

文章编号: 1004 - 0609(2000)02 - 0185 - 04

离子钨钼共渗的扩散机制

李成明¹, 贺志勇², 徐 重²

(1. 中国科学院力学研究所 材料工程中心, 北京 100080; 2. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘 要: 对双层辉光离子钨钼共渗在离子轰击条件下形成的渗层和无离子轰击时形成的渗层进行了对比, 计算了溶质原子钨和钼与空位的结合能。据溶质-空位复合体扩散的能量条件, 提出溶质-空位复合体扩散机制在双层辉光离子钨钼共渗中起重要作用。由此解释了双层辉光离子钨钼共渗的 W 和 Mo 原子快速扩散现象和渗后冷却中大量金属间化合物在晶界的析出。

关键词: 离子轰击; 钨钼共渗; 溶质-空位复合体; 扩散

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

离子轰击增强扩散已获得大量的实验支持^[1, 2]: 离子渗碳中, 离子轰击在表面层形成的缺陷沿渗层以指数方式衰减, 与渗层的扩散系数沿渗层的变化规律相一致^[3]; 高能的激光冲击时具有更高的缺陷密度^[4]; 在加弧辉光离子渗铝和多弧离子渗碳中的扩散系数也显示了同样的变化规律^[5, 6]; 辉光放电离子渗硅的扩散激活能, 由于离子轰击作用比气体渗硅减少了 38%^[7]; 双层辉光离子渗金属中, 自轰击开始直至达到稳态, 自扩散和溶质扩散的系数不仅随深度而异, 且随时间而变化。文献[8]首次用空位流的增强作用描述渗金属层的扩散和相界推移问题, 尽管将同一扩散系数值应用于整个渗层, 但考虑了空位在双层辉光离子渗金属中的作用。一方面离子轰击产生了大量过饱和的空位, 增加了原子交换的几率; 另一方面, 扩散激活能中, 仅有空位的迁移能, 而空位的形成能, 由离子轰击的能量提供, 降低了扩散激活能, 提高了扩散系数, 增加了扩散速度。但在这些文献的讨论中忽略了溶质原子与空位的相互作用, 若溶质原子比溶剂原子的尺寸大或者它具有较高的原子价时, 则会使溶质原子和空位互相吸引。如果键能非常大, 则空位不可能摆脱溶质原子, 导致溶质-空位对可以一起在点阵中扩散^[9]。在离子渗金属中, 离子轰击产生的大量空位, 在表层形成空位梯度; 在其作用下空位将发生迁移, 和溶质原子一起向内部扩散。本文将应用溶质-空位复合体扩散机制, 对双层辉光离子钨钼共渗的快速扩散进行讨论。

1 钨钼共渗方法

实验采用的是双层辉光离子渗金属技术^[10], 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; 然后对工件阴极施加直流电压, 使阴极与阳极间产生辉光放电; 当升至一定温度时, 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, 通过放电空间传递到工件表面, 被工件吸附扩散形成渗层。

2 实验过程与结果

试样选用 20# 钢制成片状, 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 1000 V, 试样阴极电压为 450 V, 试样温度为 1200 °C, 保温 3 h。用红外测温仪测温。实验时将 20# 钢试样升温至接近 1200 °C, 然后再给源极电压以提供合金元素, 并保持稳定的实验条件, 以保证在试样表面不形成沉积层, 渗入过程中始终存在有离子的轰击作用。为了对比离子轰击增强扩散的作用, 在低温、高源极电压和较低的试样阴极电压下, 先将试样阴极表面沉积一层钨钼合金元素, 沉积层钨钼元素的比例与源极基本一致。然后迅速升至高温, 在保持与前述相同的工艺条件下

进行持续的渗入。

在离子持续轰击渗入条件下的渗层组织如图 1 所示, 渗层厚度为 $188\mu\text{m}$ 。形成沉积层时, 沉积层剥落后的渗层组织如图 2 所示, 渗层厚度为 $138\mu\text{m}$ 。

