

文章编号: 1005-0299(2000)01-0055-04

离子钨钼共渗的表观过程

李成明¹, 赵晋香², 田林海², 王建明², 徐重², 郑维能³

(1. 中科院力学所材料工程中心, 北京 100080; 2. 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024;
3. 首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘要: 研究了双层辉光离子钨钼共渗在离子轰击条件下形成渗层和无离子轰击时形成沉积层的表观过程. 结果表明, 在形成沉积层时, 由于离子轰击作用已不存在, 使渗层厚度减少 26%, 用朗缪尔探针针对双层辉光离子钨钼共渗过程进行了等离子体的诊断, 等离子体对表面成分有较大影响. 合理的等离子体密度范围为 $5 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$.

关键词: 离子轰击; 渗层厚度; 表面成分; 等离子体密度
中图分类号: TG156.8 **文献标识码:** A

Surface apparent process of W - Mo alloying in double-glow plasma surface alloying

LI Cheng-ming¹, ZHAO Jin-xiang², TIAN Lin-hai², WANG Jian-ming², XU Zhong², ZHENG Wei-neng³

(1. Center of Material Engineering, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: This paper presents the surface apparent process of W - Mo alloying layer and depositing layer in double-glow plasma surface alloying under ion bombardment and none. The alloying layer thickness were decreased by about 26% because no ion bombardment heighten diffusion on deposition layer was formed. Langmuir probe technique was used for the plasma diagnostics of double-glow plasma surface alloying process. The plasma density substantially affects the surface composition of the alloyed layer. The proper range of plasma density was $5 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$.

Key words: ion bombardment; alloying layer thickness; surface composition; plasma density

双层辉光离子钨钼共渗已经应用锯条的生产中, 对渗层组织和渗入工艺已进行了较多的研究^[1~4], 而对渗金属过程中表面状况则研究极少. 本文对双层辉光离子钨钼共渗过程进行等离子体诊断, 观察离子钨钼共渗时在试样表面发生的渗入和沉积过程, 以期对渗入过程进行有效控制.

1 实验方法

实验采用的是双层辉光离子渗金属技术^[5], 离子 W - Mo 共渗设备是在自制的双层辉光离子渗金属炉中进行. 其过程是首先抽真空至极限真空度, 充入气体到所需压力, 对工件阴极施加直流电压, 使阴极与阳极间产生辉光放电, 并升至一定温度时, 对提供合金元素的源极施加直流电压, 使源极与阳极间也产生辉光放电, 从源极溅射出来的合金元素原子, 通过放电空间输运到工件表面, 被工件吸附扩散形成渗层. 试样选用 20 钢制成片

收稿日期: 1999 - 08 - 09

基金项目: 山西省青年科学基金资助项目 (971017)

作者简介: 李成明 (1962 -), 男, 中国科学院力学研究所材料工程中心, 副教授.

状,表面经抛光处理.提供元素的源极为经轧制的粉末冶金板($W/Mo = 1/4$).炉中充入气为氩气,气压为 40 Pa.提供合金元素的源极电压为 800 ~ 1 000 V,试样阴极电压为 300 ~ 500 V,试样温度为 1 000 ~ 1 200 ,测温用红外测温仪.用朗缪尔探针对双层辉光离子钨钼共渗过程进行了等离子体的诊断.用 Pekin Elner PHI5000X 型 X 射线光电子谱仪(XPS)进行表面元素化学状态和成份分析.用 S250MK3 型扫描电镜及所带能谱仪(SEM)进行表面形状观察和微区成份分析.

2 结果与讨论

在不同的工艺条件下, W - Mo 共渗产生的渗层效果截然不同.两种极端的情况是:一是渗层中的合金元素含量不足;另一种则是由于合金元素的供给过剩,在工件表面形成沉积层.最佳的工艺条件应是合金元素的产生、及在工件表面吸附和工件内扩散三者之间达到平衡即有效的匹

配.影响最显著的工艺参数是工件电压,其次是源极与工件的距离和气压.试验中常用的工件电压为 350 ~ 450 V 之间.此时的工艺可选择一个范围之内,称为相对渗入条件.在辉光放电清洗和升温过程中,若源极电压较高,合金元素提供量过大,即使工件电压大,容易形成沉积层.在保温阶段,当工件电压低于 300 V 时,也容易形成沉积层.在易于出现表面形成沉积层的条件称为相对沉积条件.

