

工艺研究

工艺参数对等离子合成 TiN 层相结构的影响

王成磊, 高原, 卜根涛, 申罡
(桂林电子科技大学, 桂林 541004)

[摘要] 采用双层辉光等离子渗金属技术, 在碳钢表面进行反应合成 TiN 层, 研究了各种工艺参数对合成 TiN 层相结构的影响。结果表明: 当 TiN 层较薄时, 表面能起控制作用, TiN 层的生长显示出 {100} 取向生长趋势, 使 TiN 层系统自由能较低; 而当 TiN 层较厚时, 应变能占主导因素, 对 TiN 层生长起主要控制作用, 使 TiN 层呈现出 {111} 择优取向, 有利于 TiN 层系统自由能的降低。即 TiN 层随厚度增加, {111} 择优取向生长越明显。

[关键词] 双层辉光; 择优取向; TiN 薄膜; 相结构

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0047-03

Effects of Process Parameters on the Phase Structure of TiN Layer by Plasma Synthesizing

WANG Cheng-lei, GAO Yuan, BU Gen-tao, SHEN Gang

(Guilin university of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

[Abstract] TiN layer was formed on the surface of plain carbon steel by double glow plasma surface alloying technique. Effects of process parameters on the phase structure of TiN layer by plasma synthesizing were studied. The results shows that: When the TiN layer thickness is small, the growth of TiN layer presents {100} oriented growth trend under the control of surface energy, so that the free energy is lower in TiN layer system; When the TiN layer thickness is larger, the strain energy is the dominant factor, plays a major control action in the growth of TiN layers, so that TiN layer presenting {111} preferred orientation, that is conducive to TiN layer of the system free energy reduction. With the increase in the thickness of the TiN layer, {111} preferred orientation growth is more significant.

[Key words] double glow; preferred orientation; TiN films; phase structure

TiN 薄膜技术是近几十年发展起来的表面强化技术, 该技术的研究倍受研究者的关注。利用双层辉光 (以下简称“双辉”) 离子渗金属技术^[1], 在碳钢表面进行辉光等离子渗镀工艺, 一次直接合成 TiN 渗镀层是一种新的工艺方法^[2]。

本研究采用双辉等离子渗金属技术, 将以往双辉技术仅仅是渗金属延伸为渗镀合成技术, 并探讨了工艺参数源极电压、渗钛时试样电压、合成阶段试样电压、工作气压、保温时间等对合成的 TiN 层的相结构的影响规律进行了研究, 为找到最佳性能的 TiN 层所

应有的相结构, 为制备高性能的 TiN 层提供了依据。

1 试验

1.1 双辉等离子合成 TiN 技术的原理

双辉等离子合成 TiN 工艺是首先进行渗钛形成含钛的固溶体扩散层, 之后通入氮气进行复合渗镀, 最后一次性形成 TiN 沉积层 + TiN 析出物层 + Ti 固溶体扩散层的表面组织结构层^[3]。

基本原理^[4]见图 1。

[收稿日期] 2009-12-01; **[修订日期]** 2010-01-26

[基金项目] 国家自然科学基金 (50764002); 信息材料广西重点实验室主任研究课题 (桂科能 0710908-06-Z); 2009 年广西研究生科研创新项目 (2009105950805M37)

[作者简介] 王成磊 (1985—), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主攻材料表面改性。

[通讯作者] 高原 (1954—), 男, 广西贺州人, 教授, 主要研究方向为材料表面改性。

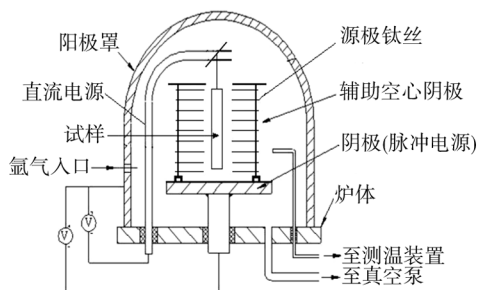


图1 双辉等离子合成 TiN 技术原理

Fig.1 Schematic diagram of equipment for double glow plasma discharge synthesis TiN

1.2 试样制备

试样材料选用 Q235 钢,其成分: w_C 为 0.14%~0.22%, w_{Mn} 为 0.4%~0.65%, w_{Si} 为 0.12%~0.35%, $w_S \leq 0.55\%$, $w_P \leq 0.045\%$ 。试样尺寸为 50 mm×25 mm×3 mm,原始硬度为 HV172。源极采用 $\phi 5$ mm×30 mm 的纯 Ti 丝,置于尺寸为 120 mm×50 mm×3 mm 桶形圆周上,钛丝的上下左右间隔约 10 mm。

