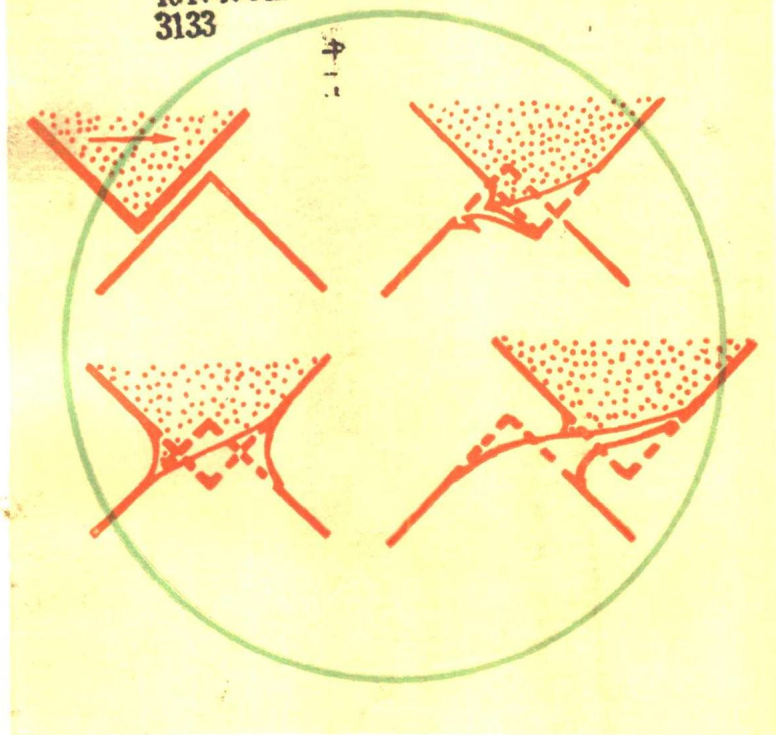


943874

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书

TG174.442
3133



离子束表面强化

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书 编委会主编

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书

离子束表面强化

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书 编委会主编

汪泓宏 田民波 编著



机械工业出版社

(京)新登字054号

内 容 简 介

本书是《材料耐磨抗蚀及其表面技术》丛书的第七分册。分章介绍了溅射镀膜、离子镀、离子注入三种表面加工新技术的基本原理、设备、工艺、应用和最新发展情况。本书资料丰富，内容新颖，深入浅出，适用面广，并着重介绍了这些技术在材料的耐磨抗蚀性能方面的应用，特别适合从事表面强化、耐蚀等方面的科技人员阅读，但对于从事半导体薄膜、超导薄膜、集成电路、信息记录等新技术领域的科研、生产人员，也有一定参考价值。

本书可供表面耐磨抗蚀、光学薄膜等专业的具有中专以上程度的工程技术、科研人员阅读，也可供相应专业的大专院校师生参考。

离子束表面强化

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书 编委会主编

汪泓宏、田民波 编著

责任编辑：常燕宾 责任校对：张 佳

封面设计：刘 代 版式设计：乔 玲

责任印制：卢子祥

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可出字第117号）

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787 × 1092¹/₃₂ · 印张 13³/₄ · 字数 391 千字

1992年3月北京第1版·1992年3月北京第1次印刷

印数 00,001—1,410 · 定价：11.30元

ISBN 7-111-02872-4/TG·627

各分册书名

第一分册 材料耐磨抗蚀及其表面技术概论

材料磨损部分

第二分册 材料的磨料磨损

第三分册 材料的粘着磨损与疲劳磨损

第四分册 材料的冲蚀磨损与微动磨损

表面处理技术部分

第五分册 化学热处理新工艺 ○

第六分册 激光表面强化 ⊖

第七分册 离子束表面强化

表面分析技术部分

第八分册 扫描电镜分析技术与应用 ⊕

第九分册 电子能谱及离子谱技术与应用 ⊕

第十分册 铁谱技术及在磨损研究中的应用 ⊕

○ 此书暂取消。

⊖ 第六分册原书名为《自熔合金表面强化及激光表面强化》现此书取消自熔合金部分，只保留激光强化部分，故书名变动。

⊕ 第八分册原书名为《扫描电子显微术分析》，根据现有内容，变动了书名。

⊕ 第九分册原书名为《表面分析的电子能谱及离子质谱技术》根据现有内容，变动了书名。

⊕ 第十分册原书名为《铁谱分析技术》，根据现有内容，变动了书名。

丛书编委会顾问 陈南平 邵荷生 王小同

主 编 刘家濬

副 主 编 周平安 孙希泰 廖乾初

编 委 会 委 员 (按姓氏笔划)

