

文章编号: 1005-0299(1999)增刊-0181-05

等离子体浸没离子注入及表面强化工艺的进展

汤宝寅¹, 王松雁¹, 刘爱国¹, 曾照明¹, 田修波¹, 王小峰¹, 王浪平¹, Paul K Chu²

(1. 哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 香港城市大学物理及材料科学系, 香港 九龙)

摘要: 等离子体浸没离子注入(PIII)消除了传统束线离子注入(IBII)固有的视线限制, 是一种更适合于处理复杂形状工件的手段. 近十年来, PIII 及其工业应用在国内外得到了迅速发展. 然而, 随着 PIII 的研究与开发的深入, 发现仍有若干重要的物理与技术问题, 诸如浅的注入层、离子注入不均匀性、气体(氮)等离子体的有限应用范围等等, 阻碍了 PIII 工业应用的发展. 目前, 这些问题已成为国内外学者关注的焦点. 我实验室近年来在注入过程鞘层动力学的计算机理论模拟、离子注入剂量不均匀性改善、圆筒内表面注入研究、新型长射程阴极弧金属等离子体源研制、气体及金属等离子体的综合性表面改性工艺研究、以及低能高温 PIII 新工艺研究等方面进行了研究工作.

关键词: 离子注入; 等离子体浸没离子注入; 表面改性

中图分类号: O532.26 **文献标识码:** A

Development of plasma immersion ion implantation and surface strengthening technique

TANG Bao-yin¹, WANG Song-yan¹, LIU Ai-guo¹, ZENG Zhao-ming¹, TIAN Xiu-bo¹, WANG Xiao-feng¹,
WANG Lang-ping¹, PAUL K Chu²

(Advanced Welding Production & Technology National Key Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, China)

Abstract: Plasma immersion ion implantation (PIII) circumvents the line-of-sight restriction inherent to conventional ion implantation (IBII), is a more suitable method for treatment of complex-shaped workpieces. The PIII and its applications are rapidly developed in surface modification of advanced materials in the world in recent ten year. However, on the basis of R&D of PIII, it was still discovered that there were a number of important physical and technical problems, such as thin implantation layer, ion implantation dose non-uniformity, limited application fields of gaseous (nitrogen) plasma, etc., which obstruct development of PIII industrial applications. Now, these problems are deeply concerned by researchers in the world. In this paper, computer theory simulation for the sheath dynamics in the implantation process, improvement of ion implantation dose non-uniformity, study of inner surface ion implantation of cylinders, development of new, long range cathodic arc metal plasma sources, study of synthetic surface modification techniques of gas and metal plasmas as well as study of new technique of low energy, high temperature plasma immersion ion implantation carried on in our laboratory in recent years are described.

Key words: ion implantation; plasma immersion ion implantation; surface modification.

近30年来,IBII由于其低的注入温度,无明显的膜基界面,被学者广泛应用于金属材料表面强化处理,以提高材料表面的抗磨损、抗腐蚀特性,其成效十分显著^[1-3]。但是,由于IBII所固有的“视线限制”,对于非平面样品,处理费用很高,其工业应用至今仍受到限制。PIII是近10年来发展的新技术^[4,5]。它消除了束线离子注入的“视线限制”,特别适合于处理形状复杂、尺寸较大、较重的靶,并可对靶进行批量处理。近年来,PIII技术研究与应用在各国获得了迅速的发展。然而,随着PIII研究与开发的深入,发现仍然存在若干重大的物理和技术问题,诸如离子注入的不均匀性,浅的注入层,气体(氮)等离子体的有限应用范围等等,阻碍了PIII工业应用的发展,目前,这些问题已成为国内外学者关注的焦点^[6-9]。因此,近年来,我们一直致力于这些基本技术与物理问题的研究。本文描述了在注入过程鞘层动力学的计算机理论模拟,离子注入剂量不均匀性改善,圆筒内表面离子注入研究,新型长射程脉冲阴极弧金属等离子体源研制,气体与金属等离子体综合性表面强化工艺研究,以及低能高温PIII新工艺探索等方面进行的工作。

