

强流金属离子束材料表面改性研究*

张通和 梁 宏 马芙蓉

(北京师范大学低能核物理所, 国家教委射线束材料工程实验室 北京 100875)

摘 要 综合评述了本课题组在金属离子注入钢强化机理、表面摩擦学、抗磨损特性、离子注入表面热化学效应、硅化物合成、表面抗氧化和抗腐蚀研究中所取得的新的实验结果.

关键词 MEVVA 金属离子注入 钢强化机理 表面化学和热化学效应 抗磨损 抗氧化 抗腐蚀 硅化物合成

分类号 TG142.45

1 引 言

离子注入材料表面改性是本世纪 60 年代后迅速发展的高技术领域,并在半导体微电子学领域和许多精密、高附加值的工模具与零部件的加工中得到广泛应用^[1,2].

80 年代中期以来,新型的 MEVVA 强流金属源离子注入和等离子体源氮离子注入^[3],对离子注入材料表面改性与应用发挥了重要作用,且在工业生产实验上已取得十几项研究成果,有些正走向工业化生产^[4].

2 大束流密度注入下离子在固体材料中的射程分布理论研究

这是离子注入材料表面改性的主要理论基础之一.仅考虑离子在固体中弹道碰撞的射程分布理论已有著名的 LSS 理论,但实际上注入到固体中的离子输运还受扩散、表面溅射、化合和沉积等因素的影响.

以英国 Carter G 教授等人的注入离子射程分布方程为基础,考虑到 MEVVA 源离子注入的特点和尽可能使分析计算过程进一步简化,以及经某些修正,并与本组的实验结果进行比较,提出了对注入杂质浓度分布的计算模型^[5].

3 强流金属离子注入金属间化合物生成的实验与机理研究

充分利用 MEVVA 源产生的金属离子种类多和束流强的特点,进行了金属元素离子注入 H13 钢衬底生成各种相应金属间化合物的实验研究,即在不同注入条件下相应的金属间化合物的成核与生长规律,并用 XRD 和 TEM 等分析生成金属间化合物的相结构与微结构.研究情况表明,金属注入钢可形成合金相;金属与碳双注入在钢中除形成合金相外,还生成注入金属和铁的双元碳化物(Fe_2C 、 Fe_5C_2)和三元碳化物.并用空位流和间隙流的作用、注入金属离子与金属衬底原子间的化学亲和力、辐射增强扩散效应,对金属间化合物的成核和生长的作用机理进行深入的研究,提出了近似计算金属间化合物生长率的数学模型,且对各种实验结果进行了比较^[6].

4 金属离子注入强化机理的研究

4.1 不同靶温下 Ti 注入钢强化机理的差异

在靶温为液氮和 150°C、400°C 三种注入情况下,空位流和间隙原子流有着明显的差异.用 X 射线衍射分析可以看出,液氮温度下注入层未测到 Fe_2Ti 相的出现,电子显微镜分析表明,注入层为无序态;而在 150°C 靶温

* 国家自然科学基金和国家“863”计划资助课题,课题编号 59671051 和 863-715-23-02-01.

下注入,虽然 X 衍射谱上也出现了衍射峰,但电子显微镜观察表明仅有少量的 Fe_2Ti 析出相,且尺寸很小;在 400°C 靶温下, Ti 注入后 Fe_2Ti 相明显析出,电子显微镜观察到密集的 Fe_2Ti 析出相^[7].

由此可见,在 400°C 靶温下注入碰撞引起的原子间混合效应增强. 并且空位流和间隙流的作用和增强扩散效应增强,导致 Ti 的运输过程增强,扩散范围加宽,使得 Ti 在缺陷处沉积数量增大,导致 Fe_2Ti 明显析出.

在不同靶温下注入 H13 钢后,进行表面显微硬度和抗磨损特性测量. 从测量结果可以看出,液氮温度注入由于形成了无序层,硬度可提高 2.7 倍,抗磨损性能提高到 3.1 倍,这种情况下, Ti 在钢中的浓度可达到 15%~30%. 因此以超饱和固溶强化、位错强化和无序态强化效果为主. 而 400°C 加温注入时,由于弥散硬化相的出现,增强了注入层硬化效果. 室温注入则介于二者中间. 该实验证明了注入过程中,空位和间隙原子流同注入杂质作用的效果.

