



doi:10.3969/j.issn.1003-7292.2012.03.001

硬质合金刀具 ZrC 涂层的沉积

李秀萍^{1,2} 余志明¹ 陈响明² 刘王平²

(1.中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083;
2.株洲钻石切削刀具股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘 要 采用原位卤化反应直接形成的 $ZrCl_4$ 气体作为 Zr 源,在硬质合金刀具上沉积 CVD-ZrC 涂层。用 SEM, XRD 分析检测了合金刀具基底不同表面上沉积生长 ZrC 涂层的厚度均匀性、沉积速率、形貌组织、织构取向;通过理论计算与工艺实际的涂层沉积转化率对比,定量表征了该沉积体系工艺参数下 ZrC 涂层的沉积转化率。结果显示, CVD 涂层炉内不同位置合金刀片表面沉积的 ZrC 涂层均匀;由于工艺温度限制,涂层沉积速率较低; $ZrCl_4$ 转化为 ZrC 涂层的工艺实际转化率约 11%,在理论最大转化率 14% 范围内;相同温度下随着沉积压力升高,涂层的沉积转化率缓慢降低到 10% 并趋于稳定;直接在合金基底沉积形成的 ZrC 涂层为细小的颗粒状形貌,而在合金基底 TiN 涂层表面上沉积生长的 ZrC 具有典型的片状组织形貌;对应的涂层生长织构取向从 (311) 到 (111) 转变。

关键词 ZrC; 硬质合金; 原位; 卤化反应; 沉积速率; 转化率; 织构取向

Deposition of ZrC Coating on Cemented Carbide Tools

Li Xiuping^{1,2} Yu Zhiming¹ Chen Xiangming² Liu Wangping²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan 410083, China;
2. Zhuzhou Cemented Cutting Tools Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

ABSTRACT ZrC coating was deposited on cemented carbide tools by chemical vapor deposition in which Zr was supplied by $ZrCl_4$ gas generated directly from in situ halogenation reaction. The thickness uniformity, deposition rate, microstructure and texture orientation of the ZrC coating deposited and grew on different substrate surface were analyzed by SEM and XRD. The conversion rate of the ZrC coating deposited with the process parameters was quantitatively indicated by the contrast between theoretical calculation and actual process result. It is showed that the thickness of the ZrC coating on the tools located at different position in CVD furnace is uniform and due to the temperature limitation, the deposition rate is low. The actual conversion rate from $ZrCl_4$ gas to ZrC coating under the process parameters is about 11%, which is in the theoretical maximum value range of 14%. With the increase of deposition pressure, the conversion rate is slowly reduced to 10%. The ZrC coating deposited on the cemented carbide surface presents fine particle morphology while that deposited on TiN pre-coating surface on the cemented carbide substrate is typical lamellar structure, and accordingly, the coating texture orientation is changed from (311) crystal plane to (111).

KEY WORDS ZrC; cemented carbide; in situ; halogenation reaction; deposition rate; conversion rate; texture orientation

随着切削技术的发展,硬质合金刀具及其表面涂层技术也在不断进步。硬质合金基体结构的梯度化控制对刀具的性能有了极大的改进和提高^[1-3];同时刀具涂层技术发展,表面涂层出现成分多元化、涂层结构多层化、工艺组合多样化,大量新型的涂层呈现多样化和系列化趋势,使硬质合金新牌号层出不穷,极大提高了硬质合金刀具的切削加工性能^[4-6]。

ZrC 作为众所周知的耐热材料,其熔点高,硬度,抗氧化性强,热导率低。ZrC 涂层在高温下具有极好的稳定性,有研究提出甚至可以取代耐热 SiC 涂层,并对去制备工艺进行了初步研究^[7];从栾新刚^[8]等进行的化学气相沉积碳化锆涂层研究进展的综述分析显示,ZrC 的应用以涂层居多。ZrC 涂层具有优异的热化学稳定性,良好的抗烧蚀性,抗热震性等,在硬质合金刀具表面改性应用中,ZrC 可作为硬质合金刀具表面的膜/基界面层,复合涂层的层间过渡层,或者是作为外层热障涂层使用。

ZrC 涂层的沉积,工业应用中采用 CVD-ZrC 工艺制备的研究较多,其沉积气氛中的 Zr 源可以采用 ZrBr₄,ZrI₄,ZrCl₄ 等。相对比较来说,大部分 CVD-ZrC 体系采用直接挥发卤化物 ZrCl₄ 来提供 Zr 源^[9-12]。而 ZrCl₄ 在室温下为粉体,且蒸汽压很低,通过控制挥发温度、载气流量及加热气路来稳定 Zr 源流量比较困难。本文采用原位卤化反应来提供 Zr 源,即用 HCl 气体通过金属海绵 Zr 表面来直接生成 ZrCl₄ 气体,在 ZrCl₄-CH₄-H₂ 气氛体系的 CVD 沉积炉内进行硬质合金刀具表面 ZrC 涂层的沉积研究。

