

金属离子高温注入原理与工艺研究*

雷明凯, 李 朋, 常海威, 陈 涛

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 采用离子与固体相互作用理论和辐照增强扩散理论建立了金属离子高温注入的传质模型, 利用有效形成热理论建立了金属离子高温注入合成金属间化合物相形成预测模型。采用MEEVA源进行了Al离子高温注入镁合金AZ31表面改性。利用Rutherford背散射和X射线衍射方法分析了注入改性层的成分与相结构, 利用动电位阳极极化测量及摩擦磨损试验测定了注入改性镁合金AZ31的耐腐蚀、抗磨损性能。计算的Al离子高温注入镁合金AZ31的成分—深度分布及金属间化合物 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 形成规律与试验测量结果相符。注入剂量为 $6 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的Al离子高温试样, 腐蚀电位和孔蚀击穿电位分别达到 -1180 mV(SCE) 和 -480 mV(SCE) , 维钝电流密度较原始镁合金试样的电流密度约降低1个数量级。高温注入镁合金试样的磨痕较窄, 磨损量较原始试样减小约20%。Al离子高温注入显著改善了镁合金AZ31的耐腐蚀、抗磨损性能。

关键词: 高温离子注入; 镁合金; 金属间化合物; 腐蚀; 磨损

中图分类号: TN305.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)02-0001-05

Principal and Technology of Metal Ion Implantation at Elevated Temperatures

LEI Ming-kai, LI Peng, CHANG Hai-wei, CHEN Tao

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024 China)

Abstract: A mass transfer model is built up for metal ion implantation at elevated temperatures based on the transport of ions in solid and the radiation enhanced diffusion theory, and the effective formation heat model is built to predict the intermetallics formation during the ion implantation by introducing. The surface modification of AZ31 magnesium alloy by Al ion implanting at elevated temperature is carried out in a MEVVA 80-10 ion implantation system. The concentration-depth profiles of implanted Al and the microstructure of implanted samples are analyzed by Rutherford backscattering spectrometry and x-ray diffraction, respectively. The calculated concentration-depth profiles and the predicted formation of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ intermetallics are consistent with the measurement results. The AZ31 magnesium alloy samples implanted with an implantation dose of $6 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ have the highest corrosion potential of -1180 mV (SCE) and pitting corrosion breakdown potential of -480 mV (SCE) . Their passive current density is reduced correspondently by about one order that of the original sample. The worn grooves observed on the Al ion implanted samples at elevated temperature is narrow with a reduced wear rate of about 20% that of the original sample. The Al ion implantation into AZ31 magnesium alloys at elevated temperature improves significantly performance of anti-corrosion and wear-resistance.

Key words: ion implantation at elevated temperature, magnesium alloys, intermetallics, corrosion, wear

0 引 言

离子高温注入是利用大束流密度的离子轰击或辅助外热源加热, 在基体温度升高条件下实现的

离子注入过程。旨在增加注入改性层厚度, 克服常规离子注入层浅、改性作用有限的弊病, 满足产业化应用的需求^[1,2]。金属离子高温注入有效提高金属离子的注入深度, 注入表面形成连续的金属间化合物层, 均有助于改善表面的耐磨损、抗腐蚀, 以及抗氧化性能^[3,4]。随着金属离子高温注入技术与装备

收稿日期: 2006-01-23; 修回日期: 2006-02-23

基金项目: *教育部高校优秀青年教师教学科研奖励计划项目

作者简介: 雷明凯(1963—), 男(汉), 辽宁辽阳人, 教授。

的不断发展,金属离子高温注入原理的研究日益深入。金属离子注入的传质动力学和热力学,包括注入粒子的传质机理、溅射特性、注入过程中金属间化合物相形成及转变规律的研究,为离子注入改性层中注入粒子的分布和形成化合物的种类提供了理论依据,并为实现注入过程的优化和控制,进而提高金属离子高温注入的改性作用创造了条件^[5-8]。文中介绍了金属离子高温注入的注入粒子传质机理和高温注入过程金属间化合物相形成预测模型,结合Al离子高温注入镁合金AZ31,验证注入粒子传质动力学和热力学理论模型的正确性,以及高温注入对耐磨损、抗腐蚀改性作用。

1 金属离子高温注入的传质机制

为了弄清高温离子注入的传质机理,国际上开展了包括建立离子注入过程的传质模型及离子注入的计算机模拟等大量的理论研究。Eltoukhy和Greene^[9]依据金属离子高温注入系较高的基体温度促进离子扩散的观点,以Fick第二定律为基础,将离子注入所产生的大量非平衡缺陷对扩散的增强作用,通过试验拟合出金属离子高温注入的扩散系数,描述注入粒子的扩散行为,获得其浓度-深度分布。Hautala^[10]同时从理论上应用Monte Carlo模拟描述注入粒子传质行为。文中针对金属离子高温注入金属材料的传质过程,结合动态Monte Carlo方法和辐照增强扩散理论,描述了金属离子高温注入传质过程。

