

离子注入碳对纯铁表面初始氧化行为的影响

王 茜, 蒙大桥, 刘柯钊, 肖 红

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 用俄歇电子能谱 (AES) 研究高真空室中纯铁和多能量叠加注碳纯铁表面与氧气吸附及初始氧化过程。纯铁表面的吸附及初始氧化的速率大于注碳纯铁表面的吸附及初始氧化的速率, 离子注入碳使纯铁表面的抗氧化性能增强。

关键词: 离子注入; 碳; 初始氧化; 俄歇电子能谱

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0065-05

Initial Oxidation Study of Pure Iron Surface with Implantation of Carbon Ions

WANG Qian, MENG Da-qiao, LIU Ke-zhao, XIAO Hong

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry CAEP, Mianyang Sichuan 621900)

Abstract: The initial oxidation of pure iron and implanted samples which were overlapped energy ion-implanted with C ions was studied by auger electron spectroscopy (AES). The velocity of adsorption and initial oxidation on the surface of pure iron is quicker than that of its C ion-implanted samples. The study indicates that the implanted samples anti-oxidized properties are improved apparently.

Key words: ion-implantation; carbon; initial oxidation; auger electron spectroscopy

0 引 言

为了研究离子注入在核材料和昂贵材料上应用的可能性, 在普通材料纯铁上进行离子注入碳的研究。利用俄歇电子能谱研究离子注入碳改性前后纯铁表面的吸附及初始氧化行为, 有助于加深对离子注入后金属表面氧化腐蚀机理的认识。

1 试验部分

1.1 离子注入

离子注入实验在 LZD-800 型多功能离子注入机上完成。选用尺寸为 $\phi 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的工业纯铁作为样品。将其用水砂纸逐级至 1200 号砂纸进行打磨, 清洗晾干后, 放入真空室, 待本底真空达到约 $7 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 开始离子注入。离子源靶材采用纯度大于 99.9 % 的德国进口石墨。靶材的冷却方式为循环水冷却, 监测温度在 373 K 左右。注入前, 用低能量、大束流的氩离子清洗纯铁样品表面约 30 min, 获得洁净的纯铁表面; 然后, 在纯铁表面

注入 C 离子。注入方式采用多能量叠加注入^[1], 即将 55 keV、45 keV、30 keV、20 keV、10 keV 五个能量的 C 离子从高到低依次注入纯铁样品表面, 总注入剂量为 $1.15 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ 。利用 TRIM98 程序^[2]模拟计算结果和离子注入公式^[3]可计算出离子注入的工艺参数, 结果见表 1。

表 1 多能量叠加离子注入的参数
Table 1 Ion-implanted parameters of overlapped energy

能量/ keV	10	20	30	45	55	总计
束流密度 / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	6	12	17.8	17.8	9	
离子注入 / $(\times 10^{17} \text{ cm}^{-2})$	1	1	1.5	4	4	11.5
时间/ s	2700	1350	1350	3600	7200	16200

1.2 氧化分析过程

用 4.0 keV 的 Ar 离子溅射除去纯铁表面的氧化物及碳的污染物, 直到用 AES 基本检测不到 C 和 O 元素为止, 随后在 $9.31 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 的压力下进行

16 min 的本底真空下氧的吸附, 氧气的纯度大于 99.999 %; 再在 6.67×10^{-6} Pa 压力下, 通过针形阀将 O_2 通入分析室中, 对清洁纯铁表面进行氧化约 14 min。氧化同时, 采用 PHI-650 SAM 俄歇电子能谱仪的深度剖析(profile)形式获取氧化过程中各元素的原子数分数及 Fe 元素的 AES 分谱。谱仪采用 LaB6 灯丝的同轴电子枪和筒镜型能量分析器(CMA), 入射电子的能量从 10 keV~100 keV 可调。分析室的本底真空优于 6.5×10^{-8} Pa。

用 4.0 keV 的 Ar 离子对注碳纯铁表面进行溅射, 溅射 5 min 后注碳纯铁表面达到富碳层, 然后进行注碳纯铁表面吸附及初始氧化试验。试验条件及过程与纯铁表面吸附氧化条件及过程相同。

