

文章编号: 1007-4627(2006)02-0202-05

N 离子注入对 Ti-Al-Zr 合金耐蚀性影响研究

刘彦章^{1,2}, 邱绍宇², 祖小涛¹, 王理², 黄新泉²

(1 电子科技大学应用物理系, 四川 成都 610054;

2 中国核动力研究设计院核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: 经完全退火处理的 Ti-Al-Zr 合金表面注入不同剂量的 N 离子, 并在 pH 值为 10 的溶液中进行电化学腐蚀试验。结果表明, N 离子注入后, 试样表面首先形成具有四方结构的 ϵ -Ti₂N, 随着离子注入剂量的增加, 四方结构的 ϵ -Ti₂N 逐渐向立方结构的 σ -TiN 转变, X 射线光电子能谱的分析结果也证实了这一变化过程; N 离子的注入能明显改善 Ti-Al-Zr 合金表面的耐腐蚀性能, 且在注入 8×10^{16} ion/cm² 时得到最佳的耐腐蚀性。根据原子碰撞理论对电化学腐蚀实验结果进行了理论分析。

关键词: Ti-Al-Zr 合金; N 离子注入; 相结构; 耐蚀性

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

1 引言

纯钛具有良好的耐盐、海水和硝酸等腐蚀的能力, 同时具有较高的比强度和较小的质量密度。高纯钛的强度不高, 但经合金化后, 其强度可与高强钢相当, 同时也具有一定的高温抗氧化能力, 因此被广泛用于航空航天工业、化学工业、医疗器件和反应堆等领域。但是近年来的许多实验证明, 一定条件下的腐蚀和磨损性能成为影响其进一步使用的重要影响因素。通常这方面的改进措施有: 改变合金中合金元素的成分和比例或对现有合金进行表面改性处理。经大量实验证明用作为表面改性处理的离子注入技术提高合金抗高温氧化等性能是可行的, 国内外对此方面进行了广泛的研究^[1-3]。本文对经完全退火处理的 Ti-Al-Zr 合金进行了表面不同剂量的 N 离子注入, 并在 pH 值为 10 的溶液中进行了电化学腐蚀研究。用 GAXRD 和 XPS 等分析方法探讨了 N 离子注入 Ti-Al-Zr 合金的表面改性机理。

2 实验方法

实验所用材料为经完全退火处理的 Ti-Al-Zr 合金板材, 试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 1.5 mm, 其

重量分数为: Al: 1.9%—2.2%; Zr: 2.3%—2.6%; Fe: 0.03%—0.04%; O: 0.7%; N: 0.1%; 其余为 Ti。试样先用 200#—800#水砂纸机械磨光后, 再用 0.5, 0.3 和 0.05 μm 的 α -Al₂O₃ 抛光粉分三步进行抛光。试样经丙酮去污后用去离子水进行超声波清洗, 干燥后待用。

离子注入是在成都同创材料表面新技术工程中心 PS II 90H 全方位离子注入机上进行的。靶室的真空度为 8×10^{-4} Pa, N 离子电荷态分布为 80% N²⁺ 和 20% N⁺。能量为 60 keV, 束流密度为 8 μA/cm², 最大温度不超过 200 ℃, 注入剂量分别为 1×10^{16} , 5×10^{16} , 8×10^{16} 及 1×10^{17} ion/cm²。

用俄歇电子能谱仪(AES)测定了表面元素的剖面分布。用掠射 X 射线衍射技术(GAXRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对所有经不同剂量 N 离子注入的 Ti-Al-Zr 合金表面进行了相结构分析。

在极化曲线测量中, 腐蚀介质 pH 值为 10.1 的氯化铵与氨水混合液(体积比 1:4)。温度为室温, 测试面积为 1 cm², 扫描速度为 1 mV/s。所有的电化学电位都是相对于饱和甘汞电极电位计算的。阴极极化从 -0.4 V 开始, 阳极极化至 +2.0 V。

收稿日期: 2005-11-20; 修改日期: 2006-01-16

作者简介: 刘彦章(1975-), 男(汉族), 甘肃定西人, 助理研究员, 博士研究生, 从事材料结构与性能研究;