假定注入粒子为唯一扩散元素,根据离子辐照增强扩散理论,离子注入对自扩散系数 $D^*(x)$ 的增强作用可以表示为

$$D^*(x) = D_v C_v^0 + D_v C_v(x) \quad (1)$$

式(1)中, C_v^0 为平衡空位浓度, $C_v(x)$ 为辐照产生的稳态缺陷浓度。 D_v 为空位扩散系数, 且 $D_v C_v^0 = D^0$ 为热扩散系数。由成分归一化条件可通过求解移动边界系统的注入粒子扩散方程和非平衡空位扩散方程获得注入粒子和空位的浓度-深度分布

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D^*(x) \frac{\partial C_{im}}{\partial x} \right] + V \frac{\partial C_{im}}{\partial x} + J g_{im}(x) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} - \frac{C_v}{\tau_v} + J g_v(x) \quad (3)$$

式(2)和(3)中, C_{im} 为注入粒子浓度, V 为离子注入表面退让速度, J 为注入束流密度, τ_v 为空位寿命, $g_{im}(x)$ 和 $g_v(x)$ 分别为注入离子和辐照产生空位的分布函数。基于非晶靶假设,离子注入表面溅射作用造成的表面退让速度 V 为

$$V = J \times \left[\frac{Y_{ta}}{N_t} C_{ta}(0, t) + \frac{Y_{im}}{N_{im}} C_{im}(0, t) \right] \quad (4)$$

式(4)中, $g_{im}(x)$ 和 $g_v(x)$ 可分别表示为

$$g_{im}(x) = \frac{1}{N_t} \frac{dW_{im}(x)}{dx} \quad (5)$$

$$g_v(x) = \frac{1}{N_t} \frac{dW_v(x)}{dx} \quad (6)$$

式(5)和(6)中, N_{im} , N_{ta} 为注入粒子、靶原子的原子密度, Y_{im} , Y_{ta} 为注入粒子、靶原子的溅射产额, W_{im} , W_v 为注入离子、空位射程的概率分布密度函数。式(5)和(6)可由注入离子动态Monte Carlo模拟求出。根据辐照增强扩散理论中的线性退火理论可确定空位寿命。

由于注入粒子碰撞级联与扩散过程在时间尺度上的显著不同(级联发展的时间仅约为一个扩散跳动时间),采用有限差分方法求解注入粒子和非平衡空位扩散方程[式(2)和(3)]。依据所选体系的初始条件和边界条件,选定离子的注入剂量步长 $\Delta\phi$, 设定时间步长 $t = \Delta\phi/J$, 再通过求得的差分解修正靶的成分、密度,并将其作为扩散方程下一时刻解的初始值。注入完成后给出注入粒子浓度-深度及相关数据输出。

2 金属离子高温注入金属间化合物形成的有效形成热模型

由于合金体系中不同元素间固态界面反应的非平衡传质特性,化合物相生长界面上实际参加反应的原子浓度不依赖于元素的绝对浓度,合金系的最低共晶温度共晶体的成分或最低液相温度的成分,以及不同种类原子的扩散势垒和迁移能力等因素,都影响生长界面上发生固态反应的实际浓度,二元合金系固态反应过程中形成的化合物并非具有最小标准形成热的化合物。Pretorius^[11,12]采用有效浓度近似给出固态反应界面上的实际浓度,计算

界面反应形成化合物的形成热, 进行化合物形成的预测。金属离子高温注入金属传质界面上金属间化合物形成是一个典型的动态非平衡过程, 注入金属原子的最大迁移能力和最有效混合发生在二元合金系的最低共晶温度共晶体成分或者最低液相温度成分。对于确定的晶体结构和化学键类型, 固态扩散的激活能直接与固体的熔点成正比, 因此, 二元系最低共晶温度共晶体成分或最低温度液相成分分为有效浓度。金属离子高温注入温度通常为 $1/2$ 最低共晶温度或最低液相温度, 该温度下的固态反应 ΔS 仅为 $\pm 0.001 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{at})^{-1}$, 固态界面反应的 Gibbs 自由能变化近似为^[7,8]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H \quad (7)$$

