

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0205 - 06

强脉冲离子束辐照对 Ni₃Al 合金表面的改性^①

林义民¹, 徐 洮², 张洪涛³

(1. 西北矿冶研究院, 白银 730900; 2. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
3. 北京航空航天大学 理学院, 北京 100083)

摘 要: 采用 X 射线衍射、扫描电镜和电化学腐蚀等技术研究了 3 种不同束流密度的强脉冲离子束辐照对 Ni₃Al 合金表面形貌与物相及电化学腐蚀性能的影响。结果表明: IPIB 辐照时, 试样最外表面的温度远超过 Ni₃Al 合金的熔点, 造成试样表面融化, 从而清洁和抛光试样表面; 随离子束流密度的增加, Ni₃Al 合金表面的物相呈现规律性的变化, 分别产生形变织构、部分非晶及新相, 使 Ni₃Al 合金的抗电化学腐蚀性能得以提高。

关键词: Ni₃Al 合金; 强脉冲离子束辐照; 织构; 电化学腐蚀性能

中图分类号: TG 174.444

文献标识码: A

强脉冲离子束(intense pulsed ion beams—IPIB)技术是指离子能量达几百 keV 至几 MeV, 脉宽 < 1 μs, 脉冲离子束流密度达数十 A/cm² 甚至更高, 脉冲功率密度达 10⁷~10¹⁴ W/cm² 的离子束产生与应用技术^[1~3]。IPIB 与材料相互作用过程的一个显著标志是 IPIB 所载的能量在时间与空间上高度压缩。离子轰击靶原子的同时将自身的能量转移, 在材料表面造成热积累, 引发靶材表面变温速率高达 10⁷~10⁹ K/s 的骤热急冷过程及熔融、气化和烧蚀。由于材料表层的温度在空间和时间上的高变化率, 还产生热应力与冲击波。这些都导致材料表层各种缺陷密度的显著增高及纳米晶、非晶相和第二相等非平衡相的出现, 因此可以利用 IPIB 的闪光加热作用来对材料进行表面改性^[4~6]。目前已开展了不少利用 IPIB 技术对材料进行表面改性的工作, 但主要集中在辐照后材料表面形貌的变化^[7~8]、点缺陷的生成和表征^[9]及摩擦磨损性能^[10]等方面。另外, 所研究的材料皆为常规材料, 如碳钢^[10]、纯铝^[1]等。众所周知, 金属间化合物 Ni₃Al 有着优异的高温性能和较好的抗氧化性, 因而极有可能替代现有的高温镍基合金, 成为新一代的高温结构材料^[11]。已经发现利用 IPIB 辐照可以提高 Ni₃Al 合金表面的硬度和耐磨损性能^[12~13], 而有关 IPIB 辐照对于此类材料其它性能的影响的报道尚不多见。

本文作者利用 IPIB 技术对 Ni₃Al 合金予以辐

照, 对 IPIB 辐照时试样表面温度的变化进行了估算, 研究了不同离子束流密度对 Ni₃Al 合金物相组成的影响。虽然 Ni₃Al 合金在高温领域中应用, 但它并非始终工作于高温状态。如果在室温环境下发生了有害的水溶液腐蚀, 必然会损害其综合性能, 因此有必要研究其水溶液腐蚀行为, 所以还研究了 IPIB 辐照对 Ni₃Al 合金电化学腐蚀行为的影响及其机制。

1 实验

Ni₃Al 合金经真空感应炉熔炼获得。线切割加工成 15 mm × 10 mm × 2 mm 的片状试样, 表面抛光到光洁度 Ra ≈ 0.1 μm, 在丙酮中进行超声清洗。然后在真空中进行 1 050 °C, 2h 的退火处理。

