

文章编号: 1005—8893 (2001) 02—0005—04

渗氮—气相沉积 TiN 复合处理层 膜基间“黑色层”组织的形成与控制^{*}

谢 飞¹, 何家文²

(1. 江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016; 2 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 通过对渗氮层中连续化合物层(“白亮层”)的稳定性与气相沉积工艺特性的分析, 从热力学和动力学两方面分析了渗氮—气相沉积 TiN 复合处理时“黑色层”的形成机理。研究认为“黑色层”系由渗氮“白亮层”分解而来。热力学上, 渗氮“白亮层”不稳定, 在钛离子作用下易于生成 TiN。当气相沉积时的等离子体提供活性钛及离子轰击产生位错和空位时, 即从动力学上促进转变发生, 形成“黑色层”; 同时, “黑色层”能否形成还与气氛氮势、体系温度有关。上述分析可以圆满解释文献中有关“黑色层”的实验现象。由此给出了避免“黑色层”的途径。

关键词: 渗氮; 气相沉积; 复合处理; “黑色层”

中图分类号: TG 174. 444; TG 156. 8⁺2

文献标识码: A

气相沉积硬质膜的主要目的是提高机械零件的耐磨性、减摩性、耐蚀性等性能, 但其优良性能能否得到充分发挥, 很大程度上取决于膜与基体的结合状况。改善膜基结合, 除优化膜的成分与结构外, 更重要的是从膜和基体的整个体系来考虑选择基体材料的组织、结构和性能, 使其适合不同膜的沉积。钢铁材料渗氮后, 由于氮的渗入, 在钢铁表层形成氮的化合物层和扩散层, 提高零件表层硬度。氮化件比未渗氮零件, 更适合作为硬质膜的基体^[1]。但一些试验表明, 某些情况下, 渗氮反而降低膜基结合强度^[2, 3]。进一步的研究发现, 这和膜与氮化层间出现的一层“黑色层”有关^[4]。

1 “黑色层”的概念与研究现状

将在一定工艺条件下处理的渗氮—气相沉积 TiN 复合处理层在硝酸中腐蚀, 人们发现膜和基体之间出现一层黑色组织, 严重削弱膜基结合。Sun 首先将其命名为“黑色层”^[4] (Black layer)。典型

“黑色层”形貌如图 1 所示。图 1 (a) 所示仅为白亮层的外侧出现“黑色层”, 图 1 (b) 为整个白亮层消失, TiN 膜下全为“黑色层”。

各研究者都认为“黑色层”是由渗氮层中的连续化合物层(简称“白亮层”)脱氮形成, 并用不同试验予以验证^[2, 3]。但是, 对于“黑色层”的形成机制却有不同观点。Sun 等^[4]认为“黑色层”的形成过程相当于高温下“白亮层”的整体脱氮分解。而 N. Dingremontd 等^[5]则认为, 虽然“黑色层”是由“白亮层”脱氮而来, 但它在较低温度下形成时不同于文献[6]所论述的“白亮层”整体脱氮分解。它们在形态上有明显不同, 如图 2 所示。当进行复合处理时, 除温度影响外, 离子镀前的氩离子轰击对形成“黑色层”也有很大影响。由此推测在“白亮层”外部有一很薄的氧化物层阻止氮向膜内扩散。只有氩离子轰击溅射掉这一阻挡层后, 才能形成“黑色层”。但他们没能从试验上证明此氧化物确实存在。实际上这一假设很难成立, 因为他们的研究是将渗氮与离子镀同炉连续处理,

^{*} 收稿日期: 2000—11—16

作者简介: 谢飞(1964—), 男, 上海人, 博士, 副教授, 主要从事材料表面工程方面的研究。

若存在这一阻挡层,就必须阐明在氮化过程中,氮如何通过此阻挡层进入基体。另外,在将离子渗氮与 PECVD TiN 同炉连续复合处理时,沉积前不用氩离子轰击,也会出现“黑色层”^[7],因此氧化层假说不能成立,氩离子轰击也不是离子渗氮—PECVD TiN 复合处理膜基间出现“黑色层”的必要条件。“黑色层”机理研究中存在的问题一定程度上影响了渗氮—气相沉积 TiN 复合处理技术的发展。

