



在金属材料中的应用

汪泓宏

离子注入用于半导体材料的掺杂在六十年代已很普遍,目前已成为生产大规模集成电路的必不可少的手段。七十年代起,离子注入用于金属材料的研究工作日益广泛。近十年来的研究表明,离子注入可以使金属表面的机械、物理、化学等性能发生不寻常的变化。目前,“离子束表面改性”的新方法,已成为表面处理行业中初露头角的新技术。

离子注入梗概

离子注入是在加速器中在几万到几十万伏的高电压下,把任意种离子注入材料的过程。这种被注入的离子,除掉一小部分被溅射掉以外,大部分作为一种杂质,留在材料几百至几千埃的表层内。

专用于离子注入的加速器,有时也称为注入机,其示意图见图1。离子源把所需的元素电离成离子态。离子引入加速段后在所需的电压下加速。电磁铁质量分离使离子束偏转,从而选择所需要的离子,这又称为净化。束流扫描使工件上的注入离子均匀分布。放工件的小室称为靶室。整个系统,包括靶室,都处于高真空(约 10^{-6} 托)。

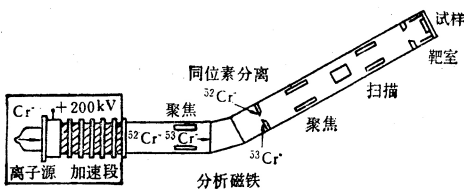


图1 离子注入系统示意图

经加速的离子,带着一定的能量(几十 keV 至几百 keV) 打到金属材料上,就像一颗子弹打进土墙后会往里钻一样,会横冲直撞闯入金属内部,只是在表面溅射掉少量的金属原子。离子进入金属后,与金属晶格上的离子发生弹性碰撞。每经一次碰撞,离子损失一部分能量,并改变飞行的方向。经多次碰撞,离子精力尽,在金属的一定深度处停留下来,成为一种杂质。离子在金属中的轨迹是一条歪歪扭扭的折线;每个离子的轨迹也各不相同。所以它们停留处离表面的深度

也不相同。但大部分分布在一定距离内。注入离子分布形状象图2所示。图中用 Al_2O_3 作例子,注入金属的离子分布,虽数值不同,但形状是相似的。注入时所用的电压越高,则分布越往深处移动。

注入时的电流积分强度(或称剂量,用离子数/ cm^2 表示)越大则高峰处的浓度也越大。高峰处的浓度、深度以及峰值半高处的宽度,可用实验测得,也可用理论计算得到。例如,铁用100keV的N离子注入,剂量为 5×10^{17} 离子/ cm^2 时,高峰处的深度约为1200 Å,最大氮浓度约

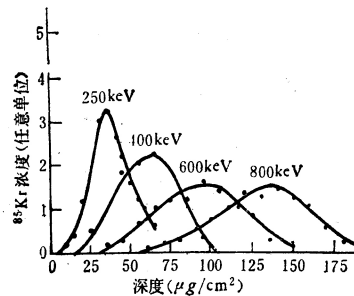


图2 Al_2O_3 中注入 Kr 的深度分布

30%。从这个范例可知:注入深度不大,即注入层很薄,大部分注入离子都分布在0.2微米左右的薄层里;峰值氮浓度很高,这是常规渗氮工艺望尘莫及的;所用的剂量为 5×10^{17} ,比半导体掺杂所用的约大两个数量级。

改善材料的耐磨损、耐腐蚀等性能

离子注入使材料的多种性能发生明显的变化。它可以改变材料的摩擦系数,增加材料的表面硬度,提高材料的抗磨损性能,改善材料在水溶液中的抗腐蚀性能和高温抗氧化性能,提高材料的抗疲劳性能等等。离子注入还可用来研制超导材料以及催化剂等等。总之,离子注入为更好发挥金属材料的性能,延长工件寿命,节省材料消耗,解决面临的某些材料难题开辟了一条新的途径。

