

反应等离子喷涂纳米 TiN 涂层的显微硬度 及微观结构研究*

冯文然^{1)†} 阎殿然²⁾ 何继宁²⁾ 陈光良¹⁾ 顾伟超¹⁾ 张谷令¹⁾ 刘赤子¹⁾ 杨思泽¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾河北工业大学材料学院,天津 300130)

(2004 年 9 月 14 日收到,2004 年 9 月 21 日收到修改稿)

阐述了反应等离子喷涂(RPS)方法的基本思想.利用气体隧道等离子喷枪,通过RPS方法在Q235钢基底上成功制备了氮化钛涂层.检测了TiN涂层在不同载荷下的显微硬度,结果显示TiN涂层具有明显的硬度压痕尺寸效应,在高载荷下加工硬化效应较弱.XRD,TEM及HRTEM等分析表明,通过RPS方法制备得到了纳米TiN涂层,涂层由直径约为50—70 nm的TiN晶粒及非晶TiN所组成.

关键词:反应等离子喷涂,纳米,氮化钛,微观结构

PACC:8115R,6800,4630

1. 引言

TiN属于间隙相,熔点高达2955℃,原子之间的结合为共价键、金属键及离子键的混合键,其中金属原子间存在金属键.因此,TiN涂层(薄膜)具有高硬度(理论硬度21 GPa)、优异的耐热^[1]、耐磨^[2]、耐腐蚀^[3,4]等特性,并且具有显著的金属特性:金属光泽、优良的导电性及超导性^[5].

TiN涂层的制备手段多集中于PVD^[6,7]及CVD^[8,9]工艺,这两类工艺的缺点是薄膜厚度过薄(仅几微米)^[10,11],显著降低了涂层的机械性能尤其是耐磨性^[12,13];同时此类TiN薄膜多为粗大的柱状晶粒,韧性较差.

近年来,反应等离子喷涂(RPS)工艺发展迅速,该工艺具有沉积速度快、简单易行的优点,可制备最大厚度达300 μm的TiN涂层^[14,15].目前有关反应等离子喷涂TiN涂层的工作,多集中在涂层制备工艺及耐磨性能的研究上,关于涂层显微硬度及韧性的研究涉及很少.同时,由于样品制备困难,目前还没有利用TEM对该涂层微观结构进行表征的工作,而利用RPS工艺制备纳米TiN涂层也未见文献报

道.本文利用自行研制的气体隧道等离子喷枪,通过RPS工艺,成功的制备出了纳米晶TiN涂层,涂层的厚度达500 μm以上,且具有较高的硬度、优异的韧性^[16]及耐磨损^[17]性能.

2. 实验原理及描述

实验用Ti粉由北京有色金属研究总院生产(TiMp-1),熔点1670℃,密度5.96 g/cm³,粒度300目以下,成分如表1所示.

表1 试验用Ti粉末成分

成分	Ti	Fe	Si	Cl	C	N	O	H
重量比/%	>99.4	<0.06	<0.02	<0.01	<0.02	<0.04	<0.4	<0.02

图1给出反应等离子喷涂TiN涂层的工作原理.其中A部分为一般的等离子喷枪,B部分为我们自行设计的涡流发生器,其作用是增大其中N₂的分压,提高化学反应进行的程度,因此又叫反应室.从阳极处送入的Ti粉末经等离子焰流加热熔化,部分甚至可以气化,形成细小的Ti颗粒,与经涡流发生器送入的氮气发生如(1)式的化学反应,形成TiN液滴.

* 天津市自然科学基金(批准号 023603911),河北省自然科学基金(批准号 503037)资助的课题.

† E-mail: fengwr@aphy.iphy.ac.cn



TiN 液滴在气体膨胀及等离子焰流的共同作用下, 高速飞行到样品表面, 形成涂层. 这一过程时间极短, 且由于样品处于室温, 很容易发生淬火效应, TiN 晶核来不及长大, 能够得到晶粒细小的涂层.

