

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0160-03

钽低温离子渗氮工艺参数对渗氮层物相的影响^①

张德元^{1, 2}, 曾卫军², 罗文², 许兰萍², 李放², 付青峰², 林勤¹

(1. 北京科技大学 理化系, 北京 100083; 2. 江西省科学院 应用物理研究所, 南昌 330029)

[摘 要] 利用组合的二次回归正交实验设计方案, 对钽低温离子渗氮条件下, 表面物相及固溶体中氮的含量随渗氮温度、气氛总压力和氢氮摩尔比的变化进行了系统研究。发现表面渗氮层由化合物 $Ta_6N_{2.57}$ 、超晶格 $TaN_{0.1}$ 和固溶体相组成。氮在钽中的固溶度随气压、温度和氢摩尔分数的增加而增加, 化合物和超晶格相含量随温度增加而增加, 同时化合物相随氢摩尔分数增加有一个极大值, 该极大值随温度增加而下降。

[关键词] 钽; 离子渗氮; 物相

[中图分类号] TG 156.82

[文献标识码] A

强钝化材料如钽、铝、锆等的表面渗氮几乎是渗氮的禁区, 尤其在低温下, 如在温度为 500 ℃、氮分压为 10^3 Pa 时, 要使钽不氧化, 平衡状态下氧分压必须小于 10^{-35} Pa。要直接获得如此低的氧分压是非常困难的。近年来虽有钽的渗氮的报道, 但都是在高温下和在经硅胶、海绵钛和铅箔脱氧、脱水的高纯、高压氮气中借助于离子束^[1]、激光^[2]、或高温扩散^[3~8]等^[9, 10]来完成。作者前期已对钽在较低温度(≤ 800 ℃)下的低压氢、氮气体辉光放电离子渗氮表面及固相反应热力学和动力学进行了理论分析和实验研究^[11~14]。在非平衡条件下, 成功地阻止了钽的优先氧化, 使得其他元素(如氮)的渗入成为可能^[15], 该工艺已成功地应用于钽制精密零件上。在以前的研究基础上, 作者对钽低温离子渗氮层的物相形成规律进行了系统研究。

1 实验材料与实验设计方法

实验设备为自制的钽喷丝头离子渗氮专用设备。极限真空度 ≤ 0.6 Pa, 压升率 ≤ 0.004 Pa/min。温度可达 850 ℃。气体为 99.999% 的高纯氢和氮, 不再进行净化处理。钽为工业纯钽冷轧薄片($\geq 99.6\%$)。原始表面粗糙度 $R_z \leq 0.3$ μm , 硬度 110HV_{0.1}。钽片尺寸 10 mm × 10 mm × 0.25 mm。将酒精中超声波清洗的钽片置于钽制样品台上, 抽气至极限真空后, 通气升温, 保温 1.5 h 后关泵冷却至 150 ℃取出, 用 D/Max-rB X 射线衍射仪做 XRD 表面层物相分析(CuK α 线, 30 mA)。

对于一般三因素、三水平的二次回归正交实验至少需要实验 27 次。为了减少实验次数, 采用组合设计进行二次回归正交实验^[12]。即在因素空间选择几类具有不同特点的实验点适当组合, 形成实验计划。使其既符合正交性, 便于回归分析, 又能有效地减少试验量, 使实验次数可减少为 15 次。本实验的三因素为气压、温度、原始通入的氢摩尔分数。保温时间定为 1.5 h。为数据处理方便, 因素水平做如下编码变换:

$$x_1 = \left(\frac{p_1 - 400}{165} \right), \quad x_2 = \left(\frac{T - 873}{190} \right), \\ x_3 = \left(\frac{R - 0.45}{0.37} \right)$$

式中 p_1 为总压力, T 为温度, R 为原始氢摩尔分数。

考虑到设备工作的稳定性和喷丝头的具体要求及再结晶温度, 15 个实验点安排示于表 1。为了保证实验的正交性, 在本实验设计情况下, γ 的取值必须为 1.215。数据的处理过程已有描述^[12]。

2 结果及分析

15 炉试样的 XRD 图谱示于图 1, 可见, 表面层由氮在钽中的固溶体、超晶格 $TaN_{0.1}$ 和体心立方晶系的化合物 $Ta_6N_{2.57}$ 组成。在 XRD 的测量精度内未发现钽的氧化物和氢化物。分别将 $Ta_6N_{2.57}$ (300) 和 $TaN_{0.1}$ (200) 即图中 2θ 对应于 60.8° , 54.3° 的衍射峰的 cps(计数)作为化合物 $Ta_6N_{2.57}$ 和超晶格 $TaN_{0.1}$ 相的相对含量。一般来说, 金属形成固

