

# 用掩蔽注入法研究钛注入 H13 钢的耐磨性\*

杨建华<sup>1)†</sup> 张通和<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 南通工学院物理部, 南通 226007)

<sup>2)</sup> 北京师范大学射线束和材料工程教育部重点实验室, 北京 100875)

(2003 年 7 月 24 日收到, 2004 年 3 月 5 日收到修改稿)

采用由金属蒸汽真空弧离子源引出的强束流钛、碳离子对 H13 钢进行表面改性研究. 钛和碳离子注入剂量分别为  $3 \times 10^{17}$  和  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 引出电压分别为 48 和 30kV, 平均束流密度分别为 47 和  $20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 为了保持相同的摩擦磨损实验条件, 注入过程中采用掩蔽注入技术. 摩擦磨损实验结果表明, 钛离子注入 H13 钢提高了其耐磨性, 并大幅度降低其摩擦系数. 利用卢瑟福背散射谱测量了离子注入表面的成分, 并采用逐层递推法得出了钛在 H13 钢中的浓度深度分布, 借助掠面 x 射线衍射考察了注入表面的相结构.

关键词: 钛离子注入, 金属蒸汽真空弧, 卢瑟福背散射, 掠面 x 射线衍射

PACC: 6170T, 8140P, 8115L

## 1. 引 言

H13 钢是制造铝热挤压模具的首选材料, 但是 H13 钢在预热阶段会发生氧化而引起点腐蚀并使模具表面疏松, 导致承载表面过早和突然破损. 因此, 热挤压模具钢的润滑和磨损一直是困扰铝材工业的难题. 基于金属蒸汽真空弧 (metal vapor vacuum arc, 简称 MEVVA) 离子源技术的金属离子束改性技术是近年来发展起来的一项表面技术<sup>[1-3]</sup>, 它是将引出的强束流金属离子加速到约 100keV 注入零件的表面, 形成改性层来提高其耐磨抗蚀性能. 研究表明, 钛离子注入 H13 钢能改善其耐磨性和抗氧化性<sup>[4,5]</sup>. 由于难以保持相同的离子注入和磨损实验条件, 不同研究者有时会得出不同的实验结果, 因此离子注入表面改性的机理还不太清楚<sup>[6,7]</sup>. 一般而言, 钛的浓度深度分布和注入层的微观结构是影响钛离子注入改性效果的重要因素. 俄歇电子能谱 (Auger electron spectroscopy, 简称 AES) 二次离子质谱 (second ion mass spectrum, 简称 SIMS) 和卢瑟福背散射 (Rutherford back scattering, 简称 RBS) 是测量表面元素浓度深度分布的常用方法<sup>[8-10]</sup>. AES 和 SIMS 需要依靠离子溅射才能得到深度分布, 而离子溅射可

能改变被研究区域的性质, 并可能导致错误的结论 (如选择溅射及不均匀的溅射速度等), 因此利用 AES 和 SIMS 进行定量分析比较困难. RBS 分析的特点之一是不必像 AES 或 SIMS 那样需要经溅射剥层, 另外, 样品的冶金结构对 RBS 分析所用的辐射剂量也不敏感. 因此, RBS 是测量表面元素浓度深度分布的较为有效的非破坏性方法<sup>[11]</sup>. 但是, 一方面由于金属离子注入材料改性通常需要高剂量注入 ( $> 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ), 钛的高剂量、高束流注入可使钛在钢中的浓度超过 50%, 甚至使材料各处的总原子浓度可与未注入区域的有较大差别, 亦使钛注入区域与未注入区域的 RBS 谱中来自铁元素的信号明显不同; 另一方面由于钛与铁的质量数之差仅为 8, 因此对于通常使用的  $^4\text{He}^+$  分析束的能量 (2—3MeV) 而言, 将使钛与铁的 RBS 谱重叠而不易分离, 从而难以得到钛在铁中的浓度深度分布. 为此, 本工作在离子注入过程中采用掩蔽注入技术, 以便在同一样品上形成注入和未注入区, 并用针盘仪同时对不同注入区域进行磨损实验, 从而保持完全相同的热处理条件和磨损实验条件, 提出了分离样品中钛、铁 RBS 谱的简单方法, 得出了钛在钢中的浓度深度分布, 并用对表面敏感的掠面 x 射线衍射 (GXR) 技术研究注入层的相结构.

