

# 金属与陶瓷的离子束表面改性

戚震中 姚伟国

(中国科学院固体物理研究所 合肥)

近年来,用荷能离子束对金属和陶瓷材料的近表面区进行改性的研究工作得到很大的发展<sup>[1-6]</sup>。离子束注入和离子束混合使材料的近表区结构、组成均发生变化,还因离子辐照引起碰撞级联造成缺陷,这些作用最终影响到材料的性能。离子注入固体或薄膜的表面,不仅是使其改性的重要手段,而且也是材料基础研究的一种理想的工具。本文综述了(i)离子注入金属与陶瓷引起的近表面区的各种变化;(ii)由此而导致的性能改变;(iii)离子束混合效应。

## 一、离子注入引起近表区的变化

### 1. 亚稳态固溶体

用各种重离子注入金属中,形成亚稳态固溶体或非晶态合金。B.R.Appleton等人<sup>[7]</sup>给出一系列经高剂量离子注入金属后所形成的浓度大于10at%的亚稳结构。其中Ga→V, Pd→Ni, Ag→Cu等均形成亚稳相固溶体。Turos等人<sup>[8]</sup>发现Fe中注入Au最高浓度可达7at%,注入Pd最高浓度为3at%。这些过饱和的注入离子形成非晶结构还是晶态的亚稳固溶体,按G.Marest<sup>[9]</sup>的观点,主要取决于注入离子与基体的原子半径比,在两者之比为0.58~0.88间易形成非晶,而大于或小于此值为晶态结构。亚稳态固溶体按其溶质在晶格中的位置不同分为置换固溶体和间隙固溶体。Borders和Poate<sup>[10]</sup>用沟道效应来测定Ag、W、Sb和Pt等四种离子注入Cu单晶形成的固溶体,结果表明它们都是置换固溶体。离子注入过程形成亚稳固溶体时Darken-Gurry图应作修正。

### 2. 化合物与沉淀物及相变

当外来离子注入固体时,形成亚稳态的固溶体。它们在一定温度下退火,会有沉淀物析出。当注入离子与被注固体的原子间有较强的亲和力时,可以直接生成化合物。室

温下用C<sup>+</sup>注入Fe膜,发现有Fe<sub>3</sub>C生成<sup>[11]</sup>。用氧离子注入纯金属,可以形成氧化物<sup>[12]</sup>。N<sup>+</sup>注入Ti也可以生成TiN。事实上这种化合物的生成不是在碰撞过程中直接生成的,而是在无序排列回复过程中形成的。C、O及N的原子较小,作为间隙原子在基体中的扩散激活能降低,因此可以有化合物生成。

在注入合金中,偏析现象和沉淀首先出现在点缺陷集团处。近十年来对位错环、空穴的形成与偏析、沉淀的关系进行了大量的研究工作。溶质原子与点缺陷一起进入尾闾处,如位错、空穴、晶界和自由表面局部地区的偏析浓度达到一定值时就产生沉淀。Argonne实验室研究Ni—Si, Ni—Al系的析出现象<sup>[13]</sup>。他们用TEM和SIMS, Auger谱测定了溶质原子的剖面分布。D.J.Potter<sup>[14]</sup>用250KeV的质子轰击500℃下的Ni12.7at% Si合金,观察到NiSi相的析出。把50KeV和110KeVMo<sup>+</sup>注入Al,可以得到峰值为4.4at% Mo的合金<sup>[15]</sup>。在550℃下退火时,用X射线显微术分析可以确定这是8at% Mo的相, b.c.c.结构、点阵常数为0.75nm的Al<sub>12</sub>Mo。亚稳定的固溶体与随之析出的微粒沉淀相具有一些特殊的性能。

离子注入引起相变。突出的例子是f.c.c.结构的Ni用Ni<sup>+</sup>或其它惰性离子如He、Ar等注入转变为h.c.p.结构<sup>[16]</sup>。这种亚稳相的Ni由于辐照而稳定。近表区的高应力是

