

16

634-637

# Ti, Y 离子注入 65Nb 钢的表面优化\*

黄拿灿<sup>1)</sup> 吴起白<sup>1)</sup> 胡社军<sup>1)</sup> 许承惠<sup>2)</sup> 史维东<sup>3)</sup> 刘振民<sup>3)</sup>

- 1) 广东工业大学机械工程系, 广州 510643
- 2) 武汉科技大学材料系, 武汉 430081
- 3) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024

TG142.45  
TG161.8

**摘 要** 利用 MEVVA 强流金属离子注入机, 对 65Nb 钢进行离子注入. 采用了 Auger 电子能谱 (AES), X 射线衍射 (XRD) 等表面分析技术, 研究了 Ti 及 Ti+Y 离子注入后的 65Nb 钢表面的微结构变化. 力学性能实验结果表明, Ti 及 Ti+Y 离子注入能使材料表面硬度和耐磨性显著提高, 且双元离子注入比单元注入效果好. 着重分析和讨论了稀土元素 Y 在离子注入层中的合金化作用.

**关键词** 离子注入, 65Nb 钢, 稀土 Y

钛, 钒, 表面优化

中图法分类号 TG142

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)06-0634-04

## SURFACE IMPROVEMENT OF 65Nb STEEL BY Ti AND Y ION IMPLANTATION

HUANG Nacan<sup>1)</sup>, WU Qibai<sup>1)</sup>, HU Shejun<sup>1)</sup>, XU Chenghui<sup>2)</sup>, SHI Weidong<sup>3)</sup>, LIU Zhenmin<sup>3)</sup>

- 1) Department of Mechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643
- 2) Department of Material Sciences, Wuhan University of Sciences and Technology, Wuhan 430081
- 3) State Key Laboratory of Materials Modification by Three Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: HUANG Nacan, professor, Tel: (020)85516320-267, Fax: (020)85516325, E-mail: wsjxx@gdut.edu.cn

Manuscript received 1999-11-24, in revised form 2000-02-21

**ABSTRACT** 65Nb steel was implanted by MEVVA source ion implantation. The changes in microstructure of 65Nb steel implanted by Ti ions with and without additional Y ions were investigated respectively by using Auger electron spectroscopy and glancing angle X-ray diffraction. The results show that the hardness and wear-resistant of 65Nb steel surface have been obviously improved through implanting Ti and Ti+Y. The effectiveness of dual implantation is better than single implantation. The alloying effect of rare element Y in implanted layer was analyzed and discussed.

**KEY WORDS** ion implantation, 65Nb steel, rare earth element Y

65Nb 属基体钢, 其成分与高速钢淬火组织中基体的化学成分相当, 既具有高速钢的高强度、高硬度, 又因不含有大量碳化物而使韧性和疲劳强度优于高速钢, 适合做形状复杂、冲击负荷较大或尺寸较大的冷作模具, 具有广泛的应用前景. 目前对这类钢的表面改性研究得较少, 本文对 65Nb 钢进行离子束改性研究, 利用 Ti 和 Ti+Y 离子注入强化材料表面, 考察了单元和双元离子注入引起的注入层成分、相组成和力学性能的变化, 并分析了其改性

机理.

### 1 实验方法

样品材料是 65Nb 钢 (65Cr4W3Mo2VNb). 用作微束分析的试样尺寸为 15 mm×10 mm×3 mm; 磨损试样呈园片状, 尺寸为直径 8 mm×5 mm. 注入前经常规热处理 (1150 ℃真空淬火 +550 ℃回火 2 次, 每次 1 h), 硬度为 HV 763, 并抛光至镜面, 经丙酮清洗后放入靶室.

离子注入是在美国产 MEVVA10-1 型强流脉冲金属离子注入机上完成的. 整个过程由计算机控制, 加速电压为 50 kV, 平均束流 2.5 mA. 试样分二组进行离子注入, 其中一组只进行 Ti 离子注入, 注入剂量分别为 0.5×10<sup>17</sup>, 1×10<sup>17</sup>, 2×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>; 另一组在进行 Ti 离子注入后, 再进行 1×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> 的 Y 离子注入. 注入室的

\* 广东省自然科学基金资助项目 950289 及大连理工大学三束材料改性国家重点实验室资助项目 9611

收到初稿日期: 1999-11-24, 收到修改稿日期: 2000-02-21

作者简介: 黄拿灿, 男, 1941 年生, 教授

真空度为  $1.2 \times 10^{-4}$  Pa.

在日本产 MVK-3 型超微负荷显微硬度计上测量硬度, 载荷是 49 mN, 加载持续时间 20 s.

磨损试验在国产 W- II 型微量磨损试验仪上进行. 实验时, 在一定的载荷作用下, 试样相对于磨头转动, 在持续一定的实验时间后, 测量试样的磨损体积, 以确定磨损量. 本次实验时, 每个试样分别采用 4 种不同的实验载荷. 每个载荷下的持续实验时间为 15 min.