1 鞘层动力学的理论模拟

在PIII过程中,随着鞘层中正离子不断向靶表面加速,鞘层边缘以大约离子声速向外扩展。鞘层扩展过程中,鞘层厚度、鞘层形状和电场均发生相应变化,使电子和离子的运动与鞘层的扩展相互影响,相互制约,最终决定了注入处理的结果。近年来,国内外学者普遍采用了鞘层动力学的计算机理论模拟的方法,对PIII过程中靶周围的电场分布和鞘层变化规律与特性进行了理论计算,以便在理论上预测PIII过程的特性,如注入电流密度、注入剂量、注入均匀性、注入离子能量和注入角度分布等等。除鞘层模拟外,还对离子注入到工件表面后的运动和扩散进行了模拟,以便获得注入元素的浓度-深度分布,工件的注入温度以及二次电子发射等特性。到目前为止,对PIII鞘层特性进行计算机模拟所建立的模型主要有三类:朗缪尔无碰撞动态等离子体鞘层模型,冷等离子体流体模型和Particle-in Cell(PIC)动力学模型。一般来说,朗缪尔鞘层模型只能用于简单几何形状

(平面、柱、球等)问题的处理,得到的是解析表达式。对复杂形状问题,通常只能采用后两种模型处理,以获得数值模拟结果^[10-12]。

近年来,鞘层动力学的计算机理论模拟方法,已被我室成功地用于圆筒内表面离子注入研究,轴承内外套圈滚道注入剂量的不均匀性研究,并被成功地用于高压靶台的设计。

1.1 圆筒内表面离子注入

由于PIII技术的发展历史很短,对圆筒内表面离子注入研究仍处于探索阶段,其模拟分析还处于一维处理,缺乏实验结果借鉴。我们的研究工作首先是建立二维柱坐标圆筒内表面PIII过程的模拟模型,克服一维模型无法考虑筒外离子对内表面注入影响的缺陷,对有限长度圆筒内表面进行PIII数值模拟,揭示内表面PIII过程的动态演化规律;其次,在数值模拟的基础上,提出采用适当的方法对圆筒内表面进行PIII处理,显著提高内表面的注入剂量和注入能量,为内表面的低剂量和低能量问题的解决探索出一条有效的规律^[13-15]。所建立的等离子体密度不为零时描述圆筒内表面PIII过程的系统方程按预先设定的模拟程序流程图进行数值模拟计算,便可获得电势、离子密度和离子速度随时间的变化规律,进而可以获得流量、注入剂量及注入能量随时间的变化规律,并可进一步计算出注入脉冲宽度,圆筒半径、长度、壁厚与长径比,脉冲上升时间对内表面PIII的影响。对上述变化规律和影响关系作系统分析,可对圆筒内表面PIII均匀性做出如下几点结论:

(1)圆筒内表面注入剂量和注入能量分布不均匀,呈现边缘高内部低的分布趋势;

(2)当 $R < 1.5$ 时,筒半径的增加使注入剂量最大相对偏差增大,对注入能量最大相对偏差影响不大;当 $R > 1.5$ 时,筒半径的增加使注入能量和注入剂量最大相对偏差均减小;

(3)圆筒长度的增加,使注入剂量和注入能量最大相对偏差都增大,注入均匀性变差;

(4)圆筒壁厚增加,内表面注入均匀性有所改善;

(5)脉冲宽度的增加有利于改善内表面注入的均匀性。

在相同条件下进行了圆筒内表面PIII实验,

实验得到和理论计算相同的规律,证实了上述结论是正确的。

内表面 PIII 是一个十分复杂的过程,存在着注入剂量和注入能量偏低的问题以及注入不均匀性问题,其注入剂量和注入能量的提高都存在着理论上的限制,国内外学者曾对这一问题进行过深入的研究,但都没有提出更好的解决办法。我们认为在圆筒内表面注入过程中,筒内离子密度下降比筒外快,筒外高能离子进入筒内将对筒内注入剂量和注入能量提高起极大作用,由此分析我们提出了偏转电场法内表面 PIII。它的原理是:在内表面注入过程中,由大量离子从圆筒端部流入筒内,如果筒内建立一个径向偏转电场,具有一定径向速度分量的高能离子就能在穿过圆筒之前,改变运动方向,注入到内表面,这一设想已被大量的实验所证实,偏转电场法能有效提高圆筒内表面的注入剂量和注入能量。