使h.c.p.Ni相存在的条件。用P注入高纯Ni<sup>[17]</sup>时观察到新相与f.c.c.母相间的取向关系与马氏体f.c.c.→h.c.p.转变时的相同。因此认为这是一种马氏体相变。同时,离子注入也可诱导铁基合金的结构发生转变为f.c.c.-b.c.c.结构<sup>[18]</sup>。304\*不锈钢注入 $3 \times 10^{18} \text{Fe/cm}^2$  (160KeV)时,在 $[100]_{f.c.c.}$ 的结构中出现 $[100]_{b.c.c.}$ 结构。事实上304\*钢室温下的f.c.c.结构是亚稳结构,经辐照后成为稳态的b.c.c.结构。

基于离子注入可以改变离子键键合的晶体结构及提高陶瓷材料的硬度及耐磨性能,曾用离子束对卤化物、氧化物和碳化物等材料进行表面改性。目前,曾把离子注入技术广泛地作为生成新型亚稳态结构材料的重要工具来进行研究。碱金属离子注入碱金属卤化物,在阳极亚结构里电子的激发产生大量簇中心,约每百个离子产生一个<sup>[19]</sup>。Perez等人<sup>[20]</sup>用吸收光谱、Mössbauer谱和TEM研究了剂量高达 $10^{19} \text{Fecm}^{-2}$ ,在室温下注入后MgO的变化。每个亚结构都有高浓度的点缺陷。铁有 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^0$ 三种状态。 $\text{Fe}^0$ 的金属颗粒在TEM中没有观察到。这些颗粒的直径小于2nm。Mössbauer谱研究证明这些小颗粒具有超磁性。随着氧化物的离子密度降低,在离子注入过程中更容易引起结构和化学变化。McHargue<sup>[21]</sup>用1MeV Ni<sup>+</sup>以 $10^{17} \text{cm}^{-2}$ 的剂量轰击 $\text{TiB}_2$ , Ni注入389nm,在550nm范围内有密集的位错缠结,在550~750nm范围内有高密度的尺寸为5~10nm的缺陷。

## 二、离子束改性后的表面实用性能

离子束注入或离子束混合使固体材料的结构发生变化,这种变化使它实用性能有了很大的改善。对于金属和陶瓷材料,机械性能和抗氧化性能的改善是为人所瞩目的。

## 1. 机械性能

离子注入可以改善金属与陶瓷表面的耐磨性能和摩擦系数。粘附磨损与表面组分有关,离子注入可以改变接触表面间的亲和力,改变氧化速率或强化金属-氧化物的界面。离子注入通过改变了近表区的微观结构、表面的硬度(表面固溶强化或沉淀强化)及缺陷结构,从而影响摩擦时的形变模量,提高硬化行为及摩擦系数。表1<sup>[22]</sup>列出

表1 氮注入的硬度变化

材料	晶体结构	相对于未注N的硬度
Al	f.c.c.	4.20
Fe	b.c.c.	1.84
Co	h.c.p.	1.40
Ni	f.c.c.	1.04
Ti-6Al-4V	h.c.p+b.c.c.	2.0
304*不锈钢	f.c.c.	1.25
AISI 410	马氏体	1.20

