

文章编号: 1005—8893 (2001) 04—0038—04

# 渗氮—气相沉积硬质膜复合处理技术及其发展<sup>\*</sup>

谢 飞

(江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 阐述了渗氮—气相沉积硬质膜复合处理的设计思想。从渗氮—气相沉积硬质膜复合处理工艺方法的选择、复合处理层组织结构、性能研究等方面介绍了渗氮—气相沉积硬质膜复合处理技术的发展。

关键词: 渗氮; 气相沉积; 复合处理; 硬质膜

中图分类号: TG 174. 444; TG 156. 8<sup>1+2</sup>

文献标识码: A

渗氮作为一种表面扩散工艺开发至今已 70 余年, 现在使用较为普遍的是气体渗氮和离子渗氮。相对而言, 在各种刀具和模具上气相沉积硬质膜却是一项较新的技术。气相沉积包括物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 和等离子体增强化学气相沉积 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 3 大类。渗氮—气相沉积硬质膜复合处理技术 (以下简称复合处理) 则是一项更新的技术, 近些年才逐渐引起注意。

## 1 复合处理技术的设计思想

气相沉积硬质膜 TiN、TiC 等本身具有很高的硬度和化学稳定性。但当 TiN、TiC、DLC (类金刚石) 等沉积在工模具上时, 其优良的耐磨、减摩、耐蚀等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。因此, 提高膜基结合性能一直是气相沉积硬质膜研究的重要内容。

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。膜基间的物理、化学性能差异越大, 其结合强度亦越差。另外, 膜的疲劳抗力及抵抗塑性变形的能力

与基体的关系也十分密切, 如基体的抗塑性变形能力差, 接触疲劳抗力低, 仅沉积几微米厚的硬质膜, 则难以有效地提高其耐磨性。

钢铁渗氮后, 在其表层形成氮的化合物层和扩散层, 提高了零件表层硬度。氮化件较未渗氮件, 更适合作为硬质膜的基体。这是因为氮化提高了基体的承载能力, 不仅使膜的抵抗变形能力提高, 同时由于膜层下形成了一个较平缓的硬度过渡区, 当载荷作用时, 从膜层到基体的应力分布连续性较好。未渗氮基体则因膜层与基体的机械性能相差较大, 弹性模量的不同使应力呈非连续分布, 在膜基界面处形成应力集中, 若载荷超过基体屈服强度, 使基体产生大量塑性变形, 为协调膜基应变一致, 在界面处必然对膜层产生很大的约束力, 当其超过膜基结合强度时, 导致界面开裂和膜剥落。另外, 氮化时形成的多种氮化物、氮碳化合物具有与一些膜相似的晶体结构与相近的晶格常数 (见表 1), 这使得随后沉积的膜和基体间的结构匹配优于未氮化的基体, 沉积的膜甚至可在这些化合物上外延生长<sup>[1~3]</sup>, 从而减少膜基界面的应变能, 提高膜基结合强度。

复合处理时需考虑工艺的适应性, 特别是处理温度。例如 CVD 的处理温度高 ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ), 经 CVD 处理后, 钢铁零件需重新淬火。CVD 和随后

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001—06—06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19392300—5)

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

的淬火加热均使氮化物聚集长大或分解，氮化层硬度大大降低。因此渗氮不适合与 CVD 硬质膜复合。

表 1 一些氮化物、碳化物的晶格类型与晶格常数

化合物种类	TiN	W <sub>2</sub> N	CrN	Cr <sub>2</sub> N	VN	Fe <sub>4</sub> N	Fe <sub>2</sub> N	M <sub>6</sub> C	VC <sub>0.8</sub>
晶格类型	fcc	fcc	fcc	hcp	fcc	fcc	斜方	fcc	fcc
晶格常数	4. 24	4. 19	4. 14		4. 09	3. 80		11. 00	4. 16

## 2 复合处理技术的发展

### 2.1 复合方法的选择

早在 70 年代，William<sup>[4]</sup> 等在钢基体上溅射沉积 TiC 时就发现，在沉积的最初几分钟引入少量氮气，可提高膜基结合强度。在 80 年代初，Sirvio 等首先在标准的低压离子镀设备内实现了离子渗氮，并将渗氮与离子镀结合起来进行复合处理，以提高钢的疲劳与磨损抗力，结果在模具钢上获得了具有优良结合强度的 TiN 薄膜<sup>[5,6]</sup>。自此，复合处理技术开始引起越来越多的重视。