2.1 在相对渗入条件下 W - Mo 共渗的表观过程

在相对渗入条件下渗后进行快速冷却, 20 钢基体表面的形貌随时间的变化如图 1 所示.渗层表面在 W、Mo 渗入的同时,渗层的晶粒在逐步长大.渗层的表面成分,逐步达到稳定的饱和值,进而形成稳定的渗层.在 1 200 、180 min 条件下,渗层厚度为 178 μm .在渗金属快速冷却后的试样用扫描电镜所带能谱仪测得表面的平均成份表面的成分如表 1.

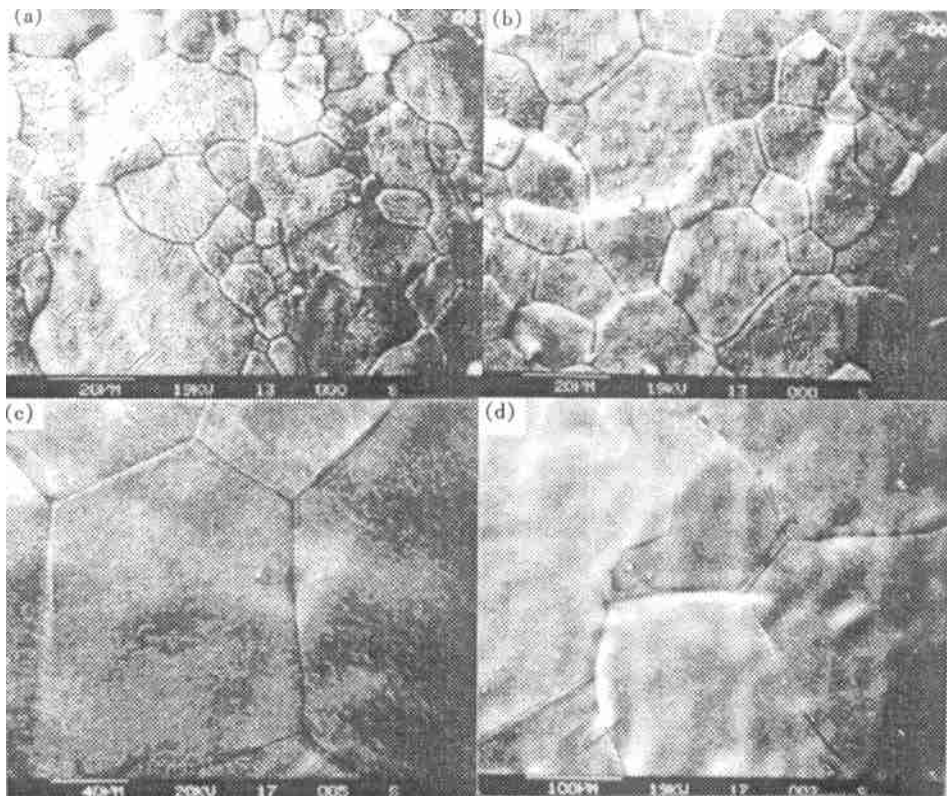


图 1 在相对渗入条件下 20 钢基体的表面形貌随时间变化

Fig. 1 Surface morphology vs. time under relative alloying

用 X 射线光电子谱所测的表面成份为 $w(Mo)$ 为 9.67%、 $w(W)$ 为 8.45%,与扫描电镜能谱仪测得结果基本一致.XPS 所测得深度在表面的几个原子层,而扫描能谱所获得的是 1 μm 之内的平均成分,因而表明最表面的合金含量与次表面合金含量

基本一致,而不存在原子尺度的高合金浓度层.