E-mail: liu_yz04@yahoo.com

3 结果与分析

图1给出了Ti-Al-Zr合金表面经不同剂量N离子注入后表面元素Ti, N和O的原子含量C随剖面深度d的变化。可以看出,随着N离子注入剂量的

增加,N的原子含量从约5%增加到约34%。由于MEVVA源的真空度不是很高,氧来自真空腔中的残余气体,从俄歇电子谱(AES)来看,随着注入剂量的增大,氧元素的分布深度增加。

Ti-Al-Zr样品N离子注入前后表层相结构的变

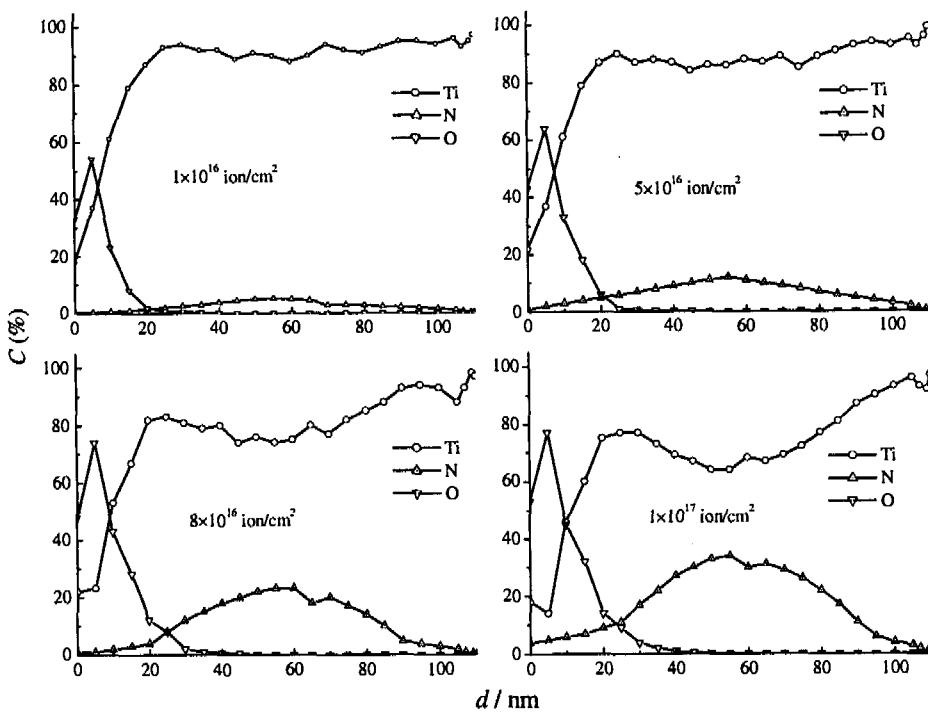


图1 不同剂量N离子注入后表面元素的原子含量随剖面深度的变化

化如图2所示。可以看出,随着N离子注入剂量的增加,注入层中N的含量逐渐增加并首先达到N和Ti原子比为1:2($1 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$),即形成四方结构的 $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ 。随着N离子浓度的逐渐增加,在形成四方结构的 $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ 的同时,立方结构的 $\delta\text{-TiN}$ 也逐渐出现并最终占据主导地位。也就是说,N离子注入Ti-Al-Zr合金后,在低剂量下(本实验中即小于或等于 $5 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$)形成的相主要是四方结构的 $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$,而在高剂量下(本实验中即大于或等于 $8 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$)形成的相主要是立方结构的 $\delta\text{-TiN}$ 。这表明两种相之间的转化有一个临界值,但此临界值会随着离子注入条件和合金元素的不同而有所变化^[2-4]。

由于X射线光电子能谱(XPS)测量仪器存在系统误差,一般以样品表面吸附碳的结合能与其标准结合能(284.6 eV)相比较而得到调整值。各元素的结合能位置也应该以此来调整。氮和钛结合能