\* 国家自然科学基金 (批准号 59671051), 江苏省教育厅自然科学基金 (批准号 02KJD490001) 及南通工学院基金 (批准号 200347) 资助的课题.

† E-mail: yang.yangyangj@163.com

## 2. 实验条件与方法

实验和分析所用 H13 钢样品为薄片状,为适应掩蔽注入的需要,样品的尺寸有两种,分别为  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$  和  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ ,其成分如表 1 所示.样品放入离子注入室前先经磨光,经常规热处理( $1050^\circ\text{C}$  的真空炉中加热 1h,油淬并在  $500^\circ\text{C}$  下回火 1h),并在乙醇和丙酮中超声清洗去油.强束流钛、碳离子注入是在 MEVVA 型金属离子注入机上进行的,其注入条件见表 2.在钛注入过程中用小样品 E、F 掩蔽大样品的 A、B 区,然后把 B 区的小样品 F 移到 D 区,再对其进行碳离子注入.这样 A、B、C、D 区中除 A 区未注入外,B、C、D 各区分别进行了碳注入、钛+碳双注入和钛注入.同时,还可得到经钛、碳双注入的小样品.如果在小样品上用更小的样品掩蔽,还可同时得到不同注入条件下的小样品来进行表面成分和结构分析.具体的离子注入顺序见图 1.

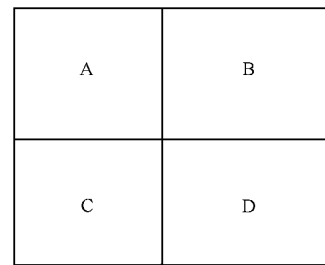
表 1 H13 钢样品的化学成分

元素	碳	铬	钼	硅	钒	铁
含量/wt%	0.36	5.7	1.6	0.8	1.1	90.4

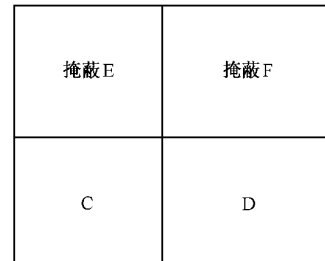
表 2 离子注入条件

区域	注入离子	引出电压 /kV	注入剂量 $/10^{17} \text{cm}^{-2}$	平均束流密度 $/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	注入温度 $/^\circ\text{C}$
A	未注入				
B	碳	30	1	20	150
C	钛	48	3	47	350
	碳	30	1	20	150
D	钛	48	3	47	350

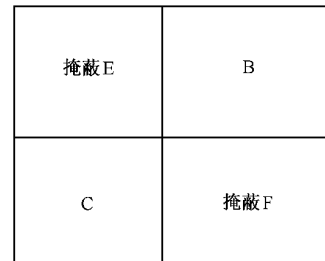
由于从 MEVVA 源引出的金属离子通常具有多电荷态,对于钛离子,测得的 1 至 3 个基元电荷的粒子数份额(%)分别约为 6,82,12,因此钛离子注入的能量在 48 至  $146\text{keV}$  之间;而碳离子只有一个基元电荷,注入能量为  $30\text{keV}$ .注入时,还采用热电偶监测样品表面的温度.注入样品的表面成分采用  $2.1\text{MV}$  加速器测量.RBS 分析采用的离子是  $2.023\text{MeV}$  的氦离子,入射角为  $0^\circ$ ,散射角为  $165^\circ$ ,束流积分为  $10\mu\text{C}$ ,采用逐层递推法分离钛、铁 RBS 谱.样品的表面结构用 D/max-RB 型 x 射线衍射仪测定.x 射线衍射仪的衍射条件是 Cu 靶加石墨单色器,样品与 x 射线束的夹角为  $5^\circ$ .



(a) 注入分区



(b) 钛注入



(c) 碳注入

图 1 掩蔽注入顺序示意图

如前所述,磨损实验对照区域共有 4 个,即未注入、钛注入、碳注入和钛+碳双注入区域.这 4 个区域的磨损实验是同时在针盘式磨损机上进行的,载荷为  $10\text{g}$ ,划圈直径为  $10\text{mm}$ ,转速为  $400\text{r}/\text{min}$ .为仿照铝的热挤压条件,磨损实验过程中无任何润滑.利用扫描电子显微镜(SEM)和光学干涉显微镜测量磨沟的宽度  $D$ 、最大深度  $H$  及  $S(=H \times D/2)$ ,用  $S$  来衡量各区域的耐磨性, $S$  越大,耐磨性越差,反之亦然.用 SRN 摩擦磨损机测量 4 个对照区域的干摩擦系数,其摩擦副均为 GCr15 钢球,摩擦圈数为 1000.