在 IPIB 辐照诸多工艺参数中, 束流密度 J 是最重要的参数, 因为在其它参数固定的情况下, 束流密度的大小决定了材料表面所吸收的能量多少^[1]。实验中采用 3 种不同的束流密度对 Ni₃Al 合金进行辐照。IPIB 辐照在 TEMP 磁绝缘型脉冲离子二极管加速器上完成。加速器引出的离子束为 Cⁿ⁺ + H⁺, 其中 Cⁿ⁺ 束主要由 C⁺ 和 C²⁺ 组成, 约占总离子数的 70%。图 1 所示为 TEMP 的加速电压、离子束流密度、功率密度和样品能量吸收密度的典型脉冲波形^[14]。通过控制脉冲数目可以使各次离子注入剂量大约都保持在 1 × 10¹⁴/cm² 水平,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172052) 收稿日期: 2001-09-15; 修订日期: 2002-11-01

作者简介: 林义民(1970-), 男, 工程师。 通讯联系人: 徐 洮, 副研究员, 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000, 电话: 0931-8272633, E-mail: taoxu@lsl.ac.cn

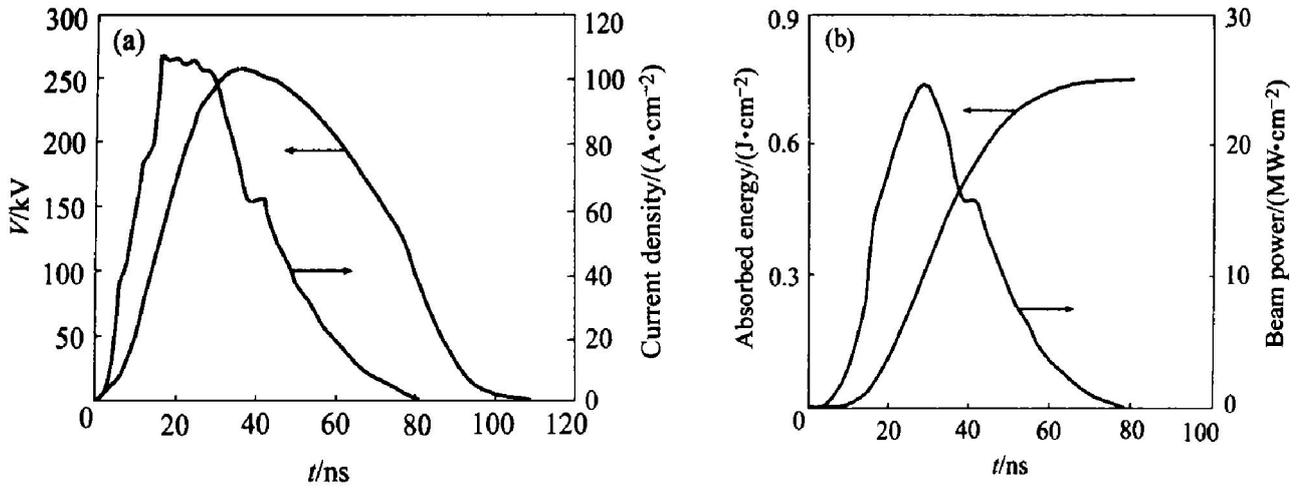


图1 加速器的加速电压和离子束流密度的关系(a)和加速器的功率密度与样品能量吸收密度的关系(b)^[14]

Fig. 1 Accelerating voltage vs ion beams current density (a) and beam power vs absorbed energy (b)

以便只考察离子束流密度对材料性能的影响。试样辐照参数如下：在相同的加速电压($V = 250 \text{ kV}$)和脉宽($\tau = 60 \text{ ns}$)下，分别以3种不同的束流密度 J 和脉冲数 n 对试样进行辐照，即 $J_1 = 100 \text{ A/cm}^2$, $n_1 = 24$ (以下简称 P_1 试样)； $J_2 = 150 \text{ A/cm}^2$, $n_2 = 16$ (以下简称 P_2 试样)； $J_3 = 200 \text{ A/cm}^2$, $n_3 = 12$ (以下简称 P_3 试样)。

