

离子注入强化金属表面的作用机制

赵育敏

(北京市机电研究院)

王震西 赵中仁

(中国科学院物理研究所)

离子注入技术是将高能束流的离子(一般为几十几百 keV)注入到固体材料的表面,从而改变材料表层的物理、化学和机械性能的一种新方法。早期,离子注入技术用于半导体器件的掺杂,大大促进了微电子学的发展。近年来,离子注入技术迅速地扩大应用到固体物理和材料科学的许多领域,如非晶态、超导、磁泡材料、集成光学材料等,成为一种重要的研究手段,并获得日益广泛的应用。

离子注入技术作为金属表面处理的一种新方法,可直接用于改善工程材料表层的耐磨损和耐腐蚀能力。与通常的离子氮化、离子镀膜和溅射镀膜不同,注入层与基体金属没有明显的分界面,离子注入所形成的表层合金不受相平衡、固溶度等传统合金化规则的限制。人们可以根据需要自由地选择注入元素与基体材料的组合。在不同的工艺条件下,离子注入的金属表层可以形成平衡合金、高度过饱和固溶体、亚稳态合金及化合物、非晶态表面相等不同的组织形式。离子注入可控制在高真空中和低温下进行,不会改变被注入样品的尺寸和表面光洁度,不产生热变形。

本文简述离子注入金属的物理过程,说明其强化金属表面层的作用机制和影响因素,最后简单介绍离子注入在工程零件中的实际应用。

一、离子注入金属的物理过程

一个能量为 E 的离子注入到固体金属靶中,与基体金属原子相互作用,产生核碰撞、电子碰撞,并与基体原子进行电荷交换,从而损失了原有的能量。上述三种作用的能量损失率可

表示为

$$\frac{dE}{dX} = \left(\frac{dE}{dX}\right)_n + \left(\frac{dE}{dX}\right)_e + \left(\frac{dE}{dX}\right)_{ch}, \quad (1)$$

式中 E 是离子能量, X 是投影距离,脚标 n , e , ch 分别表示核碰撞、电子碰撞和电荷交换。注入的离子损失了所有的能量以后,达到静止。由于上述过程是一个随机过程,最终注入的离子在金属表层的深度-浓度分布呈统计学的高斯分布,其数学表达式为

$$n = \frac{N}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left[-\left(\frac{X - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right)^2\right], \quad (2)$$

式中 n 是注入的外部原子的浓度, N 是注入到单位面积内的离子总数, R_p 是离子射程, ΔR_p 是离子射程歧离。注入离子在金属靶中的射程与离子能量、离子质量及靶材料有关,可以根据 LSS 理论算出^[1]。

在通常所采用的注入离子的能量范围内(几十几百 keV),由核碰撞所产生的能量交换起主要作用。注入离子和靶原子之间的核碰撞可以看做是两个弹性体散射问题。根据动量守恒和能量守恒原理,得出在一次对心碰撞中离子传递给靶原子的最大能量为

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1, \quad (3)$$

式中 M_1 是入射离子质量, M_2 是基体金属原子质量, E_1 是入射离子的初始能量。当所交换的能量 T 大于点阵原子的离位阈能 E_d (固体金属原子的离位阈能一般为几十 eV)时,则点阵原子离开正常的位置,产生一个空位和间隙原子对。当 $T \gg E_d$ 时,离位原子获得较大的能量,它和点阵中的其它原子碰撞,继续产生离位原子,形成一个级联碰撞过程。与此同时,基体金属中产生大量的置换原子、间隙原子和空位。

在室温以及由注入所产生的热效应下，由于热激活作用，使得一部分间隙原子和空位复合，另一部分间隙原子和空位分别聚集成为间隙原子团和空位团，进而形成能用电子显微镜观察到的位错。因此，在注入的表面层中造成稠密的位错网络。

离子轰击作用，严重地打乱了靶材料原有的晶格排列，形成辐照损伤。包含有大量缺陷和外部原子的基体金属表层有产生膨胀的倾向，膨胀受到基体的限制，因而产生侧向压应力。在外部原子注入到基体材料表面的同时，由于能量交换，也有一部分基体表层原子被弹射出来，这称为溅射作用。连续的离子轰击，使

基体表面逐渐地被溅射剥蚀。因而在离子注入过程中，注入的原子分布一直变化着，最后达到一个最大注入原子浓度的动平衡。由于溅射作用，使得能够进入到基体金属内的外部原子比率通常小于 50%。