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 磨损和摩擦实验

图 2 给出未注入、钛注入、碳注入和钛+碳双注入区域 SEM 照片.根据各磨损区域的 SEM 照片和相应的光学干涉显微照片,经过磨损实验后,钛注入区域和双注入区域表面的干涉条纹弯曲较小,双注入区域的磨沟最浅(最大深度约为  $0.6\mu\text{m}$ ),碳注入区

域表面与未注入区域表面均发生了严重的形变,其干涉条纹弯曲较大.根据各区域干涉条纹的弯曲情况,可以测量出未注入、钛注入、碳注入、钛+碳双注入区域的  $S$  值分别为  $4.4 \times 10^{-2}$ ,  $3.3 \times 10^{-2}$ ,  $4.1 \times 10^{-2}$  和  $2.5 \times 10^{-2} \text{mm}^{-2}$ .从图 2 的 SEM 照片还可看出,双注入区域的磨沟上几乎未出现磨损碎片,钛单注入区域仅出现一些很小的磨屑,这说明这些区域仅发生了轻微的磨损,碳注入区域与未注入区域的表面均出现了很多裂纹和较大的盘状磨屑,相对而言,这些区域上已发生了较为严重的磨损.图 3 给出

4 个区域的干摩擦系数测量结果.从图 3 可以看出,在 700 圈内,钛注入和钛+碳双注入区域与 GCr15 钢球的平均干摩擦系数明显减小,分别约为 0.41, 0.43;而碳注入并未能显著改变 H13 钢的干摩擦系数.从摩擦磨损实验结果可见,钛注入能明显改善钢的耐磨性,并大幅度降低干摩擦系数,而钛+碳双注入的改性效果更好,其耐磨性改善的幅度与文献 [5] 的结果相近,而小于文献 [1] 中报道的改善幅度,碳单注入不能显著地改善 H13 钢的耐磨性和摩擦系数.

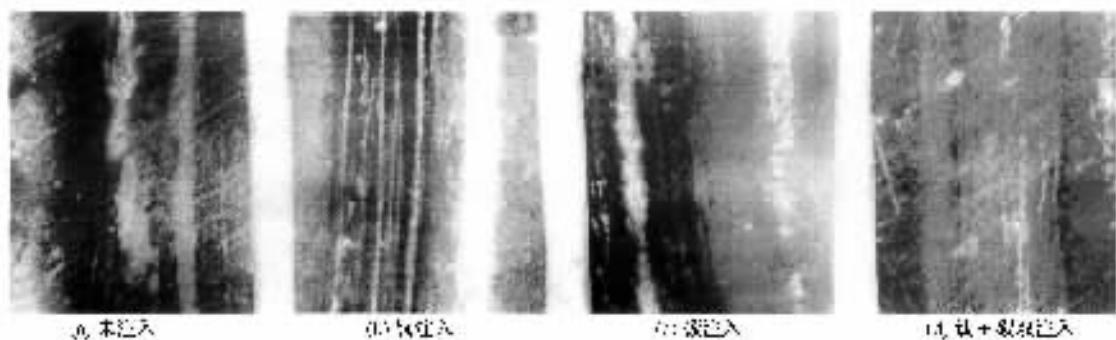


图 2 注入和未注入区域的 SEM 图

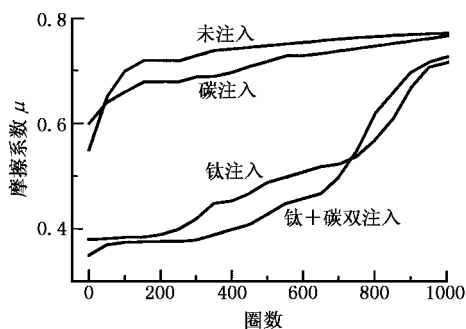


图 3 注入和未注入区域的摩擦系数  $\mu$  测量结果

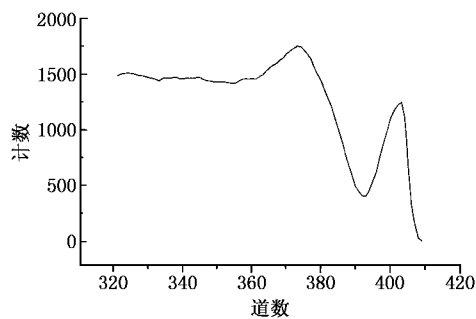


图 4 经钛离子注入的钢的 RBS 谱 加速电压为 48kV,注入剂量为  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ,注入束流为  $47 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

