

文章编号: 0258-7025(2008)01-0125-06

# 在大气气氛下应用激光和等离子体混合方法 制备氮化钛

孙凤久 于撼江 张 军

(东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要** 在大气气氛下,采用连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合法(LPN)对工业纯钛样品表面进行处理,获得了氮化钛膜层。用扫描电镜(SEM),X 射线衍射(XRD)对样品的形貌和结构进行了表征,结果表明在合适的条件下可以获得满意的氮化效果。在激光功率密度  $2.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>,扫描速度 200~1000 mm/min 的区间内,激光功率密度越高,扫描速度越低,氮化效果越好。工业纯钛样品的氮化深度最佳可达 80 μm。在有效氮化区域内,氮含量随深度变化迅速,而在过渡区域内,氮含量变化缓慢。

**关键词** 激光技术;激光和等离子体混合法;氮化钛;形貌与结构的表征

**中图分类号** TG 156.99 **文献标识码** A

## Laser and Plasma Nitriding of Titanium Using Continuous Wave-CO<sub>2</sub> Laser in Atmosphere Environment

Sun Fengjiu Yu Hanjiang Zhang Jun

(College of Sciences, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

**Abstract** In the atmosphere environment, laser combined with plasma stream technique was used to process industrially pure titanium surface, and film of titanium nitride was formed on the titanium surface. Microstructure and phase formation of the nitrated sample surface were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) (with energy dispersive spectrometer (EDS)) and X-ray diffraction (XRD) techniques. It was found that under proper conditions, the satisfactory nitriding results were obtained. In the range of laser power density between  $2.0 \times 10^5$  and  $1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>, scanning velocity between 200 and 1000 mm/min, the nitride effect was best when laser power is  $1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup> and scanning velocity is 200 mm/min. The best nitride depth of the industrially pure titanium sample was 80 μm. In the effective nitriding area, with the increasing of the depth, the nitrogen content decreased quickly, while the nitrogen content decreased slowly in the transition area.

**Key words** laser technique; laser and plasma mixing method; titanium nitrides; microstructure and phase analyzing

### 1 引 言

氮化钛属于间隙相,原子之间的结合为共价键、金属键及离子键的混合键,其中金属原子间存在金属键,它具有 2955 °C 的高熔点和高硬度(理论硬度为 21 GPa),并具有优异的耐热、耐磨及耐腐蚀等特性<sup>[1]</sup>,而且具有奇特的光学性能<sup>[2]</sup>。在工业上具有重要的应用价值,尤其是作为金属的保护层<sup>[3~5]</sup>。目前已有多种方法制备氮化钛膜层,如化学气相沉

积法(CVD)<sup>[6,7]</sup>、等离子体氮化法(PN)<sup>[8~11]</sup>、等离子体浸没离子注入法(PIII)<sup>[12~14]</sup>和物理气相沉积法(PVD)<sup>[15,16]</sup>等。化学气相沉积法通常采用很高的处理温度(400~1000 K),导致被处理的部分严重扭曲变形<sup>[17]</sup>。等离子体氮化法采用的高处理温度也会减少合金基底的疲劳强度<sup>[18]</sup>。低温离子注入法仅能生成很薄的化合物和极浅的扩散层。在高负载的条件下,物理气相沉积法生成的氮化钛涂层会破裂、分层和磨损。而激光氮化法(LN)<sup>[19~22]</sup>可

收稿日期:2007-04-02;收到修改稿日期:2007-07-17

基金项目:国家自然科学基金(50174020)资助项目。

作者简介:孙凤久(1942—),男,辽宁人,教授,博士生导师,目前主要从事光与凝聚态物质相互作用、材料光学性能的第一原理计算等方面的研究。E-mail: fjsun8888@sina.com

以避免这些局限。其工艺过程是在氮气环境中利用高能的激光光子(比如准分子激光)使氮分子发生原子化或离子化,再与样品表面相互作用从而实现氮化<sup>[23]</sup>。杨玉玲等<sup>[24]</sup>曾利用连续 CO<sub>2</sub> 激光制备了氮化钛,但这种方法存在着所需激光功率密度较高、氮气需要预热、氮化时间长等欠缺。此外,该法采用氮等离子体直接对钛样品表面施行氮化处理可以获得一定的氮化效果,但氮化效果以及进行局部处理的结果并不好。

