

强流脉冲离子束辐照对 DZ4 合金微观结构的影响

梅显秀, 李晓娜, 孙文飞, 董 闯, 马腾才

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 利用成分为 C^{m+} (30 mol%) 和 H^+ (70 mol%), 加速电压为 250 kV, 脉冲宽度为 70 ns, 束流密度为 $100 A/cm^2$ 的强流脉冲离子束(high intensity pulsed ion beam-HIPIB)辐照 DZ4 镍基高温合金, 辐照次数分别为 5、10 和 15 次。利用透射电子显微镜(TEM)分析辐照前后合金表层微观结构的变化。结果显示, 与原始样品比较, 辐照不同次数后的样品最表面都产生了一层晶粒度为 5~10 nm 的多晶层, 它是由 DZ4 合金中各元素的单质相组成的。在距表面一定深度范围内, 不存在 γ' 相; 随着深度的增加, γ' 相的含量逐渐增加。

关键词: 强流脉冲离子束辐照; DZ4 合金; 微观结构

中图法分类号: O485; TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1348-05

强流脉冲离子束(HIPIB)技术是在惯性约束核聚变和高能量密度物理的研究中发展起来的, 利用磁约束离子二极管技术产生脉宽为 10~1000 ns、束流强度为 10~1000 kA、能量为 10 keV~10 MeV 的轻离子束, 其成分主要是碳离子(C^{m+})和质子(H^+)。HIPIB 的一个显著特点是瞬时能量密度极高, 而且脉宽只有几十纳秒。由于这些短脉冲离子束所具有的短射程和高能量密度, 使之成为快速烧蚀或熔化材料表面层的理想热源。一个脉冲就能够导致材料表面快速加热和熔化, 甚至形成烧蚀等离子体, 随后又快速冷却(升温 and 冷却速度分别为 $10^{11} K/s$ 和 $10^9 K/s$), 在材料表面层发生复杂的物理与化学效应, 从而引起表面纳米晶、非晶等非平衡亚稳相的形成、离子束混合、纳米薄膜和纳米粉末合成^[1~3]。

三束材料改性国家重点实验室拥有 TEMP 型强流脉冲离子束装置(脉冲能量密度为 $1\sim 10 J/cm^2$ 、脉宽为 70 ns), 产生的离子束属于中低能通量, 更适合于金属材料的表面辐照处理。目前, 学术界已经公认 HIPIB 辐照可以使材料表面晶粒细化。大多数研究结果是根据 X 射线衍射(XRD)谱线宽化来判断的, 也有研究者通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片观察到了细化的晶粒^[4,5]。遗憾的是没有对晶粒细化的表面层进行进一步的研究, 对表面非平衡亚稳相的形成机制从实验上还缺乏研究。

本研究选取我国自行研制的定向凝固合金 DZ4 作

为被辐照材料。之所以选择 DZ4 合金是由于晶体的定向性好, 相对机理分析比较简单, 而且该合金不含铅和稀有元素, 可铸性好、密度低、强度高、价格低廉, 它适用于航天、航空、地面、海上、机车和油田等高效率动力装置的涡轮、导向叶片和高温定向部件^[6]。如果通过 HIPIB 辐照能使其表面纳米化, 则对提高其表面性能具有实际意义。

本研究通过对 HIPIB 辐照后 DZ4 合金表面 TEM 照片的细致分析, 可以进一步认识 HIPIB 辐照通过改善材料表面层结构而提高其性能的机制。

1 实 验

实验在大连理工大学三束国家重点实验室的 TEMP 型 HIPIB 装置上进行。将常规处理的 DZ4 合金用砂纸打磨后抛光, 然后在丙酮中进行超声清洗。用 HIPIB 装置对样品进行辐照处理, 离子束由 C^{m+} (30 mol%) 和 H^+ (70 mol%) 组成, 加速电压为 250 kV, 脉冲宽度为 70 ns, 束流密度为 $100 A/cm^2$ 。选择脉冲次数分别为 5、10 和 15, 对应样品编号分别为 100-5、100-10 和 100-15。

将辐照前后的各样品用 2000# 砂纸打磨成 $50 \mu m$ 厚的薄片样品, 用 Gantan 691 型 Ar 离子减薄仪将其减薄。利用 Tecnai G²20S-Twin 型透射电镜(TEM)分析样品的形貌和微观结构。加速电压为 200 kV。

收到初稿日期: 2008-07-26; 收到修改稿日期: 2009-05-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(10875021); 回国留学人员启动基金

作者简介: 梅显秀, 女, 1968 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84708380-8302, E-mail: xxmei@dlut.edu.cn