二、强化作用机制及影响因素

许多试验已表明，离子注入可以有效地强化金属表面层，提高其表层硬度、耐磨损能力和被注入样品的疲劳寿命。目前研究得最多的是注入提高耐磨损能力的试验。试验是在多种类型的磨损试验机上完成的，如针-圆盘型、交叉

表 1 离子注入各种材料后的耐磨损效果^[2-10]

基体材料	注入元素	试验型式	耐磨效果
EN40B	N, Mo	针-圆盘, 有润滑	10—30×
氮化钢	N, C, B, Ne	针-圆盘, 有润滑	10×
Be	B	针-圆盘, 有润滑	有改善
软钢	N, Mo	针-圆盘, 有润滑	<10×
Fe, 钢	Y, Dy	针-圆盘, 有润滑	5×
0.2C 钢, GCr15 钢	N, N + N ₂	针-圆盘, 有润滑	10×
SSL316 不锈钢	N, N + N ₂	针-圆盘, 有润滑	100×
纯 Fe	N	针-圆盘, 有润滑	15×
纯 Fe	Ne	针-圆盘, 有润滑	在最初 50km 有改善
Cu	B	针-圆盘, 无润滑	2×
Au, Cu, Al	B	针-圆盘, 有磨料	只有 Cu 有改善
304, 416 不锈钢	N, Co	交叉圆柱, 有润滑	20—100×
38CrMoAlA, 18Cr ₂ Ni4WA	N	交叉圆柱, 有润滑	大大改善
0.45C 钢, GCr15	N	交叉圆柱, 有润滑	中等改善
0.2C 钢, T8	N	交叉圆柱, 有润滑	小的改善
52100 钢	N	球-圆柱, 有润滑	2×
52100 钢	Ti	滑动磨损, 有润滑	10×
52100 钢	B	滑动磨损, 有润滑	无作用
52100 钢	N	滑动磨损, 有润滑	增加磨损率
奥氏体不锈钢	N	滑动磨损	有改善
38NCD4 钢	N 或 Ar + N	往复滑块, 干磨损	1—3×
合金钢	N	磨料磨损	减少磨损率
304 不锈钢	N	磨料磨损	增加磨损率
SAE 3135 钢	N	圆柱-V 型槽, 有润滑	10×
AISI 9310 钢	Mo, Ta	圆柱-V 型槽, 有润滑	16×, 28×
AISI 52100 钢	Ti	圆柱-V 型槽, 有润滑	2×
AISI 3135 钢	N	圆柱-V 型槽	3×
Ti-6Al-4V + Sn 镀层	N	针-圆柱, 有润滑	大大改善
38NCD4 钢 + Sn 镀层	N	往复滑块, 干磨损	2×
AISI 9310 钢 + Ta 镀层	N	圆柱-V 型槽, 有润滑	有改善
Au + Ir 镀层, Fe + Sn 镀层	N	—	有改善

圆柱体型、往复滑块型和圆柱-V型槽型等。表1综合了这些试验的结果。用于注入到金属表层的强化元素有起间隙原子作用的非金属元素N, C, B, 有起耐磨作用或表面润滑作用的元素Mo, Sn, 也有合金化元素Ti, Cr等。最通常使用的注入强化元素是N, C, B等原子半径较小的非金属元素。下面就以这类试验为基础,说明离子注入强化金属表层和提高耐磨性的作用机制。

1. 固溶强化作用

传统的碳钢和合金钢是用淬火处理形成马氏体(即C在 α -Fe中的过饱和固溶体)而产生固溶强化作用。离子注入是将高能量离子,例如 N^+ 或 C^+ ,强行轰击进入金属基体内,有部分注入的原子存在于基体金属晶格内部,形成间隙原子。间隙原子的存在改变了基体金属的晶格参数,产生晶格畸变。例如,用38keV的 C^+ 注入到1000 Å厚的多晶铁薄膜中,使其达到平均6%的碳原子浓度,用透射电子显微镜研究的结果表明,C进入Fe晶格所形成的过饱和固溶体,使原 α -Fe的体心立方晶格转变为 $c/a=1.6$ 的体心正方晶格^[11]。图1(a)表示出室温下大剂量 C^+ 注入Fe所形成的马氏体相的电子显微照片^[12],由此可看出,所形成的几乎全部是板条马氏体。同样,用透射电子显微镜分析 N^+ 注入的纯Fe样品,发现有含N的 α' -马氏体和 α'' - $Fe_{16}N_2$ 生成^[13]。