本文采用连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法(LPN)<sup>[25,26]</sup>以期改进和解决这些问题。本文中激光主要作为局部的热源实现对钛表面加热,以提供氮化所需的温度场,而用氮等离子体代替氮气来提供充足的氮原子和氮离子与钛样品表面相互作用,以获得更好的氮化效果。

## 2 实验过程

实验所用装置如图 1 所示。整个装置由扫描驱动装置、激光器、等离子体枪、工作台构成。扫描驱动装置用于使激光束和等离子体束流在样品表面作  $x$ - $y$  平面扫描。所用激光器为功率 500 W 的连续 CO<sub>2</sub> 激光器,波长为 10.6  $\mu\text{m}$ ,通过光学系统到达样品表面的最大激光功率密度可以达到  $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 。实验所采用的等离子体枪是自行设计的小功率辉光放电氮等离子体枪,其中在两极板中心处有直径为 4 mm 的孔洞。等离子体由  $1.0 \times 10^4 \text{ V}$  电压在两平行极板之间辉光放电产生并维持,通过气体的流动使等离子体由下极板的出气孔喷出形成等离子体炬,并作用于样品表面。同时激光也可以通过上下极板的孔洞与氮等离子体同轴作用于材料表面。激光与等离子体流的这种同轴设置更有利于与基材的相互作用,并更加有效地抑制

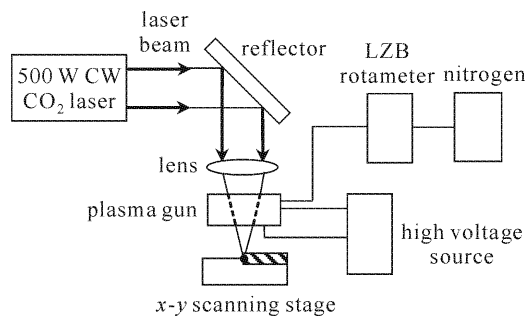


图 1 连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the laser and plasma nitriding (LPN) apparatus

氧化过程的发生。等离子体流量由玻璃转子气体流量计(LZB)控制,实验中等离子体流量选定为  $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

样品制备采用工业纯钛作为基材,采用线切割机制成尺寸为  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$  的 12 组样品,每组 6 片,共计 72 片。实验在氮等离子体束流保持稳定不变的情况下(放电电压  $1.0 \times 10^4 \text{ V}$ ,氮等离子体流量  $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ),选取不同的激光功率密度和扫描速度对样品进行连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化处理。处理前后的样品利用 X 射线衍射(XRD)分析样品表面的微结构物相,采用配有能谱分析(EDS)的扫描电镜(SEM)作横截面形貌观察,并测试与分析样品中的氮含量。

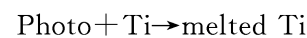
## 3 实验结果与讨论

在氮化过程中,发生的主要反应过程为:

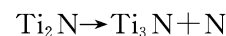
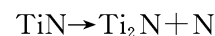
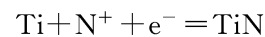
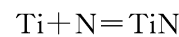
1) 在等离子枪中,通过气体放电发生原子化和离子化



2) 激光加热致使金属钛样品表面溶化



3) 氮化钛的形成及演化



...

实验条件如表 1 所示。

表 1 样品的处理条件

Table 1 Summary of experimental conditions for the samples

Group number	Laser power density / ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	Scanning velocity / ( $\text{mm}/\text{min}$ )
1#	—	—
2#	$1.0 \times 10^6$	200
3#	$8.0 \times 10^5$	200
4#	$6.0 \times 10^5$	200
5#	$4.0 \times 10^5$	200
6#	$2.0 \times 10^5$	200
7#	$1.0 \times 10^5$	200
8#	$1.0 \times 10^6$	400
9#	$1.0 \times 10^6$	600
10#	$1.0 \times 10^6$	800
11#	$1.0 \times 10^6$	1000
12#	$1.0 \times 10^6$	1200

3.1 X 射线衍射分析

连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理前后各组中典型样品的 X 射线衍射图谱分别示于

图 2~4。

由图 2 可见,经过连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理的钛样品的 X 射线衍射谱图中出

