

MEVVA 源强流 Ti 离子注入纯铜 表面层的结构与性能研究*

程国安 梁昌林 朱学涛 郑瑞廷

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室,材料科学与工程系,100875,北京)

摘要 采用金属蒸气真空弧(MEVVA)离子源技术对强流 Ti 离子束注入到纯铜表面的结构和性能进行了系统的研究。材料表面层的机械性能测试表明:强流 Ti 离子注入纯铜后材料表面的硬度和耐磨性均有提高,相对于纯铜基体, $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 注量注入可以使材料表面硬度提高 2.3 倍,使表面摩擦因数下降 14%。注入层的 X 射线结构分析表明:金属离子注入后,在纯铜表面注入层中析出了合金相,合金相的析出是材料的表面硬度和耐磨性提高的主要因素。

关键词 Ti 离子注入; 铜; 显微结构; 机械性能

分类号 O 484.2; TG 174.444

铜及其合金具有优异的导电性能、高热导率、高延伸率、易于成型加工以及良好的机械性能等优良特性,是一种在工程技术领域有着广泛应用的重要有色金属材料^[1]。但是铜及其合金,尤其是工业纯铜,存在强度低、硬度低、抗氧化性差、耐磨性不高、耐腐蚀性不强等缺点,使其应用范围受到限制。在某些特定使用条件下,人们采取了电镀或化学镀、等离子渗镀等方法以改善其表面的抗蚀及抗氧化性能、耐磨性等。但常见的镀覆工艺获得的镀层与基体的结合强度并不理想,且存在诸如能耗大、环境污染等问题,等离子渗金属在铜表面进行合金化采用的是金属原子的扩散原理,通常需要在 850~950 的较高温度下进行^[2-4]。金属蒸气真空弧(MEVVA)离子源具有束流强、电荷种类多、电荷态高、束流纯度高以及可大面积引出等许多突出的优点^[4],可以在较低温度下(< 300)在铜材料表面合成弥散分布的纳米金属间化合物相,而不受冶金学和平衡相图的约束。因此离子注入材料表面改性是一种洁净的、不受热力学限制的、能够在常温下进行表层合金化的材料表面加工技术^[5-8]。

本文对利用强流、载能金属 Ti 离子注入技术改变铜表层材料组织结构,进而使其表层性能得以改善进行了报道。

1 实验方法

实验所用样品材料为紫铜($w(\text{Cu}) = 99.5\%$)。样品是厚 2 mm,直径 20 mm 的圆片。注入前,所有样品都经水砂纸逐级研磨至 1 500 号,然后进行镜面抛光

处理。抛光后的样品在丙酮中煮沸清洗,最后用热无水乙醇进行脱水处理。

研究采用的设备为 MEVVA 源强流金属离子注入机,离子源电极为纯钛,注入离子的平均能量为 105 keV,离子注量分别为 1×10^{17} , 3×10^{17} , $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, Ti 离子束流密度为 $51 \sim 64 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。大束流密度金属离子注入情况下基体的温度 t 为 $300 \sim 450$ 。

表面力学性能的测试主要包括硬度测量和磨损实验。硬度测量采用 MTS 纳米压痕仪(XP 型)。本文采用的压痕深度极限为 200 nm,采样频率为 45 Hz,每个样品测试 3 个点。摩擦因数 μ 测量采用 SRV 试验机,实验条件为:载荷 2 N,振幅 1 mm,电位 155 V,振动频率 10 Hz,采样频率 50 Hz,对数据作平均处理,每秒取 1 个点。

采用 X'Pert PRO MPDX 射线衍射仪,对材料表面的晶体结构进行分析。X 射线的波长为 0.154 18 nm (Cu K),扫描角度 2θ 的范围是 $20^\circ \sim 80^\circ$ 连续扫描。对试样表面采用 S-4500 型场发射扫描电镜进行观测。

2 结果与讨论

纯金属 Cu 具有 FCC 晶体结构,纯金属 Ti 具有 HCP 结构。常温下 Cu 和 Ti 二元合金体系中可以形成相、相和相等中间化合物相,是具有多种中间化合物的有限固溶的二元合金体系。图 1 所示为 Cu-Ti 二元体系的相图。由图 1 可知,在纯铜表面层掺入合金 Ti 元素,可以通过形成中间合金化合物进行纯铜表面强化。

* 国防科工委预研基金资助项目(51461070503QT38)

