化学气相沉积法制备 TiB_2 涂层工艺的研究

孙彩云，何庆兵，李立，张隆平，易同斌，吴护林
（中国兵器工业第五九研究所，重庆 400039）

[摘 要] 以 $TiCl_4$-BCl_3-H_2 为反应体系，采用化学气相沉积技术，在低碳钢和石墨表面成功沉积了 TiB_2 涂层，并研究了沉积温度、气体流量和基体类型对涂层显微结构和显微硬度的影响。结果表明：沉积温度较高时，低碳钢表面的 TiB_2 涂层晶粒取向随机，结晶度较好，沉积温度较低时则呈柱状晶，晶粒取向随机时的显微硬度高于呈柱状晶时的显微硬度；基体类型对涂层沉积速率的影响显著，在 980 ℃，BCl_3 流量 100 mL/min 的条件下沉积 1 h，低碳钢表面的涂层厚度为 20 μm，而石墨表面的涂层厚度为 44～70 μm。

[关键词] TiB_2 涂层；显微结构；沉积速率
[中图分类号]TQ134.11 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)01-0081-04

Study on Chemical Vapor Deposition Process for TiB_2 Coating

SUN Cai-yun, *HE Qing-bing*, *LI Li*, *ZHANG Long-ping*, *YI Tong-bin*, *WU Hu-lin*
(No. 59 institute of china ordnance industry, Chongqing 400039, China)

[**Abstract**] Titanium diboride (TiB_2) coating was successfully deposited on low carbon steel and graphite substrate respectively depending on $TiCl_4$-BCl_3-H_2 reactive system by chemical vapor deposition technology. The effect of deposition temperature, gas flow rate and substrate material on microstructure and microhardness of TiB_2 coating was researched. The result shows that, TiB_2 coating, which was deposited on low carbon steel substrate, exhibit random grains and better crystallization at higher temperature, columnar grains at lower temperature and lower BCl_3 gas flow rate characterized by XRD patterns and SEM observation. Microhardness test indicates that the microhardness value of TiB_2 coating of random grain is higher than that of oriented columnar grains. The substrate material affects the deposition rate of TiB_2 coating strongly. Deposited 1 h at 100 mL/min BCl_3 and 980 ℃, the thickness of TiB_2 coating attains 44 μm～70 μm at graphite surface whereas 20 μm at low carbon steel.

[**Key words**] TiB_2 coating; microstructure; deposition rate

TiB_2 熔点高(3226 ℃)，硬度高(>30 GPa)，密度低(4.38 g/cm^3)，电阻率低(8.5 μΩ·cm)，高温下的化学稳定性好，在摩擦磨损和高温防护等领域具有广泛的应用前景。目前采用的磁控溅射等物理气相沉积法可以实现低温沉积[1—3]，但涂层较薄(一般只有几微米厚)，内应力大，容易开裂，且受视线性限制，难以实现复杂曲面的均匀涂覆；脉冲电极沉积、溶胶涂覆法和热喷涂等方法制备的涂层虽然较厚[4—6]，但不致密。在高温下工作的异型零件，涂层致密且具有一定厚度，才能达到良好的防护效果。化学气相沉积法能对异型零件表面各部位进行均匀涂覆[7—10]，且制备的涂层致密，纯度高，结合力好，厚度可达几十微米。

文中采用化学气相沉积技术，在低碳钢和石墨表面沉积 TiB_2 涂层，并研究了工艺参数和基体类型对涂层显微结构和显微硬度的影响。

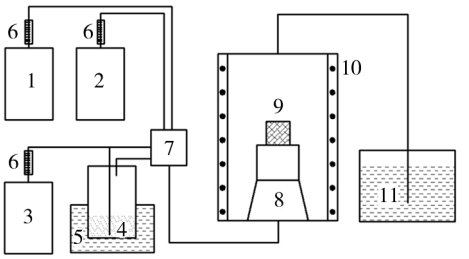
1 实验

1.1 反应体系和实验装置

制备 TiB_2 涂层采用的反应体系为 $TiCl_4$-BCl_3-H_2，发生的化学反应如下：$TiCl_4(g)+2BCl_3(g)+5H_2(g)=TiB_2(s)+10HCl(g)$。