4.2 脉冲金属单注入和双注入钢强化效果的研究

对 MEVVA 源引出的金属离子和碳离子注入 H13 钢的强化效果和弥散相的形成进行了分析. 束流密度的变化与靶子温升密切相关. 这里挑选了 Ti、W、Mo、Cr 和 Y 作为注

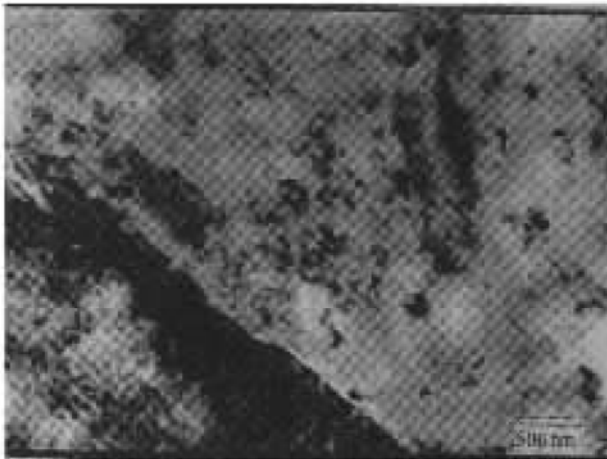


图 Ti 注入 (80 keV , $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $40\ \mu\text{m}/\text{cm}^2$) H13 钢透射电子显微镜照片

入元素,而 H13 钢作为基体.

对于 Ti 注入 H13 钢后,当束流密度为 $25\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, Fe_2Ti 相析出;当束流密度大于 $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, Fe_2Ti 相进一步生长. 随束流密度的增加 Fe_2Ti 相长大,见图. 可以看出,析出硬化相 Fe_2Ti 尺寸从几十 nm 到 250 nm,在晶界处 Fe_2Ti 有更密集的分布.

5 离子注入热原子化学效应

热原子化学最初是用来表征核反冲的化学效应,自 80 年代以来也包括了离子注入的化学效应. 当入射离子在固体材料中的能量由于碰撞损失而降低到几十或几个 eV 时,就可能出现化学效应. 除前面已提到过的金属间化合物外,还研究了难熔金属元素离子注入或者这些元素离子和碳离子双注入过程中金属碳化物的形成、金属离子注入硅衬底时金属硅化物的形成. 具体工作有:(1)难熔金属离子单注入过程中的真空碳化和难熔金属碳化物相的形成;(2)难熔金属离子+碳离子双离子注入钢中金属碳化物相和非晶态的形成;(3)金属离子注入硅化物合成的研究.

金属硅化物在微电子学产业中有着重要的应用前景,MEVVA 源离子注入为制备优质硅化物提供了一个新的先进手段,它可以在离子注入过程中直接在硅衬底上生成金属硅化物,而且由于离子注入的可控性和重复性很好,可有效地控制金属硅化物的生长规律和性能.

用 XRD 分析了金属离子注入硅化物相及其微结构. 可以看出,只有 W 注入能形成单一 WSi_2 相,其它注入均为多种相混合存在. 电子显微镜分析表明,表面形成了连续的硅化物薄膜^[8].

6 离子注入表面摩擦特性研究

离子注入钢表面的摩擦学性能对离子注入过程中所引起的成份和微结构上的变化是十分敏感的. 本课题组系统而深入地研究了

不同的注入元素、能量、剂量、束流密度等对不同钢的表面硬度、摩擦系数和耐磨性能的影响,其结果表明,金属离子注入 H13 钢后能使钢表面硬度明显提高,表面摩擦系数和表面磨损率显著下降,金属离子与碳离子双注入效果更好^[3,9]。

7 离子注入表面抗氧化和抗腐蚀特性

7.1 Y 注入 H13 钢抗氧化动力学和抗氧化复合结构层的研究

Y 注入 H13 钢的样品在氧气氛中经 800℃ 高温氧化而形成致密的氧化层,而未注入区则出现结构疏松、极易脱落的菜花状结构。氧化 2 小时后,这种致密氧化层仍然牢固地粘附在钢表面。为了研究其抗氧化特性,用 MS 型微热分析仪在 800℃ 氧化中测量不同时刻样品的增量,以便了解氧化动力学特性。测量结果表明,注入后氧化样品增重比未注入的小 8 倍^[10]。

X 射线衍射测量得到了阻止氧扩散的相 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 和 YCrO_3 。而 YCrO_3 相增加了氧化层的致密性和对钢基体的粘着性。Y 注入 H13 钢的俄歇分析给出了从表面向里依次分布的三个峰:Fe 原子峰、Y 原子峰和 Cr 原子峰,这即构成了抗氧化的氧化皮三层结构。可见稀土注入钢是一种先进的抗氧化和抗磨损的优化技术。

7.2 金属离子 Ti+C 双注入 H14 钢耐腐蚀特性

W、Ti、Mo、V 和 C 注入 H13 钢均能使表面抗腐蚀性能增强,而双注入效果更加明显。在醋酸中进行了电化学实验,Ti 注入($6 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 40 kV, $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)其腐蚀电流略低于 H13 钢未注入试样。而更高剂量 Ti 注入($3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$, 40 kV, $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)腐蚀电流明显下降。而 Ti+C 双注入试样腐蚀电流几乎为零,说明陶瓷化表面已经形成^[11]。