式(7)中, ΔH 为温度 T 时界面反应的形成热。金属离子高温注入的有效形成热 $\Delta H'$ 表达式为^[7,8]

$$\Delta H' = \Delta H^0 \frac{\text{有效浓度中控制元素的浓度}}{\text{形成化合物中控制元素的浓度}} \quad (8)$$

式(8)中, ΔH^0 为金属间化合物的标准形成热。

3 Al 离子高温注入 AZ31 镁合金耐磨损、抗腐蚀表面改性

Al 离子高温注入 AZ31 变形镁合金工艺采用 MEVVA80-10 型金属蒸发真空弧离子注入机进行^[13]。采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析注入试样表面相结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。采用多功能离子束分析系统进行注入表面成分的 Rutherford 背散射分析。采用 EG&G PAR 273 型恒电位仪测定高温注入 AZ31 镁合金阳极极化曲线, 试验溶液为 $\text{pH} = 12$ 的 0.01 mol/l NaCl 。采用 CETR UMT-2 型往复式摩擦学试验机进行球-盘式摩擦磨损试验, 采用 $5 \mu\text{m}$ 针尖的 SH-3H 型表面轮廓仪测量磨痕横截面轮廓, 估算磨损量。

图 1 给出了注入能量为 45 keV , 注入剂量分别为 $2, 6 \times 10^{16}, 1 \times 10^{17} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Al 离子, 在试样温度 300°C 下注入 AZ31 镁合金的 Al 浓度-深度分布结果。采用式(2)和(3)计算的 Al 的注入峰值浓度为 $3.7, 4.9, 6 \text{ at.}\%$, 注入深度为 $800, 1000, 1300 \text{ nm}$ 。RBS 测量的 Al 离子峰值浓度为 $8 \text{ at.}\%$, 注入深度为 1200 nm , 计算与试验测定的峰值浓度和注入深度基本一致。相应离子注入条件下, AZ31 镁合金试样的 XRD 谱如图 2 所示。原始镁合金试样由 $\alpha\text{-Mg}$ 相组成, 同时少量的和污染的 MgO 相杂质相被记

录。Al 离子高温注入试样均记录到 61.74° 增加的 β 相衍射峰, 表明大束流密度注入导致试样表面温度升高 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相量增加所致。

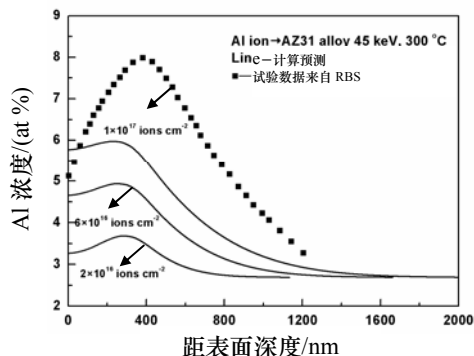


图 1 300°C , 注入能量 45 keV , 注入剂量 $2 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}, 6 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}, 1 \times 10^{17} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Al 离子注入 Mg 合金靶的浓度-深度分布

Fig.1 The calculated concentration-depth profiles of Al ion with an implantation energy of 45 keV implanted into Mg alloy with implanted dose of $2 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}, 6 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $1 \times 10^{17} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 300°C .

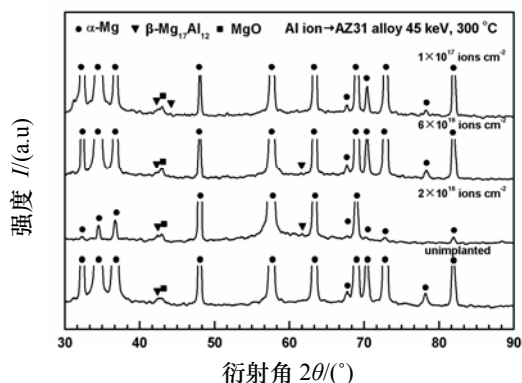


图 2 Al-Mg 二元系有效形成热图

Fig.2 The effective formation heat diagram of Al-Mg binary system.

图 3 给出了 Al-Mg 二元合金系计算的有效形成热图。由 Al-Mg 二元相图可知, 存在 Al_3Mg_2 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 两种金属间化合物。以最低共晶体成分为有效浓度, $C_{\text{Mg}} = 69 \text{ at.}\%$, $C_{\text{Al}} = 31 \text{ at.}\%$ 。通过比较确定反应界面的控制元素, Al 离子高温注入 Mg 反应界面上形成金属间化合物相时 Al 均为控制元素。计算的 Al_3Mg_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相的有效形成热分别为 -10.24 和 $-15.21 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{at})^{-1}$ 。比较可知, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$