氮注入金属与合金的相对硬度。许多研究工作者发现在磨损试验中,氮离子会迁移到更深的体内。Lo Russo等人<sup>[23]</sup>发现30%的N

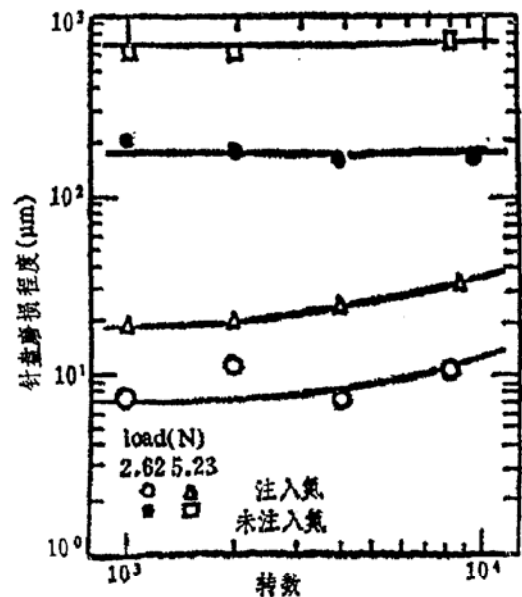


图1 氮注入对304\*不锈钢耐磨性影响(针盘磨损)<sup>[24]</sup>

离子的迁移深度将是注入深度的十倍。磨损试验为N离子的迁移提供条件,当钢中含有大量陷阱并缺乏氮化物形成的元素,作用更明显。事实上辐照诱发扩散及摩擦诱发扩散都促进氮离子迁移,因而当磨损量超过N离子注入深度时,它仍起耐磨作用。氮注入奥氏体不锈钢,对摩擦系数影响不大,但使磨损量大幅度下降。图1给出不同载荷下,注入N对304\*不锈钢磨损量的影响。由于N的注入使磨损量下降一个量级。在铁基合金中注入钛和碳,由于形成非晶表面而使摩擦系数下降,磨损速率降低。离子注入对其它金属材料如Ti合金,Al及其合金,铍等也有类似的结果<sup>[26-27]</sup>。

Co作粘结剂的WC经离子注入后,由于生成类金刚石的区域(碳迁移到辐射诱导的缺陷区)使WC强化。Co则因马氏体相变、辐照损伤和第二相析出而强化。同时离子注入还提高了WC的塑性,增强了WC/Co的界面附着,因而使WC的耐磨性能改善<sup>[1]</sup>。微量间隙原子如C、N等注入金属及其合金,提高了材料的耐疲劳寿命。Ti-6Al-4V注入 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 的碳离子提高了耐疲劳寿命5~6倍。注入的碳形成10~20nm TiC沉淀。疲劳源一般出现在表面以下25~150nm处,在注入区之外。Burr等人<sup>[28]</sup>用一系列的离子(B、Cl、Ni、N和He)以 $10^{15} \sim 10^{17} \text{ions/cm}^2$ 注入Cu,使其耐疲劳寿命提高20~65%。这些注入离子不仅改变了铜的堆垛层错,在表面也产生了残余应力。较小的离子注入产生张应力,反之为压应力。这些都将影响材料的耐疲劳性能。

离子注入各种材料使其表面的机械性能有较大的改善。Burnett<sup>[29]</sup>用300KeV Ti和Cr以 $10^{16} \sim 10^{18}$ 离子/cm<sup>2</sup>的剂量注入MgO,在剂量不足以形成非晶之前,表面硬度随Ti, Cr的剂量增加而增加,最高增量达45%。而非晶表面的硬度仅为原始的60%。Co-chran<sup>[30]</sup>等用Ca、Al、O和N注入ZrO<sub>2</sub>,其表面硬度没有明显变化,但断裂韧性却增加了

25%。这些表面机械性能的改善是因离子注入使近表区的无序度增加,辐照诱导缺陷以及非晶态的形成。图2<sup>[31]</sup>示出了Sb离子注入金刚石引起表面区的无序化程度与注入剂量的关系。