X 射线衍射实验是在国产 Y-4Q 型 X 射线衍射仪上完成的. 扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ . Auger 分析所用的仪器型号为 AES-430S. 电子枪能量 5 keV, 入射角为  $45^\circ$ .

### 2 实验结果及其分析

与未注入试样相比, 离子注入后试样的显微硬度显著增大. 随 Ti 注入剂量增加, 硬度也明显提高. 但当 Ti 注入剂量达  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时, 硬度趋于一个饱和值. 再增加 Ti 离子注入剂量, 硬度反而略有下降. Ti+Y 二元离子注入对硬度的影响, 与单一注入 Ti 离子的规律相同. 其测量结果见图 1. 从图 1 可以看出, 二元注入的硬度比 Ti 单元注入的明显要高.

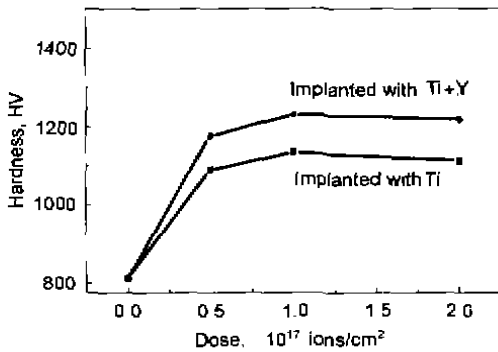


图 1 不同注入条件下 65Nb 钢的硬度变化

Fig.1 The changes of microhardness of 65Nb steel under different ion implanted conditions

选取 Ti+Y 二元注入 (剂量是  $1 \times 10^{17}$  Ti<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> +  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), 单注入 Ti 离子 (剂量  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) 和未经注入试样进行磨损实验, 结果如图 2 所示. 可见材料经离子注入后, 磨损率均降低, 其中二元注入样品的耐磨性更好, 表明 Ti+Y 注入能使 65 Nb 钢的耐磨性能得到较大幅度的改善.

图 3 是不同剂量 Ti 离子注入 65Nb 钢的 XRD 谱. 注入样品的 X 射线衍射谱上出现了 Fe<sub>2</sub>Ti 的衍射峰. 随着注入剂量的增大, Fe<sub>2</sub>Ti 衍射峰明显增强, 表明 Fe<sub>2</sub>Ti 相的含量在不断增加. 说明增大元素的注入剂量, 可使金属化合物数量增多. Ti+Y 二元注入试样的衍射谱与之相似.

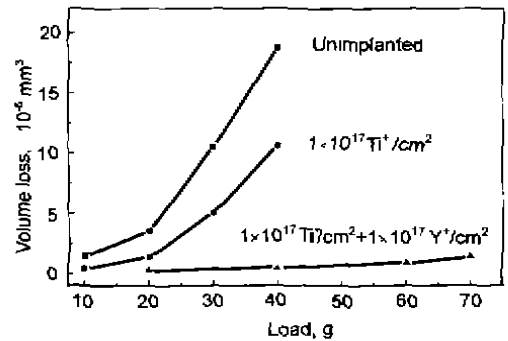


图 2 不同注入条件下 65Nb 钢的磨损试验结果

Fig.2 The results of wear test of 65Nb steel under different ion implanted conditions

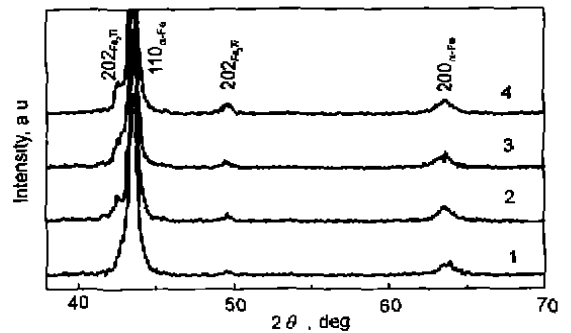


图 3 不同剂量 Ti 离子注入 65 Nb 钢的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Ti implanted 65Nb steel with different implanted doses

1—unimplanted 2— $0.5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>  
3— $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 4— $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

Auger 电子能谱分析表明, 对于单注入 Ti, 不同剂量 (Ti<sup>+</sup>) 的注入层表面分析结果是一致的, 故仅给出  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量的数据. 由图 4 可以看出, 注入后试样表面含有 C, Ti, O, Cr 和 Fe 五种元素 (见图 4a). 注入后样品表面含 O, 这表明在注入过程中表面吸附了 O, 并且部分 O 进入了注入层. 表层中较高的 C 是由于真空系统有泵油污染, 吸附在试样表面的 C 反冲注入材料表层中所致.