8 结 论

实验结果表明,强金属离子束结合适当的自升温条件下,离子注入可引起注入元素

在钢中的化学效应,改善了注入层结构,并形成了新的合金层或弥散强化相。其结果引起钢表面硬度增加、摩擦特性得到改善、抗磨损特性提高。改善了钢的抗氧化和抗腐蚀特性。

金属离子注入硅可合成连续硅化物薄层,明显地降低了表面接触电阻。这些实验结果表明 MEVVA 金属离子注入技术有着广泛的工业应用前景。

参 考 文 献

- Hartley N E W. Application for Ion Implantation as a Surface Treatment Process in Production Engineering. Radiation Effects, 1979,44(1/4):19~30
- Dearnaley G. Practical Application of Ion Implantation, in Ion Implantation Metallurgy. ed by Proece C C and Hirvonen J K. AIME Pub, 1980,1~20
- Zhang Huixing, Zhang Xiaoji, Zhou Fengsheng et al. High-current Metal-ion Source for Ion Implantation. Rev Sci Instrum, 1990, 61(1):574~576
- Lin W L, Ding X J, Zhang Huixing et al. Metal Vapour Vacuum Arc Source Ion Implantation as a Surface Treatment Technique for Industrial Tool Bits. Surface and Coatings Technology, 1991, 51:534~539
- Zhang Tonghe, Ji Chengzhou, Yang Jianhua et al. A Study of Enhanced Diffusion During High Dose High Flux Pulsed Metal Ion Mplantation in Steel and Aluminium. Nucl Instrum & Methods,1992,B67:458~463
- Zhang Tonghe, Ji Chengzhou, Shen Jinghua et al. The Influence of Ti, N and Ti+N Implantation on Phase Change, Microstructure, Growth of Metallic Compounds and Correlated Effects in Hardnes and Wear Resistance in H13 Steel. Nucl Instrum & Methods, 1992, B72:409~420
- Zhang Tonghe, Ji Chengzhou, Shen Jinghua et al. The Influence of Target Temperature and Dose on Metallic Strengthening for Titanium Implantation Into Steel. Surface and Coatings Technology, 1992,53:215~221
- Zhang Tonghe, Chen Jun, Sun Guiru et al. The Formation of Metallic Silicides of Ti, Y, Fe, Mo and W Using MEVVA Implantation. Surface and Coatings Technology, 1994, 66:355~360
- Zhang Tonghe, Wei Fuzhong, Chen Jun et al. Ion Implantation of Ti, Mo, W, Mo+C and W+C in H13 Steel and Alumimum. (下转第 172 页)

logical Property Modification in Si, Ti and N Implanted H-13 Steel. *Mater Lett*, 1992,13:212~217

5 Yang D H, Zhang X S, Ding X J et al. Surface Physical and Chemical Changes of Pure Iron After Molybdenum Ion Implantation and Their Effects on the Tribological Behavior I: Physical and Chemical Analysis. *Thin Solid Films*, 1994, 240:92~96

6 Yang D H, Xue Q J, Zhang X S et al. The Influence of Ion-implanted Mo on the Tribological Behavior of Iron Lubricated with Oil Containing Antiwear Additives. *Wear*, 1994,173:129~135

Application of Ion Implantation by MEVVA Source in Metals Surface Modification

DING Xiaoji LIN Wenlian ZHANG Haixing ZHANG Xiaoji
ZHOU Fengsheng LI Qiang

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

SANG Jimei XU Jun YUAN Xiaomin

(Beijing General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract Ion implantation with MEVVA source has been investigated on several types of steel such as H13, T10, HSS, Cr17 and so on, and the real industrial parts have been tested too. The results show that steel's wear resistance and solid lubrication of same sample parts are obviously improved.

Key Words ion implantation by MEVVA source steel matters surface modification

(上接第 169 页)

Mat Res Soc Symp Proc, 1994, 316:777~782

10 Zhang Tonghe, Xie Jindong Chen Jun et al. Influence of The Structure of Implanted Steel with Y, Y+C and Y+Cr on the Behaviors of Wear, Oxidation and Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, 1995,72:93~98

11 Zhang Tonghe, Wang Xiaoyan, Liang Hong et al. Behavior of MEVVA Metal Ion Implantation for Surface Modification of Materials. *Surface and Coatings Technology*, 1996,83:280~283

Study of Ion Beam Modification of Materials by High Current Metal Ion Beam

ZHANG Tonghe LIANG Hong MA Furong

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Radiation Beam & Material Engineering Laboratory of State Education Committee of China, Beijing 100875)

Abstract A review of our research work is given in this paper. It is about strengthening mechanism; surface tribology; resistance in wear, oxidation and corrosion; thermal atom chemistry in steel during ion implantation; silicides synthesis.

Key Words MEVVA metal ion implantation strengthening mechanism in steel surface chemistry and thermal atom chemistry resistance in wear oxidation and corrosion silicides synthesis