现用一些例子来说明离子注入的作用。

摩擦系数 图3示出En352钢用120keV的Sn

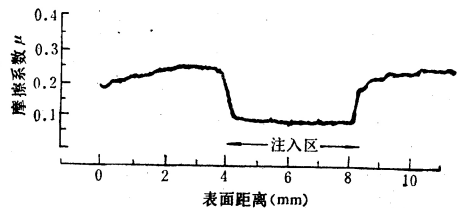


图3 En352钢注入 Sn^+ 之后摩擦系数的变化

离子注入后的摩擦系数改变的情况。注入剂量为 2.8×10^{16} 离子/cm²，测定摩擦系数时用 $\phi 4\text{mm}$ 的钢球，负载为 2kg。从图中可以看出，注入区域的摩擦系数下降约 60%，还用 Kr⁺、Pb⁺、Mo⁺、S⁺ 等离子做过实验，都有不同程度的影响，其中注入 Pb⁺，反使摩擦系数上升 40%。

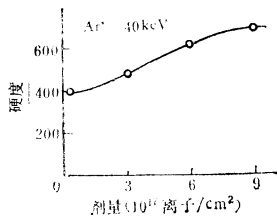


图4 钢注入不同剂量 Ar⁺ 后的硬度变化

用 B⁺、N⁺、C⁺、Ar⁺ 等离子分别注入 45 号钢、GCr15 钢、316 L 不锈钢、铝、铁等材料，发现其显微硬度都有不同程度的提高。

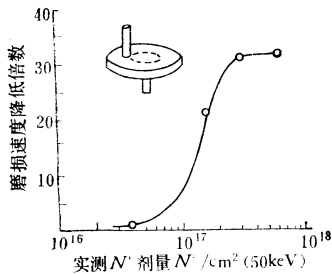


图5 体积磨损速度的减少与 N⁺ 剂量的关系，不锈钢针与注氮的氮化钢盘，转速 300 转/分

微米厚，却能发挥如此大作用。是否这一薄层始终没被磨掉？不是。它还是在不断地被磨掉，只不过磨损的慢一点。奇怪的是离子注入能发挥效能的厚度比注入的深度要大上千倍。注入的离子就像筑成了一道坚固的墙壁，随着外层的磨损，离子不断往里迁移。这一

表1 离子注入提高不同材料的耐磨损性能

材 料	注入元素	磨损速率减少	试验单位
En40B	N, Mo	10X—30X	英 Harwell
多种其它合金	N, C 为主	10X—200X	英 Harwell
铝, 钢	C, N 或 Ar	10X	苏 Польшов
52100 钢	N	2X	美 N.R.L
304 和 416 不锈钢	N, Co	20X—100X	美 N.R.L

点已为实验所证实。例如，注入 N 的试样，磨损掉 12 μm 之后，发现还有 30% 的注入量的氮留在表面。

抗高温氧化及水溶液中的腐蚀性能 有不少实验说明离子注入能提高一些合金的抗高温氧化性能。譬如，钛合金常因在 500—600 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化而使其寿命和

工作参数受到限制。美国海军实验室利用钡、钙离子注入钛合金，发现注入后的钛合金的高温氧化速度大为下降：注入 Ba⁺ 使 Ti 合金在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化速度下降 80 倍。注入 Ca⁺ 也使其氧化速度下降，只是效果稍差。电子显微镜及电子衍射实验证明，注入 Ba 的钛在高温时形成了一些钛酸钡的物质，成一阻挡层，从而阻碍了氧往 Ti 中渗入。此外，还有用其它种类的离子注入铝、不锈钢等材料，使它们的性能有不同程度的提高。

注入冶金学及其它

离子注入为什么会产生这些效应？注入使材料发生怎样的微观结构的变化？这些变化有什么规律性与特殊性？

总的来说，离子注入打破了常规方法所得合金必须遵守的基本规律——热力学平衡条件——的限制，得到种种不平衡的结构。杂质是在较低的温度下硬挤进金属晶格中去的，所以它可以把任何一种元素“溶解”到任何一种金属中去。这是常规的冶金方法所做不到的。比如，钨与铜是相互不溶解的，即使在液态也是如此，所以用常规的方法得不到钨-铜合金。但当钨注入铜时，发现钨很好溶入铜，没有第二相析出。又如铜和银在一起熔化后冷却下来，得到的基本上是两相：铜和银，相互溶解量极少。但用一种近年来发展起来的“离子混杂”的注入技术，可以得到按任意比例相互溶解的单相铜-银合金。此外，要在金属中溶入大量的气体，对于常规冶金法来说也是件难事，但离子注入很容易做到这一点。