图 4b 给出了注入层的剖面分析结果. 可见随注入深度的增加, Ti 元素浓度出现一个峰值, 随后降低, 并趋于平缓, 相对 Gauss 分布有一定偏离.

图 5 给出了 Ti+Y 注入 65Nb 钢的 Auger 谱, 注入剂量是  $1 \times 10^{17}$  Ti<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> +  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. 与图 4 相比, 表面 Auger 微分谱上多了 Y 峰, 并且 O 峰非常强 (图 5a). 从原子浓度随深度的分布谱 (图 5b) 上可看出, Y 在 65Nb 钢中的分布呈近似 Gauss 分布, 拖有较长的尾部. 由于 Y 的注入, 使 Ti 的浓度峰被拉宽, 展平的程

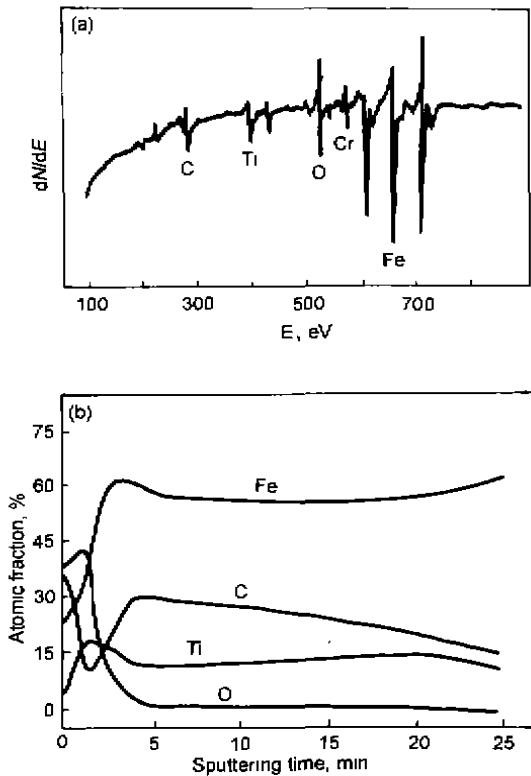


图 4  $Ti^+(1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2)$  注入 65Nb 钢的 Auger 谱

Fig.4 Auger spectrum of 65Nb steel implanted by a dose of  $1 \times 10^{17} Ti^+ / cm^2$

(a) differential spectrum  
(b) depth profiles for Ti, Fe, C and O vs sputtering time

度也随之增大。另外，O 元素的分布和单注入 Ti 时相比也明显不同，注入层中 O 含量明显增高且分布较深，在刻蚀 15 min 后，O 含量仍达 15%；而单注入 Ti 的试样，只刻蚀 5 min，O 含量就几乎降到了 0。相应地，在 Ti+Y 注入层中，Fe 的浓度随深度的分布，从表至里上升较缓。

Ti 离子注入材料表面能产生表面强化效果，导致硬度和耐磨性提高，已有不少人进行过研究 [1-4]。表面性能产生变化的原因是几种效应的综合结果，诸如固溶强化、晶界强化、析出相强化，注入过程中由于碰撞级联引发的晶格辐射损伤、注入过程中的热效应和增强扩散等。在本研究中，经过 X 射线物相鉴定，Ti 注入 65Nb 钢后，改性层中出现  $Fe_2Ti$  相，金属间化合物的弥散强化起了重要作用。

目前关于稀土注入对材料表面改性的研究主要集中于其对材料高温氧化性能的影响方面 [5-7]，而对表面强化效应影响方面的报道则很少。从本实验结果看，Y 的注入对提高注入层表面硬度和抗磨损寿命有明显影响。从

机理上讲，稀土元素注入钢表层后，引起的固溶强化效应是不可忽视的，作者认为这与化学热处理中稀土扩渗的固溶稀土行为 [8] 是类似的。但离子注入是非平衡过程，尽管 Y 的原子半径 (为 0.1797 nm) 比 Fe 原子半径 (为 0.1260 nm) 约大 0.5 倍，按照“原子尺寸因素”，Y 在 Fe 晶格中只能形成溶解度很小的固溶体，而离子注入则能使 Y 在钢中的溶解度大大提高。从图 5b 可以看到，在注入层中 Y 的最大含量高达 60% 左右，其中虽然有部分结合成稀土化合物，但进入固溶体中的 Y 仍应有相当高的含量。无论 Y 原子是处于晶格内，或者处于各种晶体缺陷 (晶界、位错、空位) 造成的“陷阱”中，(特别是后者) 所引致的强化作用应远高于其在化学热处理时稀土扩渗造成的强化效应。此外，稀土合金化的作用在本实验中还表现为形成了氧化物膜，实验结果中 Ti+Y 注入层 O 含量比单注入 Ti 时明显增高，这是 Y 发挥作用所致。Y 离子注入时，由于反冲碰撞和级联过程，吸附在试样表面的 O 原子相伴进入，由于 Y 和 O 亲和力很大，遂在