1.2 轴承内外套圈注入和均匀性研究

轴承是一种极为广泛的零件,国内外许多学者用 IBII 和 PIII 技术对轴承的表面强化与延寿处理工艺做过大量的研究,但研究对象大多是轴承的滚珠,对轴承内外套圈滚道的注入均匀性缺乏研究,实际上经离子注入处理的套圈滚道的注入剂量均匀性极差,一般只在 30% 左右,严重的注入剂量不均匀性将使滚道各处磨损不一致,导致滚道加速磨损失效。因此对轴承内外套圈滚道的注入不均匀性研究极为重要。鞘层动力学的计算机理论模拟是国内外学者对注入不均匀性进行理论研究的一个有效手段,实际上轴承套圈在注入处理时,总是按照一定的方式,被放置在高压靶台上,因而不能以二维柱坐标来描述鞘层的变化规律,而必须建立三维坐标系下的鞘层理论模型^[16-18]。对方程组进行求解,可得到内外套圈滚道在注入过程中的电位线,等密度线,注入角,注入剂量随时间的变化规律;可以得出内外套圈在靶台上的三种不同配置方式下,滚道内注入剂量不均匀性的影响,也可得出脉冲宽度,等离子体密度,注入电压,轴承尺寸大小对内外套圈滚道注入剂量不均匀性的影响。从上述理论计算和分析我们得出如下结论:

(1) 轴承内外圈的滚道表面均存在注入不均匀性,在滚道中心附近注入剂量较大,边缘附近注

入剂量较小,而且外圈滚道比内圈滚道的注入不均匀更严重。

(2) 轴承支撑方式对内外套圈滚道的注入均匀性有很大影响,轴承内圈最好的放置方式是水平放置并用一细杆支撑和导电;轴承外圈最好的放置方式为竖直放置,也可用细杆连接到高压靶台上,在这样的放置条件下,靶台对滚道的注入不均匀性影响最小,所得到的注入剂量均匀性最好。

(3) 短的注入脉冲宽度和高的等离子体密度有利于鞘层与工件表面之间的共形性,从而获得更好的注入剂量均匀性。

(4) 注入电压较低,鞘层厚度较薄,有利于鞘层与工件表面间的共形性,从而获得更好的注入剂量均匀性。但低的注入电压使注入深度较小,不利于表面改性的效果。利用脉冲阴极弧金属等离子体注入,则可在较低的注入电压下获得较好的注入剂量的均匀性,也能获得较深的注入深度。

(5) 不同尺寸的轴承内圈,滚道内获得的注入剂量大小和均匀性相差不大;对于不同尺寸的轴承外圈,尺寸越小,滚道的注入剂量不均匀性越大。

我室对轴承内外圈滚道的注入均匀性作了大量的实验研究,实验结果证明了数值模拟研究的结论是完全正确的。实验结果表明:当脉宽由 10 μs 减为 5 μs 时,等离子体密度由 $2.2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 提高到 $3.5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$,轴承内圈滚道表面的注入剂量不均匀性将从 60% 下降到 32%,而轴承外圈滚道表面的注入剂量不均匀性由 51% 下降到 33%。

1.3 其它应用

在 PIII 过程中,鞘层上的离子沿着电场方向被注入到工件表面,电子则沿电场相反方向加速,最后打到器壁上。因此,靶台和屏蔽上被溅射出的离子,被电离了的溅射粒子有可能沿着电力线方向再次被注入到工件表面,污染工件表面。当被处理工件是电子材料时,杂质会对电子材料性能产生重大影响。鞘层动力学计算机模拟可用来设计靶台的最佳几何形状,避免杂质对工件的污染,在考虑批量处理工件时,鞘层动力学计算机模拟可被用来设计靶台的最佳结构,以消除鞘层间重叠和支架对注入过程的影响。