1 试验方法

由于 ZrC 具有的优异热稳定性能,在硬质合金刀具表面改性应用中,使得其可作为硬质合金刀具表面的膜/基界面层,复合涂层的层间过渡层,或者是作为外层热障涂层使用。因此,本研究针对其在硬质合金刀具中可能存在的复合涂层的搭配组合应用,设计了 ZrC 涂层在硬质合金基底以及合金基底不同 CVD 涂层表面上的沉积试验。

试验涂层的基底采用高硬度的 WC-Co 硬质合金刀片,并把其中部分合金刀片进行了 CVD 工艺的 TiN 涂层,TiCN 涂层,TiCO 涂层以及 α -Al₂O₃ 涂层的预沉积备用。CVD-ZrC 涂层的沉积过程采用 ZrCl₄-CH₄-H₂ 体系制备工艺,试验参数为 ZrCl₄ 与 CH₄ 流量比 0.2,沉积温度为 1 010 °C,压力 160 mbar,

沉积时间为 240 min。

沉积涂层的研究分析过程中,采用 SEM 对比检测了 ZrC 涂层在 CVD 沉积炉内不同位置的涂层均匀性,硬质合金基底以及合金基底不同涂层表面上沉积的 ZrC 涂层厚度,沉积速率及形貌组织;用 XRD 检测分析了 ZrC 涂层的织构取向。工艺实际与理论计算对比分析了 ZrC 涂层的沉积转化率,以定量表征试验沉积工艺的设计合理性及优化可行性。

2 结果和讨论

2.1 涂层均匀性及沉积速率

工艺结果显示,采用原位卤化反应来提供 Zr 源,用 HCl 气体通过金属海绵 Zr 表面来直接生成 ZrCl₄ 气体,控制气氛体系中 ZrCl₄/CH₄ 流量比为 0.2,进行硬质合金刀具表面 ZrC 涂层的沉积,在 CVD 沉积炉内不同位置,合金刀片表面上沉积的 ZrC 涂层均匀,成分中无杂质碳膜,涂层刀片表面颜色无差异。

在硬质合金基底不同表面上沉积生长的 ZrC 涂层,平均厚度值如下表 1 中所示。从表 1 中的涂层厚度值结果,可得到试验工艺下 ZrC 涂层的沉积速率。直接在硬质合金表面上沉积 ZrC,涂层沉积速率仅为 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$;在 TiCN 涂层表面上沉积 ZrC 涂层,沉积速率最大也不到 0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。试验工艺参数下,硬质合金刀具不同涂层表面上沉积 ZrC 涂层,其沉积速率都不能满足工业生产的要求。

表 1 ZrC 涂层在合金基底不同表面上的沉积厚度

Table 1 Thickness of ZrC coating deposited on different substrate

Substrate	Thickness of ZrC coating/ μm
Cemented carbide	0.4
Cemented carbide/TiN	0.5
Cemented carbide/TiCO	0.6
Cemented carbide/TiCN	0.7
Cemented carbide/Al ₂ O ₃	0.6

根据 Arrhenius 定律,沉积速率是温度的函数^[13];付志强^[14]等研究认为,CVD 方法制备 ZrC 涂层,较佳的沉积温度在 1 400~1 600 °C。但是在硬质合金刀具表面涂层的工艺沉积中,过高的沉积温度对于 CVD 沉积设备及合金刀片质量控制均是一个限制因素。热力学计算分析显示,ZrCl₄ 与 CH₄ 反应沉积生成 ZrC 涂层,在 1 010 °C 时,沉积反应的化学平衡

常数 K_p 仅为 6.63×10^{-4} , 如表 2 中所示。在该工艺温度下, 沉积反应发生的程度低, 化学反应较难发生, 导致 ZrC 涂层的沉积速率较低。

表 2 不同温度下 ZrC 沉积反应平衡常数

Table 2 Equilibrium constant of ZrC deposition reaction at different temperature

Temperature/°C	K_p
950	1.16×10^{-4}
1 010	6.63×10^{-4}
1 050	1.95×10^{-3}
1 345	1.02
1 400	2.55
1 500	11.7

在工艺沉积炉的使用上限温度 1 050 °C 下, ZrC 沉积反应的化学平衡常数也仅为 1.95×10^{-3} ; 当沉积温度 $T \geq 1 345$ °C 后, 平衡常数 K_p 值变化明显, 温度升高约 150 °C, K_p 值增大约 10 倍, 说明在此温度以上沉积 ZrC 涂层, 沉积反应越完全, 涂层沉积速率越高。

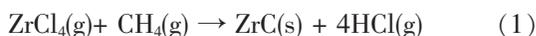
可见, 采用原位卤化反应来提供 Zr 源, 用 HCl 气体通过金属海绵 Zr 表面来直接生成 $ZrCl_4$ 气体, 用 $ZrCl_4-CH_4-H_2$ 体系 CVD 方法在硬质合金刀片表面沉积制备 ZrC 涂层, 炉内不同位置刀片上, 均能获得厚度均匀的 ZrC 涂层, 但工艺温度限制了沉积速率, 导致 ZrC 涂层在硬质合金上沉积效率不高。热力学计算显示, 该体系下沉积 ZrC 涂层, 涂层的沉积效率随温度增加而提高, 要获得较高的沉积速率, 工艺沉积温度需要在 1 345 °C 以上。