用 XPS 对试样进行表面的化学状态分析,基于参考点结合能的漂移为 +0.64eV, Fe2p 的结合能为 707.40eV, Mo3d 的结合能为 228.3eV, W4f 的 32.5eV 双峰具有相近的强度被重叠.从结合能可

以得出,W、Mo 均为原子状态形式存在而不是形成化合物.

表 1 在相对渗入条件下 20 钢基体的表面成分 $w(B) \%$
Table 1 Surface composition on substrate 20 steel under relative alloying

t / min	Mo	W	Fe
5	3.783	3.197	(余)
10	9.398	8.601	(余)
30	9.627	8.743	(余)
180	10.02	8.39	(余)

因此可以推测:在双辉放电的合金化过程中,在相对渗入条件下,合金元素从源极溅射出来,被试样表面吸附后,有两种走向,一是迅速固溶于试样中,并向内部继续扩散;二是被从阴极表面溅射出来,即形成反溅射.合金元素在表面形成平衡的供给量.合金元素即没有化合,也没有形成沉淀

层,合金元素的平衡供给量是控制表面合金元素含量的重要因素,合金元素在基体中的固溶度,却是制约渗层表面合金元素含量的基本原因.

2.2 在相对沉积条件下 W - Mo 共渗的表现过程

在相对沉积条件下基体为 20 钢,5 min 时,W、Mo、Fe 的合金沉积层基本覆盖整个试样表面,10 min 后沉积层纵向生长,180 min 后已形成致密的整体膜图 2.从成分来看表 2,在 5 min 至 60 min,沉积层中的 Fe 含量越来越少,随沉积层厚度的增加,Fe 从基体向沉积层表面扩散更加困难,至 180 min 时,表面仅含有微量的 Fe,此时的渗层厚度为 132 μm (1 200).比在相对渗入条件下的渗层厚度减少 26%.显然,沉积层对渗层的形成,尤其对合金元素的供给和离子的轰击起到了阻挡作用.