这种含有过量的溶质元素的金属，总是不稳定的，称为亚稳态，注入可得到一系列的亚稳态合金。即原有金属的晶格规则排列可以完全被打乱。这时，注入薄层成为非晶态。晶体金属变成非晶态之后，就具有出奇好的强度、韧性、耐磨和抗蚀性能。这是大有作为的。当然并非任意种元素注入任意种金属都能产生非晶态，这要通过实验找到合适的组合以要用较高的注入剂量。

离子注入还可使测定材料的某些物理参数大为简便。比如，测定元素在金属中的扩散速度，过去用示踪原子法，十分麻烦且耗时甚多。现用离子注入法，配之以用加速器进行的背散射技术，就变得十分简便，而且可测到较低温度下的扩散系数。这是前法无法比拟的。

离子注入还可用来探索材料中某些过程发生的真实情况。例如，有些低合金钢在 650—850 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内保持一段时间就易产生所谓四火脆性的问题。业已查明这是由微量元素 Sb、Sn、As、P 等所造成的，并已知加入少量的 Ti 就能克服这种脆性。离子注入法可以探明 Ti 的作用机制。美国科学家用离子注入证明 Ti 有“吸住”Sb 的本领。晶内析沉出来的 TiC“吸住”了 Sb，使它不在晶边析出，从而消除 Sb 的有害影响。

用离子注入来测定某些金属的参数，研究金属结

构变化规律的一门科学,称之为注入冶金学。

离子注入还可用来研究快中子核反应堆以及可控热核反应堆所用的材料受强烈辐射之后所发生的变化。几小时的离子注入可模拟在堆内使用十年所发生的辐照损伤情况,所以,它是研究发展这些类型的反应堆材料的有力工具。

工业应用实例及离子注入优缺点

离子注入不仅已取得上述的实验室试验结果,而且在工业运用方面已跨出可喜的一步。英国哈威尔实

表 2. 离子注入工业运用实例

工 件	材 料	注入剂量	效 果
切纸刀	1C-1.6Cr 钢	$8 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$	2×(寿命)
冲头(塑料工业)	镀 Cr	$4 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$	改 进
钻头(塑料工业)	高速钢	$8 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$	4×
切橡胶刀	WC-6%Co	$8 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$	12×
工 具	12Cr 钢	$4 \times 10^{17} \text{N}^+/\text{cm}^2$	大大减少 磨损
模 具	WC-6%Co	$5 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$	5×

验室在 1978 年报道他们的一些例子,见表 2。

虽然加速器成本昂贵,但以拉丝模为例,详细计算了投资、运行费用,结果表明注入费用使模具增加成本三分之一,但它的收益是寿命延长五倍,所以离子注入在经济上也是有吸引力的。

其他实际运用例子还有像汽车工业用于冲压加工的模具,直径约 20cm,经电镀铬而未注入的在冲二万个零件之后就有损坏了。但经注入处理的,在冲五万个零件之后尚未发现有磨损,估计可提高寿命近 10 倍。此外,波来烧油电厂的喷油咀,经注入 B 或 Ti 后,在使用 8000 小时后其孔径增加量只有未注入的经使用 3000 小时的 1/3~1/2。

基于这些实验结果,目前英国正在建造靶室直径达 2.5 米束流可达 10~20mA 的金属离子注入机,以便工业运用。现已能对一吨多重的齿轮、轧辊等大型零件进行注入。

总之,离子注入用作表面改性有许多优点。它可以把任何种元素注入材料,只改变表面层的性能而不影响内部性能。因为是低温处理,不影响工件尺寸和表面精度。所得表面层与基体材料无界面,没有通常镀层的剥落问题。并且它可以节省材料。因为它是在真空中由电控制、操作,所以易于精确控制,而且操作是无毒,无废物处理问题。

离子注入自然也有它的缺点。如,所得的处理层毕竟是很薄的。注入也仅适于能直射到的外表面。处理小孔内面还有困难。系统复杂,设备昂贵。而且其规律性还不很清楚。