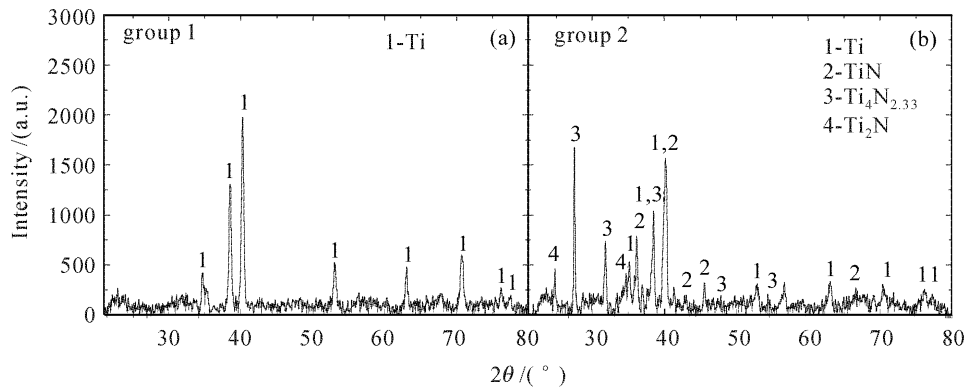


图 2 样品经连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理前(a)后(b)的 X 射线衍射图  
Fig. 2 XRD spectra for the untreated (a) and the LPN nitrated samples (b)

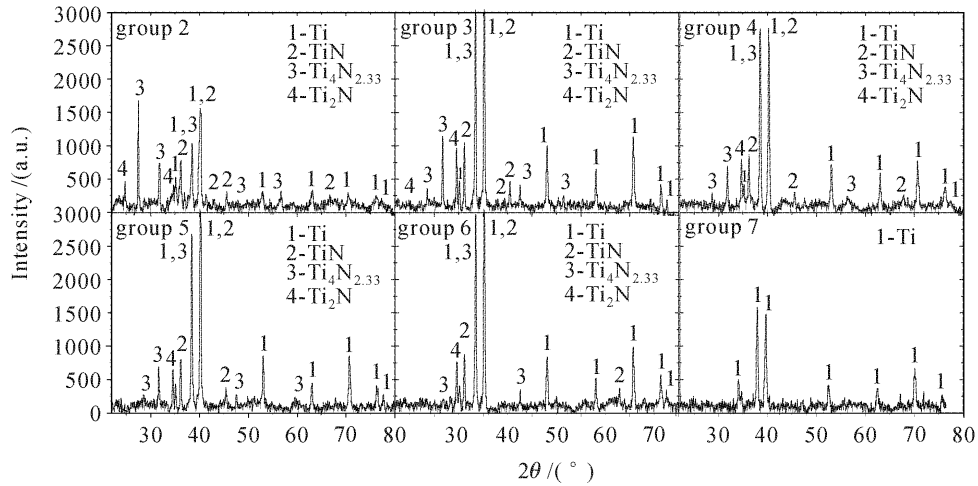


图 3 在相同的扫描速度和不同激光功率密度下经连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理后样品的 X 射线衍射图  
Fig. 3 XRD spectra for the LPN nitrated Ti samples at the same scanning velocity and different laser power density condition for comparison

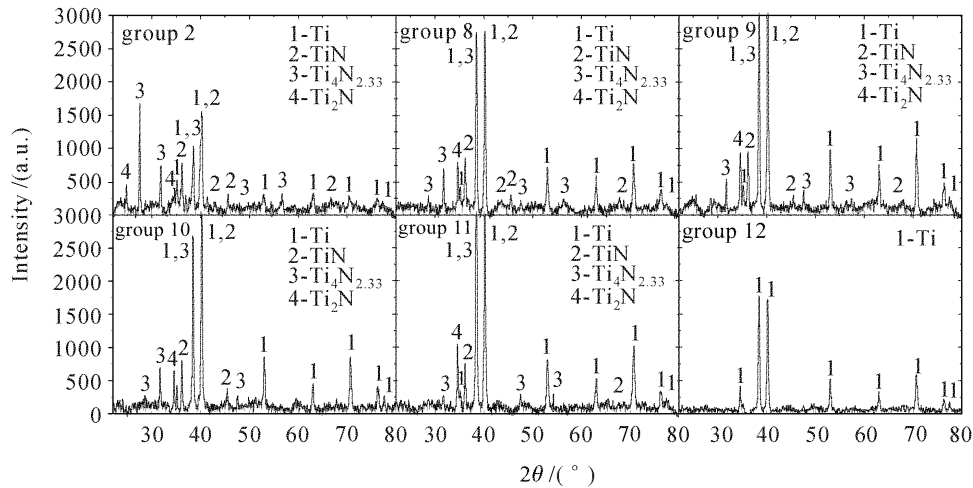


图 4 在相同的激光功率密度和不同扫描速度下经连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理后样品的 X 射线衍射图  
Fig. 4 XRD spectra for LPN nitrated Ti samples at the same laser power density and different scanning velocity condition for comparison