相具有最小的有效形成热,即为Al离子高温注入Mg靶的先形成相,有效形成热模型的预测结果与试验结果相符。

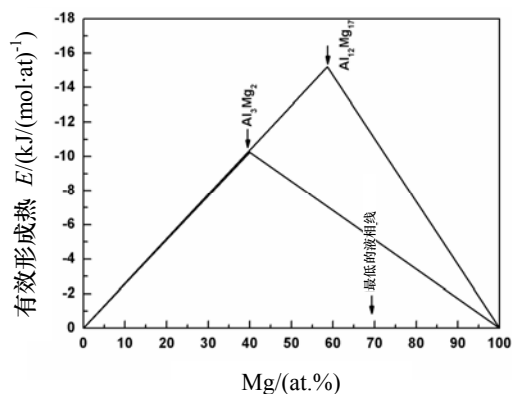


图3 300℃, 注入能量 45 keV, 注入剂量 2×10^{16} ions·cm $^{-2}$, 6×10^{16} ions·cm $^{-2}$, 1×10^{17} ions·cm $^{-2}$ 的Al离子注入Mg合金的XRD谱

Fig.3 The XRD patterns of Al ion with an implantation energy of 45 keV implanted into Mg alloy with implanted dose of 2×10^{16} ions·cm $^{-2}$, 6×10^{16} ions·cm $^{-2}$ and 1×10^{17} ions·cm $^{-2}$ at 300℃.

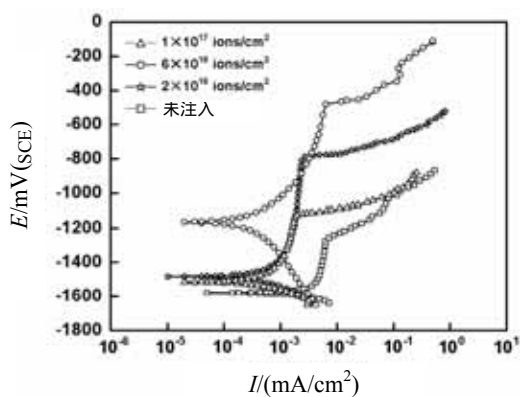
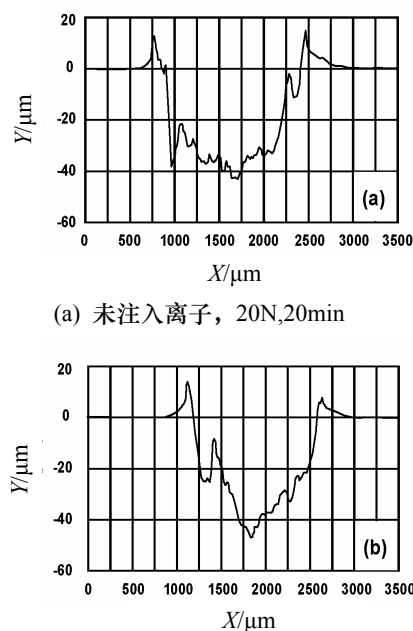


图4 Al离子300℃高温注入AZ31镁合金在pH=12, 0.01 mol/l NaCl溶液中的阳极极化曲线

Fig.4 The anode polarization curves of the unimplanted and Al ion implanted AZ31 magnesium alloy with implantation dose of 2×10^{16} , 6×10^{16} and 1×10^{17} ions·cm $^{-2}$ at temperature of 300℃ in the 0.01 mol/l NaCl solution with pH value of 12.

图4给出了上述3种注入剂量条件下, Al离子高温注入AZ31镁合金试样在pH=12的0.01 mol/l NaCl溶液中的阳极极化曲线。所有试样均经历阳极活化溶解、钝化和孔蚀击穿三个阶段, 高温注入镁

合金试样的耐腐蚀性能均明显改善。原始AZ31镁合金的腐蚀电位和孔蚀击穿电位分别为-1580 mV(SCE)和-1250 mV(SCE), 其钝化电流密度在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mA·cm $^{-2}$ 间。注入剂量为 6×10^{16} ions·cm $^{-2}$ 的Al离子高温注入的腐蚀电位和孔蚀击穿电位分别高达-1180 mV(SCE)和-480 mV(SCE), 维钝电流密度约降低了1个数量级。高温注入试样耐蚀性的改善一方面取决于 α 基体中Al含量的提高, 另一方面注入表层 β 相的机械阻挡作用。图5给出了注入剂量为 1×10^{17} ions·cm $^{-2}$ 的Al离子高温注入试样在20 N载荷下磨损20 min的磨痕横截面轮廓曲线。原始镁合金试样磨痕较宽, 塑性变形严重, 磨损量大。高温注入试样磨痕较窄, 磨损量较原始试样减小约20%。高温离子注入磨损性能的提高主要源于增加的镁氧化物的强韧性, 粘覆于磨损表面, 具有一定的抗磨减摩作用。



(b) 注入Al离子 6×10^{16} ions, 300℃, 20N, 20min

图5 未注入(a)及300℃高温Al离子注入AZ31镁合金(b)在20 N载荷下, 磨损20 min的划痕横截面轮廓曲线
Fig.5 The profilometer curves on cross-section of wear track under 20 N load for 20 min. (a) unimplanted (b) implanted with a dose of 6×10^{16} ions·cm $^{-2}$ at 300℃.