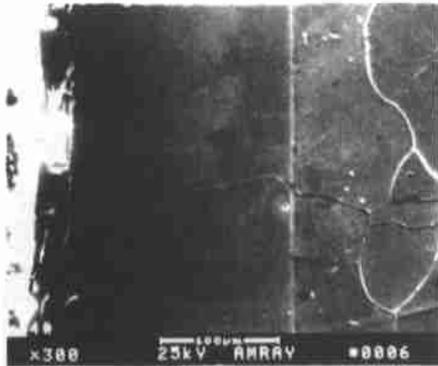


图 1 离子轰击条件下的渗层组织

Fig. 1 Alloying layer after ion bombardment

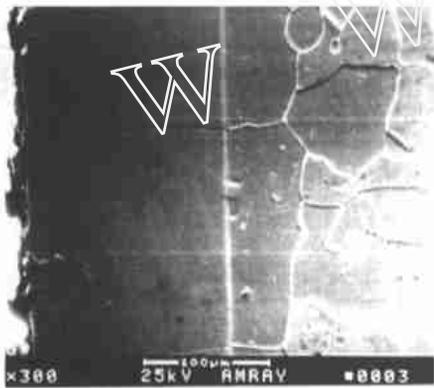


图 2 沉积层剥落后的渗层组织

Fig. 2 Alloying layer after deposition layer flaked

3 讨论

3.1 溶质-空位复合体扩散的判据

从实验结果可看出, 双层辉光离子钨钼共渗时在离子轰击条件下的渗层厚度比无离子轰击的渗层厚度提高了 26%, 离子轰击对钨钼原子的扩散起着重要的作用。

离子轰击工件表面, 在工件表层会产生畸变, 从降低畸变能出发, 空位与溶质原子之间形成复合体, 存在有结合能 E_b 。Aust^[11]在置换式固溶体中提出了空位-复合体扩散耦合模型, 置换型溶质的扩散速度远低于晶体中空位的扩散, 因此复合体的形成会加速置换型溶质原子的扩散。复合体扩散速度大大高于单个溶质扩散速度成为非平衡偏聚 Aust 理论的基础。Williams^[12]应用溶质-空位复合

体扩散模型解释了 316# 钢中存在的硼非平衡偏聚现象。

Aust^[11]提出复合体形成的条件为: $E_b > kT$, E_b 为溶质与空位的结合能。通过总结实验规律和理论研究, 余宗森等^[13]提出了置换溶质原子-空位复合体形式扩散的能量条件为:

$$E_b > H_1 - H_0 + kT \ln 10$$

式中 E_b 为溶质与空位的结合能, H_1 为空位绕溶质原子跳动的激活能, H_0 为空位扩散激活能。与 Aust 的条件相比有几点不同:

- 1) 只要满足以上条件, E_b 可以小于 kT ;
- 2) E_b 大于 kT 并不都能发生非平衡偏聚;
- 3) $H_1 = H_0$ 时, 以上条件变为 $E_b > kT \ln 10$,

这与 Aust 条件近似相同。

3.2 钨钼溶质原子与空位的结合能

溶质原子与空位的结合能大小决定了溶质和空位是否能以复合体形式进行扩散。用弹性力学估算的 B(硼) 和 P(磷) 与空位的结合能为 0.5eV ^[14] 和 0.46eV ^[15], 因此可用弹性力学中原子对作用能的关系, 对钨和钼原子与空位的结合能进行估算^[16]。

一个空位形成能 E_f 可以表达为:

$$E_f = \frac{1}{2} Z(2E_{AV} - E_{AA}) \quad (1)$$

式中 E_{AA} 为原子对 A-A 的作用能量, E_{AV} 为原子和空位对 A-V 的作用能量, 很显然 E_{AA} 和晶体的键合能 E_{coh} 有关, 这里的键合能是每个原子的平均键合能, 即每个原子的升华热, 所以有:

$$E_{coh} = \frac{1}{2} ZE_{AA} \quad (2)$$

式中 Z 为晶体结构的配位数。式(1)和(2)联立方程可求得每个原子-空位对的作用能:

$$E_{AV} = (E_{coh} + E_f) / Z \quad (3)$$

由于 $E_f = -0.29 E_{coh}$, 则原子-空位对的结合能为:

$$\begin{aligned} E_{AV} &= \frac{1}{Z} (E_{coh} - 0.29 E_{coh}) \\ &= \frac{1}{Z} 0.71 E_{coh} \end{aligned} \quad (4)$$

