

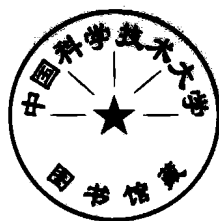
离子束材料改性原理及工艺

陈正洪 编著

国防工业出版社

离子束材料改性原理及工艺

陈宝清 编著



国防工业出版社

(京)新登字 106 号

图书在版编目(CIP)数据

离子束材料改性原理及工艺/陈宝清编著. —北京:国防工业出版社, 1995.3

ISBN 7-118-01344-7

I. 离… II. 陈… III. 离子束加工-离子束注入-改性-成形 IV. ①TG664②TN305.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 09268 号

7/8 1

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京市怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 8 1/8 209 千字

1995 年 3 月第 1 版 1995 年 3 月北京第 1 次印刷

印数 1—2500 册 定价:13.30 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。
4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。
5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版,随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金

第二届评审委员会组成人员

名誉主任委员	怀国模						
主任委员	黄 宁						
副主任委员	殷鹤龄	高景德	陈芳允	曾 铎			
秘书长	刘琯德						
委员	尤子平	朱森元	朵英贤	刘 仁	何庆芝		
(按姓氏笔划为序)	何国伟	何新贵	宋家树	张汝果	范学虹		
	胡万忱	柯有安	侯 迁	侯正明	莫梧生		
	崔尔杰						

前 言

随着科学技术的不断进步,离子束与材料表面相互作用的研究工作取得可喜成果,促进了离子注入技术的发展。离子注入是材料表面改性高技术。离子束混合、多离子束及弧源-多离子束则是在离子注入技术基础上发展起来的新型材料表面改性高技术。

金属表面注入某些元素,可以获得用一般冶金方法很难得到的平衡及非平衡合金相、高度过饱和固溶体、亚稳态合金及化合物、非晶态表面等不同组织结构的新材料。

目前,离子注入技术最重要应用领域还是半导体掺杂方面,今天已成为一种成熟的半导体离子注入技术,在生产上得到广泛应用,并在继续进行深入研究。70年代开始将离子注入技术应用于金属表面改性,并已取得令人鼓舞的研究结果,尤其在提高材料表面硬度、耐磨性、耐蚀性有较突出效果;但由于离子注入机价格昂贵、工艺成本高、注入层太薄,使离子注入技术无法在工业中推广使用,为了解决这个问题,近几年出现了离子束混合和本书作者提出多离子束沉积(MIB)技术,在此基础上又向中国专利局申请两项发明专利:《多离子束高能级增强射注技术》(申请号:91100396)和《弧源-多离子束材料表面改性技术》(Arc—MIB)(申请号:92100416.8)等均已投入工业生产,研制出工业用专用设备,如《MIB-850型多离子束射注机》,《Arc—MIB700型多功能弧源-多离子束材料表面改性机》,各类刀具及冲裁模具经本机处理后,使用寿命可提高1~4倍,又可用于零件表面仿金装饰镀TiN。已取得经济效益,这为离子束在工业中应用将起推动作用。

本书仅对离子注入原理、离子注入机、多离子束沉积技术及模具钢、高速钢、硬质合金、轴承钢、碳素结构钢、不锈钢、钛合金的材

料表面改性工艺和改性层的分析等内容进行较系统的阐述。

本书在编著过程中得到大连理工大学离子工学研究室师生、国内同行专家范玉殿教授、尤大伟研究员、王斐杰教授的鼓励和支持,并提供一些参考资料,书中插图由金桂卿、吕传花描图及整理,在此一并表示感谢。由于编著者水平有限、资料不足,时间仓促,错误在所难免,希望读者给予批评指正。