① [收稿日期] 2001-10-15; [修订日期] 2001-10-30

[作者简介] 张德元(1963-), 男, 研究员, 博士。

表 1 实验点分布及实验结果

Table 1 Arrangement and results of experiments

No.	x_1	x_2	x_3	$d_{Ta}/\text{\AA}$	cps	
					54.3°	60.8°
1	+ 1	+ 1	+ 1	1.659 3	6 683	1 521
2	+ 1	+ 1	- 1	1.659 3	5 929	1 397
3	+ 1	- 1	+ 1	1.653 8	1 346	919
4	+ 1	- 1	- 1	1.652 7	1 332	867
5	- 1	+ 1	+ 1	1.660 4	6 693	1 812
6	- 1	+ 1	- 1	1.659 3	3 938	1 406
7	- 1	- 1	+ 1	1.654 9	1 449	867
8	- 1	- 1	- 1	1.652 7	1 208	845
9	+ γ	0	0	1.658 2	3 555	1 008
10	- γ	0	0	1.654 9	1 477	1 126
11	0	+ γ	0	1.660 4	7 225	2 209
12	0	- γ	0	1.650 5	1 420	867
13	0	0	+ γ	1.656 0	2 544	1 135
14	0	0	- γ	1.651 6	908	749
15	0	0	0	1.657 1	5 541	1 177

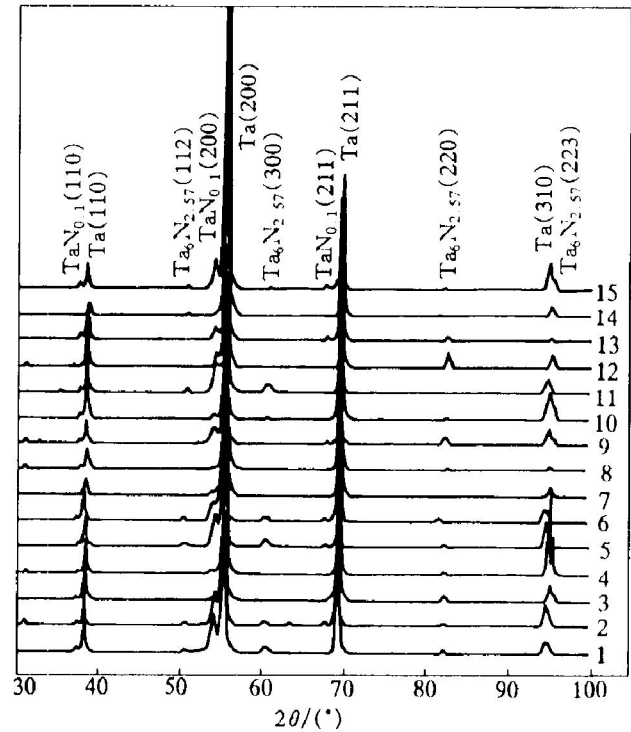


图 1 15 炉试样的 XRD 图谱及标定

Fig. 1 Spectra of XRD and its identification

溶体后, 晶格常数将增大, 增大的多少与溶入的溶质原子的多少有关。为了了解氮在钽中的固溶度变化情况, 将钽的(200)晶面的面间距数值 d_{Ta} 作为固溶体中氮含量的量度, 进行回归。原始数值列于表 1, 对应的经统计检验的回归方程为

$$\begin{aligned} d_{Ta} = & 1.653\,4 + 1.65 \times 10^{-4} x_1 + 3.31 \times 10^{-3} \cdot \\ & x_2 + 8.87 \times 10^{-4} x_3 + 1.96 \times 10^{-3} \cdot \\ & x_1^2 + 1.21 \times 10^{-3} x_2^2 \\ = & 1.5 \times 10^{-7} T^2 + 7.2 \times 10^{-8} p_1^2 - \\ & 5.66 \times 10^{-5} p_1 - 1.42 \times 10^{-4} T + \\ & 2.4 \times 10^{-2} R + 1.685\,4 \\ TaN_{0.1} = & 3\,545.7 + 2\,323.4 x_2 = 25.82 T - \\ & 11\,943.6 \\ Ta_6N_{2.57} = & 1\,166.75 + 389.7 x_2 + 97.97 x_3 + \\ & 253.1 x_2^2 - 150.4 x_3^2 \\ = & 0.031 T^2 - 1\,098.61 R^2 - 32.87 T + \\ & 1\,253.53 R + 9\,387.13 \end{aligned}$$

氮在钽中的固溶度随气压、温度和氢摩尔分数的增加而增加; 超晶格 $TaN_{0.1}$ 的多少只与温度有关, 温度升高, $TaN_{0.1}$ 含量增加, 可推测该相的生成主要受固相内动力学因素影响; 而 $Ta_6N_{2.57}$ 的形成主要与温度有关, 氢摩尔分数略有影响。其含量随温度的增加而单调增加, 随氢摩尔分数的增加, 有一个最大值, 如温度为 600 ℃, 在氢摩尔分数为 0.57 时得到该最大值。该最大值随温度升高而下降。表明温度升高或气相中氢摩尔分数太大使与表面接触的气相中氮元素浓度降低到一定程度时, 热力学条件将不利于 $Ta_6N_{2.57}$ 相的形成, 此时该相生成可能受表面反应过程控制。

3 结论

在温度为 490~ 710 ℃, 气压为 200~ 600Pa, 氢摩尔分数为 0~ 0.9 的工艺参数范围内, 钽表面渗氮层中的超晶格 $TaN_{0.1}$ 随温度增加而增加; 而 $Ta_6N_{2.57}$ 的含量不仅随温度的增加而单调增加, 还随氢摩尔分数的增加, 有一个最大值; 氮在钽中的固溶度随气压、温度和氢摩尔分数的增加而增加。

[REFERENCES]

[1] Panaioti T A, Tsikh S G. Regularities of phase formation on nitridation of tantalum-tungsten alloys in glow discharge [J]. Metal Sci and Heat Treat, 1994, 36(5- 6): 301- 307.