王小同 刘家濬 刘英杰 孙希泰 李诗卓

李志芳 陈玉民 周 铨 范毓殿 倪瑞澄

高彩桥 郇振声 常燕宾 廖乾初

EA 62/13

前 言

在国民经济和国防建设中，各种机械产品的零件由于磨损与腐蚀引起的早期失效与报废，从而造成能源与材料的消耗是十分惊人的。各主要工业国家都有这方面的调查统计。如美国每年由于摩擦磨损和腐蚀造成的损失各约1,000多亿美元，各占国民经济总产值的4%。我国据有关部门的不完全统计，每年摩擦学损失达400亿元，腐蚀方面的损失也将近200亿元。同时，材料的磨损与腐蚀也是影响近代机械产品的性能质量和寿命，从而影响其竞争能力的重要问题。作为机械产品的设计原则，目前已从单纯的强度设计发展到针对材料强度、磨损与腐蚀三大失效原因的综合设计。因此，解决材料的耐磨与抗蚀问题，已受到国内外机械设计与制造部门、材料研究与生产部门的普遍重视。

材料的磨损与腐蚀是个相当复杂的边缘学科，它受到一系列因素的影响。解决的途径应从分析失效的原因出发，从调整或改变工况条件，改善构件设计，合理选择材料，改进工艺措施和进行表面防护等各个方面，由整个系统角度去确定解决方案。原则是从实际出发且经济有效。为此需要通过近代研究方法，弄清系统中各因素的相关关系，即弄清楚磨损与腐蚀的基本规律和失效机理，以便正确指导这方面的工程实践。因此，中国机械工程学会材料学会于1982年决定成立“材料耐磨抗蚀及其表面技术委员会”，其任务就是要推动综合研究解决材料耐磨抗蚀问题的学术交流活动的，为节约能源与材料消耗，提高机械产品质量发挥积极作用。为了尽快

地，广泛地把这方面的基本理论知识和研究成果介绍给广大的有关工程技术人员，使其能在生产及科研实践中应用并收到实效，为此，学会决定编写一套“材料耐磨抗蚀及其表面技术”丛书，由机械工业出版社出版，为此成立了丛书编委会及顾问组。第一批丛书包括丛书概论等十个分册（分册名称附后），每册大约15~25万字左右。本套丛书共分四大部分，第一部分材料的摩擦与磨损；第二部分材料的腐蚀与防护；第三部分材料表面强化；第四部分材料的表面分析。

材料的腐蚀与防护只在第一分册概论中作一般的介绍，详细的论述将待再版时继续补充。

本丛书选材力求先进、全面，尽量作到在内容上具有一定理论深度，概念准确。为避免与其它专业丛书重复，本书力求突出材料的耐磨与抗蚀，重点放在应用上，同时内容通俗易懂，便于自学掌握。

由于作者知识水平有限，经验阅历不多，书中缺点错误在所难免，恳请广大读者和专家提出批评指教。

材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书编委会

1984. 11

第七分册《离子束表面强化》共分四章，第一、四章、结束语由汪泓宏编写，第二、三章由田民波编写，由范毓殿审稿。

目 录

第一章 概述	1
一、离子束强化方法及其特点	2
二、离子束与材料的相互作用	6
三、应用概况	10
参考文献	15
第二章 溅射镀膜	17
一、溅射镀膜的原理	22
(一) 气体放电	22
(二) 离子溅射	40
(三) 各种不同的溅射镀膜方法	49
二、溅射镀膜工艺	75
(一) 溅射产额和镀膜沉积速率	75
(二) 膜厚分布以及气体在膜层中的混入	86
(三) 溅射靶及合金膜的镀制	89
(四) 溅射气体和化合物膜的镀制	95
(五) 溅射镀膜的过程监测	96
三、磁控溅射源	110
(一) 内圆柱状和外圆柱状磁控溅射源	112
(二) 溅射枪(S-枪)磁控溅射源	117
(三) 平面磁控溅射源	119
四、溅射镀膜的应用	123
(一) 在半导体器件中的应用	127
(二) 用于透明导电膜	129
(三) 用于钼和钼的化合物薄膜	131
(四) 用于金属膜电阻	132