### 3.2. 表面成分和结构的测量

图 4 给出实验测得的去除本底后经钛离子注入的 H13 钢样品的 RBS 谱.在把 RBS 谱转换成元素的浓度深度分布时,表面能量近似方法和平均能量近似方法是最常用的两种近似方法.由于在离子注入层小于 300nm 时,表面能量近似的误差可控制在 5% 以下<sup>[11]</sup>,因此在下面的讨论中,均采用表面能量近似.考虑含钛和铁两种元素的靶样品(其他元素的产额已经剔除)则钛、铁的谱高度可由下式决定:

$$H_{\text{Ti}}(j) = \sigma_{\text{Ti}}(E_j) \Omega Q N_{\text{Ti}}(t) \frac{\tau_{\text{Ti}}(j)}{\cos \theta_1}, \quad (1)$$

$$H_{\text{Fe}}(i) = \sigma_{\text{Fe}}(E_i) \Omega Q N_{\text{Fe}}(t) \frac{\tau_{\text{Fe}}(i)}{\cos \theta_1}, \quad (2)$$

式中  $\sigma$  为散射截面,  $\Omega$  为接收器的立体角,  $Q$  为入射到 H13 钢上的全部离子数,  $N_{\text{Ti}}(t)$ ,  $N_{\text{Fe}}(t)$  分别为深度  $t$  处的钛、铁原子浓度(道数分别为  $j$  和  $i$ ),  $\tau$  为相应于道宽  $\delta E$  的薄层厚度,  $\theta_1$  为入射角.深度  $t(i)$  可由下式得出:

$$t(i) = \frac{\delta E}{N_0 \int \epsilon(E_0)_{\text{Ti}}^{\text{Fe}} [X_{\text{Ti}}(0) - X_{\text{Ti}}(i)]}, \quad (3)$$

式中  $X_{Ti}(0), X_{Ti}(t)$  分别为从表面及深度  $t$  处的钛散射回来的  $^4\text{He}^+$  所进能道的道数  $[\epsilon(E_0)]_{Ti}^c$  为背散射阻止截面因子,  $N_0$  为样品的总原子浓度. 但是对于图 4 所示的 RBS 谱, 由于  $H_{Ti}(t)$  与  $H_{Fe}(t)$  不能全部独立地从 RBS 谱中读出, 故无法直接把  $H_{Ti}(t)$  谱转换为  $N_{Ti}(t) \cdot t$ , 考虑到从表面能量  $K_{Fe} E_0$  算起, 在能量间隔

$$\Delta E = (K_{Fe} - K_{Ti})E \quad (4)$$

范围内, 铁谱和钛谱不会有相互重叠和交叉. 这样在离表面

$$\Delta t = \Delta E / N_0 [\epsilon(E_0)]_{Ti}^c \quad (5)$$

范围内的铁谱高度是可以从 RBS 谱中直接读出的, 式中  $[\epsilon(E_0)]_{Ti}^c$  为对应于与表面碰撞的氦离子的背散射阻止截面因子. 这样在深度  $\Delta t$  内的铁原子浓度  $N_{Fe}(t)$  就可以从

$$N_{Fe}(t) = \frac{H_{Fe}(E)}{H_{Fe}(E_0)} \frac{\epsilon_{Fe}(E_0)}{\epsilon_{Fe}(K_{Fe} E_0)} N_0 \quad (6)$$