收稿日期:2004-12-15

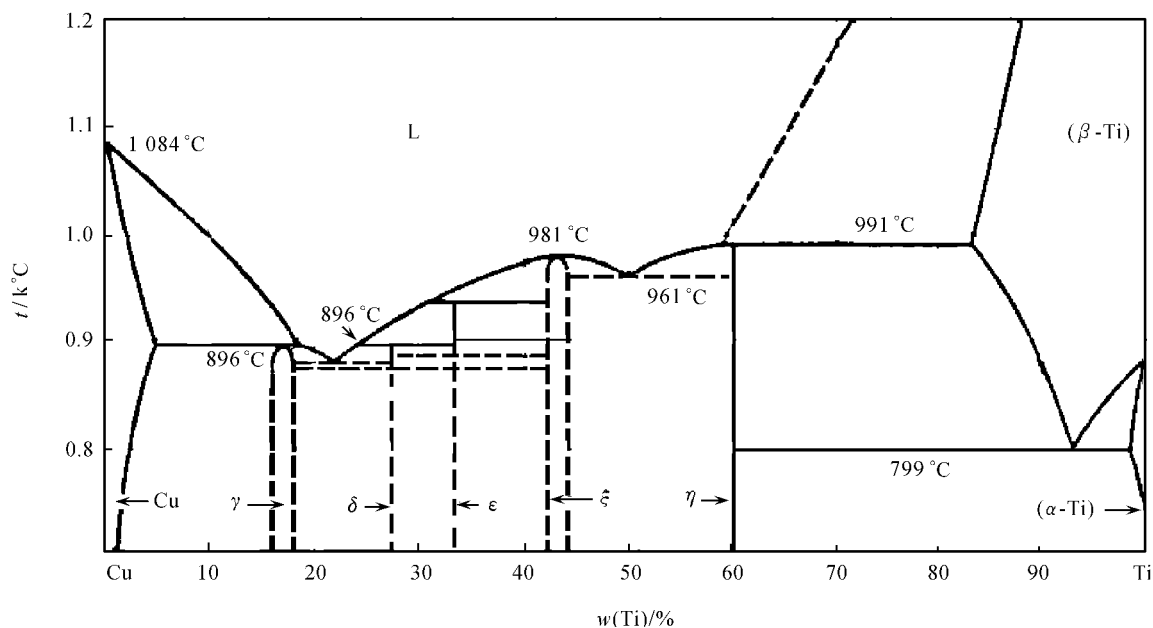


图1 Cu-Ti 二元合金体系相图

为了了解纯铜表面不同 Ti 离子注入层的结构,我们对其进行了分析。

图2所示为 Ti 离子注入到纯铜后的注入层的 XRD 衍射谱。经过分析,在注入层 XRD 衍射谱中明显观察到具有四方结构的 CuTi_2 或 CuTi_3 的衍射峰。这些表明强流 Ti 离子注入后,在注入层的 γ -Cu 基体上有 Cu-Ti 中间化合物形成。

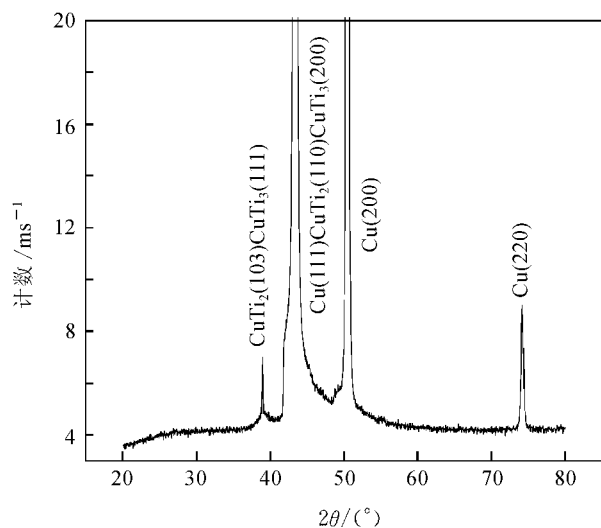


图2 纯铜的 Ti 离子注入层的 XRD 衍射谱

图3所示为离子注入后样品表面的扫描电镜 (SEM) 分析的照片。由图3可见,铜中注入 Ti 离子后,注入层的主要合金相为基体相,在基体相中有 Cu/Ti 合金相弥散析出,析出相的颗粒大小为 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$,呈现均匀分布状态。结合 XRD 相结构分析的结果,黑色基体相为 γ -Cu 固溶体,弥散分布的白色颗粒为 CuTi_3 或 CuTi_2 合金析出相。