4 结论

(1) 采用建立的金属离子高温注入传质模型和合成金属间化合物的有效形成热模型, 计算Al离子

高温注入镁合金AZ31 的浓度—深度分布, 预测 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 金属间化合物的形成, 理论分析结果与实验结果相符。

(2) Al离子高温注入显著改善AZ31 镁合金耐腐蚀性能, 注入剂量为 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 试样的腐蚀电位和孔蚀击穿电位分别达 -1180 mV(SCE) 和 -480 mV(SCE) , 维钝电流密度较原始试样降低约1个数量级。

(3) Al 离子高温注入改善 AZ31 镁合金耐磨损性能, 高温注入试样的磨痕较窄, 磨损量较原始试样减小约20%。

* 本文采用多种理论, 探索建立金属离子高温注入的传质模型和合成相形成模型…难以贯彻新标准, 应作者要求保留其沿用传统专业名称和非法定单位。

参考文献:

- [1] Knight S T, Evans P J, Samandi M. Titanium aluminide formation in Ti implanted Aluminum alloy [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 119: 501-504.
- [2] Lei M K, Zhang Z L, Ma T C. Plasma-based low-energy ion implantation for low-temperature surface engineering [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 317-325.
- [3] Miao W, Tao K, Liu X T, et al. Quantitative depth profiling of Al_3Hf phase formed by Hf ions implantation into aluminum [J]. Vacuum, 2003, 69: 467-472.
- [4] Liu P Y, Tao Y, Pen G, et al. The influence of Nb and Al implantation on the oxidation behavior of Ti-60 alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128-129: 89-93.
- [5] 常海威, 陈涛, 雷明凯. Cr 离子高温注入 Al 靶的传质模型 [J]. 金属学报, 2004, 40 (6): 629-633.
- [6] Chang H W, Chen T, Lei M K. Mass transfer of metal ion implantation into metal target at elevated temperature [J]. Computational Materials Science, 2005, 33: 459-466.
- [7] 陈涛, 常海威, 雷明凯. Al 离子高温注入 Fe 靶的表面合金化研究 [J]. 金属学报, 2005, 41 (4): 417-420.
- [8] Chen T, Chang H W, Lei M K. Prediction of intermetallics formation during metal ion implantation into Al at elevated temperature [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, 240: 653-660.
- [9] Eltoukhy A H, Greene J E. Diffusion enhancement due to low-energy ion bombardment during sputter etching and deposition [J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51: 4444-4452.
- [10] Hautala M. Monte-Carlo calculation of low energy ion collection in the presence of sputtering, range shortening, knock-on and diffusion [J]. Radiation Effects, 1980, 51: 35-42.
- [11] Pretorius R. Prediction of silicide first phase and phase sequence from heats of formation. Materials Research [J]. Symp Proceeding, 1984, 25: 15-20.
- [12] Pretorius R, Marais T K, Theron C C. Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model [J]. Materials Science and Engineering R, 1993, 10: 1-83.
- [13] 李朋. 铝离子注入 AZ31 镁合金的腐蚀磨损研究 [D]. 工学硕士论文, 大连理工大学, 2005: 41-42.

作者地址: 大连市 大连理工大学 116024
材料学院表面工程研究室
Tel: (0411)84707255
E-mail: surfeng@dlug.edu.cn

• 学术动态 •

“制造与再制造中的堆焊技术”学术会议 5月在郑州召开

由中国机械工程学会焊接分会堆焊及表面工程专业委员会、中国设备管理协会再制造技术委员会和中国工程机械学会维修工程分会联合主办, 以“制造与再制造中的堆焊技术”为主题的学术会议定于2006年5月28~30日在河南郑州举行。会议旨在交流堆焊技术在制造与再制造工程中的应用, 促进堆焊技术在各行业的发展, 扩大堆焊技术在我国的影响, 并交流其它表面工程方面的研究成果与应用。

会议秘书处: 北京市丰台区杜家坎21号(100072)
再制造工程系

联系人: 赵军军 Tel: (010)66719249