实验装置如图 1 所示。H_2，BCl_3 和载气 Ar 的流量通过转子流量计控制。常温下为液态的 $TiCl_4$ 经恒温水浴加热气化后，由载气 Ar 输运至反应室。不同研究者给出的 $TiCl_4$ 温度-蒸气压曲线和载气携带气体量公式有所差别，计算出的 $TiCl_4$ 流量差别较大。本实验中保持 $TiCl_4$ 的加热温度和载气 Ar 流量不变，从而使气态 $TiCl_4$ 流量恒定。

[收稿日期]2012-08-28；[修回日期]2012-10-26
[作者简介]孙彩云(1980—)，女，山西人，硕士，工程师，主要从事功能涂层结构设计和制备技术的研究。



1—H_2;2—BCl_3;3—Ar;4—$TiCl_4$;5—恒温水浴;6—转子流量计;
7—混气罐;8—支架;9—基体;10—反应室;11—中和槽

图 1　实验装置示意

Fig. 1 Schematic draw of experimental equipment

1.2　工艺参数

用 10 mm×10 mm×15 mm 的块状低碳钢和筒状石墨零件作为基体,涂层制备的工艺参数见表 1。实验中在 850 ℃进行过沉积,未能获得涂层。

表 1　TiB_2 涂层制备工艺参数

Tab. 1 Deposition parameters for TiB_2 coating

基体	沉积温度/℃	气体流量(标况)/(mL·min^{-1})			水浴温度/℃	沉积时间/h
		Ar	H_2	BCl_3		
低碳钢	980/930	1000	266	100/200	65	1
石墨	980	1000	266	100	65	1

1.3　性能表征

利用 DX-2005 型 X 射线衍射仪测定涂层相组成。利用 QUANTA 200 型环境扫描电子显微镜观察涂层表面形貌、横截面形貌,确定涂层厚度。采用 HV-1000 型显微硬度计检测涂层硬度,载荷 200 g,保载 15 s。

2　结果与讨论

2.1　低碳钢表面的 TiB_2 涂层

2.1.1　相组成

在不同工艺条件下所得涂层的 XRD 谱见图 2,晶面指数根据 PDF#893923 号衍射卡片标定于图 2 中,涂层为六方结构 TiB_2 相。可以看到,980 ℃沉积时,BCl_3 流量对衍射峰形的影响不大,衍射峰锐利,晶粒取向随机,结晶度好;930 ℃沉积时,衍射峰明显宽化,这可能是由晶粒细化和晶格畸变引起的。

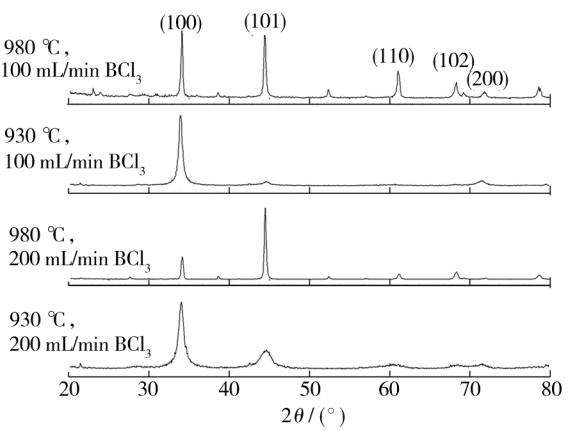
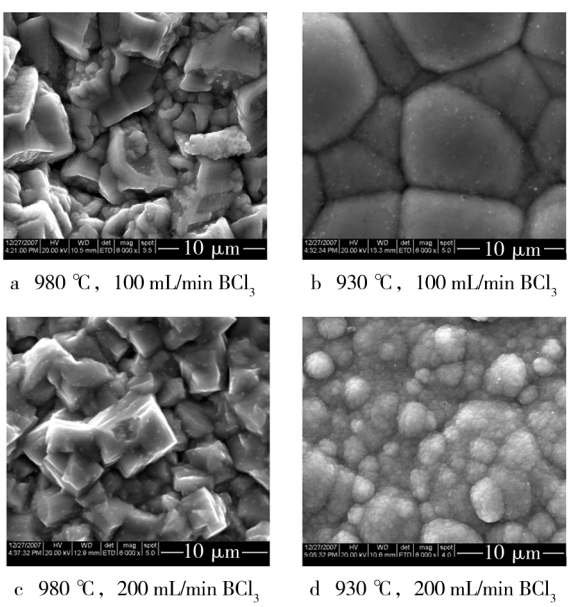


