

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0189- 05

钽等离子体渗氮的表面过程分析^①

张德元^{1, 2}, 李 放², 罗 文², 蔡 莉², 许兰萍², 林 勤¹

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

摘 要: 对钽表面渗氮的固-气界面反应过程进行了热力学和动力学分析, 从理论上预测了各种参数(压力、气体组成、温度、电参数等)对表面过程的影响, 并借助于等离子体, 在较低温度下获得了由表面层与 N 在 Ta 中的固溶体组成的表面硬化层。表面层为六方晶系的 $Ta_6N_{2.57}$ 和/或非晶态。通过调整工艺参数有效地抑制了钽表面氧的渗入和 Ta_2O_5 的形成, 使得离子渗氮后, 仍保持较低的表面粗糙度。

关键词: 钽; 离子渗氮; 表面过程

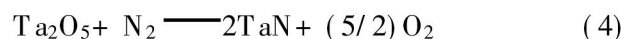
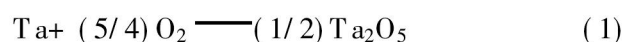
中图分类号: TG17

文献标识码: A

钽具有极好的与玻璃相似的耐腐蚀性能, 可以耐除 HF 以外的所有酸、碱及液体金属。这是因为钽可以以极快的速度生成致密且稳定的氧化膜。也正是由于这一点, 使得钽在低温难以得到较厚的表面硬化层, 而高温得到的氧化层质地疏松, 表面粗糙度大大增加。化纤行业用喷丝头过去一直用金铂合金制造, 现在人们尝试着用价廉的钽来代替金铂合金制作喷丝头。喷丝头上分布有直径为 0.05~0.1 mm 的喇叭形微孔, 微孔密度为 $10^2 \sim 10^3$ 个/ cm^2 。纺丝原液经微孔喷出后在凝固液中凝固成丝, 所以这些用显微机械加工方法冲出的微孔必须具有很高的尺寸精度 (± 0.001 mm) 和很低的表面粗糙度 ($R_z \leq 0.4 \mu m$)^[1]。由于基体必须有很低的硬度, 故不能用合金化方法使钽整体强化。但厚度为 0.25~0.45 mm, 直径为 12~74 mm 的喷丝头必须承受 0.8~1 MPa 的压力差, 且很小的划伤也将损伤许多微孔而使喷丝头报废, 因此, 必须通过表面处理来提高基体硬度及整体抗变形能力。过去采用高温熔盐阳极化处理, 但后续微孔抛光工序工作量极大^[2, 3]。虽然人们对钢铁及钛的离子渗氮研究很多^[4, 5], 但由于氧的干扰使得在钽的表面渗氮十分困难。现已报道的钽表面渗氮方法大多需要在经各种方法净化的高压纯氮中借助于离子束^[6]、激光^[7]、高温扩散^[8~12]或离子注入技术^[13, 14], 因而这些方法不适用于喷丝头, 而钽的低温离子渗氮未见报道。本工作尝试采用低压辉光离子渗氮方法在保证钽表面粗糙度较低的前提下达到表面强化的目的。

1 热力学分析

钽与氢、氧、氮都有很强的亲和力, 且反应速度快, 尤其是与氧。而真空容器中由于气体不纯及真空泄漏, 不可避免地存在有氧。在钽表面渗氮的关键就是要消除和抑制钽表面氧化物的形成。故在容器中除通入氮气外, 还要通入氢气以抑制 Ta_2O_5 的生成。因此, 在钽表面将存在有以下气-固相化学反应(以钽的稳定化合物为例):



氢在钽中的固溶度随温度升高而迅速下降, 这与氮、氧在钽中的固溶度随温度的变化正好相反。在温度 ≥ 700 °C 时, 氢在钽中固溶度(摩尔分数)下降至 $< 2\%$ (氢分压为 10^3 Pa 时)^[15], 可利用这点来抑制反应(3)的正向进行。轧制钽片的再结晶温度约为 930 °C, 故渗氮温度选为 750~850 °C。

显然, 温度一定时, 这些反应的进行方向和程度取决于气相中 N 和 O 的浓度, 若不考虑等离子体的存在, 考虑以下气相反应:



由此构成多相多组元体系, 由于阴极表面气-

① 收稿日期: 1999- 08- 20; 修订日期: 1999- 11- 05

作者简介: 张德元(1963-), 男, 博士生, 副研究员

固相反应牵涉到原子在固相中的扩散, 难以达到平衡。不妨只考虑气相反应来计算平衡气相组成, 再以平衡分压 p_{N_2} , p_{O_2} 来判断气-固相反应的进行方向。

气相中独立组元为 3, 相数为 1, 据相律, 自由度为 4, 考虑到恒温、恒压及以下两条浓度约束条件, 体系可确定。

1) 原始通气的氢氮比

$R =$

$$\frac{2p_{\text{H}_2} + 2K_{p_1}p_{\text{H}_2}p_{\text{O}_2}^{1/2} + 3K_{p_2}p_{\text{H}_2}p_{\text{N}_2}^{1/2}}{2p_{\text{N}_2} + K_{p_2}p_{\text{H}_2}^{3/2}p_{\text{N}_2}^{1/2} + K_{p_3}(1 + 2K_{p_4})p_{\text{O}_2}p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (9)$$

2) 因泄漏及气体不纯导致的真空室内原始氧分压

$$L = p_{\text{O}_2} + \frac{1}{2}K_{p_1}p_{\text{H}_2}p_{\text{O}_2}^{1/2} + K_{p_3}(1 + 2K_{p_4})p_{\text{O}_2}p_{\text{N}_2}^{1/2} \quad (10)$$

恒压条件可表示为

$$p_{\text{t}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + K_{p_1}p_{\text{H}_2}p_{\text{O}_2}^{1/2} + K_{p_2}p_{\text{H}_2}^{3/2}p_{\text{N}_2}^{1/2} + K_{p_3}(1 + K_{p_4})p_{\text{O}_2}p_{\text{N}_2}^{1/2} \quad (11)$$

式中 p_{t} —总压力; p_{H_2} , p_{O_2} 和 p_{N_2} — H_2 , O_2 和 N_2 分压; K_{p_i} ($i = 1 \sim 4$)—气相反应 ($i + 4$) 的平衡常数。

当 T 一定时, K_{p_i} ($i = 1 \sim 4$) 已知, 可联解式 (9), (10) 和 (11) 得到 p_{H_2} , p_{N_2} 和 p_{O_2} 。查数据^[16], 计算的 K_{p_i} 见表 1。给定 p_{t} , R , L 和 T 值可在计算机上用迭代法计算。

为了使气-固反应 (4) 尽可能正向进行, 在等离子体工艺要求许可的范围内, 选取: $R = 9$, $p_{\text{t}} = 10^3 \text{ Pa}$, 假设 $L = 2.73 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 计算的气-固反应 (4) 的平衡常数 K_p 及气体分压比 Q_p 值一并列于表 1 中。由表 1 可见 $Q_p \gg K_p$, 即气-固相反应 (4) 不可能正向进行, 而在上述条件下, Ta 优先氧化。为了简化计算, 考虑到 $K_{p_1} \gg K_{p_i}$ ($i \neq 1$)。可以认为气相反应 (5) 进行得很完全。由此可得到近似解析式:

表 1 Q_p , K_p 及 K_{p_i} ($i = 1 \sim 4$) 在不同温度下的计算值

Table 1 Calculated values of Q_p , K_p and K_{p_i} ($i = 1 \sim 4$) at different temperatures

Temperature/K	K_p	Q_p	K_{p_1}	K_{p_2}	K_{p_3}	K_{p_4}
800	6.89×10^{-88}	2.39×10^{-77}	1.59×10^{13}	2.85×10^{-3}	3.73×10^{-6}	5.09×10^{-6}
900	9.68×10^{-77}	2.16×10^{-68}	2.57×10^{11}	1.23×10^{-3}	6.33×10^{-6}	2.17×10^{-6}
1000	7.90×10^{-68}	4.15×10^{-66}	9.47×10^9	6.26×10^{-4}	9.68×10^{-6}	1.11×10^{-6}

$$Q_p = \frac{A^{5/2} \left[\frac{2L}{p_{\text{t}}} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \right]^5 e^{-5B/2T}}{\frac{p_{\text{t}}}{1 + R}} \quad (12)$$