2 结果与分析

2.1 纯铁的吸附及初始氧化过程

图 1 是利用俄歇电子能谱仪获得吸附和氧化过程中各元素的原子数分数。从图 1 看, 纯铁吸附过程 (0~16 min) 氧元素的原子数分数变化曲线呈缓慢上升趋势, 说明氧不断吸附在纯铁表面。此时从图 2 看, Fe 的俄歇特征峰强度逐渐减弱, 但位移并未偏移; 说明氧并未与基体发生强烈化学反应。

从图 1 看, 充氧过程中 (16~30 min), 氧元素百分含量变化曲线的斜率增大且增长幅度很大, 说明此时吸附在纯铁表面的氧解离并与基体发生了反应并形成了氧化物。从 Fe 的俄歇分谱来看 (图 2), 充氧的过程中 Fe 的俄歇特征峰的峰形发生了变化, 说明氧与纯铁可能发生了强烈的化学作用。

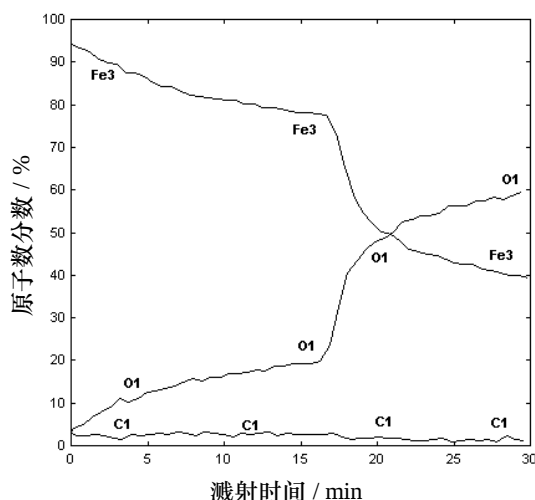


图 1 Fe 的吸附和氧化过程

Fig.1 Adsorption and oxidation process of Fe

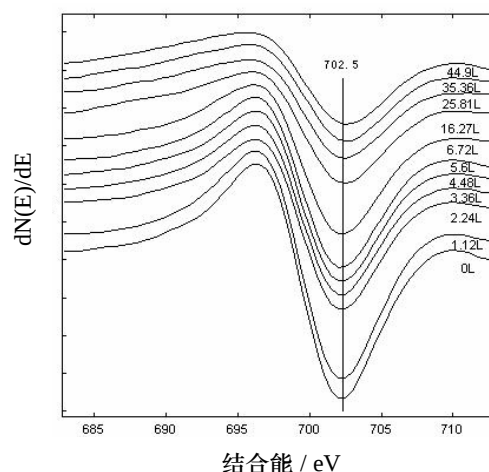


图 2 不同 O_2 暴露剂量下 Fe 的 AES 微分谱

Fig.2 AES of Fe exposed to O_2 for pure iron

从图 3 可知, 图底部曲线变化微小的峰代表了本底真空吸附过程氧的俄歇特征峰, 此时氧 KLL 为 512.5 eV, 曲线发生很大变化的峰是充氧过程中氧的俄歇特征峰, 对比可以看出, 充氧过程氧的俄歇特征峰的强度增强, 且位移向右偏移 0.9 eV, 该现象也说明了充氧过程中纯铁与氧之间发生了化学反应, 并可能有氧化物生成。

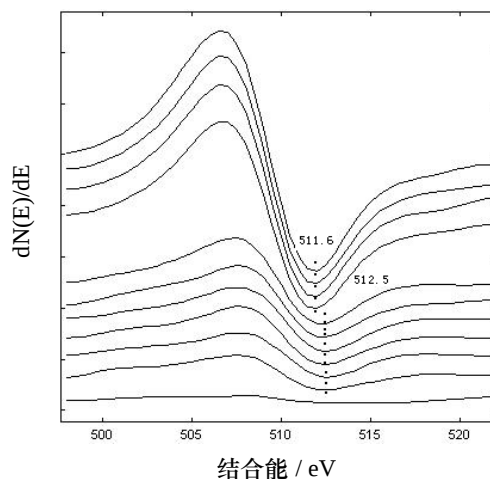


图 3 纯铁表面吸附和氧化过程 O (KLL) 谱

Fig.3 AES of O(KLL) exposed to O_2 for pure iron

从图 4 可知, 本底真空吸附 16 min 后, O/Fe 的比为 0.25, 说明此时氧已吸附在纯铁表面; 充入氧气 4.1 min 后, O/Fe 的比为 1.0, 此时纯铁与氧气可能已经发生反应, 但不能确定一定生成的是氧化亚铁, 因为也可能是氧化亚铁和氧化铁的混合物; 充入氧气 44.9 L 后, O/Fe 的比为 1.5, 此时氧化物可能完全是氧化铁。