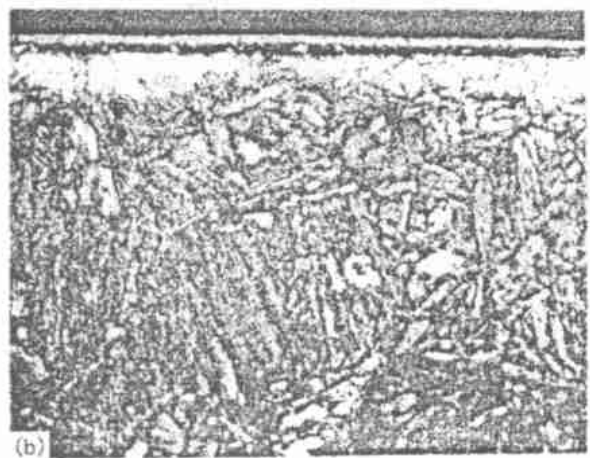
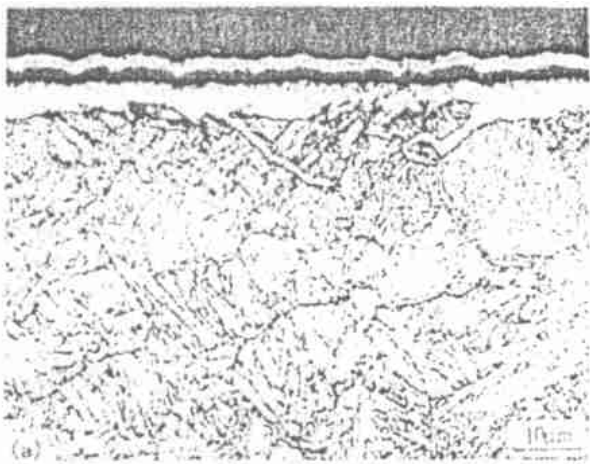
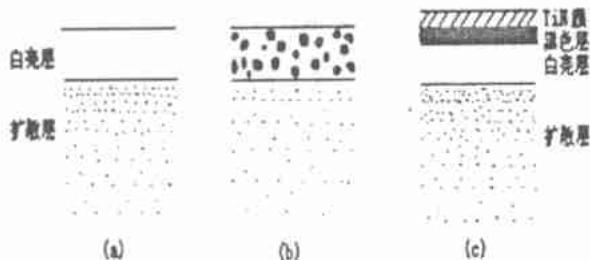


图 1 渗氮“白亮层”与 (a) 离子镀 TiN^[4]、(b) PECVD TiN 之间的“黑色层”形貌



(a) “白亮层”; (b) 整体脱氮层; (c) “黑色层”

图 2 “白亮层”不同方式脱氮后的形态特征示意图

2 “黑色层”的形成机理

分析“黑色层”的形成机理,应结合气相沉积工艺特点,从“白亮层”分解的热力学、动力学两方面着手。

在不同温度区间,“黑色层”的形成如下。

(1) 若气相沉积温度高于 γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₂₋₃N 的分解温度,这时“黑色层”的形成显然是由“白亮层”的整体脱氮而致。分解温度可参考铁—氮相图判定,并与钢的成分有关。

(2) 若气相沉积温度低于 γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₂₋₃N 的分解温度,“黑色层”的形成则与气氛氮势、等离子体特性、沉积温度等有关。具体分析如下。

Fe 与 N 按下式反应形成 γ' -Fe₄N,



N 与 Ti 则按下式反应形成 TiN

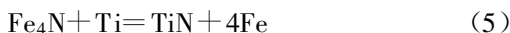


由文献 [8], 得

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_4\text{N}} = -1100 + 9.6T \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{TiN}} = -80000 + 19.6T \quad (4)$$

(2) 式—(1) 式, 得



所以

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{TiN}} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}_4\text{N}} = -78900 + 10T \quad (6)$$

即从热力学来判断,沉积 Ti 时, Fe₄N 分解与 Ti 反应生成 TiN 在常规 PVD、PECVD 温度下都可进行。但实际上热力学只能判断反应进行的可能性,反应进行的程度则决定于动力学。等离子体具有很高的电子温度,可以为反应提供具有极高活性与能量的活性钛原子或离子、或含钛活性基团,为反应的实现提供动力学条件。在离子渗氮研究中分析离子渗氮渗速快的原因时,人们已普遍接受这样一个观点,即高能粒子对表面轰击,可在表层产生大量位错、空位等缺陷,促进氮的扩散,并且从实验上观察到表层的高密度位错^[9]。在高氮势气氛中,试样表层的位错、空位可帮助氮扩散进低氮势基体;当基体外侧氮势低时,则促进基体中的氮向外扩散至气氛或膜内。气相沉积中的等离子体对沉积基体也应有这种作用,并影响“黑色层”的形成。