式中 A , B —与反应 (4) 平衡常数 K_p 有关的常数, 即 $K_p = A \exp(-B/T)$ 。且

$$p_{\text{O}_2} = A \left[\frac{2L}{p_{\text{t}}} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \right]^2 e^{-B/T} \quad (13)$$

从表 1 也可看出, 由热力学上可认为钽表面渗氮是困难的, 但 T 增加有利于 Ta 的渗氮。故现有报道大多在 $1100 \sim 1800 \text{ }^\circ\text{C}$, 在经硅胶、海绵钛、锆箔等净化的高压纯氮中进行 Ta 的渗氮。

2 表面化学反应动力学分析

在钽表面渗氮时, 如果忽略气固相反应 (3), 则表面存在着气-固相反应 (1), (2) 和 (4)。同时还存在着阴极溅射 (忽略固相中的扩散)。假设 S_{O} , S_{N} 和 S_{T} 分别为 Ta_2O_5 , Ta_2N 和 Ta 各相所占的阴极表面的表面积分数, t 为时间, 并假设:

对于反应 (4)

$$\frac{dS_{\text{O}}}{dt} = k'_{\text{O}} \times p_{\text{O}_2}^m \times S_{\text{N}} \quad (14)$$

$$\frac{dS_{\text{N}}}{dt} = k'_{\text{N}} \times p_{\text{N}_2}^n \times S_{\text{O}} \quad (15)$$

对于反应 (2)

$$\frac{dS_{\text{N}}}{dt} = k_{\text{N}} \times p_{\text{N}_2}^n \times S_{\text{T}} \quad (16)$$

对于反应 (1):

$$\frac{dS_{\text{O}}}{dt} = k_{\text{O}} \times p_{\text{O}_2}^o \times S_{\text{T}} \quad (17)$$

对于阴极溅射有^[17]

$$\frac{dS_{\text{O}}}{dt} = \frac{K_{\text{O}} \times K \times I^2 \times S_{\text{O}}}{p_{\text{t}}} \quad (18)$$

$$\frac{dS_{\text{N}}}{dt} = \frac{K_{\text{N}} \times K \times I^2 \times S_{\text{N}}}{p_{\text{t}}} \quad (19)$$

式中 k'_{O} , k'_{N} , k_{O} , k_{N} , K_{O} , K_{N} , K , m , n , o , p 均为大于或等于零的常数, I —电流密度。故净

速度为:

$$\frac{dS_O}{dt} = k_{0p} p_{O_2} S_T + k'_{0p} p_{O_2}^m S_N - k'_{Np} p_{N_2}^n S_O - \frac{K_O K I^2 S_O}{p_t} \quad (20)$$

$$\frac{dS_N}{dt} = k_{Np} p_{N_2}^n S_T + k'_{Np} p_{N_2}^n S_O - k'_{0p} p_{O_2}^m S_N - \frac{K_N K I^2 S_N}{p_t} \quad (21)$$

如设 $S_T = 0$, 则 $S_O + S_N = 1$, 将 $S_O = 1 - S_N$ 代入式(21)并分离变量, 有

$$\int_0^{S_N} [- (k'_{Np} p_{N_2}^n + k'_{0p} p_{O_2}^m + k_N K I^2 / p_t) S_N + k'_{Np} p_{N_2}^n]^{-1} dS_N \quad (22)$$

为书写方便, 令分母的括号项为 Z , 积分得到:

$$\frac{Z S_N}{k'_{Np} p_{N_2}^n} - 1 = e^{-Zt} \quad (23)$$

可见, Z 为 S_N 达到平衡过程的速度常数, Z 随反应(4)的正、反向反应及阴极溅射的速度常数的增大而增大。物理意义是显而易见的。在式(23)中, 令 $t \rightarrow \infty$, 则有:

$$S_N = \frac{1}{1 + \frac{\frac{K_N K I^2}{p_t} + k'_{0p} p_{O_2}^m}{k'_{Np} p_{N_2}^n}} \quad (24)$$