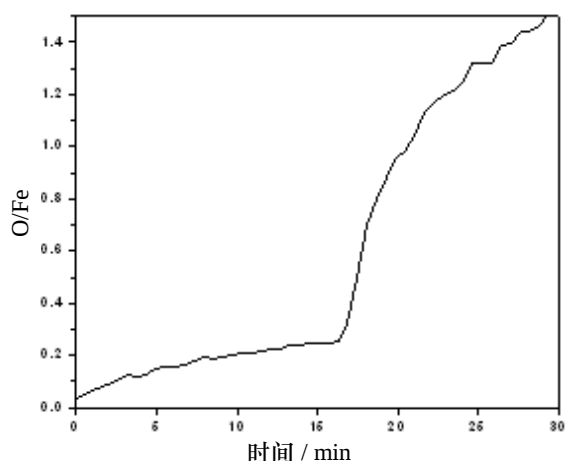


图4 纯铁表面吸附和氧化过程 O/Fe 比

Fig.4 O/Fe ratio of adsorption and oxidation process

2.2 注碳纯铁吸附及初始氧化过程

图5和图6分别是利用俄歇电子能谱仪的深度剖析功能获得的注碳纯铁样品及其吸附和氧化过程中各元素的原子数分数。可知,注碳纯铁表面在本底真空下的吸附过程中(0~16 min)氧元素的百分含量变化十分微弱,曲线的斜率基本趋近于零。与纯铁吸附过程(16~30 min)相比较,注碳纯铁表面吸附氧的能力明显减弱,一种原因可能是由于注入的碳离子与基材生成了碳化物,碳化物的形成阻塞了氧的扩散通道;另一种原因可能是注入的碳离子将纯铁表面的吸附空位占据了,使得氧的吸附位减少。充入氧气后,氧的原子数分数急剧增加,但氧化过程中氧的总原子数分数还是远远小于纯铁充氧的过程中氧的总原子数分数,说明离子注入碳后,纯铁表面与氧的反应能力也减弱。

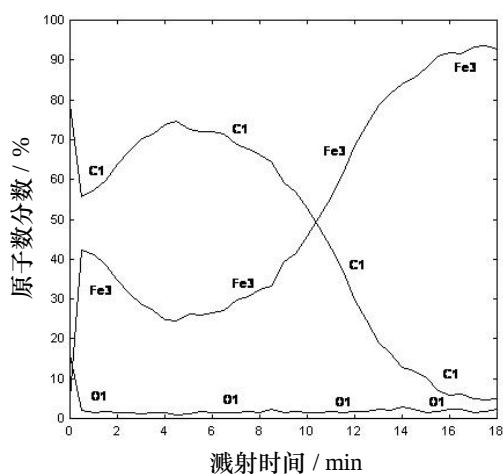


图5 注碳纯铁样深度剖析

Fig.5 Depth profiles of implanted samples

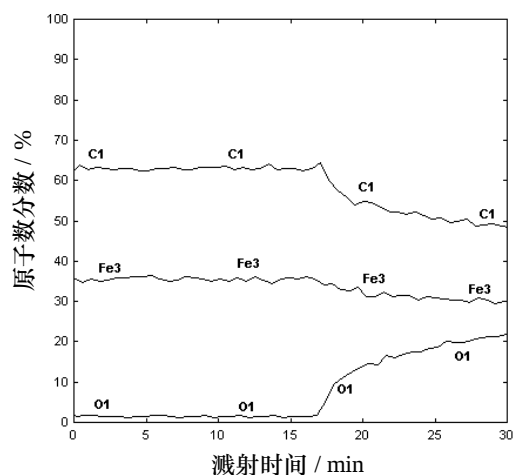
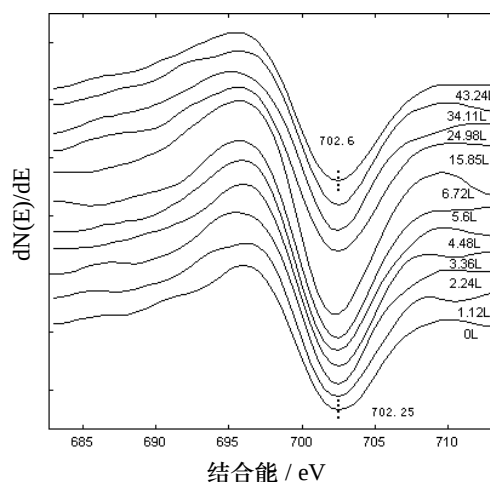