2.2 涂层沉积转化率

工艺试验得到的 ZrC 涂层沉积速率不高, 主要是由于沉积温度限制; 而在一定温度下, 沉积压力也会影响 Zr 源气氛 $ZrCl_4$ 气体转化为 ZrC 的沉积转化率。研究通过计算试验工艺条件下, ZrC 涂层的沉积转化率, 定量表征和分析其变化趋势, 描述试验沉积工艺的设计合理性及工业生产的优化可行性, 为工艺条件的选择提供指导。

2.2.1 理论沉积转化率

在试验沉积工艺条件下, ZrC 涂层的沉积生成反应式如下:



根据 ZrC 涂层的沉积反应式 (1), 建立如表 2 中的 ZrC 沉积反应化学平衡常数 K_p 与压力的关系; 设反应平衡时消耗的 $ZrCl_4$ 量为 x , 则平衡时反应气

相的总量 $n = (1-x) + (1-x) + 4x = (2+2x)$ mol; 沉积压力 P 为反应平衡时的气相总压力, 则反应中各气体分压:

$$P_{ZrCl_4} = P_{CH_4} = P(1-x)/(2+2x); P_{HCl} = 4Px/(2+2x)$$

反应平衡时与压力有关的平衡常数 K_p 表达式为:

$$K_p = (P_{HCl})^4 / P_{ZrCl_4} P_{CH_4} = 4^4 P^2 x^4 / 4(1-x)^2 \quad (2)$$

上式可化简为:

$$8Px^2/(1-x^2) = K_p^{1/2} \quad (3)$$

根据表 2 中的计算结果 $K_p = 6.63 \times 10^{-4}$, 由公式 (3) 得到 1 010 °C 下, 沉积 ZrC 涂层的理论沉积转化率随压力变化的曲线, 如图 1 所示。由于 CVD 过程是一个复杂的非平衡过程, 在涂层的沉积转化率计算中, 假设了反应化学式达到平衡时, 参与反应的气相平衡分压之和即为沉积反应的总压力, 得到试验反应温度下的涂层沉积转化率随压力变化的关系曲线。

从图 1 中可以看出, 在沉积温度 1 010 °C 下, 随着沉积压力升高, $ZrCl_4$ 转化率降低。在压力 300 mbar 以上, 沉积转化率降低到 10% 以下, 并趋于下限稳定; 当沉积压力降低到约 10 mbar 时, 沉积转化率理论计算值也低于 50%; 在工艺试验压力 160 mbar 下, ZrC 沉积反应达到平衡时, $ZrCl_4$ 转化为 ZrC 的最大转化率为 14%。

2.2.2 工艺实际转化率

采用原位卤化反应方式, 用 HCl 气体通过金属海绵 Zr 来直接生成 $ZrCl_4$ 气体, 由金属 Zr 与 HCl 反应的方程式如下:

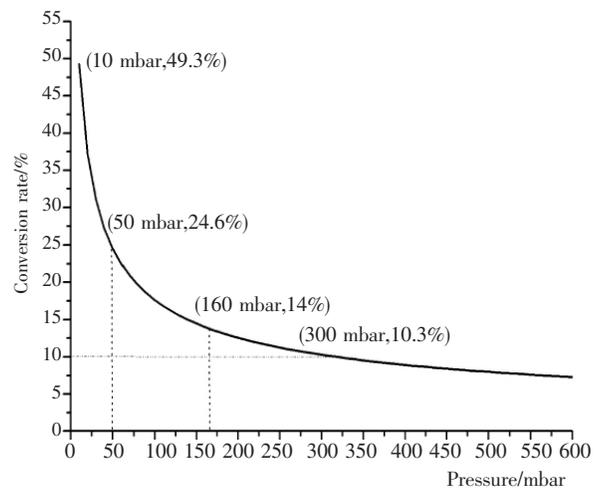


图 1 1 010 °C 下 ZrC 涂层沉积转化率随压力变化的曲线
Fig.1 Relationship between conversion rate of ZrC coating and pressure at 1 010 °C



根据理想气体状态方程 $PV=nRT=mRT/M$ (M 为摩尔质量), 计算得到工艺试验参数所通过的 HCl 流量下, 沉积时间 240 min, 反应式 (4) 中消耗的金属 Zr 重量 $m=358.03$ g, 则对应理论可生成 ZrC 重量为 $m_0=M(\text{ZrC})/M(\text{Zr})\times m=405.17$ g;

按照试验沉积涂层炉中填装的合金刀片型号以及装夹刀片的周皿型号规格, 炉内总装载量, 计算得到涂层沉积的总表面积 S ; 采用 ZrC 涂层直接沉积在硬质合金表面的厚度 $0.4 \mu\text{m}$, 得到沉积的 ZrC 体积为 6.83 cm^3 ; 涂层 ZrC 密度取 6.63 g/cm^3 , 计算得到工艺涂层的实际转化率 $R_0=6.83 \times 6.6^3/405.17=11.2\%$ 。