如使 $S_N \approx 1$, 则必须

$$\left(\frac{K_N K I^2}{p_t} + (k'_{0p} p_{O_2}^m) / (k'_{Np} p_{N_2}^n) \right) \ll 1$$

将 $p_{N_2} = \left(\frac{p_t}{1+R} \right)$ 和式(13)代入, 有

$$\frac{k'_{0p} A^m \left[2L \left[1 + \frac{1}{R} \right] \right]^{2m} e^{-Bm/T}}{p_t^{2m+n}} + \frac{K_N K I^2}{p_t^{1+n}} \ll k'_{Np} \left[\frac{1}{1+R} \right]^n \quad (25)$$

从式(25)可推测 S_N 为 p_t 的单调上升函数。即 p_t 增加有利于 TaN 的生成。为求出合理的 R 值, 不妨假设:

$$f(R) = K_N K I^2 p_t^{-(1+n)} - k'_{Np} \left[\frac{1}{1+R} \right]^n + k'_{0p} A^m \cdot \left[2L \left[1 + \frac{1}{R} \right] \right]^{2m} e^{-Bm/T} p_t^{2m+n} \quad (26)$$

将式(26)对 R 求导, 并命 $f'(R) = 0$, 得到:

$$\left(\frac{R}{1+R} \right)^{2m+1} \left(\frac{1}{1+R} \right)^{n-1} = \frac{2m}{n} \cdot \frac{k'_{0p}}{k'_{Np}} \cdot \frac{(2L)^{2m}}{p_t^{2m+n}} \cdot A^m e^{-Bm/T} \quad (27)$$

设 $m = n = 1^{[18]}$, 则:

$$\left(1 + \frac{1}{R} \right)^3 = \frac{1}{2A} \cdot \frac{k'_{Np}}{k'_{0p}} \cdot \frac{p_t^3}{(2L)^2} \cdot e^{B/T} \quad (28)$$

可见, 当 p , T , L 一定时, 有一最佳 R 值, 且此最佳值随 p_t , T 的增加和 L 的下降而下降。

综上所述, 要提高 TaN 的生成速度, 同时抑制 Ta_2O_5 的生成, 最好的手段就是提高 p_t , 寻求最佳 R 值。而 I , T 对 TaN 和 Ta_2O_5 的生成速度的改变趋势相同, 两者互相影响, I 大, T 也大; 反之亦然。所以 I , T 参数的选择原则是抑制 TaH 生成和维持异常辉光放电。

在前面分析中假设了化学反应速度参数不随温度变化, 如假设 H, O, N 服从 Arrhenius 公式, 即

$$k_i = k_{0i} e^{-E_i/kT} \quad (29)$$

则以上分析仍然正确, 只是 T 的影响更复杂。取决于 k_{0O}/k_{0N} 和 E_O/E_N 的值。

在上面的分析中没考虑等离子体的影响。事实上, 在等离子体中, 氢、氮、氧均存在有解离反应和电离反应。必将对热力学平衡产生影响和加大反应速度, 且阴极鞘层中, 由于氢、氮、氧的迁移率不同也必然导致阴极表面气体成分不同于等离子体内部。如氢的迁移率大于氮、氧。故在阴极表面附近的气相中有更多的氢。阴极溅射的存在也将加速表面反应, 更快地去除表面氧化层^[19, 20]。

3 实验结果

将抛光至表面粗糙度 R_z 为 $0.1 \mu m$ 、硬度为 $110 \sim 130 HV$ 的经冷轧的粉末冶金纯钽 ($> 99.6\%$) 置于同样的 Ta 制样品台上, 热电偶置于钽片下。抽真空至 $1 Pa$ 后通入高纯氢和氮 (99.999%) 并起辉升温。根据以上分析经优化后选择参数范围如下: 温度为 $700 \sim 900^\circ C$, $R = 5 \sim 10$, $t = 1 \sim 3 h$, $p_t = 100 \sim 500 Pa$, 即保持总流量恒定。根据 R 值计算出氢、氮流量, 再调节泵前节流阀使总压保持在设定值, 在给定温度下处理一定时间后冷却至室温。试样在 71 型显微硬度计测硬度, 在 SURTRONIC 电动表面轮廓仪上测表面粗糙度, 用 D/max II BX 射线衍射仪作表面物相分析, 用 X-650 扫描电子显微镜看表面及剖面形貌, 用 IMS-6f 二次离子质谱仪作表面成分分析。膜层厚度采用截面显微硬度法和金相法(截面阳极化后在偏振光下测量)综合得到, 其结果示于图 1、图 2 和表 2。