(五) 用于薄膜磁头的耐磨 损膜	132
(六) 用于热写头的耐磨损膜	133
(七) 用于硬化膜	134
(八) 用于切削刀具和模具的超硬膜	134
(九) 用于耐蚀膜	136
(十) 用于固体润滑膜	136
参考文献	139
第三章 离子镀	143
一、离子镀原理	152
(一) 离子轰击在离子镀过程中的作用	153
(二) 离子镀过程中的离化率问题	161
(三) 离子镀的蒸发源、镀料气化和膜层沉积	164
二、离子镀的类型及特点	173
(一) 直流二极型	173
(二) 三极型和多阴极方式的 离子镀	175
(三) 活性反应蒸镀法(ARE)	177
(四) 空心阴极放电离子 镀	195
(五) 射频放电离子镀(RFIP)	206
(六) 簇团离子束镀	210
(七) 多弧离子镀	212
(八) 电弧放电型高真空离子 镀	221
(九) 溅射离子镀	223
(十) 离子束辅助沉积	223
(十一) 双离子束镀	224
三、离子镀的应用	224
(一) 如何选择镀层—基体系统	233
(二) 离子镀用于切削刀具	237
(三) 离子镀的其它耐磨损应用	252
(四) 离子镀在耐热抗蚀方面的应用	261
(五) 离子镀在润滑方面的应用	270

(六) 活性反应离子镀、反应溅射TiN装饰	
镀层的应用	280
参考文献	287
第四章 离子注入	291
一、概述	291
二、离子注入原理	296
(一) 射程概念	296
(二) 阻止本领和射程	298
(三) 注入元素的浓度分布	304
(四) 溅射和注入浓度极限	305
(五) 辐照损伤	307
三、离子注入工艺及有关方法	313
(一) 反冲注入	314
(二) 离子束混合	317
(三) 动态反冲混合	318
(四) 温度效应	323
四、离子注入设备	325
(一) 离子注入机的结构	325
(二) 离子源	327
(三) 分析器	330
(四) 偏转、扫描和聚焦	332
(五) 靶室	334
五、离子注入的应用	335
(一) 在摩擦学方面的应用	336
(二) 在抗腐蚀方面的应用	360
(三) 在抗高温氧化方面的应用	375
(四) 在抗疲劳方面的应用	389
参考文献	397
结束语	412
一、离子镀与溅射镀膜	412

(一) 发展总形势	412
(二) 有关镀层的某些基本问题	413
(三) 硬质镀层材料	416
(四) 复合镀层	417
二、离子注入	420
(一) 技术、经济效果显著	420
(二) 工业应用量将继续增长	421
(三) 变化与发展	422
参考文献	424
附录 本书出现的外国材料牌号成分对照表	426

第一章 概 述

机械零件的失效多数是因为表面发生磨损、腐蚀、或氧化。人们早就认识到,通过改变零件表面的成分、结构,能有效地改善零件的功能,延长其使用寿命。至今,已发展出许多种表面强化方法。热处理、变形强化、化学热处理、电镀、化学镀、转化处理、喷涂、激光束强化处理、电子束加工、化学气相沉积、物理气相沉积、离子注入等先后发展起来的表面强化方法,已形成一个庞大的工业体系,在国民经济中发挥重要的作用。事实证明,采用表面强化方法是延长零件寿命、节省贵重材料、发挥和提高机械性能、推动技术进步的经济而又有效的方法。

本书介绍的离子束强化方法是指在真空中,利用离子轰击进行镀膜或处理的方法,包括离子镀、溅射镀膜和离子注入。这些方法所沉积的表面镀层或所处理的表面层都较薄。离子镀和溅射镀膜的膜厚为几个微米(通常 $2\sim 3\mu\text{m}$);离子注入则无外加的镀层,注入形成的合金层一般在 $0.2\mu\text{m}$ 之内。在本丛书的第一分册(材料耐磨抗蚀及其表面技术概论)中,将它们归于表面薄膜强化方法。关于区分表面膜层是薄膜还是厚膜问题,现存在不同的说法。起先是以膜的厚薄来区分,但难以给出一个尺度界限。以后的一种区分方法是按其用途来划分:凡用于电子发射、催化性能等的膜称为薄膜;凡用于材料保护、阻缓磨损或腐蚀的,称为厚膜^[1]。如按后一种区分法,此处讨论的膜都该称为厚膜。我们暂且按前一种区分法,即统称为薄膜。