试样辐照前后的物相分析在 D/max2200PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行，采用 JSM-5600LV 型扫描电镜 (SEM) 对电化学腐蚀实验后样品的形貌进行分析。

试样的电化学性能测试方法如下：将试样的边角用环氧树脂涂封，采用三电极法测量极化曲线。参比电极为饱和甘汞电极，正极为石墨，负极为待测样。电解质为浓度 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液(常温)，动电位扫描速度为 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 IPIB 辐照时试样表面温度的变化

为了估算 IPIB 辐照过程中试样表面的温度变化，需要将图 1 的脉冲波形转换为具有相同能量吸收密度的理想的方形波，方形波的脉冲宽度仍为 $\tau = 60 \text{ ns}$ 。

图 1(b) 表示的是 P_1 试样的辐照工艺参数。其能量吸收密度 $E = 0.75 \text{ J/cm}^2$ ，因此与之对应的方形波的功率密度 $P = E/\tau = 12.5 \text{ MW/cm}^2$ 。

由于 IPIB 的面积比试样的面积大得多，因而试样中的热扩散问题可以通过一维非稳态导热微分方程(傅里叶方程)加以求解^[1]：

$$\rho c [\partial T(x, t) / \partial t] = K [\partial^2 T(x, t) / \partial x^2] + H(x, t) \quad (1)$$

式中 ρ 为靶材料的密度， c 为比热容， K 为导热系数， $H(x, t)$ 为热源项， x 为距试样表面的距离。

如果将 IPIB 简化成具有恒定功率密度 P 和脉宽 τ 的理想方形波，同时忽略表面的辐照损失，则试样表面温度的数学表达式如下^[7, 15]：

$$T(x, t) = 2P \sqrt{at} / K \operatorname{ierfc}(x/2 \sqrt{at}) \quad (0 < t < \tau) \quad (2)$$

$$T(x, t) = 2P \sqrt{a} / K \{ \sqrt{t} \operatorname{ierfc}(x/2 \sqrt{at}) - \sqrt{t - \tau} \operatorname{ierfc}[x/2(t - \tau) \sqrt{a}] \} \quad (t > \tau) \quad (3)$$

式中 a 为靶材料的热扩散率， $a = K/\rho$ 。余误差函数 $\operatorname{ierfc}(x) = \exp(-x^2)/\sqrt{\pi} - x \cdot \operatorname{erfc}(x)$ ，误差函数 $\operatorname{erfc}(x) = 1 - 2 \int_0^x \exp(-y^2) dy / \sqrt{\pi}$ 。将 $x = 0$ 分别代入式(2)和式(3)，可得到试样最外表面温度为

$$T(t) = 2P \sqrt{at} / \sqrt{\pi} K \quad (0 < t \leq \tau) \quad (4)$$

$$T(t) = 2P \sqrt{a} / \sqrt{\pi} K (\sqrt{t} - \sqrt{t - \tau}) \quad (t > \tau) \quad (5)$$

Ni_3Al 合金的物理性能参数可以近似地用纯 Ni 材料的来代替^[16]： $K = 69.0 \text{ W/(m} \cdot \text{}^\circ\text{C)}$ ， $\rho = 8900 \text{ kg/m}^3$ ， $c = 444 \text{ J/(kg} \cdot \text{}^\circ\text{C)}$ ，则 $a = K/\rho = 1.746 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

同时将 $P = 12.5 \text{ MW/cm}^2$ ， $\tau = 60 \text{ ns}$ ，代入式(4)和(5)，可得到 P_1 试样最外表面温度随时间的变化关系，如图 2 所示。由图可知，IPIB 辐照时 P_1 试样最外表面的温度最高可达 $2092 \text{ }^\circ\text{C}$ ，已超过 Ni_3Al 合金的熔点 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，试样表面必然产生融

