



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106086809 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201610439874.6

(22)申请日 2016.06.17

(71)申请人 艾因斯(北京)钽应用科技有限公司

地址 100070 北京市丰台区外环西路26号
院17号楼1至5层1701内3层(园区)

(72)发明人 叶挺志

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 李明卓

(51)Int.Cl.

C23C 16/14(2006.01)

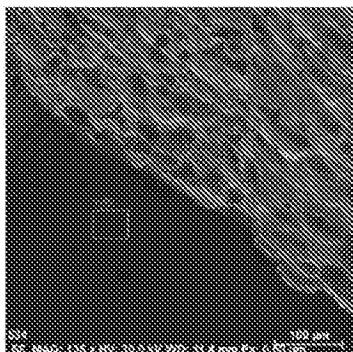
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法，其特征在于，包括如下步骤：(1)先用惰性气体对气相沉积反应器及所有管道进行冲洗、排空；(2)将待沉积材料处理后放于气相沉积反应器内；(3)用真空泵将气相沉积反应器内抽真空，同时将气相沉积反应器内加热；(4)在蒸发器内将卤化钽加热至50~250℃，用载气载带卤化钽气体进入反应器，同时向反应器内通入N₂和H₂，反应进行0.5~5小时。(5)停止通入N₂后继续通入H₂，反应继续进行，材料表面形成金属钽涂层；(6)取出沉积样品。本发明优点是可在不锈钢和陶瓷阀门、轴承、管件等工业常用零部件上沉积致密钽涂层，提高了零部件的耐腐蚀性能，显著延长了零部件的使用寿命。



1. 一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)先用惰性气体对气相沉积反应器及所有管道进行冲洗、排空;

(2)将待沉积材料经磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗,然后用去离子水清洗,最后在N₂中干燥后放于气相沉积反应器内;

(3)用真空泵将气相沉积反应器内真空度抽至1Pa~10000Pa,同时将气相沉积反应器内温度加热到300~800℃;

(4)在蒸发器内将卤化钽加热至50~250℃,用载气载带卤化钽气体进入反应器,同时向气相沉积反应器内通入N₂和H₂,反应进行0.5~5小时;直到在材料基体表面形成10nm~10000nm厚的TaNx过渡层;

(5)停止通入N₂后继续通入H₂,反应继续进行5~100小时,材料表面形成金属钽涂层;

(6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

2. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,步骤(1)所述的惰性气体是氦气或氩气。

3. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,步骤(1)所述的气相沉积反应器是石英反应器或不锈钢反应器或多晶硅反应器。

4. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,步骤(3)用真空泵将气相沉积反应器内真空度抽至2000Pa~5000Pa,同时将气相沉积反应器内温度加热到400~600℃。

5. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,步骤(4)在蒸发器内将卤化钽加热至200~250℃,用载气载带卤化钽进入反应器,同时向反应器内通入N₂和H₂,所述N₂和H₂体积比1/5~5/1,反应进行1~3小时。

6. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,所述TaNx过渡层,x=0.1~1。

7. 根据权利要求1或5所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,所述载气是氦气和氢气或氩气和氢气的混合气体,氦气和氢气或氩气和氢气的体积比例为1/5~5/1。

8. 根据权利要求1所述的一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法,其特征在于,步骤(5)停止通入N₂后继续通入H₂,反应继续进行30~50小时,材料表面形成0.1~500μm金属钽涂层。

一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属或非金属涂层技术领域,特别涉及一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法。

背景技术

[0002] 难熔金属钽具有熔点高(2996℃,仅次于钨W和铼Re)、高温强度高、热膨胀系数低、导电性良好、可焊性能及极高的耐腐蚀性(常温下可以与铂媲美)等优点。在金属或非金属材料的阀门、管件、热交换器、化学反应容器等部件上沉积形成几微米到几毫米厚的金属钽,这种钽涂层具有良好的耐腐蚀性,被广泛应用于电子电气、化工、航空航天、医疗卫生及军事等领域。目前,制备钽涂层最常用的方法是物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。物理气相沉积常用的方法是溅射法。溅射法具有化学成分容易控制、沉积涂层对基体的附着力相对较好等特点,但是溅射法得到的涂层微裂纹较多、机械性能较差,成本相对较高;而且等离子体溅射法适合于短程沉积,对复杂形状部件的内部进难以沉积。上述特点在一定程度上限制了物理气相沉积溅射法的应用。