以往在复合处理中研究较多的是渗氮与 PVD 膜结合<sup>[5~10]</sup>。对于第一阶段的渗氮处理，有的采用气体渗氮，大多数则采用离子渗氮<sup>[5~10]</sup>，这是因为离子渗氮可以较方便地控制渗层组织。复合处理工艺有同炉连续处理<sup>[6,9]</sup>，也有氮化和沉积薄膜在不同装置中分两次进行<sup>[7,9]</sup>。同炉处理工艺简单，且氮化后工件表面不会因氧化而影响结合强度。然而当渗氮与 PVD 同炉连续处理时，在常规离子镀设备中氮化，由于炉内的气压较低（< 10 Pa），为维持稳定的辉光放电，必须提高放电电压，即使如此，总的输入功率仍较低，升温速度慢，渗氮效率不高。为弥补低气压的影响，可增加气体离子化率以增大放电功率的输入，如放置辅助灯丝和施加磁场来增加放电空间的电子数目及电子与气体分子的碰撞几率，促进气体的离化和活性基团的产生<sup>[6]</sup>。也有的在离子镀设备上加装叶片泵和压控调节气阀，提高适用于离子渗氮的气压，再装上双极脉冲电源等装置<sup>[9]</sup>，这虽可改进离子渗氮过程，但在本已十分昂贵的 PVD 设备上又增加了更多的投资。

PECVD 从放电原理到设备结构与离子渗氮均基本相同，处理温度、反应气体压力也相同，因此非常适合复合处理。

### 2.2 复合处理膜基组织结构的研究

在复合处理研究初期，在膜基结合强度上曾出

现两种截然不同的结果。有的结果表明氮化提高了结合强度，有的结果则表明预渗氮使得膜与基体的结合变差<sup>[4~8]</sup>。造成这种现象虽然与各研究者的实验条件差异有关，但主要原因则与不同钢种氮化层的组织特性及复合处理时氮化层组织的变化有关。因此，氮化层组织对复合处理膜与膜基性能的影响及选择何种氮化组织一直是复合处理研究的焦点问题。

除个别研究者认为渗氮层的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 有利于提高膜基结合外，大部分研究者<sup>[5~8,10]</sup> 认为欲获得良好的膜基结合，必须避免形成铁连续氮化物层。Van Stappen 等将渗氮与离子镀 TiN 同温、同炉、连续进行<sup>[8]</sup>。他们认为复合处理膜基间结合差是由沉积前渗氮得到的铁氮化物层产生的应力造成。为避免这种影响，他们在沉积之前先将渗氮件冷至 423 K，然后再加热至沉积温度，并且延长沉积前的离子轰击溅射时间，以彻底去除连续氮化物层，从而改善了膜基结合。其他研究者强调避免形成连续铁氮化物，是由于在连续铁氮化物上沉积 TiN 时，膜基间出现了“黑色层”（Black layer）<sup>[7]</sup>。之所以称之为“黑色层”，是因该层经硝酸腐蚀后呈黑色。

Sun 较早地系统研究了复合处理膜基组织<sup>[7]</sup>。他发现低合金钢 En40B 经离子渗氮后，再在 500 ℃离子镀沉积 TiN，结果在 TiN 膜与渗氮白亮层之间出现了一层“黑色层”。根据有关实验 Sun 等认为“黑色层”是由连续铁氮化物  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 和  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N 脱氮分解形成。正是“黑色层”的出现使得膜基结合很差。他们的研究还发现，若把 PVD 的温度降至 450 ℃左右，则  $\gamma'$  和  $\epsilon$  不分解，TiN 膜和铁氮化物层之间无“黑色层”出现。但降低 PVD 温度亦会削弱膜基结合。由于“黑色层”只是由铁氮化物分解形成，如果钢中含 Cr，渗氮时形成并分布于扩散层的 CrN 较  $\gamma'$ 、 $\epsilon$  要稳定的多，在常规 PVD 温度（约 500 ℃）不会分解，因此，他们建议通过采用光亮氮化（Bright nitriding）避免连续铁氮化物的形成，仅得到扩散层，或用机械方法（如磨削或喷砂）在沉积 TiN 前即去除连续氮化物层。

N. Dingremontd 等<sup>[11]</sup> 对 Sun 等<sup>[7]</sup> 的研究结果有不同看法。他们根据“黑色层”的形态特点，认为“黑色层”的形成机制不同于文献 [12] 所论述的在温度高于 773 K 时整个化合物层的全面分解机制。他们认为  $\gamma'$  和  $\epsilon$  连续层外部可能有一层很薄的

