 CVD 的 Hv 约低 6.8%。两种涂层工艺获得的界面均显示出较高的界面结合强度,但 PCVD 的粘结强度比 CVD 的约高 7.1%。关于涂层刀具表面高硬度和界面强结合力的起源已经有许多报导^[1-3],下面着重就 T₇₉PCVD 与 T₇₉CVD 涂层上述性能差异的原因

表 2 涂层物相组成及择优取向的 X 射线分析结果

试样代号	相组成	TiN 主要衍射线强度	标准试样相应值	择优取向
T ₇₉ CVD	TiN, Ti(C, N), TiO ₂ , η	{111} ₅₀ , {200} ₁₀₀ , {220} ₄₆	{111} ₇₅ , {200} ₁₀₀ , {220} ₅₅	{200}, 弱
T ₇₉ PCVD	TiN, Ti(C, N), TiO ₂	{111} ₃₀ , {200} ₁₀₀ , {220} ₆		{200}, 强

表 3 涂层表面化学成份(at.-%)及电子结合能(eV)

试 样	Ti _{2p_{3/2}}	Co _{2p_{3/2}}	N _{1s}	C _{1s}	O _{1s}	物相组成	
T ₇₉ CVD	含量	15.9	1.2	18.2	46.9	17.8	TiN
					3.3*	8.6*	
	结合能	454.9		396.7	284.5	531.0	CoO
		457.3				533.5	
T ₇₉ PCVD	含量	18.8	5.0	16.7	35.9	23.6	TiN
					6.4*	7.3*	
	结合能	455.0	779.1	397.4	285	530.4	CoO
		457.7				532.2	

注:带“*”数据,是涂层表面以 Ar^+ 溅射 50 min 后测得的百分含量。

进行分析。

CVD 涂层是气体在高温下产生化学反应，并由反应物在热基材上沉积实现的；而 PCVD 涂层试样处于几千伏的高压电场中，通入试样室中的气体形成等离子体，亚稳粒子迅速结合形成硬质化合物；而且高能粒子不断撞击表面，使表面自由能升高，可在较低的温度下获得较高的沉积速率。不同的涂复工艺，带来了微观结构上的差异，从而，具有不同的宏观力学性能。

3.1 涂层硬度

在一定范围内，涂层硬度随其厚度的增加而升高^[4]。图 1 表示本研究中测得的、采用 PCVD 在 T₇₉基体上涂复 TiN 之显微硬度与厚度的关系。T₇₉PCVD 涂层比 T₇₉CVD 厚，但硬度却比 CVD 的小。可见，厚度并非影响硬度的主要因素。SEM 形貌(图 2)显示，T₇₉CVD 涂层为细的等轴晶；T₇₉PCVD 涂层晶粒为粗柱晶形。断口 SEM 二次电子像(图 3)中，T₇₉CVD 涂层为等轴晶粒、T₇₉PCVD 涂层的柱状晶特征尤其突出；而且，后者的柱晶自基材开始一直向表面延伸。X 射线衍射实验结果指出：T₇₉CVD 涂层及 T₇₉PCVD 涂层晶粒尺寸分别为 56.90 μm 及 84.17 μm(表 4)，与图 2 表示的 SEM 观察结果相符。晶粒尺寸对硬度的影响，可用 Hall-Petch 关系描述：

$$H = H_0 + Kd^{-1/2}$$

式中 H —硬度； H_0 —单晶本征硬度，与原子种类、键长、键合类型等因素有关； K —材料

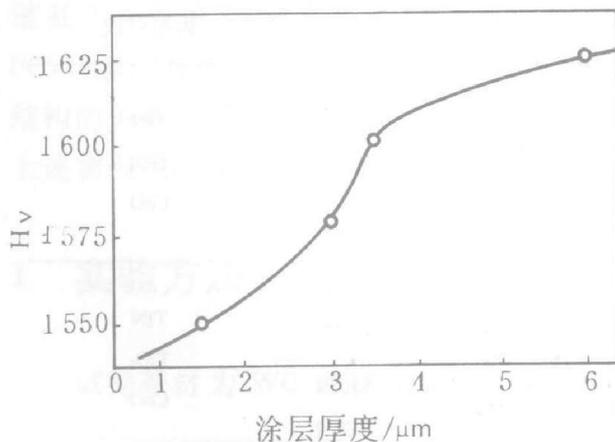


图 1 TiN 的显微硬度与厚度关系

常数； d —晶粒尺寸

因此，细晶粒结构往往带来高硬度。当有杂质存在时，柱状晶的生长容易产生弱晶界，使硬度降低。在高速率沉积条件下，对硬度的影响尤其不利^[5]。所以，晶粒形状和大小，是造成两种试样涂层硬度差别的一个原因。