算出, 式中  $H_{Fe}(E), H_{Fe}(E_0)$  分别为注入层中铁的谱高度和纯铁的表面谱高度,  $\epsilon_{Fe}(E_0)$  和  $\epsilon_{Fe}(K_{Fe} E_0)$  分别为铁对能量为  $E_0$  和  $K_{Fe} E_0$  的氦离子的阻止本领. 在零级近似下, 可假设样品的总原子浓度不变, 则

$$N_{Ti}(t) = N_0 - N_{Fe}(t), \quad (7)$$

式中  $N_{Ti}(t)$  为深度为  $t$  处的钛原子浓度.  $t$  处钛的谱高度  $H_{Ti}(t)$  可通过下式得到:

$$H_{Ti}(t) = \frac{\sigma_{Ti}(E_0) [\epsilon(E_0)]_{Ti}^c \epsilon_{Fe}(K_{Ti} E_0)}{\sigma_{Fe}(E_0) [\epsilon(E_0)]_{Ti}^c \epsilon_{Fe}(E_0)} \times \frac{N_{Ti}(t)}{N_0} H_{Fe}(0), \quad (8)$$

式中  $\sigma_{Fe}(E_0), \sigma_{Ti}(E_0)$  分别为能量为  $E_0$  的氦离子与铁、钛的碰撞散射截面.  $t + \Delta t$  处铁的谱高度  $H_{Fe}(E)$  可简单通过从实际重叠的 RBS 谱中去掉此能量下的钛谱高度而得到, 即

$$H_{Fe}(t + \Delta t) = H - H_{Ti}(t). \quad (9)$$

综上所述, 可得到  $t + \Delta t$  处的铁、钛浓度. 以此类推, 可得到更深处的铁、钛浓度, 进而得到整个注入层中钛的浓度深度分布. 进一步考虑到离子注入引起的总原子浓度的变化, 可从零级近似计算的结果  $N_{Fe}(t), N_{Ti}(t)$  出发, 自洽改变总原子浓度并进行迭代来得到更高级的近似结果. 考虑到注入层既不是简单的混合物, 也不是完整的晶体, 为此可用表面层的平均总原子浓度代替  $N_0$  得到较高级近似, 即

$$N_0 = \Sigma (N_{Ti}(t) + N_{Fe}(t)) \tau / d, \quad (10)$$

式中  $\Sigma$  表示对整个注入层求和,  $d$  为注入层厚度, 根据零级近似结果,  $d$  可取 80nm, 以 (10) 式中  $N_0$  替换 (1) 至 (8) 式中  $N_0$ , 就可得到更高级的近似. 图 5 和图 6 给出六次迭代后的结果. 从图 5 和图 6 可以看出, 钛的浓度深度分布的峰值位置在 31nm 处, 样品中保留的钛离子剂量 ( $2.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) 小于标称注入剂量 ( $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ). 图 5 和图 6 中钛浓度深度分布的峰值位置不在表面的事实说明在本文的注入条件下, 离子的溅射系数要比理论计算值小, 再加上高束流的加温效应, 钛的扩散加剧, 钛离子注入剂量尚未达到饱和注入剂量. 由于注入的钛离子束中有约 12% 的三价钛离子, 因此图 6 中钛浓度深度分布的右端呈现平缓变化状. 从图 6 还可以看出, 由于离子注入的剂量较大, 钛的原子浓度可与铁的原子浓度相比, 已经大得再也不能用通常的转换方法来解谱了. 双注入区域的 RBS 分析还表明, 在钛注入之后, 碳注入并未使 RBS 谱发生明显变化, 亦即碳注入没有使先注入的钛元素向更深处扩散.