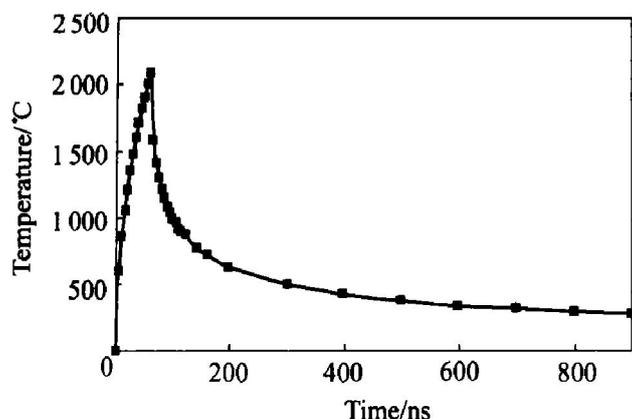


图 2 IPIB 辐照过程中 P_1 试样最外表面的温度随时间的变化关系

Fig. 2 Relationship between temperature of outmost surface layer for specimen P_1 and time during IPIB irradiation

化。而 P_2 和 P_3 试样因辐照时的离子束流密度更大, 表面的温升相应会更高, 有可能使试样表面汽化。

2.2 IPIB 辐照对试样表面形貌的影响

图 3 所示是试样表面在辐照前后的形貌。辐照前试样表面有密集的抛光划痕(图 3(a)); 辐照后试样表面的划痕大部分消失, 取而代之的是大小不等的“火山坑”(crater), 可见辐照对试样表面起到了一定的抛光作用(图 3(b))。Hashimoto 等计算了以功率密度为 $76 \text{ MW}/\text{cm}^2$, 脉宽为 65 ns 的 IPIB 辐照纯 Ti 时试样最外表面的温度变化^[7]。结果表明, 试样外表面 $4 \mu\text{m}$ 以内区域都发生了汽化蒸发, 这一深度大于抛光划痕的深度, 所以使得划痕消失, 表面被抛光。对 IPIB 辐照时 P_1 试样最外表面的温度变化进行的估算, 表明试样表面发生了融化, 而

P_2 和 P_3 试样的表面甚至会发生汽化蒸发, 所以导致表面划痕消失。另外以高束流密度辐照的 P_3 试样的表面及表面以下有微裂纹产生, 说明 IPIB 辐照时产生的应力相当高。

2.3 IPIB 辐照对 Ni_3Al 合金物相组成的影响

图 4 所示为 Ni_3Al 试样辐照前后的 XRD 谱。未辐照试样的物相组成主要是 γ' - Ni_3Al 。而 IPIB 辐照后试样表面的物相随束流密度的增加, 呈现规律性的变化。以低束流密度辐照的 P_1 试样只出现了 (200) 和 (100) 2 个来自 γ' 的衍射峰, 且两峰强度相差极大, 说明 P_1 试样表面出现了 γ' 的 (100) 择优取向。以中等束流密度辐照的 P_2 试样, γ' 相的 (100) 择优取向依旧存在。同时一部分 γ' 相发生了非晶化的转变。而以高束流密度辐照的 P_3 试样的表面除了含有 γ' 相外, 还有新相产生, 只是衍射峰太少, 不易鉴别其物相, 此新相可能是 Ni_2Al_3 。

辐照使得 P_1 试样表面形成了 γ' 相的 (100) 择优取向。这一结构的出现表明试样在辐照过程中经历了强烈的塑性变形, 属于“形变结构”。目前虽有对 Ni_3Al 和其它体系的金属进行 IPIB 辐照的研究, 但都未曾观察到辐照导致形变结构产生的现象。IPIB 辐照导致结构生成与辐照在材料中引起高应力直接相关。引起应力的原因有二^[1]: ①当 IPIB 与材料相互作用时, 材料表面层在数十纳秒的短暂时间内骤热剧冷, 从而在材料表面产生很高的温度梯度, 这种温度梯度会在材料表面引起极高的热应力。②材料表面还会形成反冲脉冲, 并以冲击波的形式作用于材料表面, 导致表面层产生巨大的压应力。