离子镀、溅射镀膜和离子注入，都是近十几年内发展起来（或得到迅速发展）的新方法，并受到国内外学术界和技术界的普遍重视。离子镀于1963年问世以后，已在1980年开始用于钻头等刀具的镀覆。溅射现象的发现和应用，虽历时已久，但近十几年才得以迅速发展，并在工业零件的耐磨抗蚀性能方面得到较广泛的应用。离子注入在60年代首先用于半导体，70年代初才开始用于材料表面改性研究，70年代末开始试用于工业生产中。上述几种方法在电子器件、信息储存、能源工程、超导等方面的研究和生产中都有重要的应用。

真空蒸发镀膜虽属于物理气相沉积(PVD)方法，但此法并不利用离子轰击的作用，因而不属本书叙述范围。其它如等离子体喷涂、等离子体化学气相沉积、离子氮化等表面处理（镀膜）方法，虽都利用离子的作用，但我们并没有将它们包括在本书内。这是因为：等离子体喷涂是利用等离子体作为热源进行材料表面的熔化、冶金的过程，且其表面合金层也较厚。这与本书所介绍的几种方法中的离子作用有本质的区别。离子氮化一般作为化学热处理一种新发展的工艺，表面处理层也较厚。等离子体化学气相沉积确有一些与离子镀、溅射镀膜相近的特点，但考虑到等离子体化学气相沉积涉及热化学过程，与现在介绍的通常属于物理类的方法不同，因而也不在本书中介绍。至于电镀等在水溶液中进行的镀膜方法，虽然也是离子的迁移与沉积过程，但它与我们现在所叙述的离子轰击与沉积过程有本质的差别，自然不应包括在离子束强化方法之内。

一、离子束强化方法及其特点

1. 方法简介

离子镀、溅射镀膜、离子注入都利用离子的轰击作用，但离子在这三种方法中所起的作用是不相同的。

离子镀是在几千伏电压下，用气体离子或蒸发物质离子轰击的一种蒸发镀膜方法。

溅射镀膜是在离子轰击下，靶材（被镀材料）的原子或原子团逸离表面并以一定能量沉积在工件上的一种镀膜方法。

离子注入是在注入机中，在几十到几百千伏电压下，把某种元素的离子注入到工件表面的处理方法。

这三种技术在其应用过程中，各自又发展出若干种各具特色的设备与工艺方法。例如，在离子镀、溅射镀膜过程中，引入部分活性气体或其它化合物气体，则可沉积出TiN等一系列不同的化合物镀层。离子注入则结合真空镀膜又繁衍出一些新的工艺方法。表1-1列出了其中的主要工艺方法。

表1-1 离子镀、溅射镀膜、离子注入的主要工艺方法

离 子 镀	溅 射 镀 膜	离 子 注 入
直流二极离子镀	直流二极溅射	离子注入
三极和多阴极离子镀	三极或四极溅射	反冲注入
活性反应蒸镀	磁控溅射	离子束混合
空心阴极放电离子镀	射频溅射	辐照增强扩散
射频放电离子镀	离子束溅射	动态反冲混合（离子束辅助镀膜）
溅射离子镀	反应溅射	
多弧离子镀		

2. 三种方法不同点

这三种技术除了具有在真空条件下利用离子轰击的这一共同之处外，它们又各具不同特点，相互间有明显的差别。主要差别包括：

1) 处理时真空度不同: 离子注入需要较高的真空度, 约 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ 。离子镀、溅射镀膜则是抽到较高真空度后, 又充入氩气 (或其它气体), 一般为 $10 \sim 0.1 \text{Pa}$ 的气压。

2) 离子注入是用任一种元素的离子 (如 N^+ 、 Ti^+ 等) 注入到工件的表面层内, 深度仅零点几微米, 表面无外来物质的堆聚, 外观尺寸不变。离子镀和溅射镀膜包括镀层沉积过程, 通常镀层厚度为几微米 (常用 $2 \sim 3 \mu\text{m}$)。