离子轰击在金属表层产生大量的点缺陷,如间隙原子、空位,并形成稠密的位错网络。点

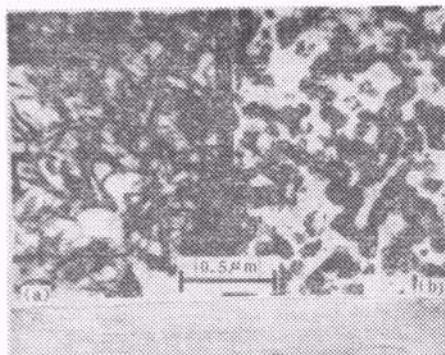


图1 $5 \times 10^{17} C^+/\text{cm}^2$ 注入的 Fe 的高压电子显微照片
(a) 室温; (b) 550℃

缺陷在金属晶体中引起弹性畸变,因而受位错应力场的作用,在时间和温度允许的情况下,这些间隙原子或溶质原子将向位错附近聚集,形成所谓的柯垂耳气团,使位错不易移动,产生钉扎作用。可以认为离子注入所产生的固溶强化作用是由形成马氏体和位错钉扎作用两部分组成。

2. 分散强化作用

注入到金属基体中的非金属元素的原子常常与基体金属原子形成化合物的弥散相。用硼作为金属铍的强化元素,将 B^+ 注入Be后,用透射电子显微镜分析的样品表明,有直径为50nm的多种圆形的铍的硼化物(如 Be_6B , Be_2B 和 BeB_2)析出^[14],并有效地提高了金属铍的耐磨性。

低剂量 B^+ 注入Fe有 Fe_2B 形成,高剂量 B^+ 注入Fe后形成非晶相,该非晶相在提高了的温度下又分解为 Fe_3B , Fe_2B 。图2为硼离子注入铁,在不同的剂量和不同的温度下所形成的相图^[12]。

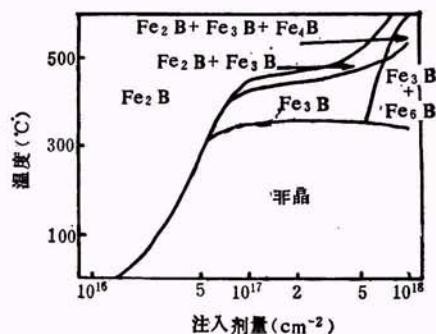


图2 B^+ 注入Fe所形成的相图

利用穆斯堡尔谱分析 N^+ 注入的Fe^[15]和38NCD4钢^[16]样品表明,当注入的剂量高于 $10^{17} N^+/\text{cm}^2$ 时,有 $\gamma'-Fe_4N$, Fe_3N 和 $\delta-Fe_2N$ 生成。氮离子注入的含铬合金钢样品,经X射线光电子能谱分析,表明有氮和铬的结合,氮化铬的数量正比于铬的含量而反比于碳的含量。电子衍射试验表明,当注入靶室的真空中度为 3×10^{-5} Torr时,氧能够进入离子轰击钢的表层,形成尖晶石结构的 $FeCr_2O_4$ 。