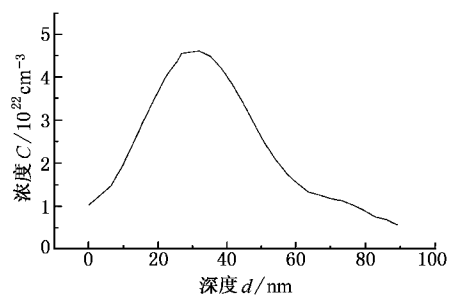


图 5 钛在 H13 钢中的浓度深度分布

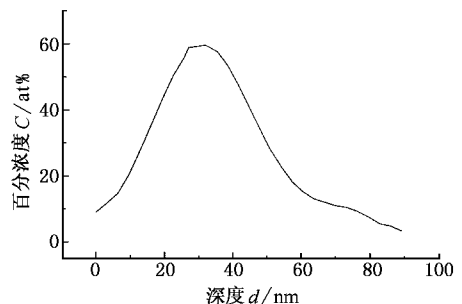


图 6 H13 钢中钛原子百分浓度的深度分布

### 3.3. 掠面 x 射线衍射分析

图 7 给出未注入区域的掠面 x 射线衍射谱, 图中仅出现两个很强的属于  $\alpha\text{-Fe}$  的衍射峰. 从图 8 可

以看出,钛注入区域的 x 射线衍射谱上除出现两个属于  $\alpha$ -Fe 的衍射峰外,又出现了三个相对较弱的、属于 TiC 的呈小包状的衍射峰.图 9 给出碳注入区域的掠面 x 射线衍射谱.从图 9 可见,除了图 7 中的两个衍射峰外,图 9 中亦出现了属于  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的衍射峰.这是由于 H13 钢中含有 5.7% 的 Cr 的缘故.图 10 给出双注入区域的掠面 x 射线衍射谱.从图 10 可见,相对 TiC 的衍射峰而言,属于  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的衍射峰已经很弱.图 7 至图 10 中均标出各衍射峰的密勒指数.

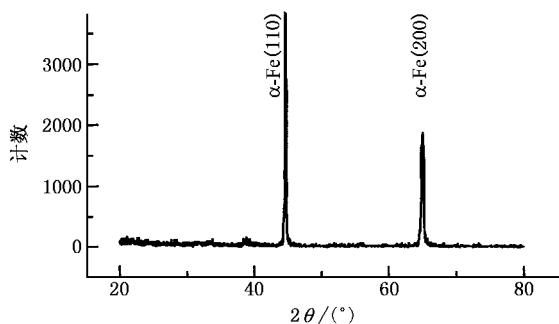


图 7 H13 钢的掠面 x 射线衍射谱图

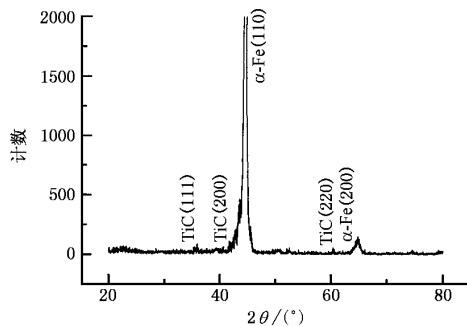


图 8 钛注入 H13 钢的掠面 x 射线衍射谱图

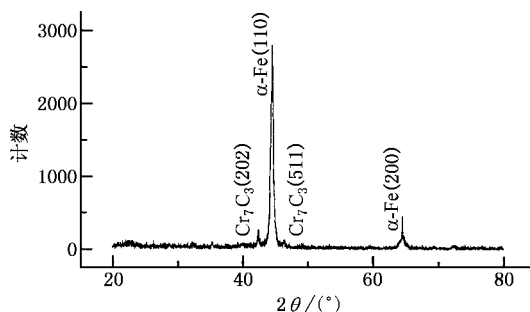


图 9 碳注入 H13 钢的掠面 x 射线衍射谱图

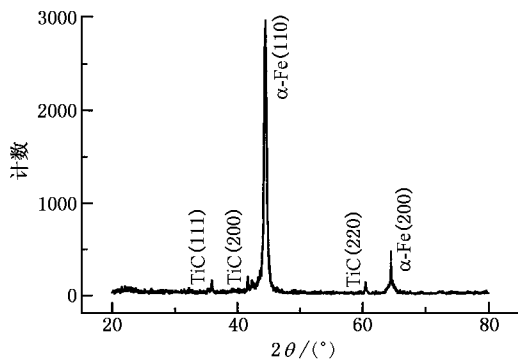


图 10 钛 + 碳双注入 H13 钢的掠面 x 射线衍射谱图

## 4. 讨 论

根据表面成分和结构的分析结果,可以说明注入区域耐磨性与成分和结构的关系.当一束钛离子与 H13 钢表面碰撞时,H13 钢表面会出现高密度的、可自由迁移和复合的缺陷空位对,这一过程称为“辐射损伤”过程.因为钛离子与铁原子质量相近,再加上高剂量注入,钛离子注入就能使 H13 钢的晶粒细化至纳米级,从而使 H13 表面变得光滑.由于高剂量、重离子注入引起的离子溅射以及钛是强碳化物形成元素,因此表面的钛元素将迅速增加(可从 RBS 分析看出),并吸收真空室残余气体中的碳原子,这一过程通常称为“真空碳化”、“辐射光滑”.高束流注入的升温效应和“真空碳化”的联合作用导致致弥散的 TiC 的光滑耐磨表面的形成(可从掠面 x 射线衍射实验结果看出),因此钛离子注入将降低 H13 钢的摩擦系数、改善 H13 钢的耐磨性能,这些就是钛注入区域的耐磨机理.随着碳离子的注入,钛 + 碳双注入区域中将出现更多的弥散状的 TiC 微粒,这将使该区域的耐磨性更好.进一步的研究还发现,双注入中碳的注入剂量太大反而会限制 H13 钢耐磨性的改善,其原因还不清楚.