2 新型长射程脉冲阴极弧金属等离子体源

近年来,国内外学者利用 PIII 技术对金属材料表面强化处理工艺作了大量的研究,使材料表面抗磨损、抗腐蚀与抗疲劳性能得到明显改善,这些研究中所用的大多数是气体(氮)等离子体。随着 PIII 的研究与开发工作的深入进行,发现氮等离子体注入对于缺乏合金元素的金属而言,作用并不显著;氮等离子体的工业应用范围有一定局限性。美国劳伦茨贝克莱实验室,利用 MEVVA 等离子体源在金属表面进行金属等离子体浸没离子注入和沉积,获得了膜基结合力非常牢固的各种金属膜,复合膜;金属等离子体与气体等离子体混合注入获得了高抗磨的改性层。自此,金属等离子体注入与沉积受到了各国学者普遍的重视,它被认为是材料表面强化处理不可缺少的手段。直流阴极弧金属等离子体源已有近 30 年的历史了,它被广泛应用于离子镀,它的特点是弧流大(至少大于 30A),沉积速率高,但是它不能用于 PIII 过程,因为过大的弧流,偏压只能几百伏,无法实现离子注入。近年来脉冲阴极弧金属等离子体源的研制受到各国学者的极大关注,阴极弧金属等离子体源有以下二个特点:一是产生的金属等离子体有高的电荷态,如 Ti, Ta, Cr, …… ,它们的平均电荷态均在 2 以上,因而采用金属等离子体注入,可以减少注入电压,从而可减少大功率高压脉冲电源的技术难度和减少电源费用;二是在产生金属等离子体的同时,伴随着产生不少的“宏观”中性粒子,这些宏观中性粒子会污染工件表面,使膜基结合力大大下降,因而必须过滤掉。磁过滤导管是取出中性粒子的有效措施,但磁过滤导管在过滤中性粒子的同时,也使部分等离子体损失在导管的器壁上,降低了导管的传输效率。初期的磁过滤导管的传输效率是很低的,一般仅在 1%。在 LBL 实验室的 Brown 教授帮助下,我们对现有的脉冲阴极弧金属等离子体源进行了一系列改造^[19-21]。改进后,在离磁导管出口 250 mm 的靶上 150 mm 直径范围内测到的薄膜沉积速率大于 0.3 nm/s,薄膜厚度的均匀性好于 70%,这个成功方便地实现了金属等离子体注入与沉积两种功能,从而进一步提高等离子体源的射程和改善薄膜沉积均匀

性。

3 气体及金属等离子体的综合性表面改性工艺研究

由于离子注入存在改性层薄的缺点,在一些工业应用中受到很大限制。针对这一问题,我们研制了多功能等离子体浸没离子注入装置,从而把离子注入与溅射沉积,涂敷有效的结合起来,以获得膜基结合力很强的,具有一定膜厚和所需膜结构的表面改性层。脉冲阴极弧金属等离子体源技术指标的重大改进,使得广泛展开气体与金属等离子体的综合性表面改性工艺研究成为可能。作为一个典型的实例,我们曾对用于航天卫星动量轮的 9Cr18 轴承作了系统的综合性表面强化处理工艺研究^[22,23]。研究结果表明:

(1)用金属离子加氮离子注入的 9Cr18 钢试样,其表面显微硬度和耐磨性均明显好于氮离子或只用金属离子注入的试样。其中 Mo + N 注入使 9Cr18 钢表面的显微硬度提高近一倍,磨痕宽度比未注入试样减少了 33 倍。摩擦系数也由 0.7 ~ 0.8 下降到 0.1 ~ 0.3 之间;

(2)磨痕分析结果表明,金属离子加氮 PIII 处理使 9Cr18 钢表面的磨损机制由激烈粘着磨损变为温柔的磨料磨损或氧化磨损;

(3)从金属离子种类看,用 Ti 或 Mo + N 注入的 9Cr18 试样获得了更高的显微硬度和更好的耐磨性;

(4)XPS 分析结果表明:金属离子加氮离子注入后,在 9Cr18 钢表面生成了大量的氮化物沉淀相,它们在改性层中大量析出,这是 9Cr18 钢表面强化的主要原因;

(5)用金属离子和氮离子注入的 9Cr18 钢表面的耐蚀性明显优于未注入试样,但与只进行金属离子注入试样相比,复合注入试样的耐蚀性稍差,特别是耐点蚀能力。

4 低能高温等离子体浸没离子注入新工艺

近年来,为了提高注入深度,国外一些著名的实验室正在进行大功率高压脉冲电源的研制,其电压等级达到 250 kV, 750 kV, 功率达到 MW 量级。显然,这给高压脉冲电源制造带来技术难度和