1.3 试验方案

渗 Ti 阶段工艺参数:工作气体 Ar,工作气压 25~30 Pa,源极电压 -900~-1 000 V,试样电压 -600 V,保温温度 1 050 °C,时间 2 h。

合成 TiN 阶段工艺参数:工作气体 Ar 和 N_2 ,工作气压 30~35 Pa,源极电压 -900~-950 V,试样电压 -400 V,保温温度 1 050 °C,时间 2 h,Ar/ N_2 流量比为 8:1。

以上述基本工艺参数为依据,每次只改变 1 个参数,研究各种参数(源极电压、渗钛时试样电压、合成阶段试样电压、工作气压、保温时间)对合成的 TiN 层相结构的影响。

1.4 检测设备

采用上海长方光学显微镜对渗层厚度进行显微组织观测;用日本岛津显微硬度检测仪测试了表面显微硬度;用德国 Bruker-axs-D8X 射线衍射仪分析了 TiN 层的相结构。

2 试验结果与分析

2.1 源极电压对 TiN 层相结构的影响

以基本工艺参数为依据,单独改变源极电压,分别选择源极电压为 -800,-900,-1 000,-1 100 V。合成的 TiN 层经检测,源极电压越高,合成的 TiN 层越厚。

由图 2 可知,当源极电压为 -800 V 和 -900 V

时,(200)和(111)衍射峰强度基本相当;当源极电压为 -1 000 V 和 -1 100 V 时,(200)衍射峰强度降低,(111)衍射峰强度增强。由图 2 还可以看出,随着源极电压的升高,(200)衍射峰强度逐渐降低,TiN 层(111)择优取向生长越来越明显。

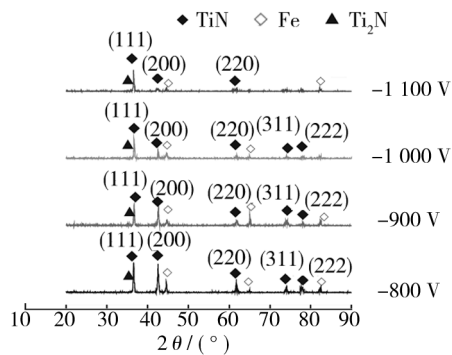


图2 不同源极电压下 TiN 层 XRD 分析

Fig.2 XRD spectrum of TiN layer at different source voltage

2.2 渗钛阶段试样电压对 TiN 层相结构的影响

以基本工艺参数为依据,单独改变渗钛阶段试样电压,分别取 -400,-500,-600,-700 V。经检测,随着渗钛试样电压的提高,TiN 层厚度降低。

由图 3 可知,渗钛试样电压在 -400~-700 V 之间进行变动时,所制备的一系列 TiN 层的 XRD 图谱中(111)特征衍射峰均最强;随着渗钛试样电压的提高,TiN 层厚度降低,(200)衍射峰强度逐渐升高。表明随着渗钛试样电压的不断降低,TiN 层变厚,并表现出(111)择优取向生长。

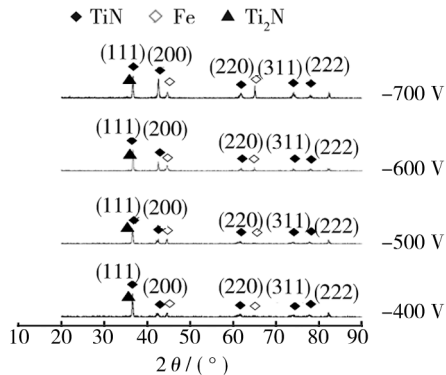


图3 不同渗钛试样电压下 TiN 层 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of TiN layer at different sample voltage during titanizing stage

2.3 合成阶段试样电压对 TiN 层相结构的影响

以基本工艺参数为依据,单独改变合成阶段试样电压,分别取 -200,-300,-400,-500 V。经检测,随着合成试样电压的提高,TiN 层厚度基本呈增大趋势。

由图 4 可以看出,合成阶段试样电压在 -400~-500 V 之间进行变动时,所制备的 TiN 层的 XRD 图谱

中(111)特征衍射峰均最强;当合成阶段试样电压为一300 V 时,(200)和(111)衍射峰强度基本相当;合成阶段试样电压为-200 V 时,(200)衍射峰强度最大,(111)衍射峰强度次之,说明此时 TiN 层沿着(200)晶面有利其生长。随着合成阶段试样电压的升高,TiN 层厚度基本呈增加趋势,(111)衍射峰强度逐渐增大,TiN 层越来越表现出(111)择优取向生长。