对比理论与实际沉积转化率可见, 工艺涂层实际转化率在理论最大转化率范围内, 计算的沉积转化率数据合理。

根据 ZrC 沉积受温度、压力的影响可知, 采用 CVD 方法在硬质合金刀具表面沉积 ZrC 涂层, 由于涂层炉子温度限制的问题, ZrC 涂层的沉积转化率不高。从沉积工艺设计优化方面考虑, 在工艺温度受限的条件下, 降低沉积压力可以增大涂层沉积转化率。

2.3 涂层 SEM 形貌组织

涂层表面形貌是由形核和长大两个过程共同作用形成, 而这两个过程又都受到温度的影响; 在低温导致的低沉积速率下, 基底表面状态导致了沉积涂层的形貌组织差异明显。涂层 SEM 形貌对比显示, 硬质合金基底不同表面状态下沉积的 ZrC 涂层, 其生长形成的晶粒组织形貌完全不同。

ZrC 涂层在硬质合金刀片基底不同表面上沉积生长前后的表面 SEM 形貌组织对比, 如图 2~6 所示。其中图 2(a), (b) 为硬质合金刀片表面形貌及在该表面上沉积形成的 ZrC 涂层形貌组织; 图 3(a),

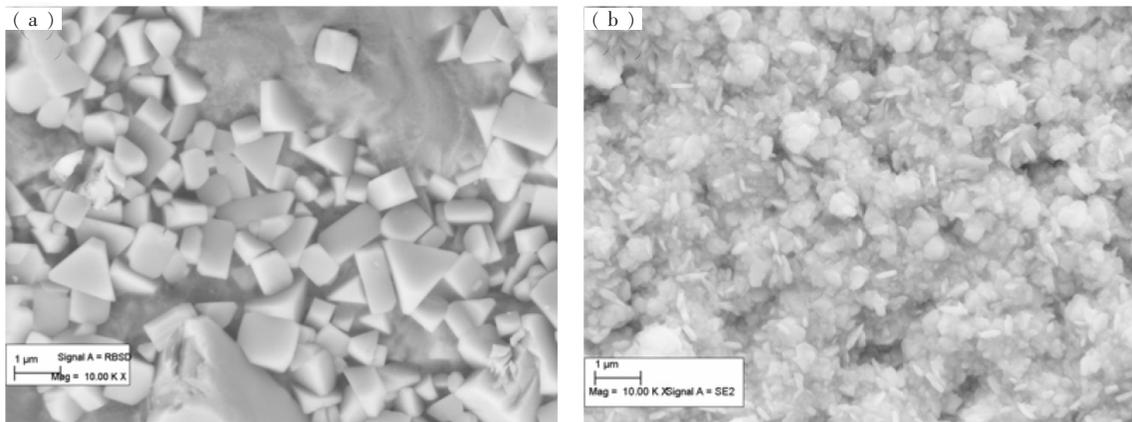


图 2 硬质合金基底及其表面上沉积的 ZrC 涂层 SEM 形貌组织

(a) 合金基底; (b) 合金基底上沉积的 ZrC 涂层

Fig.2 SEM images of (a) cemented carbide substrate and (b) ZrC coating deposited on the substrate

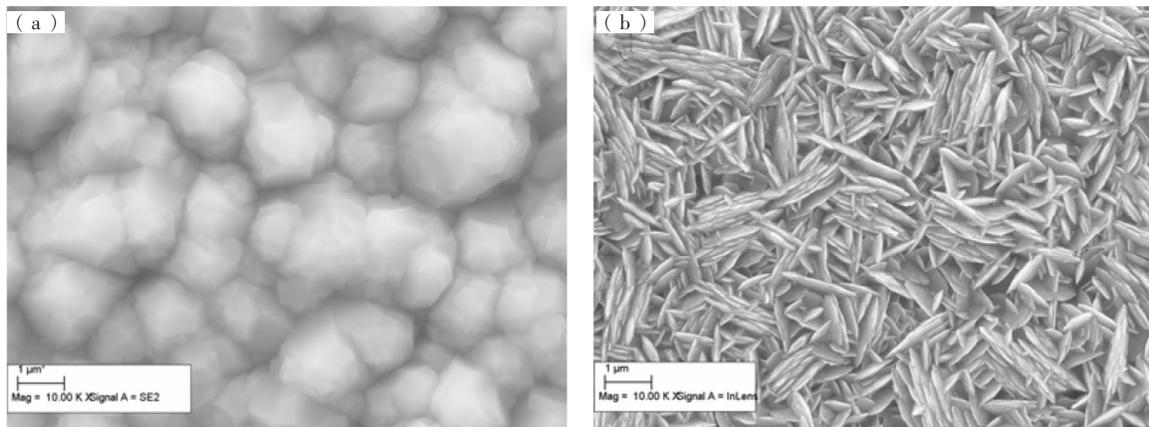


图 3 合金基底 TiN 涂层及其表面上沉积的 ZrC 涂层 SEM 形貌组织:

(a) TiN 涂层; (b) TiN 表面上沉积的 ZrC 涂层

Fig.3 SEM images of (a) TiN coating on cemented carbide substrate and (b) ZrC coating deposited on TiN pre-coating surface

(b) 为合金刀片基底预涂 TiN 涂层的形貌组织及在该表面上沉积形成的 ZrC 涂层形貌组织;图 4~6 分别为合金刀片基底预涂的 TiCO 涂层, TiCN 涂层及 Al_2O_3 涂层的形貌组织及其对应预涂层表面上沉积形成的 ZrC 形貌组织。