成本问题,更为重要的是,高的注入电压对注入深度增加不明显.例如 100 kV 注入电压,注入深度近 $0.15 \mu\text{m}$; 1 MV 注入电压,注入深度约为 $1 \mu\text{m}$,高的注入电压易使注入过程产生严重的打火,击穿,甚至起弧,装置安全运行将变得十分困难.而且在高注入电压的同时,二次电子也能具有同样高的能量,器壁将产生超剂量的软 X 射线.当二次电子能量超过 100 kV,铅对软 X 射线的吸收率大大下降,防护用的铅皮厚度不再是几个毫米,而是几百毫米,使防护带来巨大困难.这给 PIII 工业规模应用带来巨大障碍.为此,提出了低能高温等离子体浸没离子注入新工艺^[24,25].它的原理是当注入离子能量超过材料阈值时,粒子能克服材料表面位垒的阻挡注入到材料表层中,然后利用热扩散原理,使被注入的粒子向材料深度扩散,达到离子注入相同的效果.试验工作是在我室研制的多功能 PIII 装置上进行的.采用的等离子体源工作参数为:本底气压 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,工作气压 $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,灯丝电流 50 A,弧压 80 V,弧流 2 A;氩溅射清洗电压 20 kV,脉宽 $30 \mu\text{s}$,频率 15000 Hz, 25 min;处理工艺为偏压 1 kV,脉宽 15 ~ 25 μs ,频率 1 000 Hz, 150 min 和 300 min,温度 $(300 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.对被处理试样(奥氏体不锈钢)作了硬度测量,结果如图 1 所示.从图 1 可见,试样的硬度明显提高,硬度随着载荷的变化趋势表明了硬化过程由表及里的进行,经 5 h 处理的样品硬度提高的幅度更大,说明尽管处理温度远低于常规离子渗氮温度,但被处理样品被注入的氮还是进行了长距离的扩散,使材料较深处也得到了硬化.图 2 表示被测的原子浓度 - 深度分布,可见氮元素在近表面有较高的浓度,可达 20%.较高的氮浓度一直保持到 $0.3 \mu\text{m}$ 深度上.对处理后的样品进行了 XRD 测量,如图 3 所示,发现改性层中存在 CrN 相的析出,并存在膨胀奥氏体.膨胀奥氏体是一种过饱和相,正是这种不稳定相,对于提高奥氏体不锈钢的耐磨性而不降低耐蚀性起决定性作用.目前,这种新工艺的研究正在不断深入,它将有助于 PIII 技术工业规模的应用.

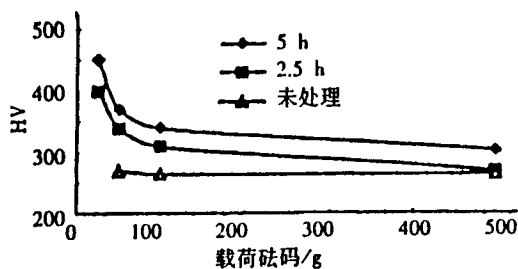


图 1 SS304 不锈钢经 LIIHPN 处理后的硬度变化

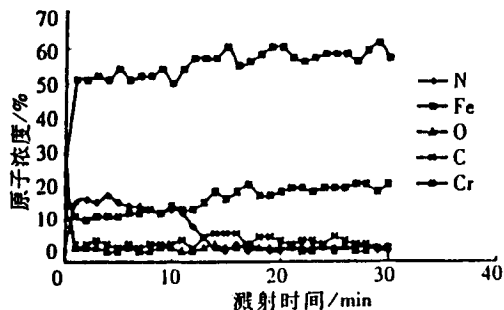


图 2 5h LIIHPN 处理后 SS304 不锈钢近表面元素分布

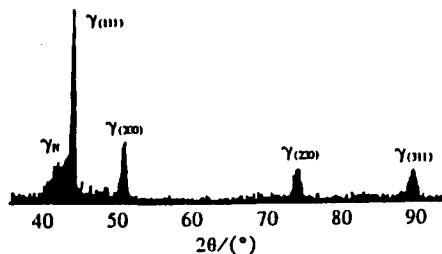


图 3 LIIHPN 处理后 SS304 不锈钢的 XRD 分析

致谢:鞘层动力学计算机理论模拟工作曾得到了 Dr. T.K. Kwok 和 T.E. Sheridan 协助,在此表示深深的谢意.脉冲阴极弧金属等离子体源曾得到 Prof. I.G. Brown 指导,在此也深表谢意.