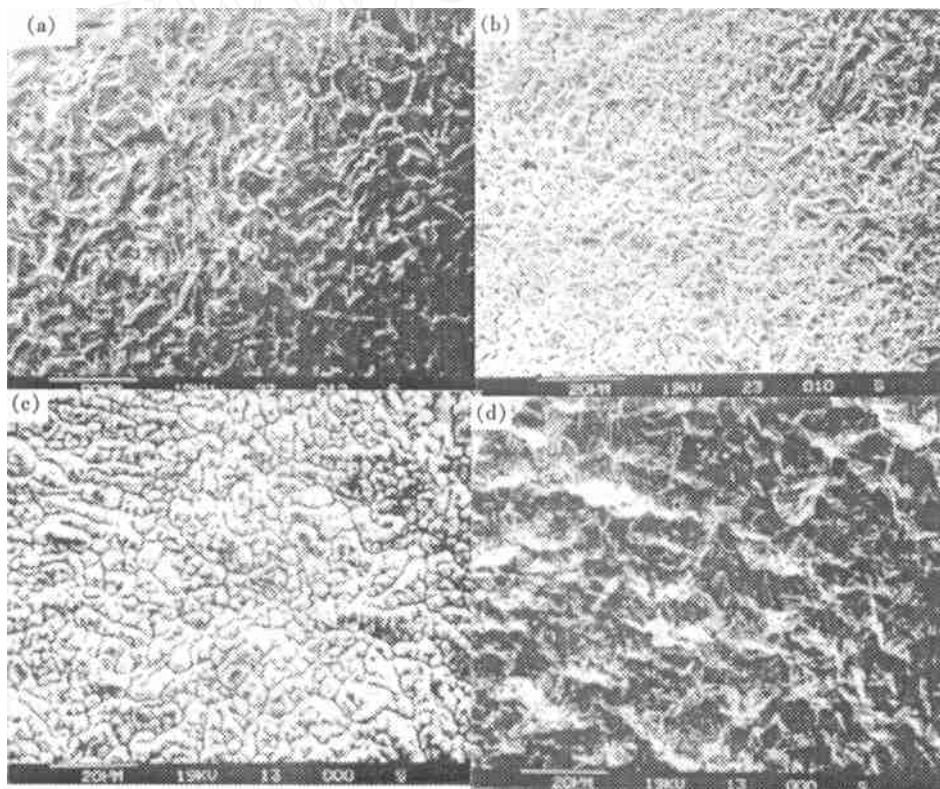


图 2 在相对沉积条件下的表现过程

Fig.2 Surface morphology vs. time under relative deposition

表 2 在相对沉积条件下的表面成分 $w(B) \%$

Table 2 Surface composition on substrate 20 steel under relative deposition

t / min	W	Mo	Fe
5	17.374	27.491	(余)
10	17.861	30.547	(余)
60	32.088	65.096	(余)
180	36.497	62.911	(余)

2.3 等离子体密度对渗层表面成分的影响

等离子体密度是辉光放电阴极溅射中最重要内的参数.等离子体诊断的朗缪尔探针位于双辉放电中央时,等离子体密度作为气压和源极电压的函数曲线,与文献[6]在 RF 放电及直流辉光放电中,等离子体密度是随工件电压的增加而增加结果的趋势相同.同时,到达工件阴极的离子能量也在提高.双辉渗金属中显示了相同的规律,

因而使得吸附在阴极表面的 W - Mo 合金元素被溅射出来,这不仅影响到阴极表面的成分,也影响了阴极渗层的成分分布.

图 3 为阴极表面成分随等离子体密度的变化,图中钨钼合金含量和等离子体密度均在一定范围内变化,表示了表面成分随等离子体密度变化的趋势.等离子体密度低于 $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 时易于形成沉积层.等离子体密度比较高时,表面的钨钼合金元素含量较低,而在较低的等离子体密度时,虽然可获得表面的高合金成分,但此时易于形成沉积层,而不利于形成渗层.

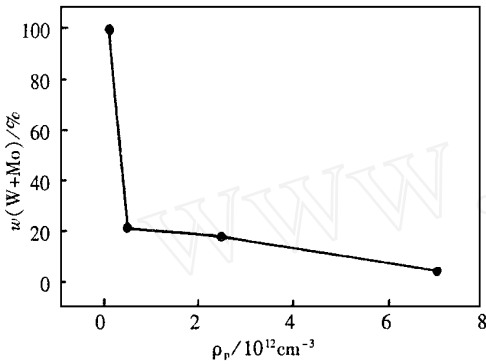


图 3 渗层表面成分随等离子体密度 ρ_p 的变化趋势

Fig. 3 Surface composition of alloying layer vs. plasma density

在 1 000 V 源极电压,源极与工件阴极间距为 20 mm,气压为 30 Pa,工件电压为 700 V 时,获得的渗层的表面成分钨钼总含量为 2.6%,此时的等离子体密度为 $7 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$,渗层成分分布显示了较低的成分梯度分布.

3 结论

双层辉光离子钨钼共渗过程中,10 min 后表面成分基本稳定在一定的范围.形成沉积层时离子轰击增强扩散的作用已不复存在,使渗层厚度在本实验条件下减少 26%.等离子体密度对表面成分有较大影响,合理的等离子体密度范围为 $5 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$.

参考文献:

- [1] 徐重,王从曾,苏永安,等.离子渗钨钼技术在手工钢锯条上的应用研究[J].金属热处理,1988,3:13-19.
- [2] 徐重,王从曾,苏永安,等.锯切工具离子渗金属技术[P].中国专利:87104358.03
- [3] 王从曾,苏永安,唐宾,等.双层辉光离子渗金属主要工艺参数的研究[J].热加工工艺,1995,4:7-9.
- [4] 李成明,田林海,徐重,等.双层辉光离子渗金属中 W - Mo 合金供给源的研究[J].材料科学与工艺,1998,6(4):109-111.
- [5] 徐重,王振民,古凤英,等.双层辉光离子渗金属技术[J].金属热处理学报,1982,1:71-80.
- [6] BOSWELL R W, BUCHOLE A. Plasma chemistry and plasma processing[J]. 1988, 1:53-58.

(责任编辑:张积滨)