直接在硬质合金表面沉积形成的 ZrC 涂层由细小的颗粒组成,如图 2 中所示,在硬质合金表面上, ZrC 重新形核, 涂层中的大部分晶粒还没有经过团聚合并生长形成大颗粒,涂层沉积以形核为主。

在预涂 TiN 涂层的合金刀具表面上沉积生长的 ZrC,呈明显的片状组织形貌,如图 3(b)所示;与基底预涂的 TiN 涂层形貌完全不同,如图 3(a)所示,基底 TiN 涂层晶粒呈长径比为 1 的细小等轴晶颗粒,

显然 TiN 涂层表面上生长的 ZrC 涂层,也没有沿晶粒外延沉积生长。与合金表面上沉积的 ZrC 涂层相比, TiN 表面上重新形核生长的 ZrC 涂层,在沉积形核的同时,发生了明显的形核生长过程。

在预涂了 TiCO 涂层, TiCN 涂层的合金上沉积生长的 ZrC,涂层也呈片状生长,基底涂层形貌及其表面上沉积的 ZrC 涂层表面形貌对比分别如图 4(a), (b)及图 5(a), (b)所示。

由于涂层沉积速率偏低, 涂层生长受到底层涂层晶粒的形貌影响比较明显, 使得沉积涂层的表面不平整, 分别沿底层 TiCO 涂层的细长针状外延生长, 以及 TiCN 涂层表面的脊椎状形貌外延生长。

图 6(a), (b)所示的是 Al_2O_3 表面上沉积 ZrC 涂

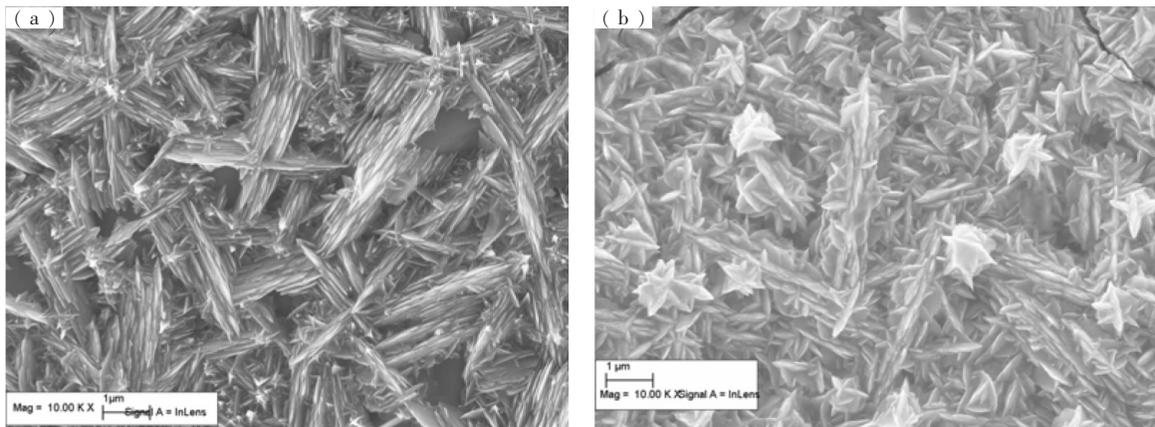


图 4 合金基底 TiCO 涂层及其表面上沉积的 ZrC 涂层 SEM 形貌组织:

(a)TiCO 涂层; (b)TiCO 表面上沉积的 ZrC 涂层

Fig.4 SEM images of (a) TiCO coating on cemented carbide substrate and (b) ZrC coating deposited on TiCO pre-coating surface

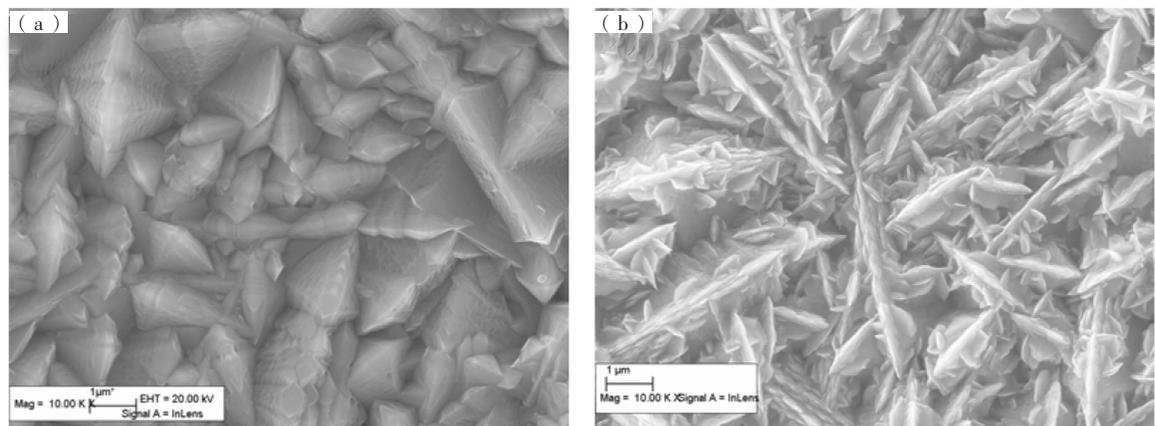


图 5 合金基底 TiCN 涂层及其表面上沉积的 ZrC 涂层 SEM 形貌组织:

(a)TiCN 涂层; (b)TiCN 表面上沉积的 ZrC 涂层

Fig.5 SEM images of (a) TiCN coating on cemented carbide substrate and (b) ZrC coating deposited on TiCN pre-coating surface

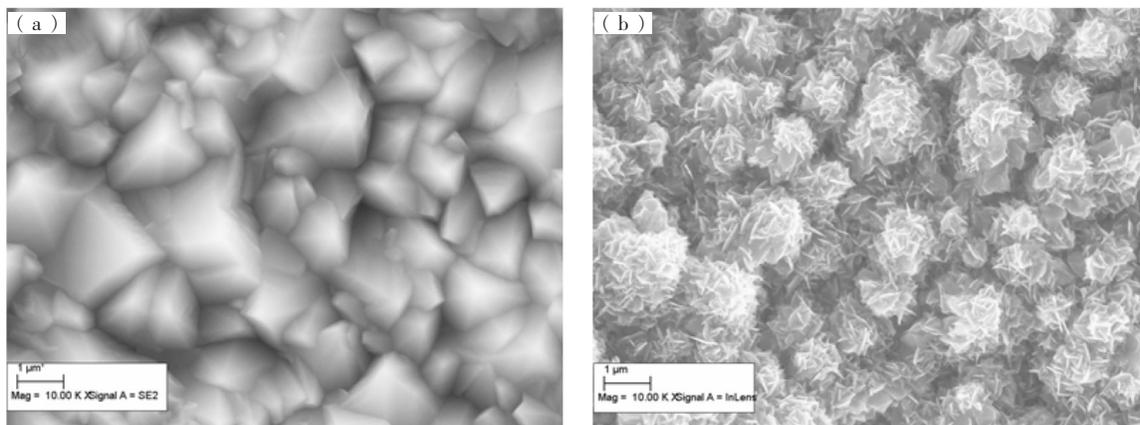


图 6 合金基底 Al₂O₃ 涂层及其表面上沉积的 ZrC 涂层 SEM 形貌组织
(a) Al₂O₃ 涂层; (b) Al₂O₃ 表面上沉积的 ZrC 涂层

Fig.6 SEM images of (a) Al₂O₃ coating on cemented carbide substrate and (b) ZrC coating deposited on Al₂O₃ pre-coating surface

层前后的表面形貌 SEM 对比, 在菱形颗粒状 Al₂O₃ 涂层表面上沉积生长的 ZrC 涂层, 其形貌组织主要为细小针状晶粒组成, 沉积涂层表面也不平整。

综合对比了硬质合金刀具表面不同基底表面及其对应沉积生长的 ZrC 涂层的 SEM 形貌可知, 由于工艺温度相对较低, 沉积速率不高, ZrC 涂层均主要以形核为主, 沉积形成的涂层晶粒极其细小。在不同基底涂层表面上沉积的 ZrC 涂层, 受到基底涂层表面光滑度的影响; 在工艺得到的较低涂层厚度下, 受到基底涂层形貌的影响更加明显, 涂层表面不平整。

2.4 涂层生长织构

针对硬质合金基底不同表面上沉积得到的 ZrC 涂层形貌差异, 进行了不同基底表面上沉积的 ZrC 涂层 XRD 检测, 如图 7 所示。由于沉积的 ZrC 涂层厚度低, XRD 谱图中有比较明显的硬质合金及预涂层基底的衍射峰。

采用晶面织构系数 T_c 来定量描述硬质合金刀具表面 ZrC 涂层的生长织构取向, T_c 值的大小反映出涂层的优先生长方向, 计算公式如下:

$$T_c(hlk) = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right\}^{-1}$$

其中, $I_{(hkl)}$ 是 XRD 测量得到的涂层 (hkl) 晶面强度; $I_{0(hkl)}$ 为涂层物质 (hkl) 晶面标准衍射峰强度; n 为统计计算的晶面数;

检测结果显示, 在统计计算的 (111), (200), (220), (311) 及 (222) 总共 5 个晶面中, 合金基体表面上沉积的 ZrC 涂层表现为 (311) 取向, 织构系数 T_c 值达到 2.6; 合金基底 Al₂O₃ 涂层表面上沉积的

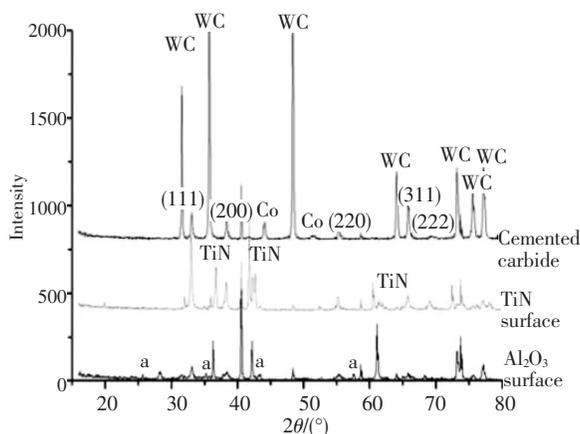


图 7 ZrC 涂层在不同基底表面上的 XRD 谱图
Fig.7 XRD spectrum of ZrC coating on different substrate surface