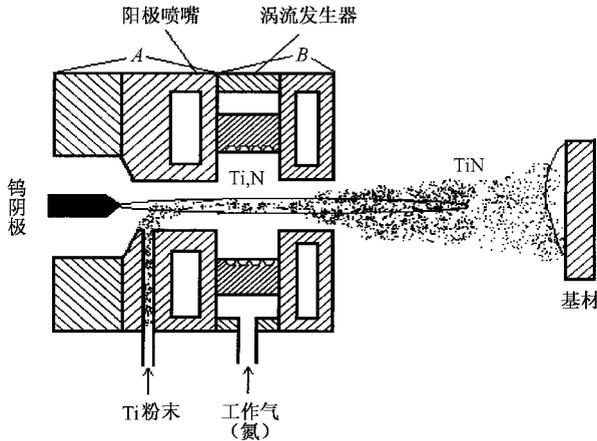


图1 反应等离子喷涂 TiN 涂层工作原理图

涂层截面的硬度在数字显微硬度仪 (HXD-1000) 上测量, 各不同载荷下均打 5 个点, 取平均值为该载荷下的硬度, 每两个点之间的距离应大于显微压痕对角线长度的 3 倍, 以避免压痕应力场的影响. 本文给出了该涂层的显微硬度随载荷的变化曲线.

TiN 涂层的相结构用 x 射线衍射仪 (PHILIPS X¹-Pert MPD, XRE, CuK α 0.154 nm) 检测, 涂层的微观形貌及内部晶粒组成用透射电镜 (PHILIPS TECNAI F20, TEM) 来表征.

3. 实验结果与讨论

图 2 给出了反应等离子喷涂 TiN 涂层的横截面显微硬度-载荷关系曲线, 由曲线可看出, 随着压制载荷 (即压痕尺寸) 的增大, TiN 涂层的显微硬度值逐渐减小, 即表现出硬度压痕尺寸效应^[18]. 产生硬度压痕尺寸效应的原因可能是硬度 H 实际上相当于材料发生单位体积塑性形变所消耗的能量; 由于材料的自由表面面积在压痕过程中不可避免地要发生一些变化, 压痕压制荷载所做的功事实上只有一部分消耗于压痕的塑性体积形变, 从而使计算得到的硬度值表现出压痕尺寸效应^[19]. 涂层平均显微硬度从 25 g 时的 1267.78 Hv, 降到 1000 g 时的 485.76 Hv. 在低载荷时变化趋势较明显, 25 g—200 g

之间, 曲线的斜率很大, 约为 -2.47; 当载荷增至 200 g 以上时, 曲线变化趋于缓和, 斜率约降至 -0.437. 曲线在 200 g 处出现突变, 这种现象可以用弹性恢复、微开裂的形成来解释^[20]. 原因可能是载荷低于 200 g 时, 涂层的显微硬度压痕尖角处没有出现微裂纹, 此时压痕周围的应力极高, 并且载荷较低时卸载后压痕表面面积变化程度较大, 因此压痕尺寸效应较明显, 而当载荷增至 200 g 及以上时, 压痕尖角处开始出现微裂纹, 微裂纹的出现在一定程度上可以使压痕周围的高应力场得以释放, 使能量降低, 则显微压痕表面积回复程度减弱, 表现为压痕尺寸效应减弱. 显微硬度-载荷曲线的斜率能够反映材料的加工硬化程度, 斜率越大, 说明加工硬化程度越高; 反之, 则加工硬化程度较低. 因此, 可以看出 TiN 涂层的加工硬化程度随载荷的增加而逐渐降低, 反映了涂层具有比较优异的韧性.

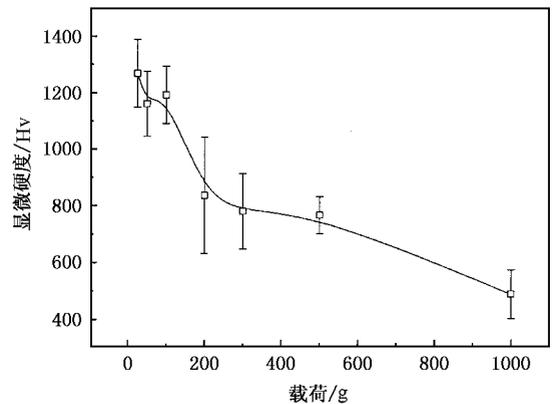


图2 TiN 涂层横截面显微硬度-载荷函数关系曲线

图 3 所示为涂层样品的 XRD 衍射图谱, 可以看出涂层中的强度较高的峰都是 TiN 相, 呈强烈的 (111) (200) 及 (220) 面取向. 同时还可以观察到 Ti₃O₃ 及 TiO 的衍射峰, 但强度都较弱. 这是因为 RPS 过程在大气中进行, 少量未完全反应的 Ti 液滴与氧结合, 另有部分 TiN 在高温下被氧化. 可以看出, 所有的衍射峰都有展宽的趋势, 说明涂层中可能存在纳米晶粒.