可见, Ta 固溶体相对于纯 Ta, 各晶面间距均增大 1.88% 。可估得其 N 浓度(摩尔分数)为

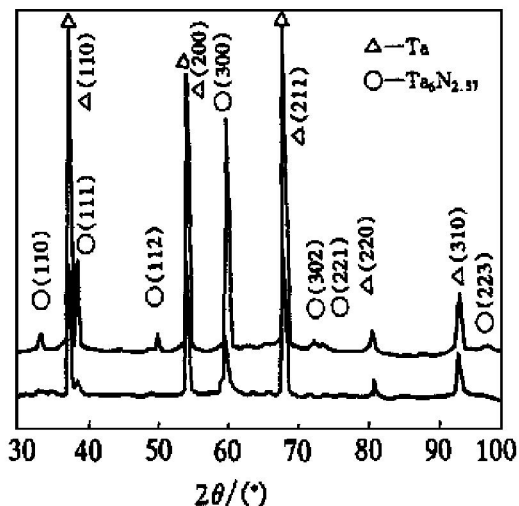


图 1 渗氮层 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD spectra of nitrided tantalum

Upper line —Ta₆N_{2.57}+ solid solution;

Lower line —Amorphous+ solid solution

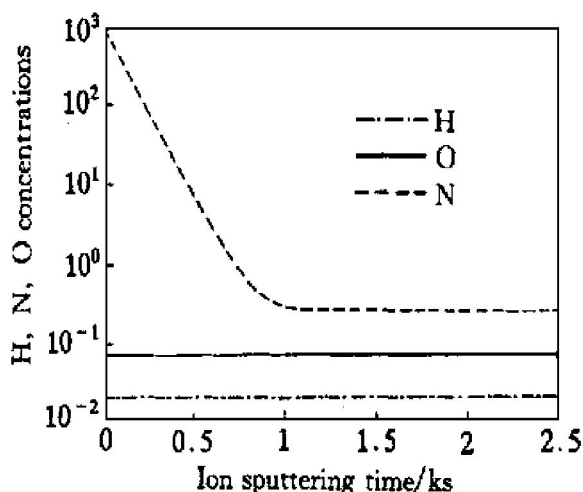


图 2 钽表面二次离子质谱深度成分分析

Fig. 2 Depth profile of SIMS on surface of tantalum

表 2 离子渗氮试验结果

Table 2 Results of plasma nitriding of tantalum

Surface	HV _{0.1N}	R _z /μm	Thickness /μm	Structure
In plasma	1 200~ 1 500	0.3	26	Amorphous phase or Ta ₆ N _{2.57} + solution
Out of plasma	700	1	17	β-Ta ₂ O ₅

4.5%, 这与Ta₆N相图^[18]基本吻合。衍射峰强度与衍射卡片不匹配是因为钽经冷轧后形成的织构所致。在低温时较易形成非晶态, 此时, 从2θ= 20°开始, 衍射谱背底增加, 纯钽的衍射峰变弱。图1表明Ta固溶体中仍有少量的Ta₆N_{2.57}弱峰存在, 但峰底部已明显宽化, 表明有少量的结晶区存在。在Ta₂O₅表面明显可见直径为2~ 3 mm左右的重