ZrC 生长取向与硬质合金表面上的取向相同, 也表现为 (311) 取向; 而合金基底 TiN 涂层表面上沉积的 ZrC 在 (111) 晶面择优取向生长; 合金基底 TiCO 涂层及 TiCN 涂层表面上沉积的 ZrC 在 (220) 晶面上有明显的择优取向生长; 不同基底表面上 ZrC 涂层沉积生长取向的织构值如表 3 中所示。

试验涂层用基底硬质合金中的 WC 为密排六方结构, 生长择优取向晶面为 (002), 其 W-C 原子间距为 0.284 nm; 而 ZrC 为典型的 NaCl 面心立方晶体 (fcc), 其 (200) 晶面具有最小表面能, 该晶面上 Zr-C 原子间距为 0.235 nm, 而 (111) 晶面的 Zr-C 原子间距为 0.406 nm^[15]; 涂层形核生长过程中会自发沿表面能最小面 (200) 取向生长, 且晶核或沉积原子能够与基底面保持更好的晶格匹配。而由于沉积温度限

表 3 ZrC 涂层在不同基底表面上生长取向织构系数

Table 3 Crystal orientation and texture coefficient of ZrC coating grew on different substrate surface

Substrate	Crystal orientation	Texture coefficient
Cemented carbide	(311)	2.6
Cemented carbide/TiN	(111)	1.5
Cemented carbide/TiCO	(220)	1.8
Cemented carbide/TiCN	(220)	1.7
Cemented carbide/Al ₂ O ₃	(311)	1.6

制,涂层在低温下形核生长,临界形核自由能下降,形成的核心数目增加,涂层沉积以形核为主,会优先沿(111)晶面取向生长^[16-17]。

而由于基底表面的差异,以及沉积的涂层厚度较小,合金基底不同表面上沉积的 ZrC 涂层,在低沉积速率下重新形核生长,均没有沿具有最小表面自由能的(200)晶面取向。在均为六方晶体结构的合金 WC 表面及预沉积了 Al₂O₃ 涂层的合金表面上沉积生长的 ZrC,涂层都呈(311)晶面优先取向;而在预沉积了同为 NaCl 晶型结构的 TiN 涂层合金表面上,ZrC 的沉积生长直接受到基面的影响,涂层优先沿(111)晶面取向;而在具有(220)强织构的 TiCO 及 TiCN 涂层表面,以形核沉积为主的 ZrC 涂层晶面取向受到基底表面的影响更加明显。

3 结论

采用原位卤化反应直接形成的 ZrCl₄ 气体作为 Zr 源,在硬质合金刀具上沉积 CVD-ZrC 涂层。用 SEM,XRD 分析检测了合金基底上不同表面沉积生长 ZrC 涂层的沉积速率,形貌组织,织构取向;通过理论与工艺实际的计算对比,分析了该沉积体系工艺参数下,ZrC 涂层的沉积转化率限制因素。在试验条件下,硬质合金刀具表面 ZrC 涂层的沉积结果为:

1) 采用原位卤化反应直接形成的 ZrCl₄ 气体作为 Zr 源,在 CVD 沉积炉内不同位置,能够获得厚度均匀的 ZrC 涂层;但由于沉积温度限制,涂层在硬质合金刀具不同基底表面上的沉积速率均较低。

2) 试验涂层的实际转化率约 11%,在理论最大转化率 14% 范围内;计算分析显示,随着沉积压力升高,涂层沉积转化率缓慢降低到 10% 并趋于稳定;从沉积工艺设计优化方面考虑,在工艺温度受限的条件下,降低沉积压力可提高涂层的沉积转化率。

3) ZrC 涂层在不同基底表面上重新形核生长,直接在合金基底沉积的 ZrC 涂层为细小的颗粒状形

貌,而在合金基底 TiN 涂层表面上生长的 ZrC 具有典型的片状组织形貌。

4) ZrC 涂层生长织构取向受到沉积基底表面影响,在六方晶体结构的 WC 及 α -Al₂O₃ 表面上,ZrC 涂层均具有(311)晶面优先生长取向;在同为(fcc)结构的 TiN 涂层的表面上,ZrC 涂层在(111)晶面优先生长取向;而在具有强(220)晶面取向的 TiCO 及 TiCN 涂层表面,ZrC 沉积生长取向与基底相同。