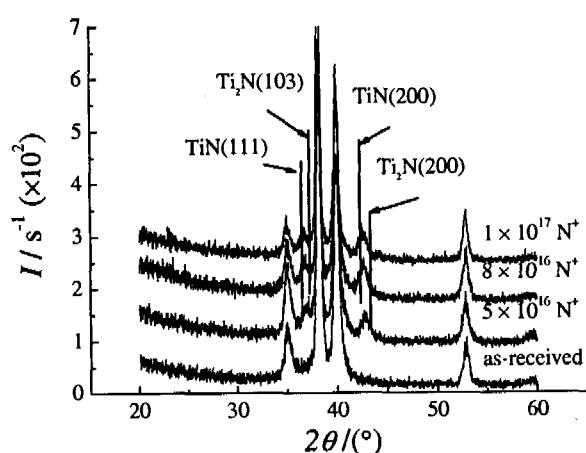


图2 不同剂量N离子注入Ti-Al-Zr合金后X射线衍射谱

的实验值与调整值如表1所示。经过调整后的 N_{1s} 与 Ti_{2p} 的XPS谱如图3和图4所示。

由表1和图3可知,调整后的 N_{1s} 的结合能为397.1 eV,与TiN和 Ti_2N 结合能的标准值吻合。因

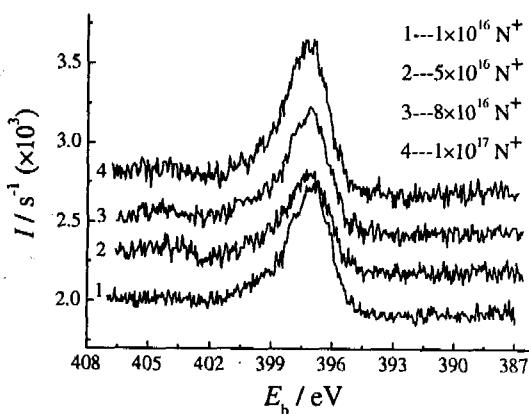


图 3 不同剂量 N 离子注入 Ti-Al-Zr 合金后 N_{1s} 的高分辨 X 射线光电子能谱

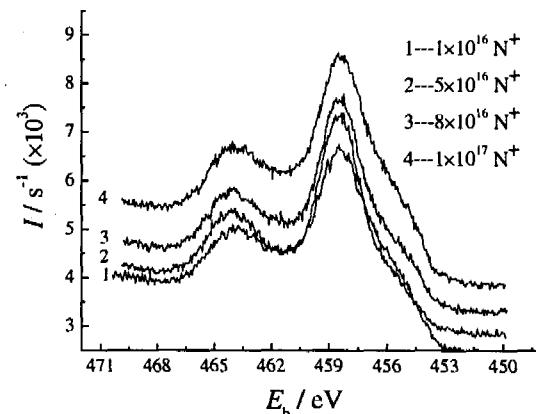


图 4 不同剂量 N 离子注入 Ti-Al-Zr 合金后 Ti_{2p} 的高分辨 X 射线光电子能谱

表 1 N_{1s} 和 Ti_{2p} 结合能的实验值和调整值

元素	N_{1s}				基体	$Ti_{2p3/2}$			
	1×10^{16}	5×10^{16}	1×10^{17}	6×10^{17}		1×10^{16}	5×10^{16}	1×10^{17}	6×10^{17}
实验值	401.3	401.5	401.6	401.6	462.5	462.9	462.8	462.9	462.8
调整值	396.9	397.1	397.2	397.2	458.1	458.5	458.4	458.5	458.4

此离子注入表面后，氮以 TiN 和 Ti_2N 的形式存在。注入层中 TiN 和 Ti_2N 的相对百分含量如表 2 所示。随着注入剂量的加大， TiN 在 $(TiN + Ti_2N)$ 中的相对百分含量逐步增加，进一步证实了 GAXRD 得到的结果。