晶体择优取向往往是影响硬度的重要因素。当以密排面平行于表面取向时，由于原子间具有最短键长和高键合强度，使涂层表现出高硬度。TiN 晶体具有 NaCl 型结构，最密排面为(111)。表 2 说明，T₇₉PCVD 涂层中 TiN 的 X 射线衍射谱线强度比明显反常，有强烈的 {200} 织构。T₇₉CVD TiN 涂层平行于表面的(111)及(220)分量虽然比 PCVD 的高，全仍稍低于标准值，即有弱的 {200} 织构。(200)是非密排面，具有大的键长，原子间键合相对地弱一些。这也是 T₇₉PCVD 涂层硬度较低的重要原

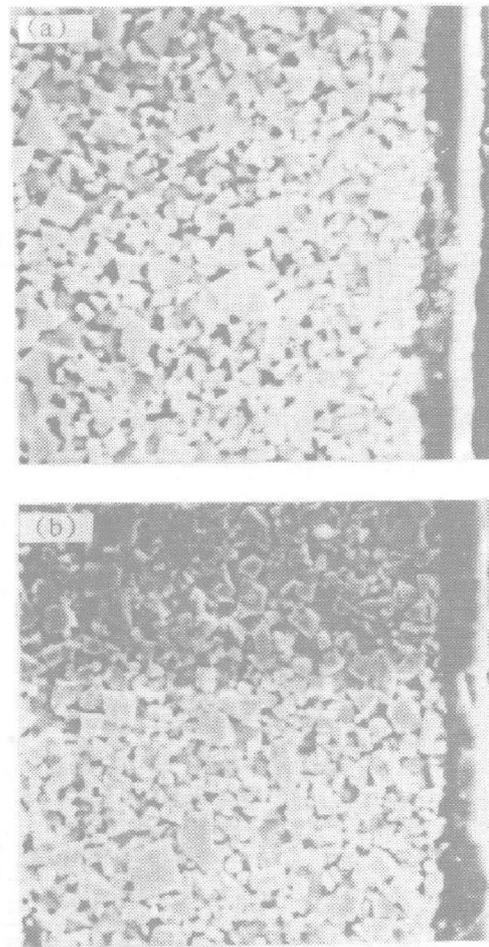


图 2 涂层-基体 SEM 照片
(a)—CVD；(b)—PCVD

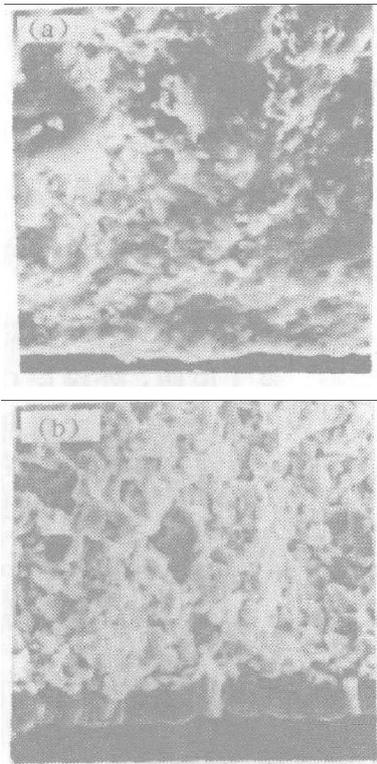


图3 涂层-基体断口二次电子像
(a)—CVD; (b)—PCVD

因。

涂层硬度与本身的物相组成有关。X射线实验结果(表2)说明:涂层中有TiO₂存在。XPS表面分析结果(表3)说明:涂层表面经Ar⁺溅射清洗1min后,仍有大量的氧和碳;而Co通过扩散,由基材进入了涂层,直至表面。C_{1s}、N_{1s}和O_{1s}标准结合能分别为284.5eV、409.9eV和531eV; Ti_{2p_{3/2}}和Co_{2p_{3/2}}标准结合能分别为453.8~454eV和778eV; TiN、TiO₂和TiO中Ti_{2p_{3/2}}结合能分别为454.8~455eV、458.3~459eV和453.7eV; CoO中Co_{2p_{3/2}}的结合能为779.5~780.8eV。