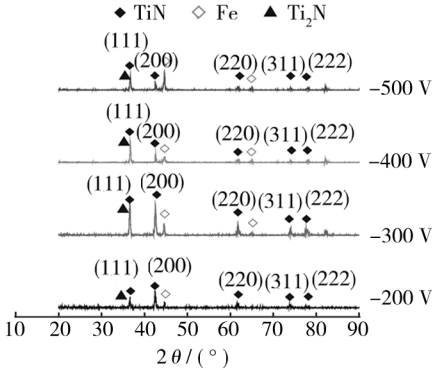


图 4 不同合成阶段试样电压下 TiN 层 XRD 图谱
Fig. 4 XRD spectrum of TiN layer at different sample voltage during synthesis stage

2.4 工作气压对 TiN 层相结构的影响

以基本工艺参数为依据,单独改变工作气压,分别取 20,30,40 Pa。经检测,气压过高或过低,都不利于最佳渗镀层的形成,TiN 层厚度都会降低,最佳工作气压为 30 Pa 左右。

由图 5 可以看出,工作气压为 20 Pa 时,所制备的 TiN 层的 XRD 图谱中(200)特征衍射峰最强,(111)衍射峰强度次之,说明此时 TiN 层沿着(200)晶面有利其生长;当工作气压为 30 Pa 和 40 Pa 时,TiN (111)衍射峰强度最大,表现出(111)择优取向。可以看出,随着厚度增加,TiN 层由{100}择优取向生长逐步转化为向{111}择优取向生长。

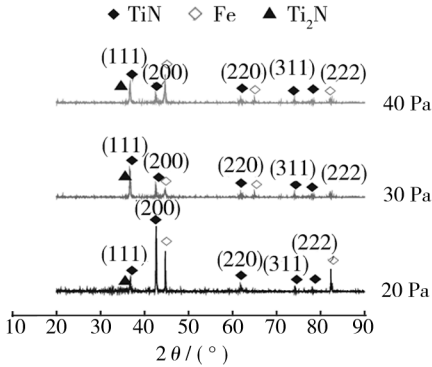


图 5 不同气压下 TiN 层 XRD 图谱
Fig. 5 XRD spectrum of TiN layer at different gas pressure

2.5 保温时间对 TiN 层相结构的影响

以基本工艺参数为依据,单独改变保温时间,分

别取 1, 2, 3 h。经检测,在渗 Ti 阶段和合成阶段,保温时间愈长,TiN 渗镀层均愈厚。

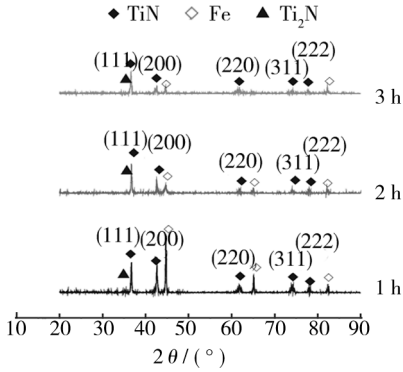


图 6 不同保温时间下 TiN 层 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum of TiN layer at different holding time

由图 6 可知,保温时间为 1 h 时,(200)和(111)衍射峰强度基本相当;当保温时间为 2 h 和 3 h 时,(111)衍射峰强度最大,表现出{111}择优取向。可以看出,随着保温时间的延长,TiN 层变厚,TiN 层由{100}择优取向生长逐步转化为向(111)择优取向生长。

2.6 结果讨论

由以上各工艺下合成的 TiN 层 XRD 分析可知:随着 TiN 层厚度的增加,{111}择优取向生长越明显。

从能量的角度分析 TiN 层随厚度增加,取向变化的现象。假设 W_{hkl} 可以反映出 TiN 层整体自由能的高低,而 W_{hkl} 代表 TiN 层表面能 S_{hkl} 和应变能 U_{hkl} 的总和, S_{hkl} 和 U_{hkl} 的大小均与 TiN 层生长取向有关,TiN 层生长取向随自身厚度的增加发生变化主要受到 S_{hkl} 和 U_{hkl} 2 方面的控制。

1) 由于 TiN 层晶体结构为 NaCl 型的面心立方结构,所以 S_{100} 最小(即(100)晶面具有最低的表面能)。

2) $U_{hkl} = \epsilon^2 E(1-\nu)$,式中: ϵ, ν 为常数, E 为晶面的弹性模量, $E_{100}:E_{111} = 1:0.66$,因而(111)取向具有最小的应变能。

当 TiN 层厚度较小时,表面能控制 TiN 层的生长并显示出{100}取向生长趋势,使 TiN 层系统自由能较低;而当 TiN 层厚度较大时,应变能占主导因素,对 TiN 层生长起主要控制作用,呈现出{111}择优取向,有利于 TiN 层系统自由能的降低。