表 2 注入层中 TiN 和 Ti_2N 的相对含量

注入剂量 $/ (ion/cm^2)$	总氮原子含量 $/ (%)$	Ti_2N (%)	TiN (%)
1×10^{16}	5	87	13
5×10^{16}	12	55	45
8×10^{16}	23	36	64
1×10^{17}	34	21	79

由图 4 可知，调整后的 Ti_{2p} 的主要结合能为 458.9 eV，对应于 TiO_2 的标准值。由于离子注入机离子源的真空度不是很高，氧来自真空腔中的残余气体，并且随着注入剂量的增大，氧元素的分布深度增加(见图 1)。

为了消除氧的影响，本实验采用三电极动电位扫描仪三次循环极化扫描注入样品与未注入样品。图 5 给出了各种剂量氮离子注入样品与空白样品(未注入样品)的极化曲线的对比。可以看出，当 N

离子注入剂量小于 $8 \times 10^{16} ion/cm^2$ 时，注入样品的

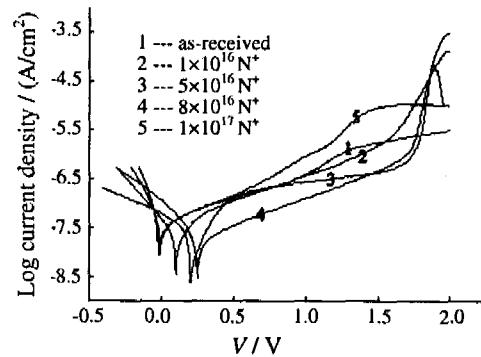


图 5 空白和不同剂量 N 离子注入 Ti-Al-Zr 试样的动电位极化曲线

极化曲线在空白样品的下方；当注入剂量增大为 $1 \times 10^{17} ion/cm^2$ 时，钝化电流密度迅速提高，大于未注入样品。图 6 给出了钝化电流密度 ρ 与注入剂量之间的关系。一般而言，钝化电流密度越大，耐腐蚀性越差；反之，钝化电流密度越小，耐腐蚀性越好。比较图 5 和图 6 可知，当 N 离子的注入剂量小于 $8 \times 10^{16} ion/cm^2$ 时，注入样品的钝化电流密度降低，表明 N 离子注入使 Ti-Al-Zr 的耐腐蚀性提高；当注入剂量进一步增大时，注入样品的耐腐蚀性反

而下降。

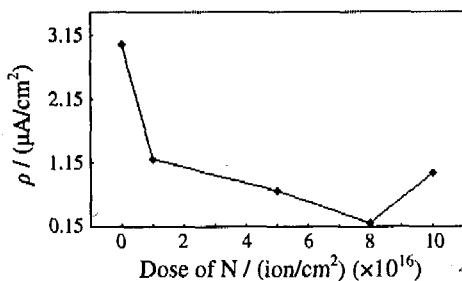


图6 N离子注入剂量与钝化电流密度之间的关系

我们知道,离子注入是一个非平衡过程,通常可以分为两个阶段:碰撞级联和驰豫过程。能量为 E_1 的入射原子与目标原子相碰撞,使得目标原子具有能量 E_2 ,如果 E_2 大于目标原子的离位能 E_d ,目标原子就会离开原来的晶格位置从而形成空位。如果离位原子能量足够高,那么它就会继续与其他原子碰撞产生空位,形成级联。随着N离子注入剂量的增加,缺陷密度增加,原来的多晶结构被破坏。另外一方面,原子碰撞在材料表面产生的各类缺陷使材料表层的化学活性显著增加,载能离子引入的能量使反应所需的活化能减小,因此,在该阶段材料的耐腐蚀性能明显下降。由于本实验开始时N注入剂量比较高,因此未观察到该阶段的腐蚀行为。随着辐照产生缺陷的密度增加,材料表面的晶粒结构受到破坏,当辐照使材料表面的长程有序消失后,表面产生非晶化。众所周知,非晶结构材料具有优异的耐腐蚀性能。因此,当N离子注入导致Ti-Al-Zr合金表层产生非晶结构后,其电化学腐蚀