[2] WU J D, WU C Z. Surface nitridation of transition metals by pulsed laser irradiation in gaseous nitrogen [J]. Surf and Coat Techno, 1997, 96(2- 3): 1330- 1336.

[3] Prokoshboshkin D A, Voronova T A, Corbova A S, et

- al. Nitridation of tantalum [J]. *Металловедение и термическая обработка металлов*, (in Russ), 1984, 5: 32–35.
- [4] Rafaja D, Lengauer W, Wiesenberger H, et al. Non-metal diffusion coefficients for the Ta-C and Ta-N systems [J]. *Acta Mater*, 1998, 46(10): 3477–3483.
- [5] Wiesenberger H, Lengauer W, Ettmayer P, et al. Reactive diffusion and phase equilibria in the V-C, Nb-C, Ta-C, Ta-N systems [J]. *Acta Mater*, 1998, 46(10): 651–656.
- [6] Getteret J, Dufek G, Ettmayer P, et al. Das kubische tantalmononitrid (B1-Typ) und seine mischbarkeit mit den isotypen (bergangs metallnitriden und carbiden [J]. *Monatshe für Chemie*, 1975, 106: 113–147.
- [7] Lengauer W, Bauer J, Bohn M, et al. Electron-probe microanalysis of light elements in multiphase diffusion couples [J]. *Mikrochim Acta*, 1997, 126: 279.
- [8] Rafaja D, Lengauer W, Ettmayer P, et al. Multiphase layer growth kinetics in finite gas/solid diffusion couples [J]. *Acta Mater*, 1996, 44(12): 4835–4844.
- [9] Atsumi N, Yoshioka K, Yamasaki T, et al. Nitriding of transition metal powders by ball milling in nitrogen gas [J]. *Mater Trans JIM*, 1993, 34(12): 1212–1216.
- [10] Boiko B T, Panchekha P A, Pozdeev P A, et al. Effects of nitriding on volume porous tantalum structure [J]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, (in Russian), 1990, 1: 84–89.
- [11] 张德元, 李放, 罗文, 等. 钽等离子体渗氮的表面过程分析 [J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 189–193.
- ZHANG De-yuan, LI Fang, LUO Wen, et al. Analysis of Interface reactions during plasma nitriding of tantalum [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 189–193.
- [12] 张德元, 曾卫军, 付青峰, 等. 钽等离渗氮工艺的实验研究 [J]. *材料热处理学报*, 2001, 22(2): 48–50.
- ZHANG De-yuan, ZENG Wei-jun, FU Qing-feng, et al. Experimental research of plasma nitriding of tantalum [J]. *Trans Materials and Heat Treatment*, 2001, 22(2): 48–50.
- [13] ZHANG De-yuan, LIN Qin, ZENG Wei-jun, et al. Diffusion kinetics of nitrogen in tantalum during plasma nitriding [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(2): 281–282.
- [14] ZHANG De-yuan, LIN Qin, ZENG Wei-jun, et al. The monte carlo simulation of effects of ions in cathode sheath during plasma nitriding [A]. *Proceedings of International Conference on Mechanical Engineering' 2000* [C]. 2000. 601–602.
- [15] 张德元, 李放, 罗文, 等. 钽表面离子渗氮的平衡热力学 [J]. *金属学报*, 待发表.
- ZHANG De-yuan, LI Fang, LUO Wen, et al. Non-equilibrium thermodynamics of plasma nitriding of tantalum [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, in the press.

Effects of process parameters of ion nitriding on phases structure of nitriding layer of tantalum

ZHANG De-yuan^{1, 2}, ZEN Wei-jun², LUO Wen², XU Lan-ping²,
LI Fang², FU Qing-feng², LIN Qin¹

(1. Department of Physical Chemistry, University of Sciences and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China)

[Abstract] The change of phase forming and nitrogen content in ion-nitriding layer of tantalum, at relatively low temperature as compared with its high melting point, with temperature, total pressure and hydrogen mole fraction was systematically researched by quadratic orthogonal regression experimental design. It is found that the surface layer is composed of compound Ta₆N_{2.57}, superlattice TaN_{0.1} and solid solution of nitrogen in tantalum. The amount of compound, superlattice and nitrogen in tantalum increases with temperature rising. And the account of compound phase has a maximum with the increasing of hydrogen mole fraction, and this maximum decreases with the increasing of temperature.

[Key words] tantalum; ion-nitriding; phase

(编辑 吴家泉)