对照表3和图4发现,C_{1s}态电子结合能与标准态相符。可以认为,表面吸附大量的C,其它元素的XPS谱峰发生了明显的化学位移。根据各元素主峰位置判断出:PCVD和CVD均含有TiN、TiO₂和CoO。TiO₂和CoO属离子键,TiN属金属键。后者使材料硬度更高。所以,TiO₂和CoO的形成,将使涂层硬度下降。降低程度随TiN与氧化物相对含量而变化。PCVD涂层硬度比CVD低6.8%。但图4说明:PCVD表面Ti原子中,形成TiN与TiO₂

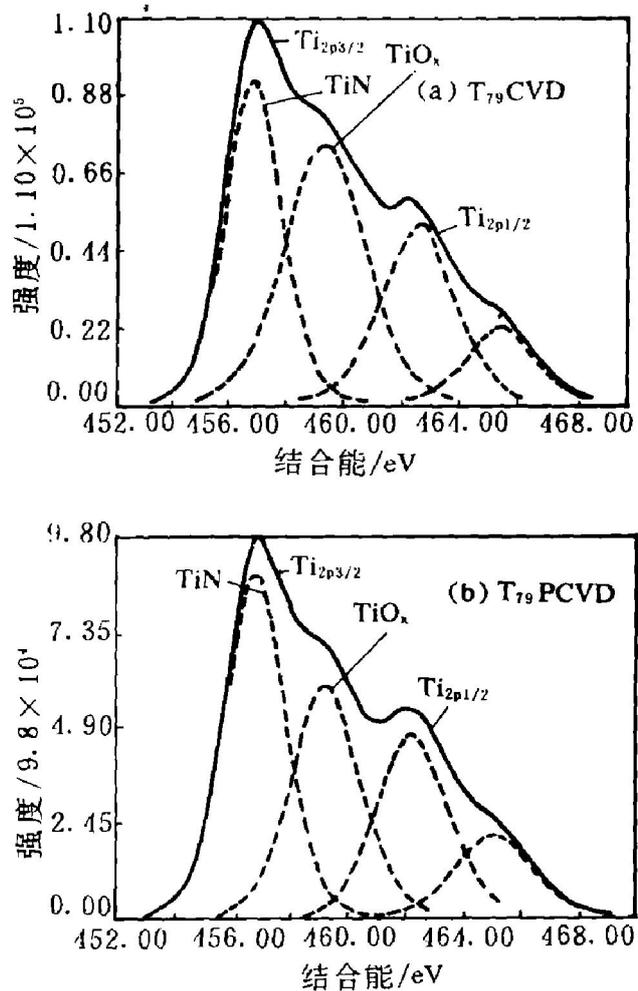


图4 涂层表面Ti_{2p}的XPS谱图

表4 宏观应力及晶粒尺寸的X射线分析结果

试样	WC{201}		TiN(涂层){220}	
	宏观应力 /10 ⁸ Pa	晶粒尺寸 /nm	宏观应力 /10 ⁸ Pa	晶粒尺寸 /nm
T ₇₉ CVD	-1.64	56.90	30.58	132.62
T ₇₉ PCVD	-5.20	84.17	123.40	271.10

的原子比近似为1.3; CVD的相应值约为0.92。可见表面TiO₂与TiN的相对含量,不是产生二者硬度差异的重要原因。由表3可知,PCVD表面的Co含量比CVD的高得多,而且表层Co完全处于氧化态,所以,T₇₉PCVD涂层中高CoO含量是硬度低于T₇₉CVD的另一重要原因。Ar⁺溅射50min后,氧含量降至7%~9%,这说明金属氧化物主要集中在表层和近表层内,所以,硬度值仍远高于基材。