碳离子注入铁,当温度高于300℃时,也会

有 Fe_3C 生成, 图 1(b) 表示样品在 550°C 下的电子显微镜照片, 可见到有渗碳体出现。

这些由离子注入所形成的硼化物、氮化物、碳化物和尖晶石的硬质点弥散分布在被轰击金属基体的表面层, 产生明显的分散强化作用。

除上述两种强化作用外, 由离子轰击在金属表层所产生的压应力, 可看做是显微尺度的弹丸锤击作用, 有冷变形强化作用。

离子注入到金属表层的初始深度很浅, 如 100keV 能量的氮离子注入到钢中的深度仅为 $0.1\mu\text{m}$ 。然而磨损试验的结果表明, 当表层金属被磨损掉几个 μm 以后, 仍然保持着耐磨损能力。分析认为, 离子注入本身是热力学非平衡过程, 注入的原子常常处于较高能量的亚稳定状态, 受热激活作用, 这些原子容易克服周围原子的势垒而扩散迁移到低能量位置。同时, 离子轰击在金属基体表层所产生的大量空位, 又促进了这一扩散迁移运动。因此, 在磨损过程中, 由于两个零件接触压应力和摩擦所产生的热作用, 注入的原子在表面金属尚未被磨损掉之前就扩散迁移到更深的金属基体内部。用核反应分析方法已证明, N^+ 注入的 38NCD4 钢, 当表面磨损了 $5\mu\text{m}$ 之后, 仍有大约 20% 的 N 存在于试样中^[17]。同样, 用二次离子质谱 (SIMS) 分析在 100keV, $5 \times 10^{17}\text{N}^+/\text{cm}^2$ 条件下进行离子注入的 20# 钢样品, 当磨损了 $2\mu\text{m}$ 之后, 仍有 13% 的 N 原子存在^[3]。此外, 在磨损过程中, 受摩擦力作用, 金属表层不断产生新的位错, 在位错应力场的作用下, 注入的原子也会不断地被吸引, 迁移到新的位错区, 钉扎位错。这样, 在新产生的位错和注入的原子反复交互作用下, 磨损了的金属表层被反复强化, 从而使所产生的持续耐磨损能力可以达到注入原子初始深度的 2—3 个数量级。

上述强化作用可以一般地说明离子注入提高金属表层耐磨性能的机制。但是, 对于特定的注入处理是否可以达到预期的效果, 还必须考虑到多种摩擦学因素、工艺因素和条件因素。

3. 摩擦学因素

最近, 利用针-圆盘型磨损试验机, Goode

和 Cui 分别做了 N^+ 注入铁圆盘和 N^+ 注入 SS316 奥氏体不锈钢圆盘的耐磨损试验。结果一致表明, 针和圆盘的磨损量均减少。显然上述的注入强化金属的机制只能解释注入了氮离子的圆盘磨损量的减少, 而不能说明未注入的针磨损量减少的原因。为此 Goode 根据氧化磨损机理解释为^[4], 经氮离子注入强化了的金属圆盘, 减少了来自于针的负荷所引起的圆盘金属表层的弹性变形, 从而使摩擦副的真实接触面积减小, 即减少了磨损表面粗糙点的碰撞率, 因而使金属(无论针还是圆盘)表面氧化物生长到被磨损掉的临界厚度所用的时间延长了, 这样同时提高了针和圆盘两者的耐磨损性。Cui 根据粘着磨损机理认为^[3], 金属之间的粘着力与摩擦后界面上原子间作用力的性质有关, 单相金属比多相金属有更大的粘着倾向。 N^+ 注入 SS316 单相奥氏体不锈钢后, 有弥散的氮化物相生成, 由于第二相的存在, 减小了磨损中的粘着倾向, 使针和圆盘的耐磨损能力大大提高(近 100 倍)。

Hale^[5] 利用 Falex 试验机(柱-V 型块型式)做了 N^+ 注入 SAE3135 钢的耐磨损试验, 结果表明可提高耐磨损能力 10 倍左右。用扫描电子显微镜分析了磨损后的表面, 认为未注入时, 柱-V 型块之间产生粘着磨损, 而用氮离子注入柱外表面后, 柱-V 型块之间变为磨粒磨损。而后 Hartley^[6] 也利用这种类型的磨损试验机, 做了 C, N, P, Ti, Cr, Mo, Ta 离子分别注入 AISI3135 钢(低碳合金钢)、AISI9310 钢(表面渗碳齿轮钢)和 AISI52100 钢(整体硬化马氏体钢)的试验。其中, 在 91kg 负荷下, Ta^+ , Mo^+ 注入的 9310 钢取得了最好的效果, 分别提高耐磨损能力 28 倍和 16 倍, 图 3 表示所测量的摩擦系数和磨损量。分析多种元素离子注入的结果认为, 对于铁素体钢注入铁素体形成元素和避免引入奥氏体形成元素, 有利于防止磨损期间金属表面变形, 从而提高耐磨损作用。