[0003] 化学气相沉积(chemical vapor deposition,简称CVD)是一种通过气相化学反应在被加热的固体表面生成固相沉积物的方法,是把含有薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体供给基体,借气相作用或在基体表面上的化学反应生成所要求的薄膜化学。化学气相沉积技术的优点是:(1)绕镀性好,可以沉积出大型、形状复杂、组织致密的涂层和零件。容易实现容器内壁及管道内壁膜层沉积,并可以进行多组元合金膜层及多层膜沉积;(2)工艺稳定、简单,可以实现一次成型;(3)沉积速度快,沉积效率高。由于难熔金属熔点高、原子半径大,用物理气相沉积(PVD)等其它薄膜制备技术沉积效率低,一般只适合于超薄薄膜制备,而对于微米级和毫米级的涂层和制件,适合采用化学气相沉积;(4)沉积膜层纯度高、致密,对于多组元合金膜层成分精确可控。

[0004] 化学气相沉积金属钽通常采用卤化钽作为气源,采用氢气还原卤化钽生成金属钽,在常压下该反应所需要的温度约为1000–1200℃,但是,由于反应温度过高,超过了不锈钢等许多基体材料的耐热温度,使得化学气相沉积金属钽的应用受到许多限制。

发明内容

[0005] 本发明目的是克服背景技术不足,本发明提供的技术方案为:

[0006] 一种制备耐腐耐磨钽复合涂层的方法包括如下步骤:

[0007] (1)先用惰性气体对气相沉积反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0008] (2)将待沉积材料经磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗,然后用去离子水清洗,最后在N₂中干燥后放于气相沉积反应器内;

[0009] (3)用真空泵将气相沉积反应器内真空度抽至1Pa–10000Pa,同时将气相沉积反应器内温度加热到300–800℃;

[0010] (4)在蒸发器内将卤化钽加热至50–250℃,用载气载带卤化钽气体进入反应器,同

时向反应器内通入N₂和H₂,反应进行0.5~5小时;直到在材料基体表面形成10nm~10000nm厚的氮化钽TaN_x(x=0.1~1)过渡层。

[0011] (5)停止通入N₂后继续通入H₂,反应继续进行5~100小时,材料表面形成0.1~500μm金属钽涂层。

[0012] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0013] 优选的,步骤(1)所述的惰性气体是氦气或氩气。

[0014] 优选的,步骤(3)用真空泵将气相沉积反应器内真空度抽至2000Pa~5000Pa,同时将气相沉积反应器内温度加热到400~600℃。

[0015] 优选的,步骤(4)在蒸发器内将卤化钽加热至200~250℃,用载气载带卤化钽进入反应器,同时向反应器内通入N₂和H₂,所述N₂和H₂体积比1/5~5/1,反应进行1~3小时。

[0016] 优选的,所述载气是氦气和氢气或氩气和氢气的混合气体,氦气和氢气或氩气和氢气的体积比例为1/5~5/1。

[0017] 本发明取得的有益效果是:(1)气相沉积的反应温度控制在800℃以下,低于碳钢、不锈钢(304,316S等)和金属氧化物陶瓷等材料的耐受温度,可在不锈钢和陶瓷阀门、轴承、管件等工业常用零部件上沉积致密钽涂层,提高了零部件的耐腐蚀性能,显著延长了零部件的使用寿命。

[0018] (2)金属Ta有α相(六方结构)和β相(体心立方结构)两种晶体结构。α-Ta具有良好的延展性和耐腐蚀性,β-Ta具有较高的硬度和脆性。α相的Ta涂层具有良好的耐腐蚀和耐机械磨损性,但是通常化学气相沉积获得的钽涂层为β-Ta,这种β-Ta涂层在使用一定时间后易出现裂纹和脱落,导致涂层抗腐蚀性能大大降低。本发明在基体材料上首先沉积得到了TaN_x涂层,TaN_x层为中间过渡层,是六方结构的α相晶体,在α相的TaN_x过渡层上可以沉积生长出相同晶相的α-Ta涂层,由此获得了TaN_x—Ta复合涂层,该复合涂层具备耐腐耐磨的特性。