速度显著下降,并且N注量越大,Ti-Al-Zr合金表层的非晶结构份额越高,钝化电流密度就越小。

根据离子碰撞理论,非晶结构完全形成后,如果离子继续辐照,那么在离子碰撞级联过程中非晶结构急速升温熔化,在驰豫过程中其冷却速度由其热传导性质决定。我们知道非晶结构的热导率比多晶结构的要小得多,可以很好地阻挡热流传导,从而产生比较低的冷却速度。在这种情况下,原子的有序排列就会发生,开始形核和结晶。随着离子注入量的增加,材料表面多晶结构的比例也会逐渐增加。在以前的研究中^[7-10],也有类似的报道,如W/Si和Fe/Tb等体系,在受到高注量辐照时会发生非晶向多晶的结构转变。由于失去了非晶结构,并且多晶结构比例逐渐增加,钝化电流密度就逐渐增加,Ti-Al-Zr合金的耐腐蚀性能就再次逐渐降低。

4 结论

对一组经完全退火处理的Ti-Al-Zr合金表面分别注入了不同剂量的N离子,并在pH值为10的溶液中进行了电化学腐蚀研究。得到了如下主要结果:(1)N离子注入后,试样表面首先形成具有四方结构的 ϵ -Ti₂N,随着离子注入剂量的增加,四方结构的 ϵ -Ti₂N逐渐向立方结构的 δ -TiN转变;(2)N离子注入能明显改善Ti-Al-Zr合金表面的耐腐蚀性能,在注入剂量为 1×10^{17} ion/cm²时得到最佳的耐腐蚀性,这一结果可以用原子碰撞理论来解释。

参 考 文 献:

- [1] De Damborenea J, Conde A, Palacio C, et al. Surface & Coatings Technology, 1997, 91: 1.
- [2] Thair L, Kamachi Mudali U, Bhuvaneswaran N, et al. Corrosion Science, 2002, 44: 2 439.
- [3] Liu Xiaoyang, Bai Xinde, Zhou Chunlan, et al. Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 138.
- [4] Krupa D, Baszkiewicz J, Jeziorsk E. Surface and Coatings Technology, 1999, 111: 86.
- [5] Leitao E, Sa C, Silva R A, et al. Corrosion Science, 1995, 37 (11): 1 861.
- [6] Chen Baoqing. The Theory and Techniques of Material Modification Using Ion Implantation. Beijing: National Defense Industry Publishing House, 1995.
- [7] Marfaing J, Marine W, Vidal B, et al. Applied Physics Letter, 1990, 57: 1 739.
- [8] Kazamjikov V V, Primakov N G, Rudenko V A. Int J Hydrogen Energy, 1997, 22(2/3): 169.
- [9] Heera V, Stoemenos J, Kogler R. Mater Sci Eng, 1999, B61 (2): 358.
- [10] Juraszek J, Fnidiki A, Teillet J. Nucl Instr and Meth, 1998, B146(1-4): 244.

A Study of Effect of Nitrogen Implantation on Corrosion Properties of Ti-Al-Zr Alloy

LIU Yan-zhang^{1,2}, QIU Shao-yu², ZU Xiao-tao¹, WANG Li², HUANG Xin-quan²

(1 Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;

2 National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Chengdu 610041, China)

Abstract: In the present investigation, fully annealed Ti-Al-Zr plates were implanted with different nitrogen fluences. The corrosion resistance was examined by the electrochemical methods in a solution with pH value of 10 at room temperature in order to determine the optimum fluence that can give good corrosion resistance in a simulated nuclear reactor condition. The results show ϵ -Ti₂N phase formed initially and then transformed into δ -TiN with increasing of nitrogen fluences, which was confirmed by the results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In addition, it can be found the increase of the corrosion resistance depends on the nitrogen fluence employed and the maximum improvement of the corrosion resistance was observed with a fluence of 8×10^{16} N⁺ ion/cm². The mechanism of the corrosion resistance is attributed to defect accumulation, formation of amorphous phase and nanocrystallization in the implanted layer.

Key words: Ti-Al-Zr; nitrogen implantation; phase formation; corrosion resistance