“黑色层”的形成可以描述为:首先,“白亮

层”的最外部在等离子体的作用下按式 (5) 与钛 (离子镀中的打底层或 PECVD 中的 Ti^{+} 、含 Ti 的活性化学基团等) 作用形成 TiN, 从而出现 TiN/ α -Fe 界面。这时“白亮层”内的平衡受到破坏, 内层 $\gamma'-Fe_4N$ 进一步分解排出氮, 借助于粒子 (Ar^{+} 、 N^{+} 、 Ti^{+} 等离子或离子团) 轰击产生的空位、位错所起动力学作用, 氮原子继续扩散至膜内与活性钛作用形成 TiN。这一过程如图 3 所示。

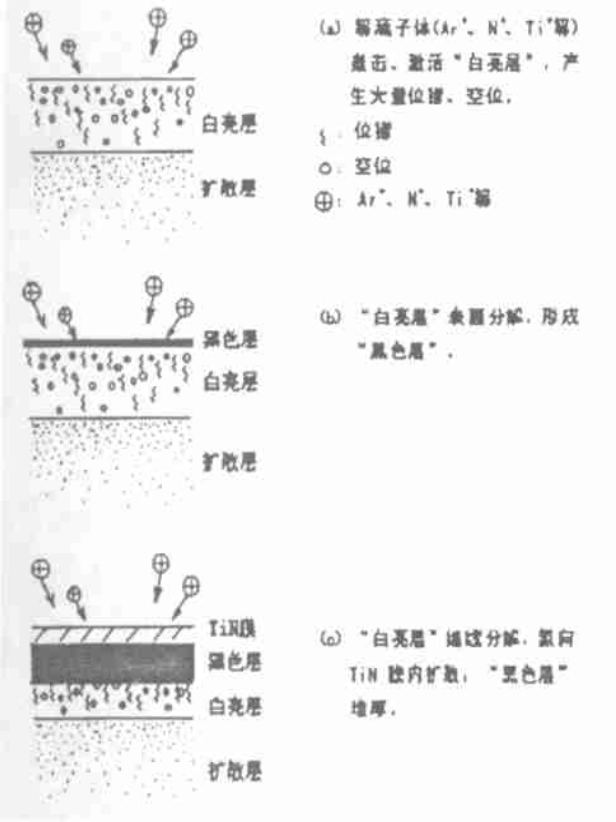


图 3 “黑色层”形成过程示意图

若气相沉积温度很低, 这时氮的扩散速度极慢, 即使等离子体提供了活性钛原子, 但从动力学角度分析, $\gamma'-Fe_4N$ 、 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 仍不可能分解与之反应。对于 35NCD16 钢, 这一温度极限为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[5], 对于 En40B 氮化钢为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[4]。

3 实验验证

运用以上等离子体在“黑色层”形成中的作用机理分析, 就可以解释文献 [5] 的实验结果。实验发现渗氮基体在离子镀沉积底层钛之前如不进行氩离子轰击溅射, 膜基间出现“黑色层”; 如不进行 Ar^{+} 轰击, 则不出现“黑色层”。这是由于氩离子轰击溅射可激活“白亮层”, 在表层产生大量位错、空位, 随后沉积的钛先与表层 $\gamma'-Fe_4N$ 或 $\epsilon-$

$Fe_{2-3}N$ 反应形成 TiN, “白亮层”的平衡受到破坏, 内层 $\gamma'-Fe_4N$ 或 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 进一步分解, 氮通过位错、空位扩散与钛继续反应; 如不进行氩离子轰击溅射而直接沉积钛, 则表层 $\gamma'-Fe_4N$ 、 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 的分解在动力学上难以在短时间内实现。

根据“黑色层”形成机理分析, 渗氮后如不进行钛打底而直接沉积 TiN (例如在 PECVD 中常这样), 此时只要沉积气氛氮势足够高, 应能抑制“白亮层”分解; 另外, 渗氮时若适当提高气氛氮势, 使“白亮层”外侧为高氮浓度的 ϵ 相, 当沉积条件合适时, ϵ 相仅部分脱氮变为 γ' , 同样可防止出现“黑色层”。我们的实验结果验证了这些分析^[7]。例如表 1 给出的离子渗氮—PECVD TiN 复合处理两种工艺 (详细实验过程参见文献 [7, 10]) 中的工艺 2, 由于提高了渗氮气氛氮势, 渗氮“白亮层”外侧为高氮浓度的 ϵ 相, 使得复合处理后 TiN 膜与连续化合物层 (“白亮层”) 间无“黑色层”出现 (图 4)。