## 2. 抗氧化性能

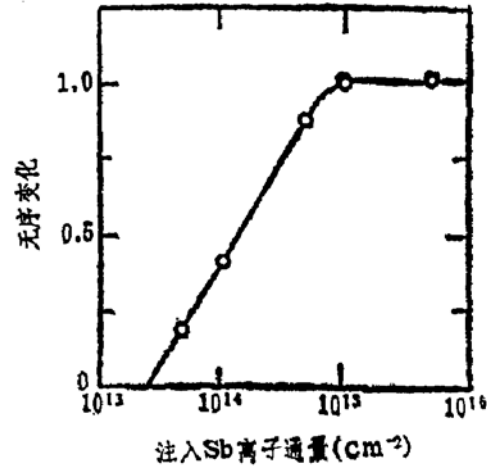


图2 350KeV Sb注入金刚石引起的无序变化。

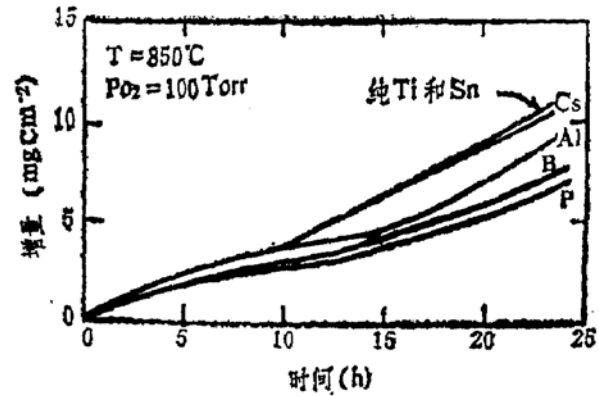


图3 Ti中注入Al、B、Cs、P、Sn对其氧化行为的影响。

离子注入对改善材料表面的抗氧化性能有较大的作用。材料表面的氧化过程是以材料不同而以各不相同的机制进行的。注入离子也是以不同的机制影响氧化过程的。

曾对多种纯金属注入不同的离子以研究离子注入对纯金属氧化性能的影响。图3<sup>[32]</sup>给出了Sn、B、Cs、Al、P注入纯Ti后的氧化行为。氧化温度在750~950°C之间。氧化增量是呈直线上升的。这是氧通过氧化物进

行体扩散的结果。阻塞效应不起作用。多晶金属Zn中注入Ti和Ni ( $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16}$  离子/ $\text{cm}^2$ ), 在450°C下氧化时, Ni向内迁移, 保持在基体与氧化物的界面上。钛向外迁移到氧化物的表面上。Ni降低了Zr的氧化速率。Herti<sup>[33]</sup>认为Ni比Zr<sup>4+</sup>的离子半径小, 它增加了在氧化物内的扩散速率, 位错攀移促使应力滞豫, 从而影响了晶界的生成。这种晶界为氧的扩散提供了通道。Cr自身注入的样品 (剂量为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ), 在750°C干燥氧中保持30分钟, 其氧化速率下降10~20%。Ta的氧化速率由阴离子扩散所控制。Ta中注入Al、Ce、Cr、Zn、Si和Sr后, 在500°C下进行氧化试验。Zr和Cr明显降低氧化速率, 因为它们使母体中的氧脱溶。在氧化时, Ce、Zr、Al等保持原注入位置。

注入离子改善氧化性能的原因是多种的, 也是复杂的。它们通过(1)改变氧在金属中的溶解度, (2)形成共保护阻挡层,

(3) 阻塞晶界或位错这类氧扩散短路径, (4) 改变氧化层的塑性; (5) 改变氧化物缺陷的分布; (6) 改变氧化物的电学性能等来实现的。

### 三、离子束混合效应

以一定能量的离子轰击到材料表面的薄膜上, 由于离子的作用使薄膜与基体间再次发生相互作用。这一机制是相当复杂的。入射的离子通过粒子-固体相互作用, 原子混合使薄膜的结构及组分发生变化。膜中的一些原子则直接与入射离子碰撞而被注入到基体内。这种与辐照损伤级联有关的原子运动造成薄膜中原子的级联混合。这类高密度的损伤级联致使形成空位与间隙子的高浓度梯度。这将产生辐照诱导扩散、溶质迁移、合金近表区成分的改变或诱导产生偏析或沉淀物溶解等现象。表2<sup>[34]</sup>列出了几种表面金属

表 2 离子束混合的金属系统

膜	基体	过 程	结 果
Ni	Al	离子束混合	Al <sub>3</sub> Ni
Pd	Al	" "	Al Pd <sub>2</sub>
Pt	Al	" "	Al <sub>2</sub> Pt
Ag	Cu	" "	单相 f.c.c. 亚稳固溶体
Au	Ni	" "	单相 f.c.c. 亚稳固溶体
Au	Co	" "	单相 f.c.c. 亚稳固溶体; 非晶Au <sub>23</sub> Co <sub>75</sub>
Cu	Co	" "	单相 f.c.c. 亚稳固溶体
Au	Fe	" "	富 Au f.c.c. 亚稳固溶体和富 Fe b.c.c. 亚稳固溶体
Au	V	" "	富Au f.c.c. 亚稳固溶体, 富V b.c.c. 固溶体和Au <sub>40</sub> V <sub>60</sub> 非晶态
Ag	Ni	" "	富 Ag 和富 Ni f.c.c. 两相
Ag	Co	" "	Ag f.c.c. 和 Co h.c.p. 两相分离
Ag	Cu	" "	固溶体
Pd	Cu	" "	固溶体