## 5. 结 论

1. 采用掩蔽注入法,保证了各磨损区域完全相同的磨损条件.在相同的磨损条件下,钛注入和钛 + 碳双注入可不同程度地改善 H13 钢的耐磨性,并大幅度地降低 H13 钢的干摩擦系数.

2. 采用逐层递推法可以分离钛、铁的 RBS 谱,从而得到钛的浓度深度分布.没有迹象表明后注入

的碳使先注入的钛向更深处扩散.

3. TiC 的形成是 H13 钢的耐磨性是否明显改善的标志.

感谢北京师范大学低能核物理研究所张荟星和张孝吉先生在离子注入方面、清华大学及开远先生在摩擦实验方面的帮助.

- [ 1 ] Sharkeev Y P , Gritsenko B P , Fortuna S V and Perry A J 1999 *Vacuum* **52** 247
- [ 2 ] Li X N *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 ( in Chinese ) 李晓娜等 2002 *物理学报* **51** 115 ]
- [ 3 ] Xiao Z S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 164 ( in Chinese ) 肖志松等 2001 *物理学报* **50** 164 ]
- [ 4 ] Zhang T , Wu Y and Zhang Y 2001 *Nucl. Instr. Methods B* **184** 509
- [ 5 ] Umehara N , Moon B and Kato K 1998 *Wear* **218** 210
- [ 6 ] Hayashi K , Sasaki J , Ichinko O and Hashinguchi Y 1996 *Nucl. Instr. Methods B* **117** 101
- [ 7 ] Lavrentiev V I and Pogrebnjak A D 1998 *Surf. Coat. Technol.* **99** 24
- [ 8 ] Akbas N , Oztarhan A , Monteiro R and Brown I G 2002 *Wear* **252** 540
- [ 9 ] Kozlov E V , Ryabchikov A I , Sharkeev Y P , Stepanov I B , Fortuna S V , Sivin D O , Kurzina I A , Prokopova T S and Melnik I A 2002 *Surf. Coat. Technol.* **158** 343
- [ 10 ] Moncore N , Barbier G , Leblond E , Martin P and Jarezic H 1998 *Nucl. Instr. Methods B* **140** 402
- [ 11 ] Chu W K , Mayer J W and Nicolet M A 1978 *Backscattering Spectrometry* ( New York :Academic ) p78

## Wear resistance of Ti-implanted H13 steel using covering implantation technology \*

Yang Jian-Hua<sup>1,2†</sup> Zhang Tong-He<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Physics ,Nantong Institute of Technology ,Nantong 226007 ,China )*

<sup>2)</sup> *Key Laboratory of Radiation Beam and Materials Engineering , Ministry of Education of China ,Beijing Normal University , Beijing 100875 ,China )*

( Received 24 July 2003 ; revised manuscript received 5 March 2004 )

### Abstract

Ti and C ions extracted from a metal vapor vacuum arc ion source were implanted into H13 steel , with an implantation dose of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  , an extraction acceleration 48kV , and an average ion beam flux between 20 and  $47 \mu\text{Acm}^{-2}$  . Rutherford backscattering ( RBS ) spectrum was used to measure the Ti concentration depth profile in H13 steel after Ti ion implantation . The surface microstructure observation was carried out using glancing x-ray diffraction analysis ( GXR D ). Wear test results showed that the wear rate of the implanted layer dropped by about 40% for Ti ,C dual implantation . In addition , the Ti implantation was found to significantly reduce the friction coefficient of steel H13 . The wear mechanisms of the implanted layer were discussed by results of RBS and GXR D .

**Keywords :** Ti ion implantation , metal vapor vacuum arc , RBS , GXR D

**PACC :** 6170T , 8140P , 8115L

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.59671051 ) , the Natural Science Foundation from the Education Bureau of Jiangsu Province ,China ( Grant No.02KJD490001 ) , and the Funds from the Nantong Institute of Technology ,China ( Grant No.200347 ) .

†E-mail :yang.yangyangj@163.com