图 2　TiB_2 涂层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TiB_2 coating

2.1.2　显微结构

经超声波清洗后直接观察,得到在不同工艺条件下所得 TiB_2 涂层的表面显微结构,如图 3 所示。可以看到,980 ℃沉积时,涂层为多晶组织,晶粒具有刻面特征,若 BCl_3 流量较低,则晶粒中分布有少量球状晶团(图 3a),BCl_3 流量增加到 200 mL/min 后,球状晶团消失,刻面特征更加明显;930 ℃沉积时,若 BCl_3 流量较低,涂层呈柱状晶组织(图 3b),BCl_3 流量增加到 200 mL/min 后,涂层为多晶穹状组织(图 3d)。由于多晶组织的晶粒取向随机,而柱状晶组织具有择优取向,故微观组织的观察结果与 XRD 表征的结果相一致。



a　980 ℃,100 mL/min BCl_3　　b　930 ℃,100 mL/min BCl_3

c　980 ℃,200 mL/min BCl_3　　d　930 ℃,200 mL/min BCl_3

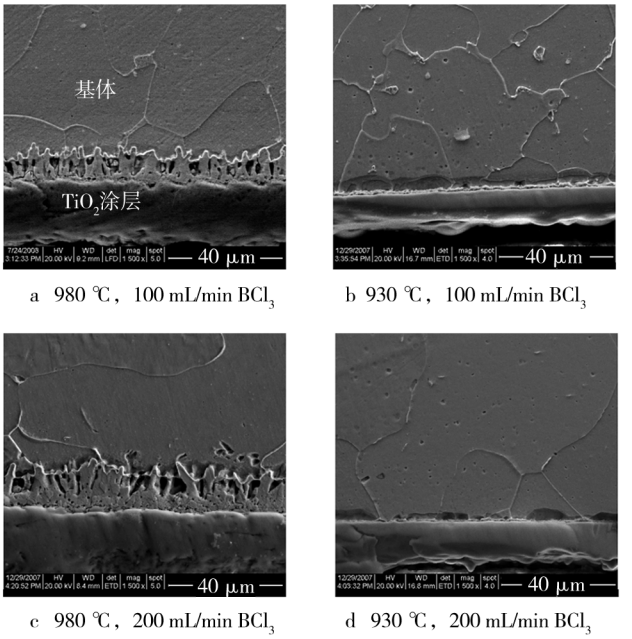
图 3　TiB_2 涂层的表面形貌

Fig. 3 The surface morphology of TiB_2 coating

对试样进行线切割对剖、热镶、磨抛并腐蚀后,观察其横截面。不同工艺条件下所得试样的横截面组织见图 4,可以看到试样从外到内的组织分为三层,因此利用扫描电镜 INCA 能谱组件进行了元素分布测定,线扫描结果如图 5 所示。由图 5 可见,试样的表层中含 Ti,锯齿状层含 Fe,B 是能谱可探测元素之下限,定量分析不十分精确。由于 Fe_2B 正方结构沿[100]方向扩散最快,硼化物与基体界面形成了典型的锯齿状,同时结合 XRD 的分析结果,认为试样横截面从外到内依次为 TiB_2 层、渗硼层和低碳钢基体。

不同工艺参数所得试样的 TiB_2 层及渗硼层的厚度见表 2。可以看到,BCl_3 流量一定时,随着沉积温度

的升高，TiB_2 层和渗硼层的厚度均增加，特别是渗硼层的厚度增长很快。沉积温度一定时，980 ℃条件下，随着 BCl_3 流量增加，TiB_2 层的厚度基本不变，而渗硼层厚度有较大增加；930 ℃条件下，随着 BCl_3 流量增加，TiB_2 层的厚度有所增加，而渗硼层的厚度基本不变。