应当说明, 目前从摩擦学角度分析离子注入强化金属表层, 提高耐磨损性的机制, 还不完全清楚, 这方面仍需作进一步的探讨。

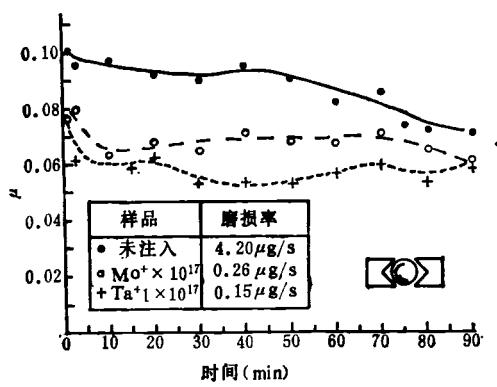


图3 Mo^+ , Ta^+ 分别注入 9310 渗碳齿轮钢的摩擦系数、磨损量(负荷 91kg, Falex 试验机, 油润滑)

4. 工艺因素和条件因素

(1) 工艺因素

工艺因素是指注入工艺, 包括注入离子的能量、剂量、离子束流密度和温升效应等。

大量试验表明, 为强化金属表面, 通常所采用的注入离子能量为 100keV 左右, 注入离子剂量一般在 10^{17} 离子/ cm^2 数量级。注入离子的束流密度及其产生的温升效应对注入强化效果产生明显的影响。尤其对于淬火处理的各种钢, 大的束流密度引起注入层表面温升, 使淬火组织回火, 从而影响耐磨损性能的改善。Yu 等^[7]利用交叉圆柱型磨损试验机, 对于 N^+ 注入到淬火的 GCr15 轴承钢试样分别做了大束流密度($40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)和小束流密度($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 连续注入和间断注入后的磨损试验。结果表明, 小束流密度和间断注入的样品耐磨损性能有更大的改善, 这显然是由于较小的温升效应的结果。

(2) 条件因素

条件因素包括被试验材料本身条件如金属或合金的组成、原始状态(淬火、退火、初始硬度等)和试验条件(如有无润滑剂、负荷大小等)。

将同样能量、同样剂量的 N^+ 注入到不同的材料中, 产生的耐磨损效果不尽相同。图 4 表示将 $100 \text{ keV} \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ 分别注入到六种钢试样, 用交叉圆柱型磨损试验机所得到的耐磨损性能的试验结果^[7]。这些钢均处于退火或正火状态, 初始硬度相差不大。经 N^+ 处理

后, 38CrMoAlA 和 18Cr2Ni4WA 钢取得了最佳的耐磨损效果, 而 20# 低碳钢和 T8 高碳钢耐磨损性能提高不明显。已知 38CrMoAlA 是优良的氮化钢, 18Cr2Ni4WA 是表面渗碳钢, 其中合金元素 Al 与 N 有很大的亲合力, Mo, Cr 也是氮化物形成元素。估计, 经 N^+ 注入后, 由于合金元素氮化物的生成, 大大地提高了材料的耐磨损性能。

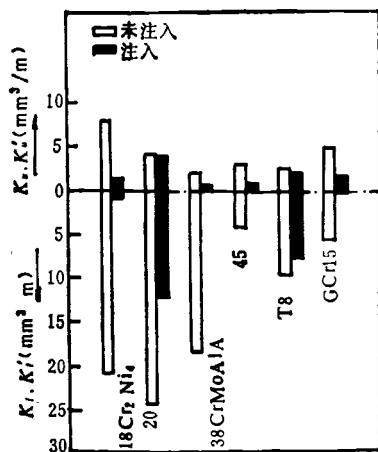


图4 六种钢的耐磨损试验结果

交叉圆柱型试验机, K 表示磨损参量(脚标 u, l 分别代表上面圆柱和下面圆柱, 加一撇表示注入后的参量, 未加撇表示注入前的参量), $P = 2 \text{ kg}$, $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\phi_t = 5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

被注入材料的初始硬度和试验负荷的大小也对注入处理后的耐磨损效果产生不同的影响。Yu 等^[7]对于高硬度的 GCr15 钢和较软的 0.2C 钢, 经同样 N^+ 注入处理的试验结果表明: 高硬度基体金属, 经 N^+ 注入后, 在较高负荷下比低负荷下的耐磨损作用显著; 反之对于低硬度基体, N^+ 注入后在较低负荷下的耐磨损作用比在高负荷下显著。对于具有不同原始硬度的同一材料, 经 N^+ 注入处理后, 其耐磨损试验的结果与试验负荷的关系也符合这一规律。