附图说明

[0019] 图1制备的样品实物照片

[0020] 图2镀钽样品切面的SEM图谱

[0021] 图3镀钽样品SEM-EDS图谱

具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 所用材料及试剂如下:高纯氢(99.999%);高纯氩气(99.999%);高纯氮气(99.999%);五氯化钽(99.9%)为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为石英反应器。实施步骤如下:

[0024] (1)先用氩气对石英反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0025] (2)将Φ 10的316S不锈钢管经磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗15~20min,然后用去离子水清洗,在N₂中干燥后放于石英反应器内。

[0026] (3)连接好气相沉积设备的管线,进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空

度抽至3000Pa,同时将石英反应器内温度加热到550℃。

[0027] (4)在蒸发器内将TaCl₅加热至225℃,用载气(氩气与H₂的比例为5:1)以1000mL/min的流量载带TaCl₅气体进入石英反应器,同时向石英反应器内通入N₂(5000ml/min)和H₂(1000ml/min),N₂和H₂体积比1:5,反应进行1小时,直到在材料基体表面形成500nm厚的氮化钽Ta_N过渡层。

[0028] (5)停止通入N₂,继续通入H₂,反应继续进行30小时材料表面形成100μm金属钽涂层。

[0029] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0030] 实施例2

[0031] 所用材料及试剂如下:高纯氢(99.999%);高纯氦气(99.999%);高纯氮气(99.999%);五氯化钽(99.9%)为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为石英反应器。实施步骤如下:

[0032] (1)先用氦气对石英反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0033] (2)将Φ 8的304不锈钢螺栓经磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗15~20min,然后用去离子水清洗,在N₂中干燥后放于石英反应器内。

[0034] (3)连接好气相沉积设备的管线,进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空度抽至2500Pa,同时将石英反应器内温度加热到600℃。

[0035] (4)在蒸发器内将TaCl₅加热至230℃,用载气(氦气与H₂的比例为5:1)以1000mL/min的流量载带TaCl₅气体进入石英反应器,同时向石英反应器内通入N₂(500ml/min)和H₂(2500ml/min),N₂和H₂体积比5:1反应进行3小时,直到在材料基体表面形成1000nm厚的氮化钽Ta_N过渡层。.

[0036] (5)停止通入N₂,继续以1000mL/min的流量通入H₂,反应继续进行50小时材料表面形成200μm金属钽涂层。

[0037] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0038] 图1为本实施例制备的样品实物照片;图2为本实施例镀钽样品切面的SEM图谱;图3为本实施例镀钽样品SEM-EDS图谱。

[0039] 实施例3

[0040] 所用材料及试剂均为实验室使用的气体和试剂。实验中使用的气相沉积反应器为多晶硅反应器。实施步骤如下:

[0041] (1)先用氦气对多晶硅反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0042] (2)将陶瓷磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗,然后用去离子水清洗,在N₂中干燥后放于多晶硅反应器内。

[0043] (3)连接好气相沉积设备的管线,进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空度抽至2000Pa,同时将多晶硅反应器内温度加热到300℃。

[0044] (4)在蒸发器内将TaF₅加热至230℃,用载气(氦气与H₂的比例为1:5)载带TaF₅气体进入多晶硅反应器,同时向多晶硅反应器内通入N₂和H₂,N₂和H₂体积比4:1反应进行2小时,直到在材料基体表面形成500nm厚的氮化钽Ta_{N0.5}过渡层。

[0045] (5)停止通入N₂,继续通入H₂,反应继续进行50小时材料表面形成200μm金属钽涂层。

[0046] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0047] 实施例4

[0048] 所用材料及试剂均为实验室使用的气体和试剂。实验中使用的气相沉积反应器为多晶硅反应器。实施步骤如下:

[0049] (1)先用氩气对多晶硅反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0050] (2)将陶瓷磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗,然后用去离子水清洗,在N₂中干燥后放于多晶硅反应器内。

[0051] (3)连接好气相沉积设备的管线,进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空度抽至5000Pa,同时将多晶硅反应器内温度加热到800℃。

[0052] (4)在蒸发器内将TaBr₅加热至200℃,用载气(氩气与H₂的比例为5:1)载带Ta Br₅气体进入多晶硅反应器,同时向多晶硅反应器内通入N₂和H₂,N₂和H₂体积比3:1反应进行1.5小时,直到在材料基体表面形成500nm厚的氮化钽Ta_xN_{0.1}过渡层。

[0053] (5)停止通入N₂,继续通入H₂,反应继续进行100小时材料表面形成300μm金属钽涂层。

[0054] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0055] 实施例5

[0056] 所用材料及试剂如下:高纯氢(99.999%);高纯氩气(99.999%);高纯氮气(99.999%);五氯化钽(99.9%)为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为石英反应器。实施步骤如下:

[0057] (1)先用氩气对石英反应器及所有管道进行冲洗、排空;

[0058] (2)将碳钢管经磨光、去污、清洗、晾干后,分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗一定时间,然后用去离子水清洗,在N₂中干燥后放于石英反应器内。

[0059] (3)连接好气相沉积设备的管线,进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空度抽至5000Pa,同时将石英反应器内温度加热到300℃。

[0060] (4)在蒸发器内将TaCl₅加热至50℃,用载气(氩气与H₂的比例为2:1)以2000mL/min的流量载带TaCl₅气体进入石英反应器,同时向石英反应器内通入N₂(4000ml/min)和H₂(2000ml/min),或其他流量也可。N₂和H₂体积比2:5,反应进行2小时,直到在材料基体表面形成500nm厚的氮化钽Ta_xN过渡层。

[0061] (5)停止通入N₂,继续通入H₂,反应继续进行5小时材料表面形成2μm金属钽涂层。

[0062] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0063] 实施例6

[0064] 所用材料及试剂如下:高纯氢(99.999%);高纯氦气(99.999%);高纯氮气(99.999%);五氯化钽(99.9%)为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为石英反应器。实施步骤如下:

- [0065] (1)先用氦气对石英反应器及所有管道进行冲洗、排空；
[0066] (2)将碳钢轴承磨光、去污、清洗、晾干后，分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗一段时间，然后用去离子水清洗，在N₂中干燥后放于石英反应器内。
[0067] (3)连接好气相沉积设备的管线，进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空中度抽至500Pa，同时将石英反应器内温度加热到400℃。
[0068] (4)在蒸发器内将TaCl₅加热至50℃，用载气（氦气与H₂的比例为1:3）载带TaCl₅气体进入石英反应器，同时向石英反应器内通入N₂和H₂，N₂和H₂体积比1:4反应进行2小时，直到在材料基体表面形成10nm厚的氮化钽Ta_N过渡层。
[0069] (5)停止通入N₂，继续通入H₂，反应继续进行50小时材料表面形成300μm金属钽涂层。
[0070] (6)关闭反应气体、加热电源，使反应器降温；当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0071] 实施例7

[0072] 所用材料及试剂如下：高纯氢（99.999%）；高纯氩气（99.999%）；高纯氮气（99.999%）；五氯化钽（99.9%）为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为不锈钢反应器。实施步骤如下：

- [0073] (1)先用氩气对不锈钢反应器及所有管道进行冲洗、排空；
[0074] (2)将碳钢管经磨光、去污、清洗、晾干后，分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗一定时间，然后用去离子水清洗，在N₂中干燥后放于不锈钢反应器内。
[0075] (3)连接好气相沉积设备的管线，进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空中度抽至1Pa，同时将不锈钢反应器内温度加热到300℃。
[0076] (4)在蒸发器内将TaBr₅加热至250℃，用载气（氩气与H₂的比例为1:2）以2000mL/min的流量载带TaCl₅气体进入不锈钢反应器，同时向不锈钢反应器内通入N₂（4000ml/min）和H₂（2000ml/min），或其他流量也可。N₂和H₂体积比2:5，反应进行0.5小时，直到在材料基体表面形成10nm厚的氮化钽Ta_N过渡层。
[0077] (5)停止通入N₂，继续通入H₂，反应继续进行5小时材料表面形成1μm金属钽涂层。
[0078] (6)关闭反应气体、加热电源，使反应器降温；当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0079] 实施例8