图6 注碳纯铁表面吸附和氧化过程

Fig.6 Adsorption and oxidation process of implanted samples

从图7可知,注碳纯铁吸附和氧化过程中Fe的俄歇特征峰强度逐渐减弱,位移略向左偏移,说明氧与基体之间发生了反应,但无法确定生成了何种氧化物。氧气暴露量为0 L时Fe的俄歇特征峰为702.25 eV,氧暴露量为43.24 L时Fe的俄歇特征峰为702.6 eV。位移偏移的很小,说明注碳纯铁表面与氧的作用很微弱。此时,从O的AES表面与氧的作用很微弱。此时,从O的AES分谱看,本底真空吸附过程中几乎看不见O的俄歇特征谱峰,当充入氧气后,O元素在512 eV处的俄歇特征峰才出现,这也说明本底真空条件下,氧与注纯铁表面未发生强烈的化学作用。当充入大量氧气后,氧才与注碳纯铁表面发生了微弱的反应。

图7 注碳纯铁不同O₂暴露剂量下Fe的AES微分谱Fig.7 AES of Fe exposed to O₂ for implanted samples

从图 8 可知,本底真空吸附过程中 O/Fe 的比基本保持在 0.05;充入氧气 43.24 L 后, O/Fe 的比为 0.74。注碳纯铁吸附和氧化过程中 O/Fe 比较小,说明样品表面 O 原子的含量较少。表面 O/Fe 原子比的增长取决于表面活性位的多寡,也即, O/Fe 原子比曲线斜率与气体在金属表面的粘附系数有关。注碳纯铁表面本底真空吸附过程 O/Fe 原子比曲线斜率明显小于纯铁表面本底真空吸附过程 O/Fe 原子比曲线斜率。可以定性地说明氧气在注碳纯铁表面的粘附系数减小,则氧在注碳纯铁表面的吸附能力减弱。

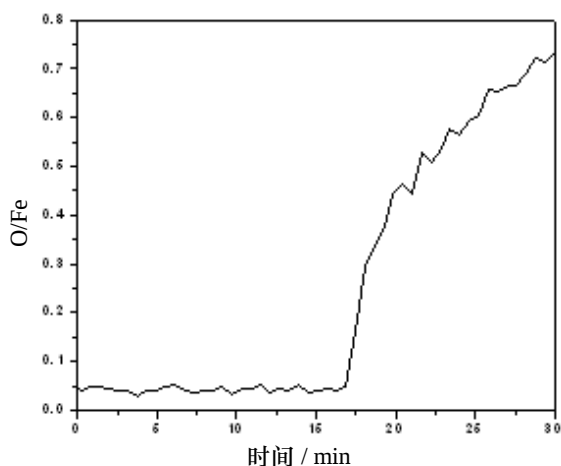


图 8 注碳纯铁表面吸附及氧化过程 O/Fe
Fig.8 O/Fe ratio for implanted samples

2.3 氧化物的原位加热

为了解加热对氧化物及各元素扩散的影响,将经过氧化后的纯铁及注碳纯铁样品在超高真空中进行原位加热。从 373 K 加热到 523 K,加热过程获取俄歇深度剖析图谱,结果如图 9 和图 12 所示。

从图 9 看,随着溅射时间的增长,氧的百分含量逐渐降低。由于溅射时间的变化与温度变化是对应的,则可能是温度升高使氧向基体内部扩散;此时,从 Fe 的俄歇分谱可看出,Fe 的俄歇特征峰强度增强,说明加热促进了纯铁表面的氧化反应。