图 4 是 RPS TiN 涂层的 TEM 明场像及选区衍射花样. 可见, 涂层中的 TiN 晶粒的直径均位于 50—70 nm 之间, 是典型的纳米晶材料. 选区电子衍射花样是以透射斑为圆心的明锐的同心德拜环 (Debye ring), 这也证明了涂层中存在纳米晶粒, 并说明其中纳米晶粒的晶体学取向具有随机性.

因为 RPS 过程中所喷涂粉末的冷却速度高达

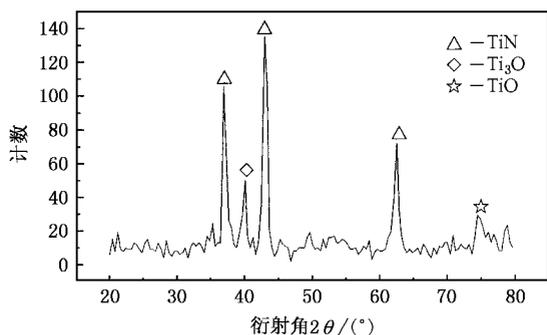


图3 涂层表面的 XRD 衍射图谱

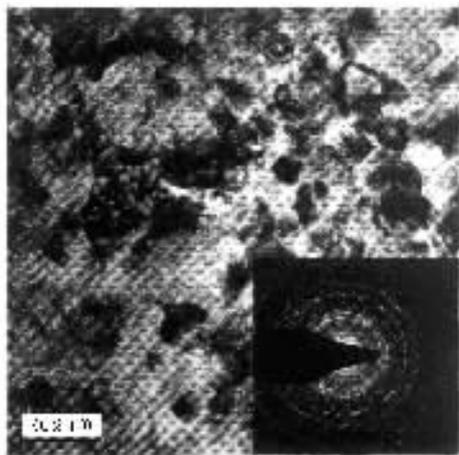


图4 纳米 TiN 涂层 TEM 像及选取电子衍射花样

10^6 K/s 以上^[21], 是典型的非平衡过程, 得到的涂层在热力学及动力学上是非稳定的; 并且由于在 RPS 中发生了粉末的熔化及其化学反应, 所形成的纳米尺度的 TiN 晶粒沉积到基体上时发生快速凝固, 来不及长大, 使纳米晶得以保留, 因此最终得到了纳米 TiN 涂层材料。

图 5 所示为纳米 TiN 涂层薄膜试样薄区边缘处的高分辨像 (High Resolution TEM Image), 即 TiN 涂层的晶格条纹。可见涂层是由面心立方的 TiN 微晶组成, 图中纳米晶粒的轮廓用白色虚线标出, 晶粒多呈不规则的多边形, 最细晶粒的直径约为 3—5 nm

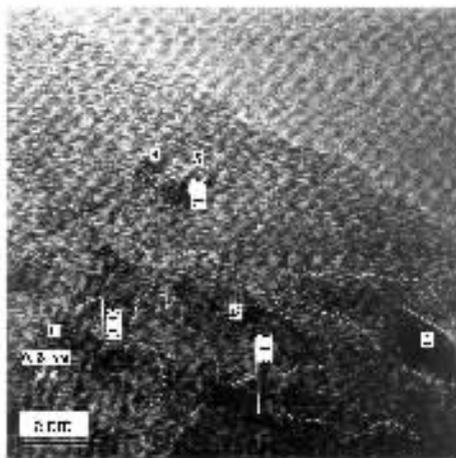


图5 纳米 TiN 涂层的高分辨电子显微像

(如晶粒 A 及 B), 最大的约几十纳米。在图 5 的上半部及中间能观察到非晶态的存在, 具有非晶态所特有的无序点状衬度, 这与图 4 衍射花样中宽化的德拜环反映的现象是一致的。可以看出, 纳米晶之间是由非晶态隔开, 并被非晶包围着的。

非晶态材料的主要特征是长程无序而短程有序, 一般通过液相急冷和气相沉积两类方法制备。喷涂过程中, 反应得到的 TiN 在高温等离子焰流作用下, 处于气相或液相, 此时构成 TiN 的两种原子排列是长程无序的, TiN 急速沉积到基体材料上, 并以异常高的速度冷却至 400 K 左右, 如此高的冷却速度足以保持高温液(气)相原子排列的长程无序和短程有序分布状态, 并使之固化, 得到非晶态组织。

4. 结 论

利用气体隧道等离子喷枪, 通过 RPS 方法, 成功地制备了晶粒直径在 50—70 nm 之间的 TiN 涂层。该 TiN 涂层具有明显的显微硬度压痕尺寸效应, 反映出其相对其他陶瓷较优异的韧性。RPS 纳米 TiN 涂层主要由纳米尺度的晶粒和非晶态所组成, 这种状态有利于提高涂层本身的物理及机械性能^[22]。