对式(4)、(5)分别求导, 可以得到试样最外表

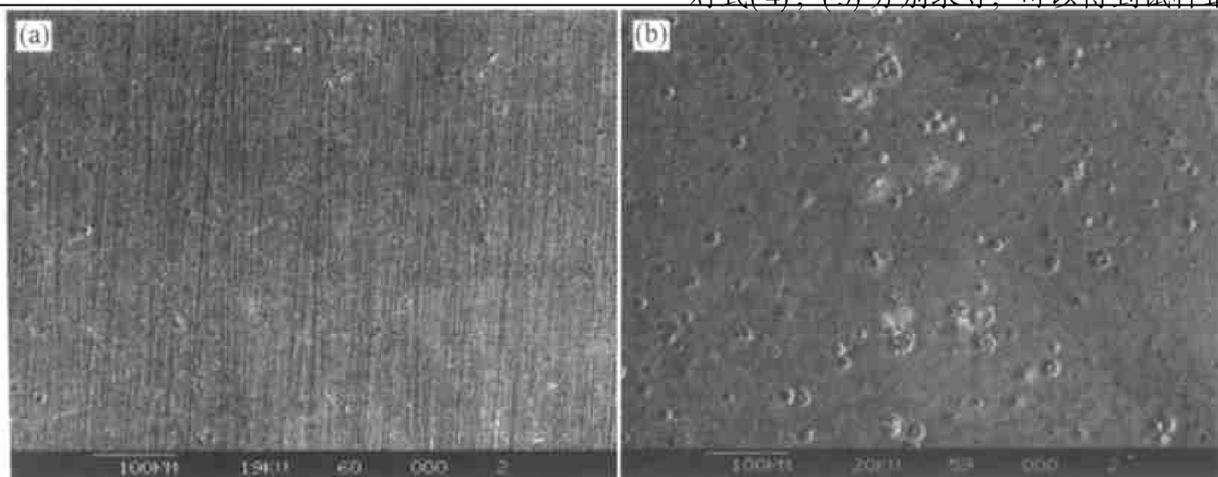


图 3 IPIB 辐照前后试样表面形貌的 SEM 像

Fig. 3 Surface morphologies of specimens before and after IPIB irradiation
(a) —Before IPIB irradiation; (b) —After IPIB irradiation

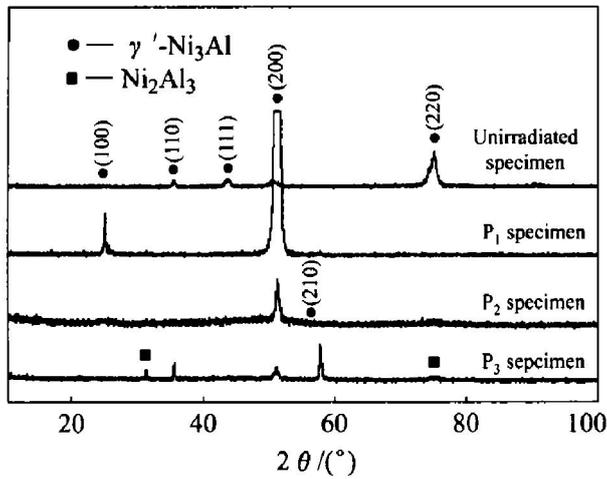


图4 试样辐照前后的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of specimens before and after IPIB irradiation

面的温度变化速率为

$$dT/dt = P \sqrt{a/\pi k} / K \quad (0 < t < \tau) \quad (6)$$

$$dT/dt = P \sqrt{a/\pi k} / K \left(\frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \right) \quad (t > \tau) \quad (7)$$