熔区存在, 这是由于Ta₂O₅有极高的比电阻率(10¹⁸ Ω·cm), 使得电流只能靠电弧重熔形成的焊点来传导。

4 结论

1) 在异常辉光放电条件下, 在700~ 900 °C可得到由表面层与N在Ta中的固溶体组成的表面硬化层, 表面层为非晶态层或六方晶系的Ta₆N_{2.57}。

2) 钽的离子渗氮层有高的硬度和低的表面粗糙度。

REFERENCES

- [1] HUANG Jia-yu(黄家玉), ZHANG Rui-zhi(张瑞志) HUANG Ru-kui(黄如暌), et al. Equipment for Artificial Fiber Plants(人造纤维工厂装备) [M]. Qingdao: Qingdao Ocean Uni Press, 1993: 12~ 230.
- [2] LIU Yur-zhong(刘寓中). 钽铌制件熔盐电解法制膜及产品 [P]. CN85101505A, 1985, 4, 27.
- [3] LIU Yur-zhong(刘寓中). 带膜钽铌喷嘴头(板)的制造方法及应用 [P]. CN86102269A. 1986, 4, 9.
- [4] Ruset C, Stoica V, Blayce A, et al. Gas analysis in plasma ferritic thermochemical process media [A]. Proceedings of Ninth Conf On Plasma Physics and Applications [C]. Bucharest, Romania, 1996: 527~ 534.
- [5] ZHOU Xia-zhong(周孝重) and CHEN Da-kai(陈大凯). Plasma Heat Treatment Technology(等离子体热处理技术) [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1990.
- [6] Panaioti T A, Tsikh S G, et al. 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.
- [7] Wu J D, Wu C Z, Zhong X X, et al. Surface nitridation of transition metals by pulsed laser irradiation in gaseous nitrogen [J]. Surf And Coat Techno, 1997, 96(2/3): 1330~ 1336.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Getteret J, et al. The cubic tantalum mononitride and its mixtures with its isotypic transition-metal nitrides and carbides [J]. Monatshe für Chemie, (In Germany), 1975, 106: 113~ 147.

- [11] Lengauer W, Joseph Bauer, Marcel Bohn, et al. Electron probe microanalysis of light elements in multiphase diffusion couples [J]. *Mikrochim Acta*, 1997, 126: 279.
- [12] Rafaja D, Lengauer W and Ettmayer P. Multiphase layer growth kinetics in finite gas/solid diffusion couples [J]. *Acta Mater*, 1996, 44(12): 4835~4844.
- [13] Wang T M, Wang W J, Wang X J, et al. Structure changes and tribological behaviors of nitrogen ion-implanted tantalum [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research(Section B)*, 1996, 108(3): 300~304.
- [14] Baba K and Hatada R. Synthesis and properties of tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition [J]. *Surf and Coat Technol*, 1996, 84(1~3): 429~433.
- [15] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams V2*, 1986.
- [16] Jilin University of Technology. *Physical Chemistry* (物理化学) [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1979.
- [17] Eckertová L. *Physics of Thin Films* (薄膜物理学) [M]. Beijing: Science Press, 1986: 13.
- [18] Gulbransen E A and Andrew K F. Reactions of Zr, Ti, Co, Ta with the gases oxygen, nitrogen and hydrogen at elevated temperature [J]. *Trans AIME*, 1950, 188: 586~599.
- [19] Amorim J, Baravian J and Ricard A. Production of N, H and NH Active Species in N_2 - H_2 dc Flowing Discharges [J]. *Plasma Chem and Plasma Processing*, 1995, 15(4): 721~731.
- [20] Ricard A, Oseguera-pena J E, Falk L, et al. Active species in microwave postdischarge for steel surface nitriding [J]. *IEEE Trans On Plasma Science*, 1990, 18(6): 940~944.

Analysis of interface reactions during plasma nitriding of tantalum

ZHANG De-yuan^{1,2}, LI Fang², LUO Wen², CAI Li², XU Lan-ping², LIN Qin¹

1. *Department of Physical Chemistry,*

University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. *Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, P. R. China*

Abstract: The reaction process on the surface of solid-gases during nitriding of tantalum was discussed thermodynamically and dynamically. The effects of technical parameters such as pressure, temperature, electrical current density and voltage on the surface process were analyzed theoretically. The nitriding layers on tantalum surfaces with high hardness and better roughness were obtained with the help of plasma at low temperature. The layers were composed of the solid solution of tantalum and surface layers, which are amorphous phase or/and compound $Ta_6N_{2.57}$.

Key words: tantalum; ion-nitriding; surface process

(编辑 何学锋)