[1] Zhou L Y et al 2003 J. Beijing Inst. Tech. 12 176

[2] Liu Y F et al 2004 Acta Phys. Sin. 53 503 (in Chinese) [刘元富等 2004 物理学报 53 503]

[3] Li Y, Qu L, Wang F H and Shao Z B 2003 J. Chin. Soci. Corr. Prot. 23 65 (in Chinese) [李瑛、屈力、王福会、邵忠宝 2003 中国腐蚀与防护学报 23 65]

- [4] Zhang G L , et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2213 (in Chinese) [张谷令等 2003 物理学报 **52** 2213]
- [5] Yu J Q , Yi W Z , Chen B D and Chen H J 1987 *Phase Diagram Collection of Binary Alloy* (Shanghai : Shanghai Science and Technological Publishing Company) p10 (in Chinese) [虞觉奇、易文质、陈邦迪、陈宏鉴 1987 二元合金状态图集 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 10 页]
- [6] Han J G et al 1996 *Surf. Coat. Tech.* **86-87** 82
- [7] Schönjahn C et al 2000 *Surf. Coat. Tech.* **125** 66
- [8] Stoiber M et al 2001 *Surf. Coat. Tech.* **142-144** 117
- [9] Motte P et al 2000 *Micr. Engi.* **50** 369
- [10] Jimenez C et al 1995 *Surf. Coat. Tech.* **31** 33
- [11] Kobayashi A 1990 *Weld Int.* **4** 276
- [12] Rickerby D S and Burnett P J 1987 *Surf. Coat. Tech.* **33** 191
- [13] Bull S J et al 1988 *Surf. Coat. Tech.* **36** 743
- [14] Valente T and Galliano F P 2000 *Surf. Coat. Tech.* **127** 86
- [15] Kobayashi A 1996 *J. Mater. Eng. Perform.* **53** 373
- [16] Feng W R et al *Wear* **258** 806
- [17] Feng W R et al *Appl. Surf. Sci.* **243** 204
- [18] Gong J H , Zhao Z , Wu J J and Guan Z D 1999 *J. Chin. Cera. Soci.* **27** 693 (in Chinese) [龚江宏、赵 、吴建军、关振铎 1999 硅酸盐学报 **27** 693]
- [19] Frhlich F , Grau P and Wrellmann W 1977 *Phys Status Solidi.* **42** 79
- [20] Valente T 1997 *Surf. Coat. Tech.* **90** 14
- [21] Moreau C , Wang H R , Lamontagne M , Cielo P 1997 *Oriental Steem Turbine* **2** 52 (in Chinese) [Moreau C , Wang H R , Lamontagne M , Cielo P 1997 东方汽轮机 **2** 52]
- [22] Zhang L D and Mu J M 2002 *Nano-Materials and Nano-Structure* (Beijing : Science Press) p260 (in Chinese) [张立德、牟季美 2002 纳米材料和纳米结构 (北京 科学出版社) 第 260 页]

Hardness and microstructure of the nanocrystallined TiN coating by reactive plasma spray^{*}

Feng Wen-Ran^{1,2†} Yan Dian-Ran²⁾ He Ji-Ning²⁾ Chen Guang-Liang¹⁾ Gu Wei-Chao¹⁾
Zhang Gu-Ling¹⁾ Liu Chi-Zi¹⁾ Yang Si-Ze¹⁾

¹⁾(Institute of Physics , Chinese Academy of Science , Beijing 100080 , China)

²⁾(School of Materials , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

(Received 14 September 2004 ; revised manuscript received 21 September 2004)

Abstract

The basic idea of the reactive plasma spray (RPS) was presented . The TiN coating was successfully deposited on Q235 steel substrate by using the gas-tunnel plasma spray gun via RPS . Micro-hardness of the TiN coating under different loads has been measured , revealing an obvious indentation size effect , and a weak work-hardening effect . XRD , TEM and HRTEM were employed to analyze the prepared coating samples . Results obtained show that nanocrystalline TiN coating has been achieved via RPS , which is composed of TiN crystals of about 57—70 nm in diameter and the amorphous TiN .

Keywords : RPS , nanometer , TiN , microstructure

PACC : 8115R , 6800 , 4630

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin (Grant No. 023603911) and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 503037) .

[†] E-mail : fengwr@aphy.iphy.ac.cn