对比氧化后纯铁加热前后俄歇电子能谱图(图 10),从图可知,纯铁氧化后表面氧的俄歇特征峰十分明显,加热到 373 K 和 523 K 后,氧的俄歇特征峰的强度减弱,也说明加热过程中氧可能向纯铁基体内部扩散。

图 11 为氧化后的纯铁加热后的溅射俄歇电子谱图,纯铁表面生成氧化层的厚度很薄,溅射半分钟后氧元素含量就趋近于零。

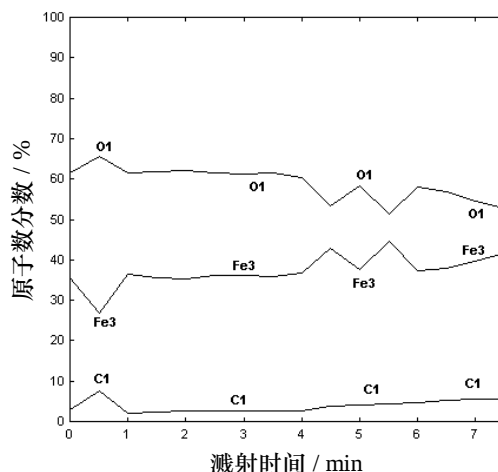


图 9 纯铁氧化后的深度剖析图
Fig.9 Depth profiles of pure iron after oxidation

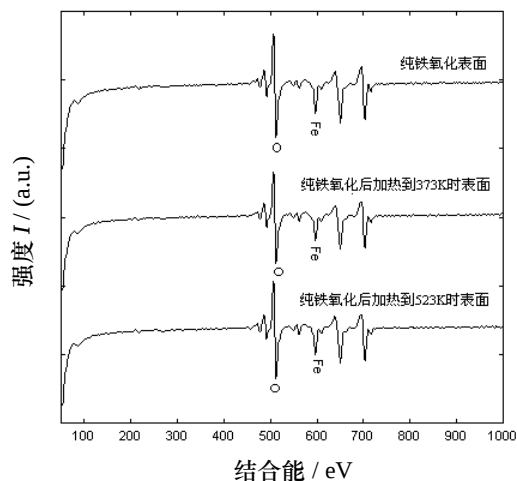


图 10 氧化后纯铁加热前后俄歇电子能谱图
Fig.10 AES of oxidized pure iron before and after heating

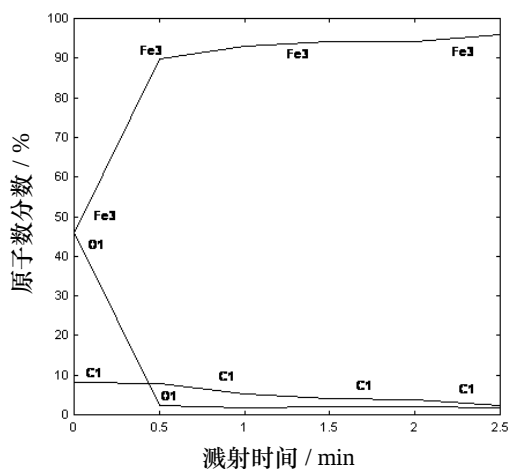


图 11 纯铁氧化加热后溅射过程图
Fig.11 Process of sputtering oxidation of pure iron after heating

从图 12 看, 注碳纯铁样品氧化后加热过程中氧元素的原子数分数逐渐减小, 而碳元素的原子数分数逐渐增大, 说明加热过程中氧向基体内部扩散, 而碳却向表面偏析; 碳含量的增加还有可能是温度升高使碳化亚铁或者碳化铁与氧反应生成的游离碳。离子注入碳后如果对样品进行高温退火处理, 注入的碳离子就会在样品表面富聚, 说明退火处理更利于增强注碳样品表面的抗腐蚀及抗氧化能力。