[0080] 所用材料及试剂如下：高纯氢（99.999%）；高纯氦气（99.999%）；高纯氮气（99.999%）；五氯化钽（99.9%）为200目固体粉末。异丙醇、丙酮和甲醇均为分析纯试剂。实验中使用的气相沉积反应器为不锈钢反应器。实施步骤如下：

- [0081] (1)先用氦气对不锈钢反应器及所有管道进行冲洗、排空；
[0082] (2)将碳钢轴承磨光、去污、清洗、晾干后，分别用异丙醇、丙酮和甲醇在超声波中清洗一定时间，然后用去离子水清洗，在N₂中干燥后放于不锈钢反应器内。
[0083] (3)连接好气相沉积设备的管线，进行气密性检查。然后用真空泵将反应器内真空中度抽至10000Pa，同时将不锈钢反应器内温度加热到800℃。
[0084] (4)在蒸发器内将TaCl₅加热至50℃，用载气（氦气与H₂的比例为1:2）载带TaCl₅气体进入石英反应器，同时向石英反应器内通入N₂和H₂，N₂和H₂体积比1:4反应进行5小时，直

到在材料基体表面形成10000nm厚的氮化钽TaN过渡层。

[0085] (5)停止通入N₂,继续通入H₂,反应继续进行50小时材料表面形成500μm金属钽涂层。

[0086] (6)关闭反应气体、加热电源,使反应器降温;当反应器温度下降到100℃后取出沉积样品。

[0087] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明,凡在本发明的精神和原则内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的专利涵盖范围之内。



图1

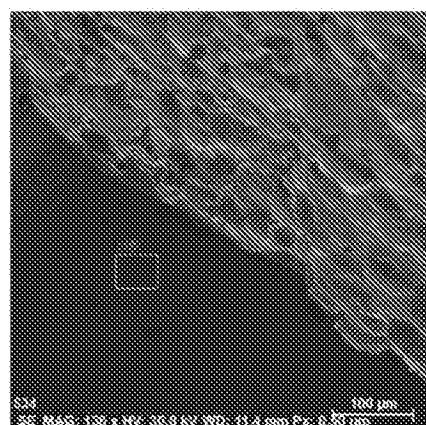


图2

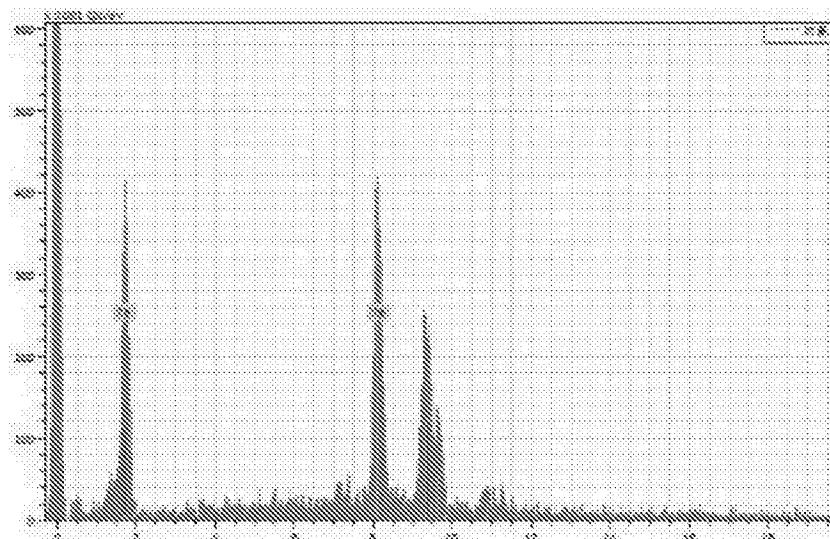


图3