由式(4)~(7)可见,在相同时间 t 下,试样最外表面所能达到的温度 T 及温度变化速率 dT/dt 均随IPIB功率密度 P (或束流密度 J)的增加而增加。因此当束流密度由 P_1 试样的 100 A/cm^2 增加到 P_2 试样的 150 A/cm^2 时,试样表面的温度已大大超过其熔点,而随后的冷却速率又高于材料非晶化所需的临界冷却速率,因此导致一定程度的非晶化。当IPIB的束流密度 J 继续增大到 P_3 试样的 200 A/cm^2 时,试样表面的温度将会升得更高,促使表面由于选择性的挥发而产生化学成分的改变及元素的再分布^[17],而随后的快速凝固进一步“冻结”了高温的组织状态,这就是新相形成的基本过程。

2.4 IPIB辐照对Ni₃Al合金电化学性能的影响

由于 P_3 试样的表面或表面层以下有微裂纹产生,所以只对未辐照试样及 P_1 和 P_2 试样进行电化学性能测试,其结果如图5所示。未辐照试样的维钝电流密度为 $7.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 左右。和未辐照试样相比, P_1 试样和 P_2 试样均显现出明显的活化-钝化过渡区, P_1 和 P_2 试样的维钝电流密度分别为 6.3×10^{-4} 和 $3.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 左右,腐蚀电流密度降低,耐蚀性增强。3组试样中, P_2 试样的耐蚀性能相对最佳, P_1 试样次之,未辐照试样最差。说明IPIB辐照增强了Ni₃Al合金的耐腐蚀性能。

图6为试样经过电化学腐蚀实验之后的表面形貌。未辐照试样的组织清晰可见(图6(a)),而 P_2 试样的组织却模糊不清(图6(b))。这说明在相同腐蚀条件下未辐照试样的耐蚀性差,受到电解质溶液的侵蚀程度比IPIB辐照处理过的试样大得多。