编著者

目 录

第一章	离子注入原理	1
第一节	离子注入特点	1
第二节	离子注入原理	3
第三节	沟道效应	21
第四节	辐射损伤	26
第五节	增强扩散	28
第二章	离子注入机	36
第一节	离子注入机的组成、类型及其性能要求	36
第二节	离子源	43
第三章	离子注入材料表面改性	73
第一节	表面硬化	73
第二节	耐蚀性的提高	76
第三节	疲劳寿命提高	78
第四节	抗氧化性能增强	79
第五节	强化作用机制及影响因素	87
第四章	Cr12MoV 冷作模具钢离子注入	92
第一节	实验材料、工艺参数选择和测试仪器	92
第二节	实验结果及分析	92
第五章	高速钢离子注入	106
第一节	M2 高速钢离子注入	106
第二节	W18Cr4V 高速钢离子注入	116
第六章	硬质合金离子注入	119
第一节	硬质合金	119
第二节	钨钴类硬质合金模具离子注入	123
第三节	通用类硬质合金离子注入	133

第七章	精密轴承钢离子束材料表面改性	141
第一节	概 述	141
第二节	精密轴承钢氮离子注入	142
第三节	精密轴承钢锡离子注入及离子束混合处理	145
第四节	改性层金相分析	148
第八章	奥氏体不锈钢 N^+ 离子注入	156
第九章	钛基合金 N^+ 离子注入	161
第十章	N^+ 离子注入钢材的摩擦学改性	167
第十一章	碳素结构钢离子束混合	175
第一节	概 述	175
第二节	试样的制备及实验装置	177
第三节	实验方法及结果	178
第十二章	多离子束沉积技术	192
第一节	概 述	192
第二节	多离子束沉积技术原理	194
第三节	沉积注入层性能测试	198
第四节	沉积注入层的组织、形貌及成分分析	202
第五节	经过 MIB 处理后模具现场使用寿命试验	207
第十三章	$Cr_{12}MoV$ 冷作模具钢多离子束材料表面改性	208
第一节	MIB 沉积注入层性能测试	208
第二节	沉积注入层的微观结构	210
第三节	改性层主要元素分布的分析	211
第四节	改性层透射电镜分析	214
第十四章	$W_{18}Cr_{4}V$ 、 GCr_{15} 、QT80-2 多离子束材料表面 改性	217
第一节	改性层性能测试	217
第二节	改性层的俄歇谱分析(AES)	228
第三节	改性层相结构分析	230
第四节	改性层的背散射能谱分析(RBS)	237
第五节	改性层透射电镜分析(TEM)	241
参考文献		247

第一章 离子注入原理

第一节 离子注入特点

离子注入是材料表面改性高技术,是将某种元素的原子进行电离,并使其在电场中加速,在获得较高的速度后射入固体材料(又称靶)表面,以改变材料表面成分及相结构,从而达到改变材料表面的物理、化学及机械性能。离子注入是用离子束进行材料表面改性技术。

金属表面注入某些离子,可以获得一般冶金工艺很难得到的表面“合金相”,从而提高金属表面的硬度、耐磨性、抗腐蚀性等性能。用离子注入技术可以改变石英玻璃的折射率,这已成为“集成光学”中的一项有效技术。利用离子注入技术研制记忆元件(如磁泡)以及提高超导材料的超导转变点等方面研究,都有一定的进展。

从60年代到70年代初期,离子注入在半导体中的应用从实验研究阶段迅速发展为大规模的工业生产。离子注入技术用来向半导体基体表面注入一定可以控制数量的掺杂物。与热扩散法相比,离子注入在半导体器件制造中的优点是能够精确控制,并有良好的重复性。在半导体中要求掺杂的体积浓度仅为 $10^{-4}\%$ ~ $10^{-1}\%$,然而在非半导体应用中如金属、绝缘体、磁性材料及超导材料等材料表面改性,则要求注入离子体积浓度为百分之几。从70年代人们开始对非半导体材料表面改性进行研究,发展很快,已部分开始用于生产,离子注入技术本身得到充分发展,由单一的气体或金属元素注入技术发展有离子束混合(或称反冲离子注入)、多离子束、高能级增强多离子束射注技术等。并把离子注入与

蒸镀、溅射等技术有机结合,推动了离子注入技术在工业中广泛应用。

离子注入特点:

① 离子注入是一个非平衡过程,注入元素选择不受冶金学的限制,注入的浓度也不受平衡相图的约束,不像热扩散那样受到化学结合力、扩散系数及固溶度等方面限制。可将任何元素注入到任何材料基体中去,例如铜和钨在液态均不互溶,但将 W^+ 注入到铜中可以得到置换式固溶体,这是用常规方法难以获得的。

② 离子注入是原子的直接混合,注入层厚度为 $0.1\mu m$,但在摩擦条件下工作时,由于摩擦热作用,注入原子不断向内部迁移,其深度可达原始注入深度的 $100\sim 1000$ 倍,使用寿命延长。

③ 注入元素是分散停留在基体内部,没有界面,故改性层与基体之间结合强度很高,附着性好。

④ 离子注入使金属表面的晶格畸变,形成密结的位错网络,使金属表面强化;与此同时注入原子与位错相互作用,使位错被“钉扎”,位错运动受到阻碍。

⑤ 离子注入是在高真空($10^{-4}\sim 10^{-5}Pa$)和比较低的温度下进行的,因此,被处理的部件不会受到环境的污染,不会变形或退火软化,因而十分适宜于零件和产品的最后表面处理。

⑥ 离子注入可以实现大面积均匀性掺杂,而采用热扩散法实现大面积均匀掺杂是很困难的。因而离子注入技术是制作大规模集成电路的有效手段。

⑦ 离子注入的一个主要缺点是直射性,有时工件即使运动也无法处理复杂的凹面或内腔。

离子注入与常规的热处理、化学热处理、喷镀、气相沉积和其他镀膜方法相比,有如下优缺点:

(1)优点 可以超出固溶度限制;制备与扩散系数无关合金;基体性质不变;工艺温度低;没有明显的尺寸变化;改性层与基体之间没有明显界面;疲劳寿命提高。

(2)缺点 直射性;注入层薄;离子注入机价格昂贵,加工成

本高。

注入离子的射程及浓度分布是人们关心的课题,另外在离子注入过程中同时产生沟道效应、辐射损伤、增强扩散、化学键变化等效应,将促进离子注入层的表面强化,这也是离子注入过程中特有的现象,所以受到人们普遍的关注。

辐照损伤效应,在注入过程中,因大量高能离子与基体中的晶格原子发生弹性碰撞,并把能量传给它们,如果此能量大于其“离位阈能”时,这个原子将会脱离其点阵位置而进入间隙位置,由此形成一个“空位-间隙原子”对。又因在注入过程中造成浓聚、崩坍等缺陷又将形成各种类型位错,这些分析出间隙原子的相互作用阻碍滑移的进行,从而使注入层强化。

扩散增强效应,在离子注入期间,杂质的位移可加快几个数量级,这种强化效应的产生是由于空位和间隙原子的浓度已远超过了它们相应的平衡值的结果。

化学键的变化,在注入过程中部分改变其原有化学键类型,过渡族金属的显著特点是其原子的亚d层电子缺位,氮原子有5个价电子,其中3个各占1个轨道,因此将氮注入钢中,它就有可能与铁等过渡族金属共用电子对而形成共价键,从而减弱了金属晶体各向异性倾向而显示出特有的强化和抗磨损性能。

第二节 离子注入原理

一、注入离子的射程

在离子注入过程中,被电离的离子在电场作用下加速运动,离子靠着本身获得的动能进入基体(又称靶)表面,在表层中运动的离子与基体(又称靶材)原子作用而损失能量在一定的位位置停留下来,通常把能量损失的机制区分为三种:

(1)核碰撞。在碰撞中离子能量传递给基体(靶)原子,离子产生大角偏转,损失的能量使晶格原子产生位移。

(2)电子碰撞。在碰撞中运动的离子激发基体原子中的电子,

或使原子获得电子,能量损失小,离子偏转较小,晶格损伤可以忽略。

(3)电荷交换。离子与基体(靶)原子之间进行电荷交换损失能量,这一过程是离子高速运动过程中的相对论性效应,在一般离子注入的能量范围内,它的影响较小,占总能量损失的百分之几。