3) 离子注入是采用成分比较单一的离子束, 而离子镀、溅射镀膜则通常是在气体放电所形成的等离子体环境中进行 (个别例子中也用离子束)。

4) 所用的离子能量不同: 离子镀、溅射镀膜所用的离子能量较低, 约 1keV 量级。离子注入所用离子能量常为几十至 100keV 。

随着技术的发展, 这三种技术之间已部分相互渗透与结合。例如, 近10年来, 许多国家都在发展一种离子束轰击与镀层相结合的方法。其中, 有的是采用离子束溅射进行镀层, 在镀层的同时另有一离子束进行轰击。这既是一种镀膜方法, 又是一种离子注入的方法。

3. 三种方法的共同特点

与其它镀膜或表面处理方法相比, 离子束强化方法具有以下特点:

1) 镀层 (或注入) 材料广泛, 如溅射、离子镀可镀制各种金属、合金、氧化物、氮化物、碳化物等化合物镀层, 也能镀制金属、化合物的多层或多相复合镀层。原则上, 离子注入可用任意种元素的离子, 注入到任何一种材料 (金属、合金、玻璃、陶瓷等) 中, 注入浓度可超过平衡浓度, 且常能得到亚稳态、非晶态的结构。因而, 离子束强化不但能得

到如TiN等的抗磨耐蚀性能极为优良的表面层，而且能获得用其它方法难以得到的 MoS_2 、 WS_2 、 MoS_2 -金属、类金刚石、立方BN等新型镀层^[2]。

2) 镀层附着力强，这与沉积的元素（部分或全部、离子或原子）以一定的能量射入工件表层有关。载能粒子使镀层与基体的界面处原子发生混合，从而增加附着力。离子注入则全靠注入元素形成合金层。注入合金层与基体之间没有界面，因而无剥落问题。

3) 处理温度都较低，工件一般无受热变形或材料变质问题。离子注入过程中无需加热，通常在室温下进行处理。只需要注意控制过程中的发热，工件常可保持在 100°C 左右。因而，工件没有受热变形、氧化等问题，可作为精密零件的最后加工。用离子镀得到TiN等硬质镀层，其工件温度可保持在 550°C 以下。这比化学气相沉积法制备同样的镀层所需的 1000°C 要低许多，从而可使高速钢刀具在镀覆TiN后不需要再进行热处理。

4) 因处理都在真空中进行，因此处理后工件表面洁净、光整，常用作最后处理。

5) 镀层纯度高、密实、孔隙少。

6) 工艺过程主要由电参数（有些工艺中包括气压、气流量等）控制，易于监控、调节。

7) 对环境无污染。

8) 这三种技术在国内外都有成套设备供应。设备较复杂，一次投资较大。设备的使用与维护需具有一定技术水平的人员。

9) 应用广泛，尤其与新技术、高技术的关系密切。除已得到应用的以外，还有多种方法、工艺与材料尚处于研究发

展阶段。

表1-2列出了离子镀、溅射镀膜、离子注入的简要技术特性。

表1-2 简要技术特性

	离子镀	溅射镀膜	离子注入
常用电压	1~3kV	1~3kV (磁控溅射为 300—800V)	几十~几百kV
离子来源	等离子体(个别离子束)	等离子体(个别离子束)	离子束
沉积粒子能量	100~1000eV	几eV	几十~几百keV
沉积材料	金属、合金、化合物	金属、合金、化合物、陶瓷、聚合物	任何元素都可注入,并与基体表面形成注入合金层
镀层厚度	μm 量级	μm 量级	无镀层,注入层常 $\leq 0.2\mu\text{m}$
附着力	很好	好	无界面,无附着力问题
镀层质量	致密、针孔少、纯度取决于原料	致密、针孔少、纯度取决于靶材	表面无物料堆聚,洁净,常因真空油分解有极薄含碳层
处理速度	快	尚快	取决于注入机流强
表面镀覆特点	绕射性好,能镀覆全部表面	非直射表面附着性差	只限直射表面,小孔侧面注入有困难

二、离子束与材料的相互作用

离子镀、溅射镀膜一般直接利用气体放电所形成的等离子体,而离子注入则利用从离子源引出的较为单纯的离子束。