图 4 W18Cr4V 离子渗氮—PECVD TiN 复合处理层膜基组织

表 1 离子渗氮—PECVD TiN 复合处理试验工艺参数

工艺序号		1	2
材料		20CrMnMo W18Cr4V	
离子渗氮参数	$V(N_2):V(H_2)$	1:3	3:1
	T/K	783	
	t/min	60	60
	P/Pa	1 000	
PECVD 参数	$N_2:H_2:TiCl_4=1:2:0.2$, $T: 793\text{ K}$, $P: 130\text{ Pa}$		
	time: 20 min		
组织图号		图 1 (b)	图 4

4 结 论

(1) 渗氮—气相沉积 TiN 复合处理中“黑色

层”的形成与所用气相沉积工艺的等离子体作用有密切关系。热力学上, 渗氮“白亮层”不稳定, 在钛离子作用下易于生成 TiN。当等离子体提供活性钛及离子轰击产生位错和空位时, 即从动力学上促进转变发生, 形成“黑色层”。同时, “黑色层”能否形成还与气氛氮势、体系温度等有关。

(2) 运用本文提出的机制, 降低沉积温度、提高沉积气氛氮势、以及提高渗氮时气氛氮势均可抑制“黑色层”的形成。

参考文献:

- [1] 谢飞, 何家文, 马宝钊. 氮化—气相沉积硬质薄膜复合处理技术与应用 [J]. 机械工艺师, 1997 (7): 29.
- [2] Gredic T, Zlatanovic M, Popovic N, et al. Properties of TiN Coatings Deposited onto Hot Work Steel Substrates Plasma Nitrided at Low Pressure [J]. Surf Coat Technol, 1992, 54/55: 502—507.
- [3] Van Stappen M, Malliet B, Stals L, et al. Characterization of TiN Coatings Deposited on Plasma Nitrided Tool Steel Surfaces [J]. Mater Sci Eng, 1991, A140: 554—562.
- [4] Sun Y, Bell T. Plasma Surface Engineering of Low Allow Steel [J]. Mater Sci Eng, 1991, A140: 419—434.
- [5] Dingremont N, Pianelli A, Bergmann E, et al. Analysis of Compatibility of Plasma—nitrided Steels with Ceramic Coatings Deposited by the Ion—plating Technique [J]. Surf Coat Technol, 1993, 61: 187—193.
- [6] Michel H, Gantois M, Luiten C H. Heat Treatment [M]. London: Metal Society, 1984. 1—8.
- [7] 谢飞. 离子渗氮—等离子体增强化学气相沉积 TiN 膜复合处理研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1997.
- [8] Аверин В В, Ревякин А В, Фежорченко В И, et al. Авогadro в металлах [M]. Москва: Металлургия, 1976. 11.
- [9] 山中久彦. 离子渗氮 [M]. 李贻锦, 朱雅年, 译. 北京: 机械工业出版社, 1985. 10.
- [10] 谢飞, 何家文. 高速钢 W18Cr4V 离子渗氮层组织对 TiN 膜与基体结合强度的影响 [J]. 金属学报, 2000, 36 (10): 1099—1103.

The Formation and Controlling of “Black Layer” Between the Film and Substrate of the Duplex—treated Layer by Nitriding and Vapor Deposited TiN

XIE Fei¹, HE Jia—wen²

(1. Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The stability of continuous (“white layer”) nitride in the nitrided case and the characteristics of vapor deposition processes have been studied. The formation of “black layer” in the duplex treatment of nitriding and vapor deposition of TiN film has been investigated from the points of thermo—dynamics and kinetics. It is shown that the “black layer” results from the decomposition of the “white layer”. The “white layer” in the nitrided case is unstable and ready to decompose when being acted by Ti^+ impact. In addition, plasma during the deposition supplies active atoms and ion bombardment creates dislocations and vacancies, both of which enhance the above transformation and result in “black layer”. The formation of “black layer” is also controlled by the nitrogen potential and system temperature in the deposition chamber. Experimental results in references over the formation of the “black layer” can be explained by these analyses. Ways for avoiding the formation of the “black layer” are given.

Key words: nitriding; vapor deposition; duplex treatment; black layer