一般说来, 在有液体润滑剂的条件下, 离子注入金属后耐磨损作用有较大的改善, 而在干磨损条件下, 离子注入的作用相对地减小。

上述情况说明, 离子注入强化金属表面层作用与注入工艺参数、基体材料性质、初始硬度、试验的条件和负荷大小等多种因素有关。

只有考虑到这些因素的综合作用，才能获得最佳强化效果。否则，离子注入的强化效果不明显。

三、轰击扩散镀层

离子束轰击扩散镀层技术^[1]是离子注入技术的新发展，即首先在被处理的基本金属上用电子束或溅射方法预沉积上一层500—1000 Å厚的金属镀膜，然后在适当的温度下用气体离子束，如N⁺轰击该镀层，在轰击粒子的碰撞作用和热激活扩散作用下达到预沉积金属与基本表层金属混合。

最近已有试验表明，AISI9310钢上沉积Ta^[6]，38NCD4钢上沉积Sn^[9]，纯铁上沉积Sn，然后用N⁺或N₂⁺轰击，轰击后混合的镀层与基本金属有较强的粘合力，并有效地提高了耐磨性。特别是Ti-6Al-4V合金分别注入N, C, B, O等多种离子，均未能改善其耐磨损性能。而用轰击扩散镀层的方法，首先在钛合金表面预沉积7000 Å厚的Sn镀层，然后在400—500°C下，用N⁺轰击该镀层，形成Sn-Ti合金混合层，有效地提高了耐磨性。在针-圆盘磨损试验机上所测得的结果表明^[10]，摩擦系数减小，耐磨性能提高，并且该Sn-Ti合金混合层在与高压聚乙烯所组成的摩擦副的试验中表明，其耐磨能力优于溅射离子镀的TiN镀膜。由于轰击扩散镀层方法可以大大提高掺入的外部原子比例和效率，比直接离子注入方法具有更大的经济性和实用性，因而是一种很有前途的表面处理方法。

四、应用

离子注入技术作为工程零件表面处理的一种新方法，目前已对多种典型零件进行了试验，所用的注入元素有N⁺, N₂⁺, C⁺, B⁺等，经处理的合金钢或硬质合金刀具、模具等可提高使用寿命1—10倍。也有关于采用离子注入方法提高了齿轮、活塞、轴承、轧辊等工业零件使用寿命的报道。用氮离子注入处理的刀具^[18]和用硼离子注入处理的磁头^[19]，均提高了使用寿命，并分别申请了英国专利和日本专利。我们将N⁺, B⁺分别注入到录音机磁头，试验结果表明，离子注入不影响磁头的表面光洁度及其电声性能^[20]。

为了研制耐磨的铍制气体轴承，人们曾试图用热扩散法将硼引入到铍基体，然而实际上出现的却是铍优先扩散进入硼，使扩散技术不适用。用离子注入方法将B⁺轰击进入Be中解决了这一问题，并提高了金属铍的耐磨性。

离子注入可以强化各种钢，包括软钢、碳钢、合金钢、表面渗碳钢、氮化钢等。对于热处理不易强化的纯铁、奥氏体不锈钢、硬质合金等，用离子注入方法也取得了良好的强化效果。由于注入离子品种选择的随意性，对于一些既受到磨损，又受到腐蚀的零件，可以采用复合注入的方法，例如将镍离子注入到钢中，以提高其耐水溶液腐蚀的能力，再注入氮离子，以提高其硬度和耐磨损能力。上述这些方面都表现出离子注入技术的优点。不难设想，随着离子注入以及轰击扩散镀层试验的不断深入和注入强化机理的进一步探明，这一新的金属表面强化方法必将在工业生产中逐步扩大它的应用范围。

参考文献

- [1] S. Lindhard et al., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33(1963), 1.
- [2] Herbert Hervnan, *Nuclear Instruments and Methods*, 182/183 (1981), 887.
- [3] Cui et al., *Nuclear Instruments and Methods*, 209/210 (1983), 881.
- [4] P. D. Goode et al., *Nuclear Instruments and Methods*, 209/210 (1983), 925.
- [5] E. B. Hale et al., *Ion Implantation into Metals*, Pergamon Press, (1982), 111.
- [6] N. E. W. Hartley and S. K. Hirvone, *Nuclear Instruments and Methods*, 209/210 (1983), 933.
- [7] Yu et al., *Nuclear Instruments and Methods*, 209/210 (1983), 1063.

(下转第375页)