a 980 ℃，100 mL/min BCl_3　b 930 ℃，100 mL/min BCl_3

c 980 ℃，200 mL/min BCl_3　d 930 ℃，200 mL/min BCl_3

图 4　TiB_2 涂层的横截面组织

Fig. 4 The cross-sectional morphology of TiB_2 coating

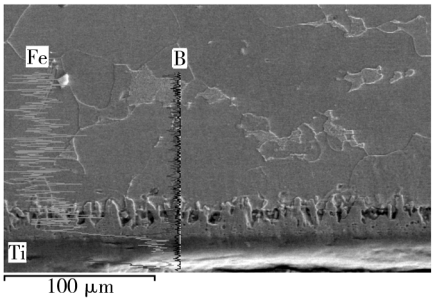


图 5　试样横截面元素分布的线扫描图像

Fig. 5 Line-scanning curves of the cross-sectional chemical composition of sample

表 2　工艺参数对 TiB_2 层及渗硼层厚度的影响

Tab. 2 The effect of deposition parameter on thickness of TiB_2 coating and boriding layer

编号	沉积参数		TiB_2 层厚度/μm	渗硼层厚度/μm
	温度/℃	BCl_3 流量/(mL·min^{-1})		
a	980	100	20	11
b	930	100	9	2
c	980	200	19	15
d	930	200	12	2

2.1.3　显微硬度

TiB_2 涂层的显微硬度见表 3，a—d 四个试样即为表 2 中的四个试样。可以看到，各工艺条件下制备的 TiB_2 涂层的显微硬度均不低于 3000HV0.2，但晶粒具有刻面特征时的硬度高于具有柱状晶特征时的硬度（a 和 c 高于 b 和 d）。刻面特征晶粒中含球状颗粒较少时的硬度更高，达到 3922HV0.2；柱状晶结构中晶粒较小时比晶粒较大时的硬度更高，达到 3278HV0.2。

表 3　TiB_2 涂层显微组织对显微硬度的影响

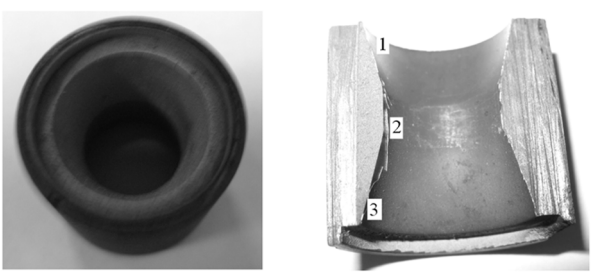
Tab. 3 The effect of microstructure on micro-hardness of TiB_2 coating

试样	显微硬度 HV0.2					显微结构
	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	平均值	
a	3784	3065	4197		3682	晶粒具有刻面特征，球状颗粒较多
b	3065	2576	3942	2576	3040	柱状晶
c	3862	3940	4024	3862	3922	晶粒刻面特征更加明显，球状颗粒较少
d	3784	3364	3301	2664	3278	穹状晶粒

2.2　石墨表面的涂层

在某石墨零件内表面沉积了 TiB_2 涂层，如图 6 所示。通过一边切断、另一边敲断实现将其对剖，如图 6b 所示，以观察 TiB_2 涂层的显微结构。

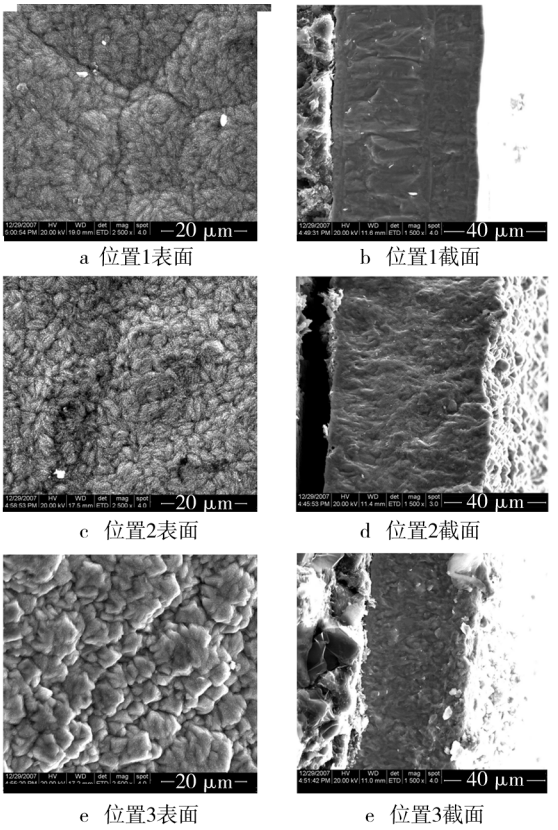
对图 6b 中位置 1，2，3 处的 TiB_2 涂层（位置 3 所在端沉积时朝下）分别进行表面和横截面形貌观察，结果如图 7 所示。从表面观察，位置 1 和位置 2 处的晶粒呈麦粒状，而位置 3 处的晶粒形状更加清晰，如图 7a，c 和 e 所示；从横截面观察，位置 1 和位置 2 处呈纤维状，而位置 3 处呈多晶颗粒状，涂层厚度依次为 70，64，44 μm，如图 7b，d 和 e 所示。