参考文献:

- [1] KOBAYASKI M, DAI Y. *Thin Solid Films*, 1978, 48 (67)
- [2] SUH N P. *Wear*, 1980, 62(1)
- [3] CONRAD J R. *J. Apply. Phys*, 1987, 62
- [4] 汤宝寅. *物理*, 1994, 23(1)
- [5] 汤宝寅. *物理*, 1994, 23(2)

(下转第 192 页)

及钛合金熔焊技术条件” I 级对接接头要求进行, x 射线检测符合 I 级对接接头要求, 焊缝表面为银白色. 焊后经 $600 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h 消除应力真空退火(真空压力 $\leq 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$). 选取三个拉伸试样, 根据 QJ 1666-95 规定, 按“GB 2651 焊接接头拉伸试验方法”制取试样和进行拉伸试验. 强度测试结果见表 2.

表 2 TC4 钛合金试板力学性能测试结果
Table 2 Mechanical property of TC4 titanium alloy

σ_b/MPa		子样数
焊接试板	母材(实测)	
1010~1020	988~990	
平均值: 1016.6	平均值: 989	3

4 结论

经过几年的努力, 研制出了国内第一台真空

空心阴极电弧焊接设备, 并成功地进行了钛合金焊接试验, 所焊接的钛合金焊接接头拉伸强度达到 QJ 1666-95 I 级接头标准. 采用小孔膜片型空心阴极焊枪能够可靠地实现非接触引弧. 真空空心阴极电弧焊方法用于钛合金焊接是完全可行的, 焊接接头拉伸强度达到 QJ 1666-95 I 级接头要求.

参考文献:

[1] БОЛЮТИН В С. Исследование некоторых технологических свойств вакуумной дуги с полым неуправляемым электродом[J]. Сварочное производство, 1974, (10).
[2] ИЛВИНСКИЙ А М. Сварка титановых сплавов полым термоэмиссионным катодом в вакууме [J]. Сварочное производство, 1994. (11).

(责任编辑: 杨波)

(上接第 185 页)

[6] BROWN I G. Annu. Rev. Mater. Sci., 1998, 28(243)
[7] BILEK M M M, MCKENZIE D R, Y YIN M CHOWALLA, et al. IEEE Trans. Plasma Sci., 1996, 24:1291
[8] ANDERS A, ANDER S, BROWN I G. Plasma Sources Sci. Technol., 1995, 4(1)
[9] SHERIDAN T E. Phys. Plasmas, 1994, 1(10): 3485-3489
[10] SHERIDAN T E, ALPORT M J. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(14):1783-1785
[11] HONG M P, EMMERT G A. J. Vac. Sci. Technol. B., 1994, 12(2):889-896
[12] SHERIDAN T E. Surf. Coat. Technol., 1997, 93:225-228
[13] LIU A G, WANG X F, WANG S Y, et al. J. Vac. Sci. Technol. B., 1999, 17(2)
[14] LIU AIGUO, WANG XIAOFENG, CHEN QINGCHUAN, et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B., 1998, 143: 306-310
[15] LIU A G, WANG X F, TANG B Y, et al. J. Appl. Phys., 1998, 84(4)
[16] ZENG Z M, KWOK T K, TIAN X B, et al. J. Appl.

Phys., 1999, 86(1)

[17] 曾照明, 汤宝寅, 王小峰, 等. 材料科学与工艺. 1999, 7(2)
[18] ZENG Z M, TANG B Y, TIAN X B, et al. Surface and Coating Technology. 1999
[19] ZHANG T, TANG B Y, CHEN Q C, et al. Rev. Sci. Instrum. 1999, 70(80)
[20] ZHANG T, ZENG Z M, TIAN X B, et al. J. Vac. Sci. Technol. A. 1999, 17(5)
[21] TAO ZHANG, BAoyin TANG, ZHAOMING ZENG, et al. IEEE Transaction on Plasma Science. 1999, 27(3)
[22] ZENG Z M, ZHANG T, TANG B Y, et al. Surface Coatings Technology. 1999
[23] ZENG Z M, T, ZHANG, TANG B Y, et al. Surface Coatings Technology. 1999
[24] 田修波, 汤宝寅, 王小峰, 等. 金属热处理. 1999, (8):13-15
[25] XIUBO TIAN, BAoyin TANG, PAUL K CHU. J. Appl. Phys. 1999, 86(7)

(责任编辑: 吕雪梅)