从图 13 可知, 比较注碳纯铁样品加热前后的俄歇电子能谱图, 加热后氧的特征峰强度减弱。

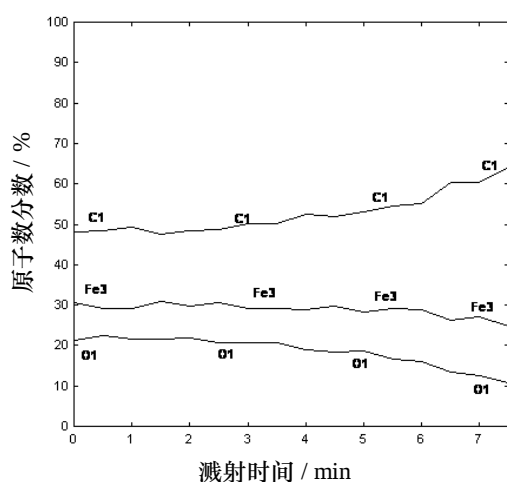


图 12 注碳纯铁样品氧化后的深度剖析图

Fig.12 Depth profiles of implanted pure iron after oxidation

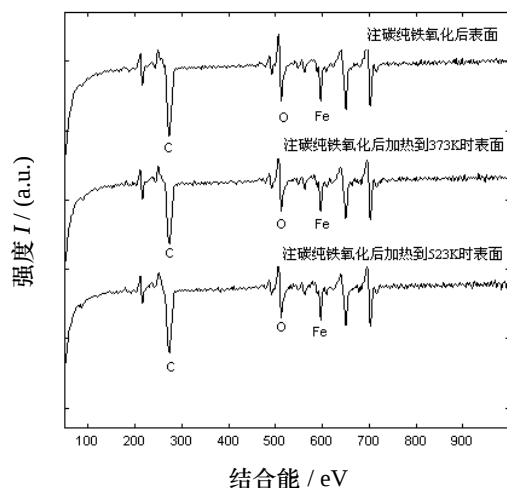


图 13 注碳纯铁氧化加热前后俄歇电子能谱图

Fig.13 AES of oxidized implanted samples before and after heating

从图 14 看, 氧化后的离子注入样品加热后将温度降到 300 K 表面的俄歇电子能谱上, 氧元素的特征俄歇峰强度非常微弱, 可能是因为氧向基体内

部扩散了, 说明高温有利于氧的扩散, 同时会加剧样品表面的氧化反应。

纯铁及注碳纯铁样品氧化后加热研究表明温度升高有利于氧元素向基体内部扩散, 也说明温度升高将加速样品表面的氧化反应; 对于注碳纯铁样品, 加热使碳元素向样品表面偏析, 碳离子向表面偏析有利于表面碳化物的形成, 从而将增强样品表面的抗氧化能力。这两种因素哪种起主导作用还有待进一步研究。

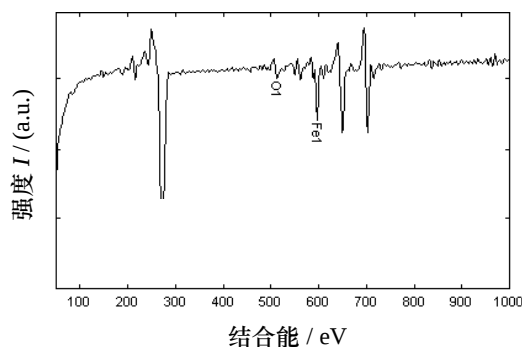


图 14 注碳纯铁样加热后降至 300 K 的俄歇电子能谱

Fig.14 AES of implanted samples at 300K

3 结 论

(1) 纯铁表面的吸附和初始氧化的速率大于注碳纯铁表面的吸附和初始氧化速率。

(2) 升温将加快纯铁及注碳纯铁表面氧化速度。

(3) 研究表明, 离子注入碳使纯铁表面的抗氧化能力增强。

(4) 离子注碳在纯铁表面吸附氧化行为的研究对于特种材料(例如铀)的表面改性研究有指导意义。

参考文献:

- [1] 王茜, 蒙大桥, 刘柯钊, 等. 多能碳离子注入纯铁研究 [J]. 材料保护, 2007, 40(5): 13-16.
- [2] Ziegler J F, Biersack J P, Littmak U. The stopping and range of ions in solids [M]. New york: Pergmon press, 1985.
- [3] 北京市辐射中心. 离子注入原理与技术 [M]. 北京: 北京出版社, 1982.

作者地址: 四川绵阳 919 信箱 214 分箱

621900

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所

Tel: (0816) 2494 384

E-mail: wangqian513@126.com