现了 TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰, 而且没发现明显的钛的氧化峰, 从而证明了本文所用的方法可以有效地在钛表面形成氮化膜层并抑制氧化。

图 3 是在相同的扫描速度下, 经连续  $CO_2$  激光和氮等离子体混合氮化法处理后样品的 X 射线衍射图谱随激光功率密度的变化, 由图可见, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰的相对强度随激光功率密度的减小而减弱。当激光功率密度降至  $2.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  时, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰的相对强度很弱, 当激光功率密度小于  $2.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  时 ( $1.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ), TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰不再出现。说明在扫描速度为 200 mm/min 的情况下, 氮化截止激光功率密度约为  $2.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。这是由于当激光功率密度降至一定程度 ( $< 2.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ) 时, 样品表面温度较低, 此时只能生成少量的氮化钛, 而再降低激光功率密度氮化钛将不能生成。从第 2 组和第 3 组中典型样品的 X 射线衍射图中可以看出, 当激光功率密度为  $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  时, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰的相对强度最大。当激光功率密度为  $8.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  时, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射

峰的相对强度与功率密度为  $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  时相比略有减小但变化不大, 其原因是当激光功率密度增大到一定程度时, 基底的温度和温度梯度将不再明显变化 (此时基底处于固-液共存相), 而使氮化效果趋缓所致。实验结果表明在激光扫描速度为 200 mm/min 时, 氮化效果较好的激光功率密度约为  $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 。

图 4 是在相同的激光功率密度下, 经连续  $CO_2$  激光和氮等离子体混合氮化法处理后样品的 X 射线衍射图谱随扫描速度的变化, 由图可见, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  衍射峰的相对强度随扫描速度的升高而减弱。当扫描速度升至 1000 mm/min 时, TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰的相对强度很弱。当扫描速度大于 1000 mm/min 时 (1200 mm/min), 不存在 TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰。表明在激光功率密度为  $1.0 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  的情况下, 氮化截止扫描速度约为 1000 mm/min。扫描速度的升高将导致激光和等离子体与样品表面的相互作用减弱。当扫描速度升高到一定程度 (1000 mm/min) 时, 样品表面温度较低, 这时只能生成少量的氮化钛, 而再升高扫描速度将不再生成氮化钛。由第 2 组和第 8 组