材料的抗腐蚀性能与其成分、相组成及表面状

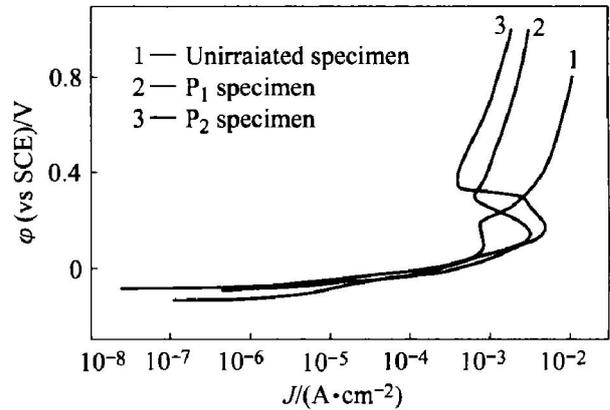


图5 阳极极化曲线

Fig. 5 Anode polarization curves

态等诸多因素密切相关^[18]。通常材料表面的光洁

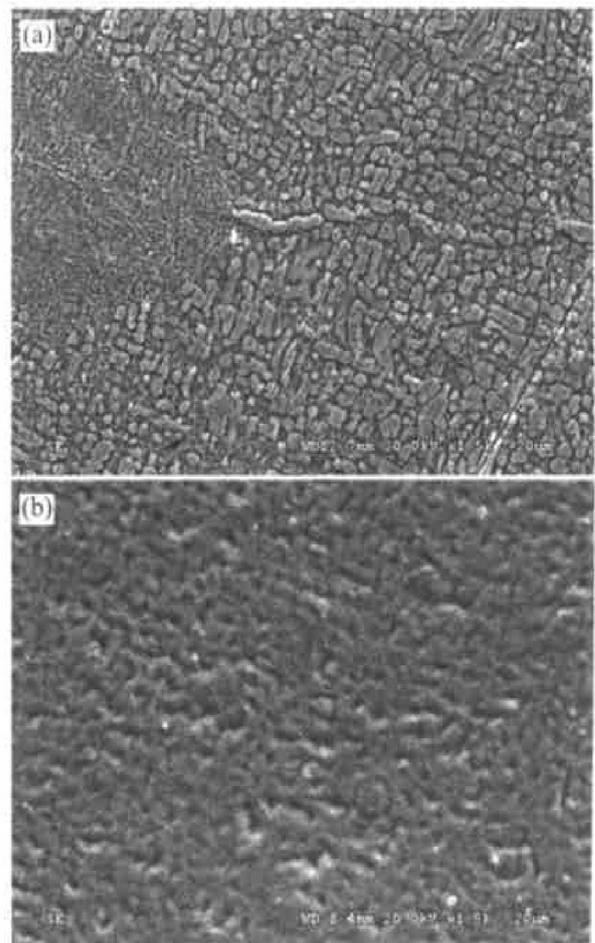


图6 电化学腐蚀实验后表面形貌的SEM像

Fig. 6 Surface morphologies of specimens after electrochemical corrosion

(a) - Unirradiated specimen; (b) - P_2 specimen

度提高, 会相应地提高抗腐蚀性能。这是因为金属擦伤和划痕的部位本身就构成腐蚀源, 且粗糙的金属表面, 实际表面积大, 极化程度小。而在光洁表面上形成的钝化膜比在粗糙表面上的均匀致密, 有更好的保护作用。另外, 材料表面如果吸附有杂质, 会破坏材料整体的均匀性, 导致抗腐蚀性能下降。未辐照试样表面粗糙, 并不可避免地吸附有很多杂质。由前面的估算可知, IPIB 辐照时试样表面温升已超过其熔点, 引起材料最外层几个 μm 的区域的熔融和汽化, 并将附着在材料表面的杂质烧蚀掉, 从而清洁和抛光了试样表面。这是 IPIB 辐照提高 Ni₃Al 合金的抗腐蚀性能的一个原因。当 IPIB 辐照的束流密度(功率密度)进一步加大, P₂ 试样表面形成了部分非晶态的 γ 相。非晶相的结构特征为长程无序, 没有晶界。而且非晶相是通过快速凝固形成的, 不存在偏析、夹杂物和第二相^[19], 所以非晶相的出现进一步增加了试样表面电化学性能的均匀性, 从而改善和提高了 P₂ 试样的耐蚀性。

3 结论

1) IPIB 辐照时, P₁ 试样最外表面的温度最高可达 2 092 °C, 已超过 Ni₃Al 合金的熔点 1 400 °C, 试样表面必然产生融化。熔融、汽化和蒸发使得试样表面的抛光划痕消失, 光洁度提高。

2) 随离子束流密度的增加, Ni₃Al 合金表面的物相呈现规律性的变化。当以低束流密度辐照时, 试样表面产生强烈塑性变形, 形成形变织构。随着束流密度的增加, 材料表面还会产生部分非晶化。当束流密度进一步增加时, 材料表面出现了新相。