离子注入基体后所经过的路线称为射程 R , R_p 表示在入射初始方向上的投射路程。入射离子的能量、离子和基体材料种类,晶体取向和温度均影响着射程和分布。

上述三个过程均和能量有关,在离子运动路程上起的作用不同,通常,用阻止本领 $-\left(\frac{dE}{dx}\right)$ 来描述入射离子在基体中的能量损失。其中 E 为能量, x 为距离。入射离子的能量损失可以分为三部分

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{总}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{核}(n)} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{电子}(e)} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{交换}(ex)} \quad (1-1)$$

即核碰撞、电子碰撞及电荷交换所引起的阻止本领。在 $5 \sim 500\text{keV}$ 能量时,第三项可以忽略不计。只考虑前两项,核碰撞的能量损失率 $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 和电子碰撞的能量损失率 $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$, 它们的相对大小随离子的能量 E 和离子的原子序数 Z_1 迅速变化,在低能 E (一般在 $5 \sim 500\text{keV}$ 范围)和大的 Z_1 值的情形下,核碰撞的能量损失率(核阻止本领) $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 起主要作用,而电子碰撞的能量损失率(电子阻止本领) $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ 则在高能 E 和小的 Z_1 值的情形下起主要作用。如图 1-1 所示,在低能范围内,核阻止本领和电子阻止本领均随能量的增加而增加,它们分别在不同的能量达到最大值,然后再下降。

离子和靶原子之间的核碰撞,可以看作是两体弹性散射问题,如图 1-2 所示。根据弹性散射过程中的动量和能量守恒的原理,可以得出

$$\begin{aligned} M_1 V_1 - M_2 V_2 &= M_1 V'_1 - M_2 V'_2 \\ M_1 V_1^2 + M_2 V_2^2 &= M_1 V'^2_1 + M_2 V'^2_2 \end{aligned}$$

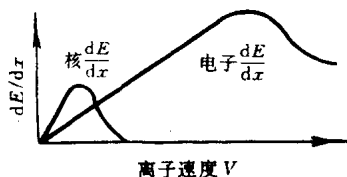


图 1-1 核阻止本领和电子阻止本领随离子速度的变化

由此得到离子传递给基体原子的能量 $T = \frac{1}{2} M_2 V_2'^2$

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)$$

在离子和基体原子正中碰撞的情形(碰撞参数 $P=0$)下,传递能量的上限

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1$$

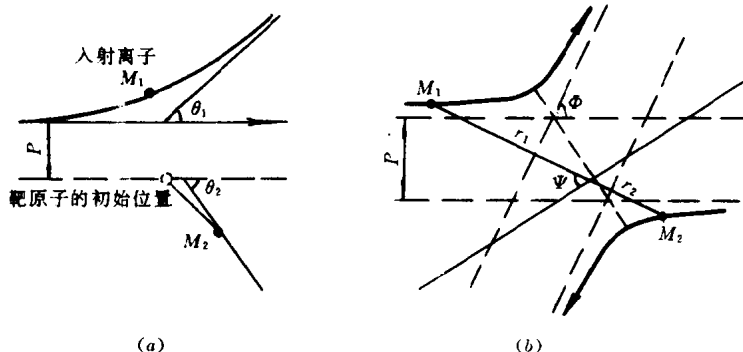


图 1-2 两个质点之间碰撞

(a) 实验室坐标系中两个质点之间的碰撞; (b) 质心坐标系中两个质点之间的碰撞。

为了决定离子和靶原子碰撞后它们之间的散射角 Φ , 必须选取合适的 $V(r)$ 来描述离子和基体原子之间的排斥势, 若要采用一个分析形式的表达式, 并不是那么容易精确做到的, 多年来, 许多人曾提出过各种 $V(r)$ 分析表达式, 如表 1-1 中所示。