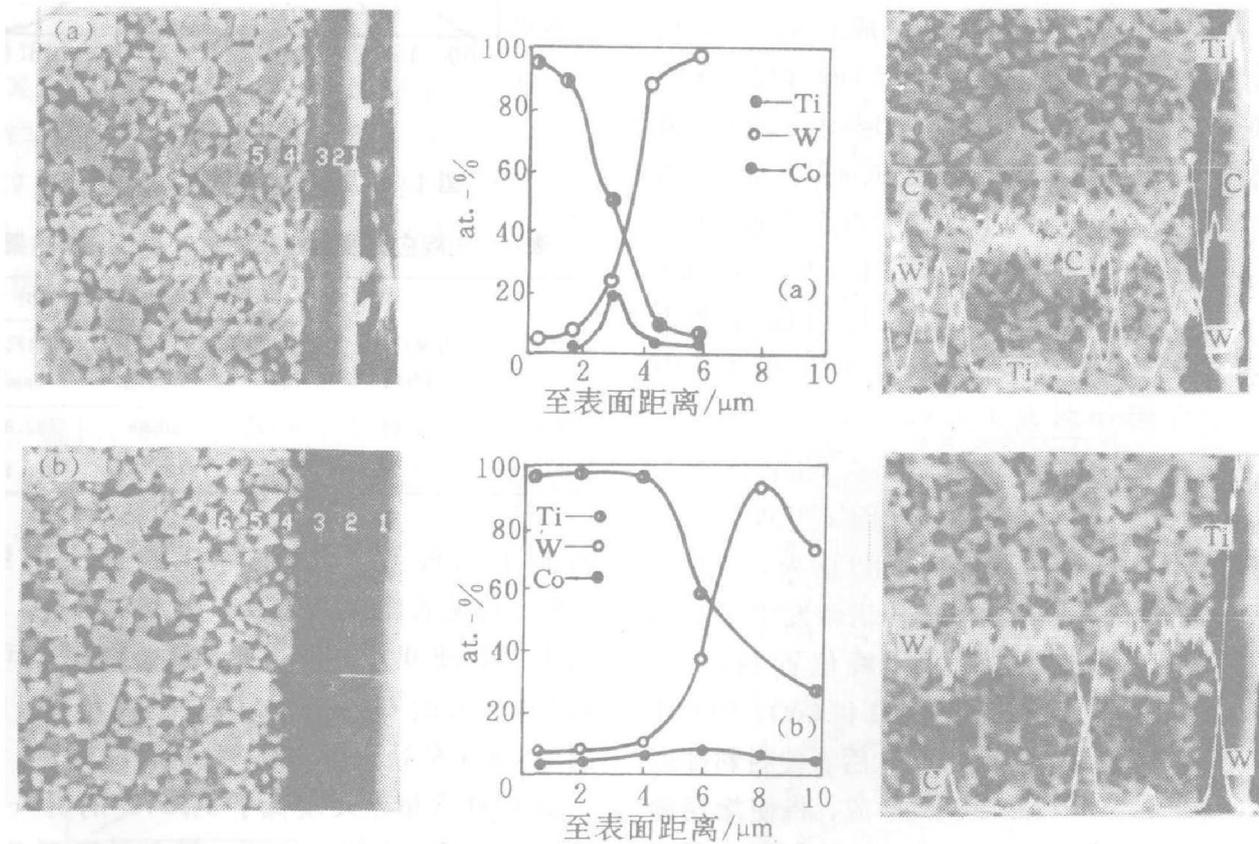
3.2 涂层-基体界面粘结强度

影响涂层-基体界面粘结强度的诸多因素中,主要有杂质含量、界面新相的形成、元素互扩散情况和应力状态等。它们影响着界面粘结功及涂层对基体的浸润性,从而,影响涂层-基体界面粘结的热力学稳定性^[3]。在 PCVD 涂层过程中,离子对基材的轰击,使表面净化,这是 CVD 涂层所不及的。图 3 的断口照片表明:两类试样的涂层-基体界面均无杂质。这是它们具有较高粘结强度的重要原因。

图 5 表明:CVD 及 PCVD 涂层-基体界面区元素互扩散,均形成了宽约 2.5 μm 的混合界面区,从而,可能产生很强的冶金结合。但 CVD 涂层边界有一条宽约 0.5 μm 的亮带。CVD 能谱说明:亮带处的 W、Co 原子百分数之比约为 1:1;而 CVD 波谱显示,K_α谱线在亮带处出现低谷,即脱碳。所以,形貌、波谱及能谱均证明,CVD 涂层边界的亮带是 η 相(W₃Co₃C 或 W₆Co₆C)。X 射线衍射实验亦证明