膜经离子束混合后的变化。离子混合的终态是与薄膜原子，基体及入射离子的化学势、热力学特性及动力学因素有关。一般最终态的自由能比较低，可以是非晶态也可以是新的亚稳态结构。离子束混合后材料的许多特性得到改变。有些非超导材料的薄膜经过离子束混合而具有超导性能。如Al薄膜中注入不同的离子，其超导温度可由2.6K提高到注入Si的8.35K<sup>[36]</sup>。Mayer<sup>[36]</sup>对Mo膜作了系统的注入实验， $T_c$ 为9.2K。他认为注入

N、P、As之后形成了一些亚稳态的分子，这些分子代表无序的钼原子，因而改变超导性能。

Paine<sup>[37]</sup>等人综合了两种实验方法来确定离子束混合效应。一是在基体表面镀覆10~50 Å的薄膜，一是镀覆几百埃的薄膜，经离子轰击后用卢瑟福背散射测定其剖面分布以确定其界面的宽度。表3列出了部分结果。他们还对原子的辐照诱导扩散等进行了系统的计算。在离子束混合中界面的扩宽不仅影

表 3 离子束混合效应

镀层	基体	离子	能量 (KeV)	温度 (K)	混合深度 (Å)	相	
十埃薄膜	Ti	Al	Xe	300	80	650	
	Fe	Al	Xe	300	80	650	
	Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Xe	300	80	550	
	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Xe	300	80	550	
	Ti	SiO <sub>2</sub>	Xe	300	300	600	
	W	SiO <sub>2</sub>	Xe	300	300	600	
	Pt	Fe	Ar	150	20	400	
	Ti	Hf	Kr	750	10,80	375	
几百埃薄膜	Cu	Al	Xe	500	40~500	500	
	Al	Au	Kr	140	~100	750	Au <sub>2</sub> Al, AuAl <sub>2</sub>
	Co	Si	Xe	300	77~518	530	Co <sub>2</sub> Si
	Si	Co	Xe	300	77~518	1160	Co <sub>2</sub> Si
	Ni	<Si>	Ar	250	10~443	550	Ni <sub>2</sub> Si
	Ge	<Si>	Kr	220	96,295	200	
	Nb	<Si>	Si	275	298~636	1440	NbSi <sub>2</sub> , Nb <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>
	Pt	Ti	Xe	600	90	500	
Pt	V	Xe	600	90	500		

响到界面的电子能态，而且使膜与基体的粘附强度增加。Sood等人<sup>[38]</sup>在玻璃基体上镀覆30~1100nm的Al、Au和Pt膜，并用2MeV He<sup>2+</sup>离子轰击进行混合。Al在玻璃上的粘附强度增加，对Au和Pt膜的作用不明显。Kant<sup>[39]</sup>用30KeV N<sub>2</sub><sup>+</sup>轰击钢基上的钛膜，使膜中的C、O含量降低并形成TiN。TiN在划痕试验中没被破裂，粘附良好，并降低了摩擦系数和磨损量。作者曾研究过<sup>[40]</sup>用H<sup>+</sup>轰击钢基上的厚约3μm的TiC薄膜，发现附着力有明显提高。

离子束混合作为一种工艺已被广泛采用，以改善薄膜性能、薄膜结构和薄膜在基体上的附着力。作为基础研究的方法，已用于研究碰撞级联、缺陷级联、原子混合等一系列基本现象。

## 结 语

离子束表面改性是表面优化工程的重要途径，不仅在半导体的改性上取得很大进展，而且在金属和陶瓷方面也获得很大的成

功, 并有一些具有工业应用的价值。表面改性时, 引起表面区的结构、组份和缺陷分布等多方面的变化, 往往形成亚稳结构, 这种亚稳结构提供了处于平衡态时材料所不具有的特性。然而, 作为一种表面改性的工具, 限于设备的昂贵及操作条件的复杂还有一定的局限性。离子注入对金属已进行了大量的系统工作, 但对陶瓷材料的工作开展尚不多, 而进一步深入研究氧化物、卤化物和碳化物等的离子注入效应必将会得到许多新的、有意义的结果。离子注入与混合过程是复杂的, 受多种因素的影响。进一步开展这些基本过程的实验与理论研究将会对离子束改性工艺起到一定的推动作用。