3) 由于 IPIB 辐照可以清洁和抛光试样表面, 还可以使试样表面形成一定的非晶相, 所以提高了 Ni₃Al 合金的抗电化学腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] Pogrebnnyak A D. Metastable states and structural phase changes in metals and alloys exposed to high power pulsed ion beams[J]. *Phys Stat Sol*, 1990, (A)117: 17 - 51.
- [2] Remnev G E, Isakov I F, Opekounov M S, et al. High-power ion beam sources for industrial application[J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 96: 103 - 109.
- [3] Isakov I F, Kolodii V N, Opekounov M S, et al. Sources of high power ion beams for technological applications [J]. *Vacuum*, 1991, 42(1/2): 159 - 162.
- [4] Olson J C, Davis H A, Rej D J, et al. Deposition and surface treatment with intense pulsed ion beams [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, 25: 81 - 85.
- [5] Yoshiro N, Takeshi A, Masao I, et al. Modification of surface layers by irradiation with a long-pulse intense ion beam[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, 1988, 27(4): 719 - 722.
- [6] McIntyre D C, Neau E L, Stinnett R W. Ion beam surface enhancement[J]. *Advanced Materials & Processes*, 1999, 155(5): 31 - 35.
- [7] Hashimoto Y, Yatsuzuka M. Study on smoothing of titanium surface by intense pulsed ion beam irradiation[J]. *Vacuum*, 2000, 59: 313 - 320.
- [8] Wood B P, Perry A J, Bitteker L J, et al. Cratering behavior in single and poly-crystalline copper irradiation by an intense pulsed ion beam [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 108 - 109: 171 - 176.
- [9] Pogrebnjak A D, Remnev G E, Kurakin I B, et al. Structural physical and chemical changes induced in metals and alloys exposed to high power ion beams[J]. *Nucl Instru Meth*, 1989, B36(3): 286 - 305.
- [10] Rej D J, Davis H A, Nastasi M, et al. Surface modification of AISI-4620 steel with intense pulsed ion beams [J]. *Nucl Instru Meth*, 1997, B127/128: 987 - 991.
- [11] Satoshi I, Teiji Y. Machinability of Ni₃Al-based intermetallic compounds[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63(1-3): 181 - 186.
- [12] Korotaev A D, Ovchinnikov S V, Pochivalov Y I, et al. Structure phase states of the metal surface and undersurface layers after the treatment by powerful ion beams[J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 105: 84 - 90.
- [13] Han B X, Zhang H T, Zhao W J, et al. A study on microstructure and service property of Ni₃Al base alloy irradiated by intense pulsed ion beams [J]. *Surf Coat Technol*, 2002, 158 - 159: 482 - 487.
- [14] 赵渭江, 颜莎, 乐小云, 等. 强脉冲离子注入中的脉冲能量效应[J]. *核技术*, 2000, 23(10): 689 - 696.
- [15] ZHAO weijiang, YAN sha, LE Xiaoyun, et al. Study of intense pulsed energy effect for high power pulsed ion beam implantation[J]. *Nuclear Technology*, 2000, 23(10): 689 - 696.
- [16] Yatsuzuka M, Hashimoto Y, Yamasaki T, et al. Amorphous layer formation on nickel alloy surface by intense pulsed ion beam irradiation[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 1(3): 1857 - 1861.
- [17] 戴锅生. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991, 333.
- [18] DAI Guosheng. Diathermanous[M]. Beijing: High Education Press, 1991, 333.
- [19] Shulov V A, Nochovnaya N A, Remnev G E. Thermo-

- mechanical processing of titanium alloys by high power pulsed ion beams[J]. Mater Sci Eng, 1998, A243: 290 - 293.
- [18] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 212 - 214.
WEI Bao-ming. The Theory and Application of Metal Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 212 - 214.
- [19] 何圣静, 高莉如. 非晶态材料及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987. 102 - 103.
HE Sheng-jing, GAO Li-ru. Amorphous Materials and Application[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1987. 102 - 103.

Surface modification of Ni₃Al alloy by intense pulsed ion beams irradiation

LIN Yimin¹, XU Tao², ZHANG Hong-tao³

(1. Northwest Institute of Mine & Metallurgy, Baiyin 730900, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

3. School of Science, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of intense pulsed ion beams (IPIB) irradiation on surface morphology, phase evolution and the property of electrochemical corrosion for Ni₃Al alloy were studied through X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical corrosion test. It is found that the temperature of out-most surface of targets greatly exceeds the melting point of Ni₃Al alloy during IPIB irradiation, which makes the surface layer melt, cleaned and polished. The phase states of surface layer of Ni₃Al alloy show a regular response to the current density of IPIB. The deformation texture, minor amorphous and new phase appear with the increase of current density of IPIB. And the electrochemical corrosion resistance of Ni₃Al alloy could be improved by IPIB irradiation.

Key words: Ni₃Al alloy; intense pulsed ion beams irradiation; texture; electrochemical corrosion resistance

(编辑 吴家泉)