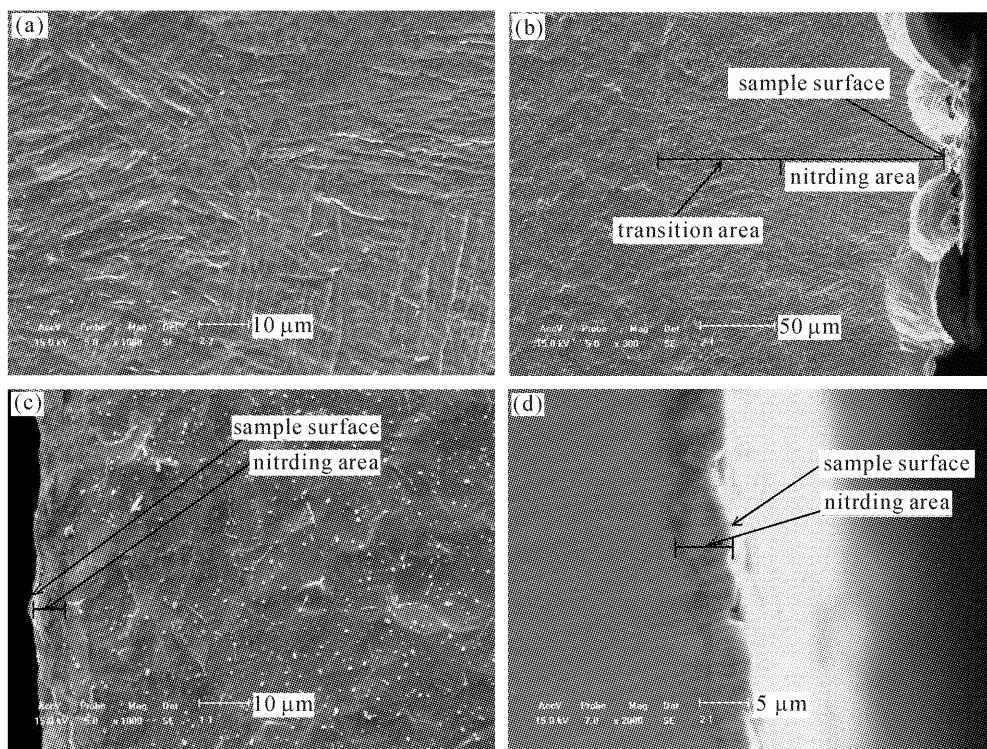


图 5 不同样品横截面的扫描电镜照片

(a) 第 2 组中典型样品的局部放大; (b) 第 2 组中典型样品; (c) 第 6 组中典型样品; (d) 第 11 组中典型样品

Fig. 5 SEM images of different sample cross-sections. (a) partial enlarged drawing of the typical sample of the second group; (b) typical sample of the second group; (c) typical sample of the sixth group; (d) typical sample of the eleventh group

中典型样品的 X 射线衍射图可见, 当扫描速度小于 400 mm/min 时, 扫描速度的减小引起的 TiN,  $Ti_4N_{2.33}$  和  $Ti_2N$  的衍射峰的变化较小, 这是由于当扫描速度降低到一定程度时, 基底的温度和温度梯度并无明显变化(此时基底处于固-液共存相)。实验结果表明在激光功率密度为  $1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup> 时, 氮化效果较好的激光扫描速度约为 200 mm/min。

### 3.2 扫描电镜(能谱)分析

图 5 为在不同条件下经连续 CO<sub>2</sub> 激光和氮等离子体混合氮化法处理的第 2 组, 第 6 组和第 11 组中典型样品的扫描电镜图像。图 5(a) 是第 2 组中典型样品的局部放大图, 氮化钛的针状结构清晰可见。由图 5(b) 可见, 氮化深度达 178  $\mu$ m。由图 5(c), (d) 可见, 氮化深度仅为 10  $\mu$ m 左右。

对第 2 组中典型样品进行了配有能谱分析功能的扫描电镜测试与分析, 获得不同深度氮的质量分数, 如图 6 所示。从图中可以看出, 在表面, 氮的质量分数可以达到 22.318%, 而后, 随着深度的不断增加, 氮质量分数减小。在 80  $\mu$ m 处, 氮质量分数为最大氮质量分数的 1/e, 则 80  $\mu$ m 为有效的氮化区域深度, 80~178  $\mu$ m 之间为过渡区域, 大于 178  $\mu$ m 处是未氮化的基体。在有效氮化区域, 氮含量较高, 但随着深度的增加, 氮含量迅速降低, 而在过渡区域, 氮含量较低, 但随着深度的增加, 氮含量降低趋慢。

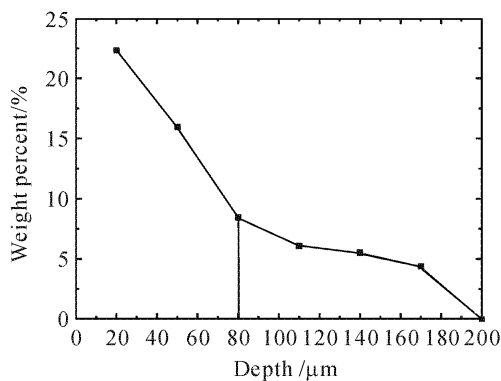


图 6 氮质量分数与深度的关系曲线

Fig. 6 Relationship curve between nitrogen weight percent and depth

## 4 结 论

利用连续 CO<sub>2</sub> 激光与氮等离子体混合氮化法在工业纯钛表面制备出氮化钛膜层并有效地抑制了氧化。实验结果表明, 在选定的氮等离子体工作条件下, 当扫描速度为 200 mm/min, 激光功率密度为  $1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup> 时, 获得了较好的氮化效果, 氮化下截止激光功率密度约为  $2.0 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>。在此范

围内, 激光功率密度越高, 氮化效果越好。在激光功率密度为  $1.0 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup> 时, 扫描速度取 200 mm/min 其氮化效果较好, 氮化上截止扫描速度约为 1000 mm/min。在此范围内, 扫描速度越低, 氮化效果越好。最好的氮化深度不低于 80  $\mu$ m, 随着深度的增加, 氮含量在有效氮化区域迅速降低, 而在过渡区域降低较慢。