多相结构的涂层表现出的性能与其各个组成相的含量和择优取向有关,不同择优取向的 TiN 相表现出的性能也不相同。具有{111}晶面择优取向的 TiN 相晶面原子密度最大,具有极高的硬度,耐磨性也最佳^[5]。可见,欲得到具有较高硬度和较好耐磨性的 TiN 涂层,须获得具有{111}择优取向的 TiN 相。

3.4 镀锡后的黄铜性能检测

1) 人工汗液实验。人工模拟汗液配方^[9]: NaHCO₃ 4.2 g/L, NaCl 10.5 g/L, K₂CO₃ 0.2 g/L。

将黄铜和镀锡后的黄铜浸泡入人工汗液, 试样经过 1 天的浸泡, 黄铜表面变成暗黄层, 而镀锡黄铜色泽无变化, 说明黄铜不耐汗液, 而镀锡后的黄铜在人工汗液中耐蚀性好。试样经过 5 天的浸泡, 镀锡后的黄铜仍没变化, 说明镀锡后的黄铜耐人工汗液性能好。

2) 镀锡层结合力实验。根据国家标准 GB 5934-86 以及国际标 ISO 2819-1980, 本实验采用弯曲法、锉刀划痕法、加热法(300 ℃ 急冷)测试镀层结合力。实验结果表明镀层与基体之间均没有出现任何起皮、剥落、碎裂现象, 说明镀层与基体结合力好。

4 结论

1) 黄铜表面化学镀锡层厚度约为 45 μm, 镀速约为 11 μm/min, 镀层耐汗液性能、结合力、耐候性能好。

2) 黄铜表面化学镀锡工艺操作方便, 设备要求低, 镀液低毒、稳定好, 沉积速度快。

3) 黄铜表面化学镀锡工艺可应用于黄铜拉链表面着白色工艺, 可以将黄色拉链通过镀锡变成银白色拉链。

[参 考 文 献]

- [1] 徐瑞东, 郭忠诚, 靳跃华. 铜基上化学镀锡新工艺初探[J]. 材料保护, 2001, 34(10): 36-38.
- [2] 伍学高, 李铭华, 黄渭成等. 化学镀技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1985.
- [3] 郭忠诚, 徐瑞东, 朱晓云, 等. 铜基上化学镀锡[J]. 电镀与环保, 2000, 22(5): 22-23.
- [4] 胡传. 实用表面前处理手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] 温鸣, 武建军, 范永哲. 有色金属表面着色技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 赵杰, 李宁, 傅石友. 化学镀锡反应历程的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 44-47.
- [7] 徐瑞东. 酸性化学镀锡工艺及应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [8] 梅天庆, 冯辉. 采用催化剂的化学镀锡新工艺的研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2002, 34(3): 262-265.
- [9] 郝龙, 杨超, 曹刚, 等. 钨铜合金化学镀镍磷镀层的腐蚀行为[J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(1): 39-41.

(上接第 49 页)

此外, 由图 2-6 可见, TiN(111)峰上出现了 TiN 与 Ti₂N 衍射峰的重叠, 所合成的 TiN 层中并不是单一的 TiN 相, 还或多或少地存在 Ti₂N 相。而相关研究^[6]表明 TiN 与 Ti₂N 衍射峰的重叠, 晶粒状态为 TiN 与 Ti₂N 层状交替的亚晶粒结构, 其硬度也较高。

3 结论

1) 当 TiN 层厚度较小时, 表面能起控制作用, TiN 层的生长显示出{100}取向生长趋势, 使 TiN 层系统自由能较低; 而当 TiN 层厚度较大时, 应变能占主导因素, 对 TiN 层生长起主要控制作用, 使 TiN 层呈现出{111}择优取向, 有利于 TiN 层系统自由能的降低。即 TiN 层随厚度增加, {111}择优取向生长越明显。

2) 欲得到具有较高硬度和较好耐磨性的 TiN 涂

层, 须获得具有{111}择优取向的 TiN 相。

[参 考 文 献]

- [1] Xu Zhong. Method and Apparatus for introducing Normally Solid Materials into Substrate Surfaces: US, 452202685[P]. 1985-05-21.
- [2] 高原, 徐重. 双层辉光离子渗金属技术的效果及应用[J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 1-7.
- [3] 高原, 徐晋勇, 等. 碳钢表面氮化钛陶瓷化研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(3): 61-63.
- [4] 刘燕萍, 徐晋勇, 高原, 等. 离子表面合金化层摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 18-19.
- [5] 叶卫平, 张静. TiN 涂层相组成计算机分析[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 2003, 25(2): 50-52.
- [6] 周兰英, 杨健, 贾庆莲. TiN 涂层微观组织结构与表面性能的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 80-82.