2 结果及讨论

2.1 原始样品的 TEM 分析

DZ4 合金主要由 γ 相和 γ' 相组成。基体是含有较大数量固溶元素的面心立方的 Ni 基 γ 相。 γ' 相是一种以 Ni_3Al 为基的金属间化合物,与基体一样都是面立方结构,且两相的点阵常数相差很小。 γ' 相在定向凝固的 γ 基体上均匀时效析出,是镍基高温合金中最重要的强化相。图 1 是原始平面样品的透射电镜明场像及其电子衍射花样。图 1a 显示,直径为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 的 γ' 相在 γ 相基体上均匀分布。从图 1b 中可以看到,该衍射花样是 γ' 相的超点阵结构,考虑到 γ 相和 γ' 相有很好的共格性, γ 相的衍射点会叠加在 γ' 相强点的位置。 γ 相的衍射点阵用粗线条连接,晶格常数 $a=0.355\ \text{nm}$,稍大于纯 Ni 的晶格常数 $a=0.352\ \text{nm}$; γ' 的衍射点阵用细线条连接,晶格常数 $a=0.353\ \text{nm}$ 。该衍射花样对应的是 γ 相和 γ' 相的 $[100]$ 晶带。

2.2 处理后样品的 TEM 分析

图 2 显示的是样品 100-5 表面的透射电镜明场像和对应的电子衍射花样。图 2a 是样品的表面形貌,右边颜色较浅,说明透过的电子较多,对应样品的最表面。图 2b 是最表面在更高放大倍数下的形貌。图 2c 是其对应的选区电子衍射花样,从图 2a 中可以知道,最表面是晶粒度为 $10\ \text{nm}$ 左右的多晶结构;左边颜色较深,说明透过的电子较少,对应样品较厚的区域。图 2d 是该区域的选区电子衍射花样,该衍射花样显示

了表面以下一定深度范围内的信息。

图 2c 的标定结果显示,HIPIB 处理后,最表面的纳米多晶层是由 Ni、Al、Cr、Ti、W、Mo、Co 等单质相组成的,没有原始样品中的 γ 相和 γ' 相。Ni 的晶格常数为 $0.351\ \text{nm}$ (标准 Ni 粉末样品晶格常数 $a=0.352\ \text{nm}$),考虑合金中其它主要元素的原子半径都大于 Ni 的半径,可以判断,辐照前置换固溶在 Ni 晶格中的其它元素析出。

图 2d 中衍射点显示的是 γ 相(晶格常数 $a=0.354\ \text{nm}$) $[310]$ 晶带的衍射花样,不存在 γ' 相。在 DZ4 合金中, γ' 相是在 γ 基体上时效析出的产物。当 HIPIB 辐照时,在距表面一定深度范围内材料会熔化, γ' 相也会溶解,在随后的冷却过程中,高的冷却速率使 γ' 相的形成元素固溶在 γ 基体的晶格中,所以在表面以下一定深度范围内不存在 γ' 相。

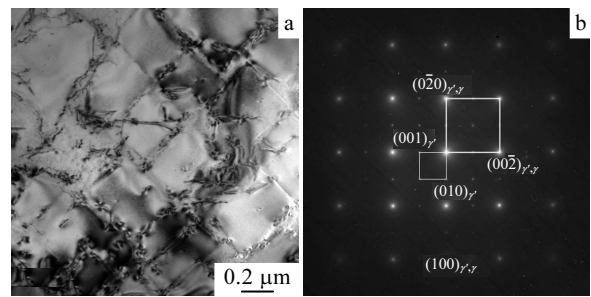


图 1 原始样品的 TEM 形貌及电子衍射花样

Fig.1 TEM bright-field image of initial sample and its corresponding electron diffraction pattern