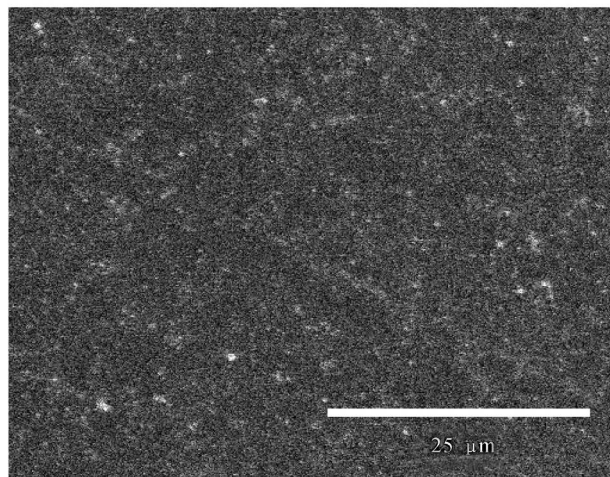


图3 Ti 离子注入后纯铜表面的 SEM 照片

为了分析纯铜表面 Ti 离子注入层的力学性能,我们利用纳米压痕仪测量了注入层的硬度。图4所示为 Ti 离子注量 $= 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时,Cu 表面注入层的硬度随着深度的变化。

从图4可以明显看出,离子注入后 Cu 表面的显微硬度值在样品最表层的几 nm 之内很快上升,达到一个峰值之后开始缓慢下降,最后趋于一个稳定值,这个稳定值就是基体纯铜的显微硬度值。取图线趋缓之后的稳定值作为基体纯铜的硬度值 $H_{V,b}$,图线的峰中最密集的区域硬度取值作为注入层的硬度值 $H_{V,s}$ 。读取 $H_{V,s}$ 的上、下限的值取平均,计算出离子注入前后样品的相对硬度 $H_{V,s}/H_{V,b}$ 。比较强流 Ti 离子注入到纯铜表面层的硬度值,可见在 50 kV 的加速电场作用下的金属 Ti 离子注入形成合金化层后,表面合金化层的硬度从纯铜的 2.5 GPa 增加到 8.3 GPa,注入层

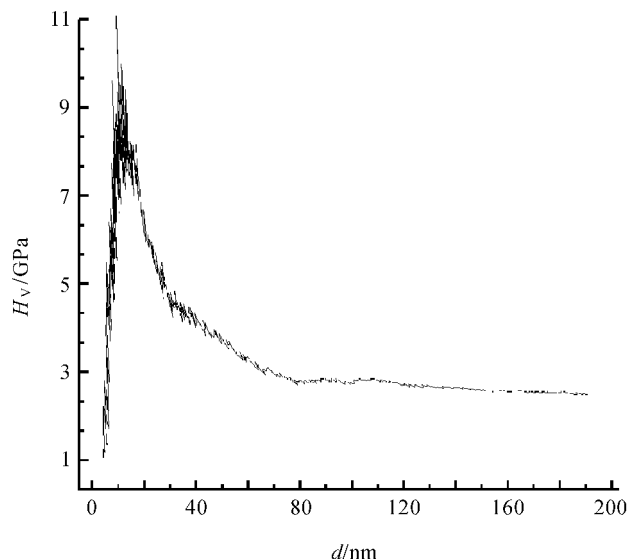


图 4 $= 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子
注入后 Cu 表面层的硬度

的硬度有了大幅度提高,同时纯铜表面硬度改性层的厚度可达到 60 nm.

Ti 离子的不同,掺入到注入层的合金元素 Ti 的量也不同,对应注入层的表面硬度同样会变化. 图 5 所示为 Ti 离子在不同注量下纯铜表面硬度的变化曲线.

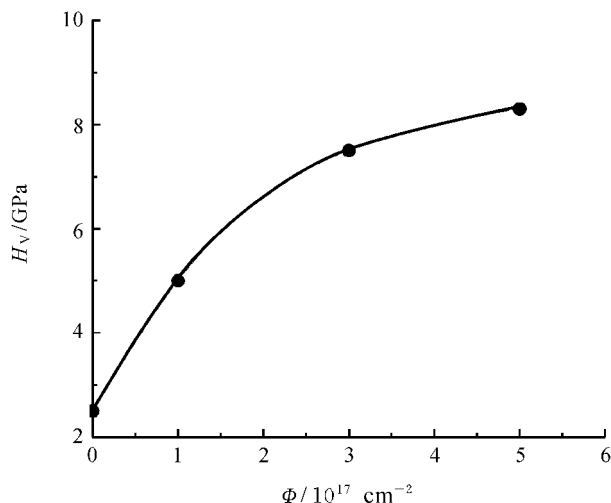


图 5 不同注量下纯铜硬度的变化曲线

从图 5 中可以看出随着 Ti 离子的增加,纯铜表面注入层的硬度大幅度上升. 在 $= 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时,注入层的硬度达到纯铜的基态硬度的 3.3 倍,相当于提高了 2 倍以上. 从曲线的后续变化趋势看,若继续增大 Ti 离子的,纯铜表面注入层的硬度还会略有上升,然后将会趋于稳定,达到饱和硬度值.

金属钛是一种低摩擦因数的材料,在铜中引入合金化元素 Ti 后,形成 Cu-Ti 二元合金,合金化层的表面摩擦因数 μ 是材料表面改性的一个重要指标. 图 6

所示为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子注入到纯铜表面层后,注入层表面的 μ 随着深度变化的测量结果.