## 参 考 文 献

- 1 P. Blaha, K. Schwarz. Electron densities in VN. II. theory [J]. *Phys. Rev. B*, 1987, **36**(3):1420~1424
- 2 Huang Jiamu, Xu Chengjun. Effect of N<sub>2</sub> mass flow rate on the optical property of titanium nitride films deposited by magnetron sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9):1293~1296
- 3 黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9):1293~1296
- 4 U. C. Oh, Jung Ho Je. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(3):1692~1696
- 5 Harish C. Barshilia, Anjana Jain, K. S. Rajam. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings [J]. *Vacuum*, 2004, **72**(3):241~248
- 6 S. A. Barnett, Anita Madan. Hardness and stability of metal-nitride nanoscale multilayers [J]. *Scripta Mater.*, 2004, **50**(6):739~744
- 7 J. Perez-Mariano, J. Caro, C. Colominas. TiN/SiN<sub>x</sub> submicronic multilayer coatings obtained by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD) [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(7):4021~4025
- 8 N. Popovska, H. Gerhard, D. Wurm *et al.*. Chemical vapor deposition of titanium nitride on carbon fibres as a protective layer in metal matrix composites [J]. *Material and Design*, 1997, **18**(4-6):239~242
- 9 S. C. Mishra, B. B. Nayak, B. C. Mohanty *et al.*. Surface nitriding of titanium in arc plasma [J]. *J. Mater. Proc. Technol.*, 2003, **132**(1-3):143~148
- 10 J. Musil, J. Vlcek, M. Ruzicka. Recent progress in plasma nitriding [J]. *Vacuum*, 2000, **59**(4):940~951
- 11 Bekir S. Yilbas, Ahmet Z. Sahin, Ahmed Z. Al-Garni *et al.*. Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **80**(3):287~292
- 12 Shengli Ma, Kewei Xu, Wanqi Jie. Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed d. c. plasma-duplex process [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **185**:205~209
- 13 C. Chaiwong, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek. Cracking of titanium nitride films grown on polycarbonate [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**(9-11):5596~5600
- 14 K. G. Kostov, M. Ueda, M. Lepiensky *et al.*. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **186**(1-2):204~208
- 15 F. Berberich, W. Matz, U. Kreissig *et al.*. Structural characterisation of hardening of Ti-Al-V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **179**(1-4):13~19
- 16 A. D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and

- ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **114**(1):70~80
- 16 C. Liu, Q. Bi, A. Matthews. Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti-6Al-4V artificial hip joints [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **163-164**:597~604
- 17 Y. F. Lu, Z. F. He, Z. H. Mai *et al.*. Carbon nitride thin film synthesized on iron buffer layers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(12):7095~7098
- 18 F. Landry, P. Schaaf, M. Neubauer *et al.*. Laser nitriding of iron; influence of the spatial laser intensity distribution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **138-139**:266~270
- 19 Mukul Gupta, Ajay Gupta, P. Bhattacharya *et al.*. Study of iron nitride thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. *J. Alloys and Compound*, 2001, **326**(1-2):265~269
- 20 M. Ohkoshi, T. Yoshitake, K. Tsushima. Dynamics of laser-ablated iron in nitrogen atmosphere [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(24):3340~3342
- 21 Ugur Sen. Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique [J]. *Vacuum*, 2004, **75**(4):339~345
- 22 A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha. Simulation of microhardness profiles of titanium alloys after surface nitriding using artificial neural network [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(7):2332~2342
- 23 S. Mridha. Titanium nitride layer formation by TIG surface melting in a reactive environment [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2005, **168**(3):471~477
- 24 Yang Yuling, Sun Fengjiu, Zhang Duo. Laser nitridation technics and the mathematical simulation of laser temperature field on the surface of Ti in atmospheric ambient [J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(2):201~204  
杨玉玲,孙凤久,张 多. 大气气氛下 Ti 表面激光氮化及其温度场的计算[J]. *激光技术*, 2005, **29**(2):201~204
- 25 Fengjiu Sun, Junyou Liu, Yuling Yang *et al.*. Nitridation of iron by CW-CO<sub>2</sub> laser nitriding technologies [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2005, **122**(1):29~33
- 26 Liu Junyou, Sun Fengjiu, Yu Hanjiang *et al.*. Nitriding surface of iron by the mixing method with laser and plasma beams [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11):1577~1582  
刘军友,孙凤久,于撼江 等. 激光和等离子体混合法氮化铁表面[J]. *中国激光*, 2005, **32**(11):1577~1582