a 对剖前　b 对剖后

图 6　沉积 TiB_2 涂层的石墨零件

Fig. 6 The graphite workpiece deposited with TiB_2 coating



a 位置1表面　b 位置1截面

c 位置2表面　d 位置2截面

e 位置3表面　e 位置3截面

图 7　石墨表面 TiB_2 涂层的表面和横截面形貌

Fig. 7 The surface and cross-sectional morphology of TiB_2 coating on graphite substrate

3　结论

1）基体类型显著影响涂层的沉积速率，在相同工艺条件（980 ℃，100 mL/min BCl_3，1 h）下，低碳钢基体表面的涂层厚度（20 μm）低于石墨基体表面的涂层厚度（44 ~ 70 μm）。

2）980 ℃沉积时，涂层结晶度好，晶粒取向随机，BCl_3 流量对显微结构的影响较小。

3）930 ℃沉积时，晶粒细化和晶格畸变引起涂层衍射峰明显宽化。

4）涂层显微硬度与其晶粒形态有关，晶粒随机取向时的硬度（3278 ~ 3922HV0.2）高于呈柱状晶时的硬度（3040HV0.2）。

[参 考 文 献]

[1] MIKULA Marián, GRANČIČ Branislav, BURŠÍKOVA Vilma, et al. Mechanical Properties of Superhard TiB_2 Coatings Prepared by DC Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2008, 82: 278—281.

[2] DUARTE A, COELHO B, VILA M, et al. Deposition of TiB_2 onto X40CrMoV 5-1-1 Steel Substrates by DC Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2007, 81: 1519—1523.

[3] PARK Bohwan, JUNG Dong-Ha, KIM Hoon, et al. Adhesion Properties of TiB_2 Coatings on Nitrided AISI H13 Steel[J]. Surf Coat Technol, 2005, 200: 726—729.

[4] AGARWAL Arivind, DAHOTRE Narendra B. Comparative Wear in Titanium Diboride Coatings on Steel Using High Energy Density Processes[J]. Wear, 2000, 240: 144—151.

[5] FASTNER U, STECK T, PASCUAL A, et al. Electrochemical Deposition of TiB_2 in High Temperature Molten Salts[J]. J Alloys Compd, 2008, 452: 32—35.

[6] LI Jun, LI Bing. Preparation of the TiB_2 Coatings by Electroplating in Molten Salts[J]. Mat Lett, 2007, 61: 1274—1278.

[7] PIERSON H O, MULLENDORE A W. Thick Boride Coatings by Chemical Vapor Deposition[J]. Thin Solid Films, 1982, 95: 99—104.

[8] PIERSON H O, MULLENDORE A W. The Chemical Vapor Deposition of TiB_2 from Diborane[J]. Thin Solid Films, 1980, 72: 511—516.

[9] TAKAHASHI Takehiko, ITOH Hideaki. Ultrasonic Chemical Vapor Deposition[J]. J Cryst Growth, 1980, 49: 445—450.

[10] RANDICH E, GERLACH T M. The Calculation and Use of Chemical Vapor Deposition Phase Diagrams with Applications to the Ti-B-Cl-H System between 1200 and 800 K[J]. Thin Solid Films, 1981, 75: 271—291.