### 参考文献

- 1) C. J. McHargue, *International Metal Review*, 31 (1986), 49.
- 2) C. J. McHargue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984), 117.
- 3) *Nucl. Instrum. Meth.*, 209-210 (1983).
- 4) *Nucl. Instrum. Meth.*, B7/8 (1985).
- 5) 李恒德, 离子注入和材料表面改性“核技术在材料科学中的应用”(书)李恒德主编, 科学出版社, 1986, 124
- 6) 汪泓宏, 离子注入冶金学, 同上书 P.168
- 7) B. R. Appleton et al., *Mater. Sci. Eng.*, 70 (1985), 31.
- 8) A. Turos et al., *Ref.3*, 1041-1046.
- 9) G. Marest et al., *Ref.3*, 256-259.
- 10) J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.*, 30 (1977), 365.
- 11) P. V. Pavlov, *Phys. Status Solidi.*, (a) 19 (1973), 373.
- 12) E. Giani, *Thin Film Phenomena-Interfaces & Interactions*, ed. J. E. E. Baglin & J. M. Poate, Princeton, New Jersey, 1978, 443.
- 13) P.R.Okamoto, L.E.Rehn, *J.Nucl.Mater.*, 83 (1973), 2.
- 14) D.J.Potter, *Acta Metall*, 27 (1979), 1175.
- 15) E.H.Lee, *Phase Stability During Irradiation*, ed.J.R.Holland, AIME, New York, 1981, 521.
- 16) E.Johnson, *Ref.3*, 289-295.
- 17) V.Ashwarth et al., *Ion Implantation in- to Metals*, 1982, New York, Pergamon Press.
- 18) E.Johnson et al., *Phil.Mag.*, A45(1982), 803.
- 19) J.Davenas, *Surf.Sci.*, 106 (1981), 327.
- 20) A.Perez, *Phys.Rev.B*, 28(1983), 1227.
- 21) C.J.McHargue, *Science of Hard Material*, ed.R.K.Viswanadhan et al., 1983, New York, Plenum Press, 456.
- 22) R.Hutchings, *Surface Engineering*, ed. R.Kossowsky et al., 1984, Dordrecht, Martinus Nijhoff, 170.
- 23) E.Lorusso et al., *Phys. Lett.*, 34 (1979), 627.
- 24) W.C.Oliver et al., *Metall. Trans.*, 15A (1984), 2221.
- 25) G.Dearnaley, *Radiat. Eff.*, 63(1982), 1.
- 26) P.B.Madakson, *Ref.3*, 983.
- 27) R.A.Kant, *Thin Solid Films*, 63 (1979), 27.
- 28) C.R.Burr, *Ion Implation Metallurgica*, 1980, Warrendale, AIME, 126.
- 29) P.D.Burnett, *J.Mater.Sci.*, 19(1984), 3524.
- 30) J.K.Cochran et al., *Defect Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials*, 1984, New York, Elsevier, 173.
- 31) A.Talmi et al., in 'Defects and Radiation Effects in Semiconductors', 1978; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, №.46, 347-351, 1979, London, The Institute of Physics.
- 32) A.Galerie, *Mater. Sci. Eng.*, 69(1985), 329.
- 33) M.Herti et al., *Nucl. Instrum.Meth.*, 182/183 (1981), 215.
- 34) B.Appleton et al., *Mater. Sci.Eng.*, 70 (1985), 23.
- 35) A.M.Lamoise et al., *J.Phys.Lett.*, 37 (1976), L287.
- 36) O.Mayer, *Inst. Phys. Conf. Series*, 28 (1976), 168.
- 37) B.M.Paine et al., *Nucl.Instrum.Meth.*, B7/8 (1985), 666.
- 38) D.K.Sood et al., *Nucl.Instrum.Meth.*, B7/8 (1985), 893.
- 39) R.A.Kant, *ibid*, 95.
- 40) 姚伟国等, 等离子物理与核聚变, (1987) №.3