钨和钼为体心立方结构, 其升华热分别为 8.8eV 和 6.15eV , 因而可获得钨和钼与空位的结合能:

$$E_{W-v} = 0.77\text{eV}$$

$$E_{Mo-v} = 0.38\text{eV}$$

3.3 钨钼溶质原子与空位复合体扩散分析

根据溶质-空位复合体扩散能量条件 $E_b > H_1 - H_0 + kT \ln 10$ 并有^[13]:

$$\begin{aligned} H_1 / H_0 &= 3/4 + 3.73 \sqrt{T_m / T_m} (\sqrt{R_x / R_0} - \\ &0.933) (R_0 / R_x) \end{aligned} \quad (5)$$

式中 R_x 和 R_0 分别为溶质和基体的原子半径, T_m 和 T_m 分别为溶质和基体的熔点。将原子半径 $R_{Fe} = 1.293 \text{ \AA}$, $R_W = 1.41 \text{ \AA}$, $R_{Mo} = 1.4 \text{ \AA}$ 以及熔点 $T_{Fe} = 1813 \text{ K}$, $T_W = 3903 \text{ K}$, $T_{Mo} = 3168 \text{ K}$ 及 Fe 中的空位迁移能 $H_0 = 1.4 \text{ eV}^{[17]}$ 代入式(5)和能量条件可得:

钨-空位复合体

$$E_b = 0.77 \text{ eV} > H_1 - H_0 + kT \ln 10 \quad 0.44 \text{ eV}$$

钼-空位复合体

$$E_b = 0.538 \text{ eV} > H_1 - H_0 + kT \ln 10 \quad 0.34 \text{ eV}$$

因而双层辉光离子钨钼共渗时,溶质原子与空位的结合能大于复合体扩散的能量条件,将有一定数量的溶质-空位复合体参与扩散。扩散时可将复合体看成一个独立成分参与到过程中,但是在此过程中又伴随着复合体的形成和分解。

综合上述分析,双层辉光离子渗金属的扩散机制为空位交换机制和溶质-空位复合体机制的组合,而何种扩散机制占优需作进一步分析。

溶质与空位的反应为:



式中 \quad 表示空位, S 表示溶质原子。

反应的平衡常数:

$$K = \frac{a_{sv}}{a_s a_v} = \frac{c_{sv}}{c_s c_v} \left[\frac{-sv}{s \quad v} \right] \quad (7)$$

$$\frac{c_{sv}}{c_s c_v} = K = K_0 \exp(-E_b/kT) \quad (8)$$

式中 a_{sv} 为复合体活度, a_s 为溶质活度, a_v 空位活度, c_{sv} 复合体浓度, c_s 溶质浓度, c_v 空位浓度, \quad 复合体活度系数, \quad 溶质活度系数, \quad 空位活度系数。

由式(8)可见在渗金属温度较高时,溶质-空位复合体所占比例较小,而在渗金属温度较低时,溶质-空位复合体扩散所占比例较大。尽管在高温时溶质-空位复合体所占比例相对较小,但由于温度的升高,空位以指数律迅速增加,因此溶质-空位复合体的数量也在急剧上升。对钨钼这样的大原子,温度相对较低时,复合体扩散起主导作用,温度相对较高时,空位扩散作用增强,但复合体的扩散仍起着重要的作用。

同时,溶质-空位复合体扩散机制也解释了在双层辉光离子 W-Mo 共渗后,由于离子轰击,在渗层中形成大量过饱和空位,冷却过程中,当冷却速度较慢时, W/Mo 溶质原子与空位形成大量复合体,在晶界形成非平衡偏聚,复合体分解,空位在晶界湮没,钨钼溶质原子在晶界聚集,形核长大成

为金属间化合物。晶界的析出对渗层的性能起不良的作用^[18]。因此有效控制冷却速度,可抑制晶界的析出。

4 结论

1) 双层辉光离子钨钼共渗在本实验条件下,离子的持续轰击,使渗层厚度提高了 26%。

2) 钨钼原子与空位的结合能大于其复合体扩散的能量条件为:

对于钨-空位复合体,

$$E_b = 0.77 \text{ eV} > H_1 - H_0 + kT \ln 10 \quad 0.44 \text{ eV}$$

对于钼-空位复合体,

$$E_b = 0.538 \text{ eV} > H_1 - H_0 + kT \ln 10 \quad 0.34 \text{ eV}$$

3) 溶质-空位复合体扩散在双层辉光离子钨钼共渗中及对渗后的晶界析出金属间化合物起着重要作用。

REFERENCES

- [1] YANG Lie-yu(扬烈宇). Ion Bombardment Penetrating Technology(离子轰击渗扩技术) [M]. Beijing: People Traffic Press, 1990: 160.
- [2] SUN Dong-sheng(孙东升), LI Feng-zhao(李凤照), *et al.* 离子渗氮层的组织形貌和界面结构 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1993, 29(5): A203 ~ 207.
- [3] MA Xin-xin(马欣新) and XIA Li-fang(夏立芳). 离子轰击对钢中碳扩散系数的影响 [J]. Chinese Science Bulletin(科学通报), 1993, 38(8): 763 ~ 765.
- [4] LIU Fu-rong(刘富荣), ZOU Hong-cheng and(邹鸿承) and DAI Shu-juan(戴蜀娟). 激光冲击和纯铝的正电子湮没特性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, (2): 122 ~ 124.
- [5] ZHENG Wei-neng(郑维能), LI Cheng-ming(李成明) and HE Qi(贺琦), *et al.* 多弧离子渗碳工艺及机理的研究 [J]. Hot Working Technology(热加工工艺), 1993, 3: 3 ~ 5.
- [6] LI Cheng-ming(李成明), HE Qi(贺琦), ZHENG Wei-neng(郑维能), *et al.* 弧光离子渗铝及其机理探讨 [J]. Hot Working Technology(热加工工艺), 1993, 6: 34 ~ 36.
- [7] Boutchokov B, Zaharidova J. Diffusion coefficient of silicon in glow discharge silicon alloying [A]. 5th Inter Congress on Heat Treatment of Material [C]. Budapest, Hungary, 1986, V3: 1366 ~ 1370.
- [8] LI Chen-ji and XU Zhong. Diffusion mechanism of ion bombardment [J]. Surface Engineering, 1987, (4):

- 310 ~ 312.
- [9] Porter D A and Easterling K E. Phase Transformations in Metals and Alloys(金属和合金中的相变) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 90.
- [10] LI Cheng-ming(李成明) and XU Zhong(徐重). 离子渗金属技术现状 [J]. Journal of Taiyuan University of Technology(太原理工大学学报), 1997, 28(1): 1 ~ 6.
- [11] Karlsson L. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—computer simulations [J]. Acta Metall, 1988, 36: 25 ~ 34.
- [12] Karlsson L. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel [J]. Acta Metall, 1988, 36: 13 ~ 24.
- [13] YU Zhong-shen(余宗森) and CHEN Ning(陈宁). 杂质-空位复合体导致的非平衡偏聚的机制 [J]. Science in Chinese(中国科学A辑), 1992, A10: 1114 ~ 1120.
- [14] Chapman M A V and Faulkner R G. Computer modeling of grain boundary segregation [J]. Acta Metall, 1983, 31: 677 ~ 689.
- [15] Faulkner R G. Impurity diffusion constants and vacancy-impurity binding energies in solids [J]. Mater Sci Tech, 1985, 1: 442 ~ 447.
- [16] LAI Zhu-han(赖祖涵). Crystal Defects and Mechanics Characteristics of Metal(金属的晶体缺陷和力学性质) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 73.
- [17] Karlsson L. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel [J]. Acta Metall, 1988, 36: 1 ~ 12.
- [18] SU Yong-an(苏永安), WANG Cong-zeng(王从曾), TANG Bin(唐宾), *et al.* 辉光离子渗钨钼渗层脱溶沉淀组织 [J]. Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing(理化检验(物理分册)), 1992, 11: 3 ~ 7.

Diffusion mechanism of ion bombardment W-Mo surface alloying

LI Cheng-ming¹, HE Zhi-yong², XU Zhong²

1. Center of Material Engineering, Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China;

2. Research Institute of Surface Engineering,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China

Abstract: The W-Mo alloy layers were obtained by double glow plasma surface alloying technique. The alloying results were compared between processing conditions: with or without ion bombardment on the surface of substrate. The binding energy of vacancy with the solute atoms of W and Mo was calculated. According to the energy condition of solute-vacancy complex diffusion, the mechanism of solute-vacancy diffusion played an important role in the double glow plasma surface alloying process. The results explained the high diffusion efficiency of W-Mo atoms in the alloying process and gave the precipitation of large quantity of intermetallics at grain boundaries during the cooling process after the alloying treatment.

Key words: ion bombardment; W-Mo surface alloying; solute-vacancy complex; diffusion

(编辑 何学锋)