氧化物, 具有阻止氮扩散的作用。当离子镀的沉积温度高于 623 K 时, 沉积前的  $\text{Ar}^+$  轰击刻蚀清除了这一氧化层, 使得  $\gamma'$  和  $\epsilon$  得以分解形成黑色层。因此在高于 623 K 沉积 TiN, 可用两种方法防止“黑色层”形成: 一是提高沉积时等离子体中的氮分压; 二是在氮化层外部形成氮扩散的阻挡层(铁氧化物)。若沉积温度高于  $\gamma'$  和  $\epsilon$  稳定存在的极限温度,  $\gamma'$ 、 $\epsilon$  必然要分解, 这两种方法则无效。

D'Haen<sup>[13]</sup>、A. Saker<sup>[24]</sup> 等研究了复合处理的渗氮扩散层相结构的一些变化; Quaeysaegens 等<sup>[15, 16]</sup> 采用 ASP23、AISID2 等钢研究了 TiN—Ti—氮化层的界面特征, 发现渗氮使得膜基界面的 N、Ti 成分发生了明显变化, 但他们没有给出相应的组织变化情况。

虽然 Sur<sup>[7]</sup>、N. Dingremont<sup>[11]</sup> 等对“黑色层”的形成机制进行了一些研究, 但还存在着许多不同见解和疑点。为此我们对“黑色层”形成机制问题, 进行了较为系统的研究<sup>[17, 18]</sup>。通过分析气相沉积工艺的等离子体特性, 从热力学和动力学两方面分析了等离子体影响复合处理中“黑色层”形成的作用机制。结果表明, 渗氮“白亮层”在热力学上不稳定, 在钛离子作用下易分解出氮生成 TiN。“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与钛(离子镀中的打底层或 PECVD 中的  $\text{Ti}^+$ 、含 Ti 的活性化学基团等)作用形成 TiN, 从而出现 TiN/ $\alpha$ -Fe 界面。这时“白亮层”内的平衡受到破坏, 内层  $\gamma'$  进一步分解排出氮, 借助于粒子(沉积时的  $\text{Ar}^+$ 、 $\text{N}^+$ 、 $\text{Ti}^+$  等离子或离子团)轰击产生的空位、位错所起的作用, 氮原子继续扩散至膜内与活性钛作用形成 TiN, “黑色层”增厚。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,  $\gamma'$ 、 $\epsilon$  仍不可能分解与之反应。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  $\epsilon$  相, 当沉积条件合适时,  $\epsilon$  相仅部分脱氮变为  $\gamma'$ , 同样可防止出现“黑色层”。离子渗氮后用 PECVD TiN 比用 PVD TiN 易于以提高沉积气氛氮势来抑制“黑色层”形成。

## 2.3 复合处理层的硬质膜选择

从理论上说, 选择适合复合处理的硬质膜, 主

要应考虑膜与渗氮层化学组成、组织结构的匹配及具有类似的弹性模量、热膨胀系数等性能。实际上很难同时满足这些要求。一般说来, 目前适于单纯 PVD、PECVD 沉积的硬质膜大也都适合于复合处理。目前复合处理研究已试验的硬质膜有 TiN、TiC、CrN 等单种膜, Ti(N, C)、Cr(C, N)、(Ti, Al)N、(Ti, Si)N、(Ti, Al)(C, N)、(Ti, Al, V)N 等复合膜, 以及 TiN/Ti(N, C)/TiC 等多层膜。

## 2.4 复合处理层的性能

由于对渗氮层组织对复合处理膜基作用机理未充分了解, 许多研究者主要通过性能试验来优化工艺, 获得较为满意的复合处理层。Korhonen A. S. 等<sup>[6]</sup>、Sun Y. 等<sup>[7]</sup> 的复合处理研究表明离子渗氮提高了 TiN 膜的耐磨性和结合强度。J. Michalski 等<sup>[19]</sup> 研究了 SW18 高速钢渗氮—PCVD TiN 层的磨损和腐蚀性能, 通过优化氮化和沉积工艺参数, 获得具有良好耐磨与耐蚀性能的复合处理层。T. Gredic 等<sup>[20]</sup> 对 AISI M2 模具钢等进行渗氮—PVD TiN 处理, 划痕试验结果表明, 复合处理层具有良好的膜基结合强度; 他们还发现, 渗氮改变了 TiN 膜的择优取向, 由原来的 (111) 取向变为 (220) 取向。我们的系统研究表明离子渗氮可以提高 PECVD TiN 膜与多种钢基体的结合强度与耐磨、耐蚀等性能<sup>[1, 17, 21]</sup>。

## 3 结束语

复合处理不仅适用于高碳高合金钢刀具、模具的表面强化, 而且由于渗氮提高了基体强度, 也适用于提高中、低碳合金钢零件的耐磨、耐蚀等性能。该技术已开始由实验室研究进入工业应用。随着该研究的不断深入, 基体、膜及其配合的不断优化、发展, 复合处理将产生具有更加综合性能的处理层, 其应用领域将会进一步扩大。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hultman L, Hentzell H T G, Sundgren J-E, et al. Initial Growth of TiN on Different Phases of High Speed Steel [J]. Thin Solid Films, 1985, 124: 163—170.