参考文献

REFERENCES

- [1] 陈颢,羊建高,王保健,等. 硬质合金刀具涂层技术现状及展望[J]. 硬质合金,2009,29(1):54-58.
Chen Hao, Yang Jiangaog, Wang Baojian, et al. Research status and expectation on the coating techniques of cemented carbide cutting tool[J]. Cemented Carbide, 2009, 29(1): 54-58.
- [2] 温光华,贺跃辉,王社权,等. Ti(C,N)的碳氮比及粒度对脱 β 层梯度硬质合金的影响[J]. 硬质合金,2009,26(4):201-205.
Wen Guanghua, He Yuehui, Wang Shequan, et al. Effect of composition and grain size of Ti (C,N) on the cobalt-rich layer of gradient cemented carbide[J]. Cemented Carbide, 2009, 26(4): 201-205.
- [3] 刘昌斌,夏长清,李艳鑫. 脱 β 层厚度对 CVD 涂层硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金,2011,28(2):83-87.
Liu Changbin, Xia Changqin, Li Yanxin. Influences of cobalt-rich layer thickness on properties of coated cemented carbide [J]. Cemented Carbide, 2011, 28(2): 83-87.
- [4] 陈利,吴恩熙,李佳. (Ti,Al)N 单层和 TiN/(Ti,Al)N 复合涂层的切削性能研究[J]. 硬质合金,2005,22(2):104-106.
Chen Li, Wu Enxi, Li Jia. Study on cutting property of (Ti,Al)N monolayer and multilayer PVD coatings[J]. Cemented Carbide, 2005, 22(2):104-106.
- [5] 李佳,陈利,王社权. TiAlSiN 多元 PVD 涂层的研究[J]. 硬质合金,2010,27(5):263-267.
Li Jia, Chen Li, Wang Shequan. Research of multicomponent TiAlSiN PVD coating[J]. Cemented Carbide, 2010, 27(5): 263-267.
- [6] 陈响明,易丹青,王以任. 基体表面酸洗处理对硬质合金涂层组织和性能的影响[J]. 硬质合金,2009,26(4):223-227.

Chen Xiangming, Yi Danqing, Wang Yiren. Influence of acid treatment for cemented carbide surface on coating microstructure and properties [J]. Cemented Carbide, 2009, 26(4): 223-227.

[7] Minato K, Ogawa T, Koya T, et al. Retention of fission product caesium in ZrC-coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279(2-3): 181-188.

[8] 栾新刚,刘巧沐,刘佳,等. 化学气相沉积碳化锆涂层的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(3):45-47.

Luan Xingang, Liu Qiaomu, Liu Jia, et al. Progress in chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings[J]. Materials Review, 2010, 24(3):45-47.

[9] Charollais F, Fonquernie S, Perrais C, et al. CEA and AREVA R&D on HTR fuel fabrication and presentation of the CAPRI experimental manufacturing line[J]. Nuclear Engineering and Design, 2006, 236(5-6): 534-542.

[10] Wang Y, Liu Q, Liu J, et al. Deposition mechanism for chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1249-1252.

[11] Liu Q, Zhang L, Cheng L, et al. Morphologies and growth mechanisms of zirconium carbide films by chemical vapor deposition[J]. J Coat Technol Res, 2009, 6(2): 269-274.

[12] 朱钧国,杜春飙,张秉忠,等. 碳化锆镀层的化学气相沉积[J]. 清华大学学报(自然科学版),2000,40(12):59-62.

Zhu Junguo, Du Chunbiao, Zhang Bingzhong, et al. Chemical vapor deposition of zirconium carbide coating[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2000, 40(12): 59-62.

[13] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. Progress in Materials Science, 2003, 48(2): 57-170.

[14] 付志强,唐春和,梁彤祥,等. 化学气相沉积法制备 ZrC 涂层的热力学分析[J]. 原子能科学技术,2007,41(3):297-300.

Fu Zhiqiang, Tang Chunhe, Liang Tongxiang, et al. Thermodynamic analysis of chemical vapor deposition process for ZrC coating[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(3): 297-300.

[15] 刘岗,李国栋,熊翔,等. 冷态输送 ZrCl₄ 低压化学气相沉积 ZrC 涂层的制备[J]. 航空材料学报,2011,31(6):36-42.

Liu Gang, Li Guodong, Xiong Xiang, et al. Preparation of ZrC film by transporting solid ZrCl₄ during low pressure chemical vapor deposition [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(6): 36-42.

[16] 陈磊,刘超,刘兵,等. ZrCl₄ 蒸汽沉积法制备高温气冷堆包覆燃料颗粒 ZrC 涂层[J]. 原子能科学技术,2009,43(11):1017-1020.

Chen Lei, Liu Chao, Liu Bing, et al. Preparation of ZrC layer of coated fuel particle for high-temperature gas-cooled reactor by chemical vapor deposition with ZrCl₄ vapor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(11): 1017-1020.

[17] Park J H, Jung C H, Kim D J, et al. Effect of H₂ dilution gas on the growth of ZrC during low pressure chemical vapor deposition in the ZrCl₄-CH₄-Ar system [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(1-2): 87-90.

(2012-05-20 收稿;2012-05-28 修回)



版 权 声 明

凡向本刊投稿者,作者如未做特殊说明,稿件一经采用,本刊将拥有该稿件的图书版、电子版和网络版使用权,作者稿酬和著作权使用费在刊发后一次性支付。

本刊已入网《中国学术期刊(光盘版)》、“中国期刊网”以及《中文科技期刊数据库(全文版)》等数字化网络。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付,如作者不同意将文章编入上述数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。