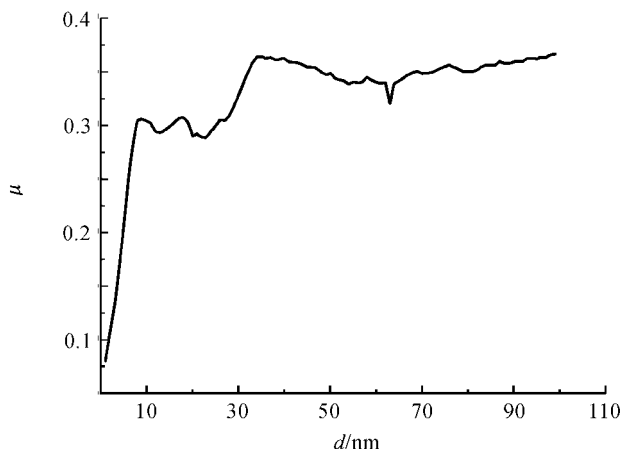


图 6 $= 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子注入后
Cu 表面层摩擦因数的变化曲线

从图 6 可知,离子注入过程中,在表层 35 nm 的范围内形成一个低 μ 的平台,随着深度的进一步增加, μ 迅速上升,达到一个平稳值. 通过比较 2 个 μ 的平台结果,金属 Ti 离子注入层的 μ 比纯铜材料的 μ 有大幅度下降. μ 的相对下降幅度达到 14 %.

3 结论

通过离子束冶金的方法,较低的温度下在纯铜中引入合金化元素 Ti,可以在不改变铜表面平整度的情况下,大幅度提高铜表面层的硬度,且表面改性层的厚度可达到 60 nm;同时表面合金化还可以大幅度降低铜表面的摩擦因数. 所有这些都是由于注入 Ti 离子后,在纯铜表面层中形成了弥散分布的 Ti/Cu 合金相,正是这些弥散分布的合金相起了表面强化作用.

4 参考文献

- [1] 周晨波,杨力,魏惠林,等. 高精度光学表面的 OFHC 铜反射镜抛光技术[J]. 光电工程, 1998, 25(1): 45
- [2] 袁庆龙,苏永安,张跃飞,等. 纯铜双层辉光离子临界区渗钛研究[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(3): 70
- [3] 袁庆龙,池承忠,苏永安,等. 纯铜双辉等离子体渗镍层形成及扩散机理分析[J]. 金属热处理, 2003, 28(11): 43
- [4] 张跃飞,袁庆龙,陈飞,等. 纯铜表面双层辉光离子渗钛合金层的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(4): 292
- [5] 张通和,吴瑜光. 离子束材料改性科学和应用[M]. 北京:科学出版社, 1999: 19
- [6] Wang S B, Zhu P R, Wang W J. The microstructure and tribological properties of copper surfaces implanted with carbon ions[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(2/3): 173

- [7] 赵新清,柳百新. 离子注入 Cu 薄膜的氧化行为研究[J]. 金属学报,2000,36(11):1187
- [8] 张建华. 氮离子注入剂量与金属表面硬度的关系研究[J]. 材料科学与工艺,1997,5(3):

A STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTY OF THE PURE COPPER SURFACE LAYERS IMPLANTED WITH MEVVA Ti ION SOURCE

Cheng Guoan Liang Changlin Zhu Xuetao Zheng Ruiting

(Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education
Department of Materials Science & Engineering: Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract The structure and property of the pure copper surface layers implanted with MEVVA Ti ion source are systematically investigated. The measurement results of mechanical properties show that the hardness and abrasion resistance of copper surface implanted with Ti ions are modified. The surface hardness of the sample implanted with an ion dose of $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ is 3.3 times as large as that of pure copper surface, and surface resistance coefficient is 86 % of that for pure copper surface. The XRD diffraction analysis shows that alloy phases are formed in the ion implanting layers. This means that the main effects for the increase of the hardness and abrasion resistance of copper surface implanted with Ti ions are the formation of alloy phases in the ion implanted layers.

Key words Ti ion implantation; copper; microstructure; mechanical properties

巴黎高等师范学校校长一行访问我校

2005年6月21日,巴黎高等师范学校校长 Gabriel Ruget 博士及该校国际办公室主任 Laurence Frabolot 博士访问了我校。钟秉林校长、董奇副校长会见了来宾,分别介绍了我校近年来在学科发展、“985工程”建设等方面的有关情况。董奇副校长陪同 Ruget 校长一行参观了我校心理学院,心理学院舒华、彭聃龄教授等分别介绍了各自领域的科研情况。

此次来访,两校进一步落实了在心理领域的合作意向,并就建立联合实验室、开展教师交换等具体合作形式达成了共识。

(卜 白)