- [3] Helmersson U, Johansson B-O, Sundgren J-E, et al. Adhesion of TiN Coatings on High-speed Steels [J]. J Vac Sci Technol, 1985, 3 (2): 308—315.
- [4] William A Brainard, Donald R Weeler. Use of a Nitrogen—argon Plasma to Improve Adherence of Sputtered Titanium Carbide Coatings on Steel [J]. J Vac Sci Technol, 1979, 16 (1): 31—36.
- [5] Sirvio E H, Sulonen M, Sundquist H. Abrasive Wear of Ion-plated Titanium Nitride Coatings on Plasma-nitrided Steel Surfaces [J]. Thin Solid Films, 1982, 96: 93.
- [6] Korhonen A S, Sirvio E H, Sulonen M. Plasma Nitriding and Ion Plating with an Intensified Glow Discharge [J]. Thin Solid Films, 1983, 108: 387—394.
- [7] Sun Y, Bell T. Plasma Surface Engineering of Low Allow Steel [J]. Mater Sci Eng, 1991, A140: 419—434.
- [8] 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.
- [9] Buecken B, Leonhardt G, Wilberg R, et al. Direct Combination of Plasma Nitriding and PVD Hardcoating by a Continuous Process [J]. Surf Coat Technol, 1994, 68/69: 244—248.
- [10] Leyland A, Fancey K S, Matthews A. Plasma Nitriding in a Low Pressure Triode Discharge to Provide Improvements in Adhesion and Load Support for Wear Resistant Coatings [J]. Surf Eng, 1994, 7 (3): 207—215.
- [11] 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.
- [12] Michel H, Gantois M, Luiten C H. Heat Treatment [M]. London: Metal Society, 1984. 1—8.
- [13] D'Haen J, Quaeysaegens C, Stals L M, et al. Interface Study of Physical Vapour Deposition TiN Coatings on Plasma-nitrided Steels [J]. Surf Coat Technol, 1993, 61: 194—200.
- [14] Saker A, Leroy Ch, Michel H. Properties of Sputtered Stainless Steel—nitrogen Coatings and Structural Analogy with Low Temperature Plasma Nitrided Layers of Austenite Steels [J]. Mater Sci Eng, 1991, A140: 702—708.
- [15] Quaeysaegens C, Van Stappen M, Stals L M, et al. Interface Study of Physically Vapour-deposited TiN Coatings on Plasma-nitrided Tool Steel Surfaces with Auger Electron Spectroscopy, Resonant Nuclear Reaction Analysis and Rutherford Back-scattering Spectroscopy [J]. Surf Coat Technol, 1992, 54/55: 279—286.
- [16] Quaeysaegens C, Satals L, Van Stappen M, et al. Interface Study of TiN and Ti—TiN-coated Stainless Steel AISI 304 with Asymmetric Glancing Angle X-ray Diffraction and Classical Bragg—Brentano X-ray Diffraction [J]. Thin Solid Films, 1991, 197: 37—46.
- [17] 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.
- [18] 谢飞, 何家文. 渗氮—气相沉积 TiN 复合处理膜基间“黑色层”形成机理分析 [A]. 葛启录. 机械工程材料研究进展 [C]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 379—382.
- [19] Michalski J, Ellina Lunarska, Wierzchon T, et al. Wear and Corrosion Properties of TiN Layers Deposited on Nitrided High Speed Steel [J]. Surf Coat Technol, 1995, 72: 189—195.
- [20] 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.
- [21] 谢飞, 何家文. 离子氮化—PECVD TiN 膜复合处理提高切边模具寿命研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (1): 24—27.

## Technique and Development of Duplex Treatment of Nitriding and Vapor Deposition of Hard Films

XIE Fei

(Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The principle is presented for designing duplex treatment of nitriding and vapor deposition of hard films. The development of the duplex treatment of nitriding and vapor deposition of hard films is introduced from the points of selecting duplex treatment processes, improving the microstructure and properties of the duplex-treated layer.

**Key words:** nitriding; vapor deposition; duplex treatment; hard film