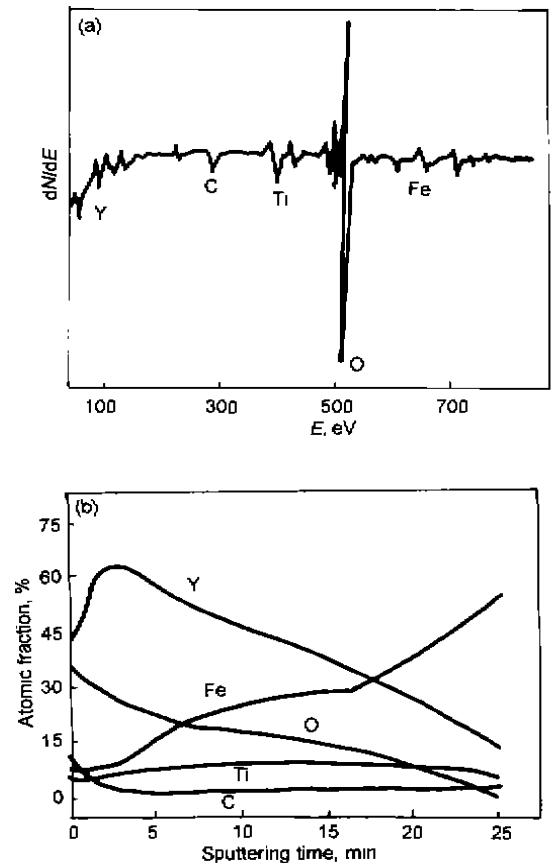


图 5  $Ti^+(1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2) + Y^+(1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2)$  二元注入 65Nb 钢的 Auger 谱

Fig.5 Auger spectrum of 65Nb steel implanted with a mixed dose of  $1 \times 10^{17} (Ti^+ + Y^+) / cm^2$

(a) differential spectrum  
(b) depth profiles for Ti, Fe, C, Y and O

试样表面与最表层形成 Y 的氧化物。仔细观察 Ti+Y 注入试样, 可发现试样表面呈浅蓝色 (相比之下, 单注入 Ti 的试样表面仍保持注入前的抛光亮色), 并推断这应是氧化膜的颜色。Zhao 等用 Y 注入 Ni80Cr20 合金试样 (注入剂量为  $4 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>), 出现与本实验类似的情况, 试样表面形成稀土氧化膜, 并证明此为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 [7]。这种结构致密、硬度高并缝合于注入层中的氧化膜层对降低摩擦系数, 提高钢的磨损抗力将起到十分有益的作用。

### 3 结论

(1) Ti 和 Ti+Y 离子注入均能使 65Nb 钢表面硬度和耐磨性显著提高, 双元注入比单元注入的效果要好。

(2) 离子注入引起 65Nb 钢表面微结构变化, Ti 离子注入形成 Fe<sub>2</sub>Ti 相, Ti+Y 双元注入除了出现 Fe<sub>2</sub>Ti 相外, 还在注入层中形成 Y 氧化物膜。由于 Fe<sub>2</sub>Ti 相的弥散强化、固溶稀土的强化效应和 Y 氧化膜层的形成, 以及其它的强化效应, 使 65Nb 钢的表面硬度与抗磨损性

能明显提高。

### 参考文献

- [1] Sudarshan T S. *Surface Modification Technology Engineer Guide*. Beijing: Qinghua University Press, 1992: 297 (SUDARSHAN T S 著, 范玉殿译 表面改性技术工程师指南. 北京: 清华大学出版社, 1992: 297)
- [2] Baumvol I J R. In: *Ion implantation Science and Technology*, New York: Academic Press, 1984: 667
- [3] Zhang T H, Ji C Z, Xie J D, *Vacuum*, 1994; 45: 945
- [4] Yang J H. *Hot Working Technol*, 1995; 117: 27 (杨建华. 热加工工艺, 1995; 117: 27)
- [5] Kung S C. *Oxid Met*, 1990; 33: 481
- [6] Qu Y L, Liang C H, Yin Z A. *Surf Technol*, 1995, 24: 31 (邱艳玲, 梁成浩, 殷正安. 表面技术, 1995; 24: 31)
- [7] Zhao Z Q, Li S Z, Yan Y X, Li B. *Rare Element*, 1995; 16: 10 (赵增祺, 李素珍, 颜玉新, 李 皓. 稀土, 1995; 16: 10)
- [8] Zhong H R. *Chemical Thermal Treatment of Steel with Rare Earth*. Beijing: Defence Industry Press, 1998: 206 (钟华仁. 钢的稀土化学热处理. 北京: 国防工业出版社, 1998: 206)