表 1-1 原子间势的各种表达形式

博恩-迈耶 (Born-Afayer)	$V(r) = A \exp\left(-\frac{r}{b}\right)$	A, b 是常数
库仑	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$	
尼尔森(Neilson)	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{r^2} \exp(-1)$	$a = \frac{a_0}{(Z_1 Z_2)^{1/6}} \text{ 或 } \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$
屏蔽库仑	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$	a_0 是第一玻尔轨道半径
布林克曼 I (Brinkman I)	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \left(\frac{1-r}{2a}\right)$	$a \sim a_0 (Z_1 Z_2)^{-1/6}$
布林克曼 II (Brinkman II)	$V(r) = \frac{A Z_1 Z_2 e^2 \exp(-Br)}{1 - \exp(-Ar)}$	$A = \frac{0.95 \times 10^{-6}}{a_0} (Z_1 Z_2)^{7/4}$ $B = \frac{(Z_1 Z_2)^{1/6}}{1.5 a_0}$
弗索维和 LSS (Firsov 和 LSS)	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right)$	$\Phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right)$ 是托马斯-弗米 (Thomas-Fermi)函数

冈巴斯(Gombas)和弗索维(Firsov)对 $\Phi_{TF}(r/a)$ 作了数值计算, 列出了数值表。当用分析形式表示时, 林华德(Lindhard)提出了一个简化的形式

$$\Phi_{TF}(r/a) = 1 - \frac{r/a}{[(r/a)^2 + C^2]^{1/2}} \quad (1-2)$$

C 是调整参数($C = \sqrt{3}$)。根据 $V(r)$ 的形式, 林华德计算了核阻止本领 $S_n = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 的数值。

入射离子通过厚度 Δx , 损失的总能量 ΔE 可表示成

$$\Delta E = -N \Delta x \int_0^\infty T(E, P) 2\pi P dP \quad (1-3)$$

因此

$$\begin{aligned}
 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_s &= N \int_0^\infty T(E, P) 2\pi P dP \\
 &= N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T(E, P) d\sigma(E, T) \quad (1-4)
 \end{aligned}$$

$T_{\min}$ 是最小传递能量,当 $P=0$ 时, $T_{\min}=0$ 。 $d\sigma(E, T)$ 是能量为 E 的离子传递能量在 T 和 $T+dT$ 之间的微分散射截面。1963 年,林华德(J. Lindhard),沙夫(M. Scharff)和希奥特(H. E. Schiott)提出了可以用来预计射程分布的理论,简称 LSS 理论。用托马斯-弗米模型以传递的能量来表示微分散射截面 $d\sigma$ 为

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}) dt \quad (1-5)$$

$$t = e^2 \sin^2 \left(\frac{\phi}{2} \right) = e^2 \left(\frac{T}{T_{\max}} \right) \quad (1-6)$$

ε 和 ρ 是无量纲参数,分别称为折合能量和折合距离,则

$$\varepsilon = EaM_2/Z_1Z_2e^2(M_1 + M_2) \quad (1-7)$$

$$\rho = XNM_2a^24\pi M_1/(M_1 + M_2)^2 \quad (1-8)$$

式中 X ——距离; N 是靶原子密度(单位: cm^{-3});

a ——托马斯-弗米参数

$$a = 0.8853a_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (1-9)$$

$0.8853 = \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{2/3}$ 是托马斯-弗米常数。

用阻止截面 σ 来表示核阻止本领,得到

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_s = \sigma \frac{(M_1 + M_2)}{4\pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (1-10)$$

$$\rho\sigma = \int d\sigma \quad (1-11)$$

根据温特邦(Winterbon)给出的公式

$$f(t^{1/2}) = \lambda t^{(1/2-m)} [1 + (2\lambda^{(1-m)})^{1/2}]^{-1/q} \quad (1-12)$$

对于小的 t 值, $f(t^{1/2})$ 近似趋于 $\lambda t^{(1/2-m)}$ 。式中 $\lambda = h \sqrt{1/(2M_1E)}$, h 是普朗克常数, E 是离子的能量。在决定 $f(t^{1/2})$ 时, λ, m, q 是三个参数,其中 m 是一个对势形式的尾部(即小的 t 值)相当灵敏的参数。