CVD 涂层产生了 η 相(表 2)。η 相本性脆弱。同时,由于其密度高,所以,涂层-基体边界伴随 η 相的形成将产生孔洞^[6]。图 3 也说明:CVD 的涂层-基体边界存在着孔洞;而 PCVD 涂层-基体边界却未形成新相,断口照片上则显示边界致密无缺。这些是可能就是 CVD 涂层结合强度低于 PCVD 的重要原因。

涂层-基体间大的应力梯度,将对界面结合产生不利影响。表 4 说明:外涂层(TiN 层)受拉应力,基材(WC)受压应力。这两种力相互作用,致使中间层存在残余剪切应力^[7],降低涂层-基体结合强度。CVD 的 TiN 与 WC 间应力梯度比 PCVD 的小但涂层结合却不如 PCVD 的优良,出现矛盾的原因,主要是应力梯度并非影响结合力的唯一原因;更重要的是:内涂层 Ti(C, N)相的应力状态为未知。必须解决 X 射线应力分析上的困难,精确测出 Ti(C, N)的宏观应力。然后,将基体、整个涂层纳入同一体系,分析界面应力梯度与粘结强度的关系。这是本



研究有待深入的内容之一。

4 结 论

(1) T_{79} PCVD 和 T_{79} CVD 涂层表面均含有大量的氧和碳;经 Ar^+ 溅射 50 min 后,均降至正常值。

(2) 涂层表面主要由 TiN 和 TiO_x 组成,其次是 CoO 。

(3) T_{79} PCVD 表面硬度低于 CVD 的主要原因是前者的 TiN 有强烈的 {200} 织构,表面含有较高的 CoO 。其次是涂层为粗柱晶组织,而 CVD 涂层由细等轴晶组成。

(4) T_{79} PCVD 涂层过程中,离子轰击基材表面优化了沉积环境,且界面无脆性相和孔洞存在,这是 PCVD 涂层结合力优于 CVD 的主要

原因。

(5) 必须克服 X 射线测定 $Ti(C, N)$ 宏观应力上的困难,精确测出该相应力,才能正确评价界面应力梯度对 T_{79} 涂层硬质合金界面结合强度的影响程度。

参考文献

- 1 刘国纯等. 硬质合金, 1991, 8(2): 20-23.
- 2 周建坤等, 金属学报, 1990, 26(2): B130-B134.
- 3 Tomellini M. Thin Solid films, 1991, 202, 227-234.
- 4 Fabian L *et al* . Режущие Инструменты, 1979, (10): 5-16.
- 5 庄伟哲. 硬质合金, 1991, 8(2): 1-9.
- 6 Sarin V K *et al* . Journal of the electrochemical Society, 1979, 126(7): 1281-1287.
- 7 刘长清等. 金属学报, 1990, 26(1): B27-B31.

(上接第 47 页)

质参量即相对运动速度出发,能有效地解决接触摩擦边界的中性点问题,而且对任意曲线边界的处理也十分方便。

直接迭代法确定初始速度场,不仅收敛特性好,而且不受具体问题的限制。

再划分问题的解决,使完整地模拟复杂的非稳态塑性流动问题成为可能。

因此,目前技术处理功能强弱已成为评价一个模拟系统质量的重要因素。本文采用的技术处理方法对 CONFORM 连续挤压变形过程的模拟,证明这些技术处理方法是行之有效的。

参考文献

- 1 彭大暑. 轻合金加工技术, 1990, (1): 33-39.
- 2 陈如欣等. 塑性有限元法及其在塑性成形中的应用. 重庆: 重庆大学出版社, 1988, 146.
- 3 阿尔坦·T 等编[美], 陆索(译). 现代锻造. 北京: 国防工业出版社, 1982, 135.
- 4 Kobayashi S, Oh S, Altan T. Metal Forming And The Finite Element Method. London: Oxford Univ Press, 1989, 119-121.
- 5 Oh S. Int J Mech Sci, 1982, 24: 479.
- 6 赵国群等. 模具技术, 1991, (2): 1-7.
- 7 Kikuchi N. Computer Method in Applied Mechanics and Engineering, 1986, 55: 129.