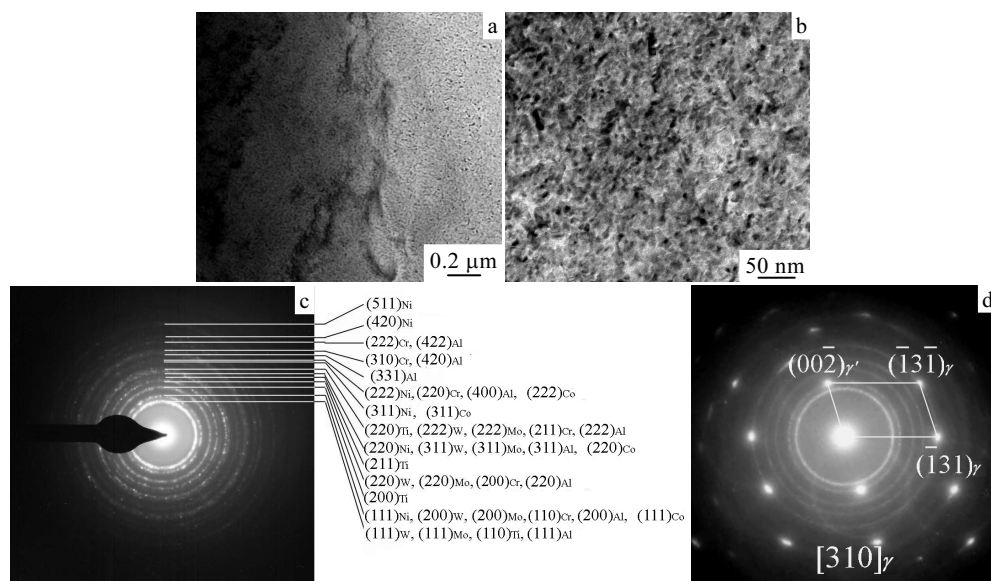


图 2 样品 100-5 表面的透射电镜明场像和对应的电子衍射花样

Fig.2 Plane view TEM bright-field image of sample 100-5 and its corresponding electron diffraction patterns: (a) TEM bright-field image of sample, (b, c) TEM bright-field image of sample at thinnest position and its corresponding electron diffraction pattern, and (d) TEM electron diffraction pattern at somewhat thick position

综合考虑图 2c 和 2d, 可以比较完整地认识 HIPB 处理后的表面结构。HIPB 辐照后, 最表面是由 Ni、Al、Cr、Ti、W、Mo 和 Co 等单质相组成的纳米多晶层; 纳米多晶层以下是没有 γ' 相的 γ 相基体。在表面 100 nm 的深度范围内, 结构有如此大的变化是与 HIPB 辐照所产生的极大温度梯度直接相关的。

为了进一步了解辐照次数对材料表面形貌和微观结构的影响, 下文讨论辐照次数为 10 和 15 次样品的 TEM 试验结果。图 3 显示的是样品 100-10 和样品 100-15 最表面的透射电镜明场像和对应的电子衍射花样。图 3a 和 3b 对应的是离子束轰击 10 次的样品 100-10, 而 3c 和 3d 对应的是离子束轰击 15 次的样品 100-15。

通过分析样品 100-10 和 100-15 最表面的 TEM 结果, 进一步证实了 HIPB 辐照 DZ4 合金后, 会使样品最表面产生一层由单质相组成的纳米多晶结构。对于不同的辐照次数, 样品最表面多晶层的晶粒度都是 5~10 nm。不同的是, 与样品 100-5 纳米多晶层不规则的晶粒形状相比, 样品 100-10 和 100-15 的纳米晶粒形状规则, 在整个视场内表面平整, 具有更好的均匀性。比较各样品纳米多晶层对应的衍射花样, 可以发现, 虽然各元素都是以单质相的形式出现, 但是对于同一个元素, 在 3 张衍射花样中出现的晶面不完全一致。这是由于各元素的分布不可能完全均匀, 存在一定的偏聚现象, 在某一个选区衍射所选的位置, 含量少的相的信息可能会被掩盖。

2.3 处理后样品截面的 TEM 分析

为了研究强流脉冲离子束辐照在材料深度方向对

其结构的影响, 对辐照后的材料做截面透射电镜分析。图 4 是离子束轰击 15 次的样品 100-15 截面透射电镜明场像。在这张照片中, 最左边的部分是基体, 右下角是一层粘接样品的胶。可以看到, HIPB 辐照后的样品表面出现了 15 nm 左右的明显不同于基体的层。结合上面提到的平面样品的 TEM 分析结果, 可以确信, 这有别于基体的一层是以 Ni 为主的纳米多晶结构, 还含有少量其他 DZ4 合金成分的单质金属。但由于该层太薄, 截面样品的 TEM 无法直接获得它的选区电子衍射花样。

图 5 是 100-15 截面样品从近表面到 3 μm 范围内不同距离位置的选区电子衍射花样及截面形貌。其中, 图 5a 为最接近表面的位置, 图 5b 为距表面 1 μm 的位置, 图 5c 为距表面 3 μm 的位置, 图 5d 是形貌图。可以看到, 图 5a 中没有超点阵斑点, 因此确定只有 γ 相, 而没有 γ' 相。随着深度增加, 图 5b 中出现了超点阵斑点。深度进一步增加, 图 5c 中的超点阵斑点更清晰了。 γ 相的衍射点阵用粗线条连接, γ' 相的衍射点阵用细线条连接, 该图显示的是 γ' 相和 γ 相 [310] 轴向的衍射花样。图 5 说明在最表面纳米多晶层以下, 随着深度的增加, γ' 相的含量逐渐增加。平面 TEM 和截面 TEM 分析都证明, 在纳米多晶层下面存在一层没有 γ' 相的重熔层。图 4 是图 5d 的局部放大, 从图 4 和图 5d 可以看出, 强流脉冲离子束辐照处理后在表面十几个纳米的范围内形成纳米晶结构, 而距离表面更远的位置看不出晶粒度的明显变化。

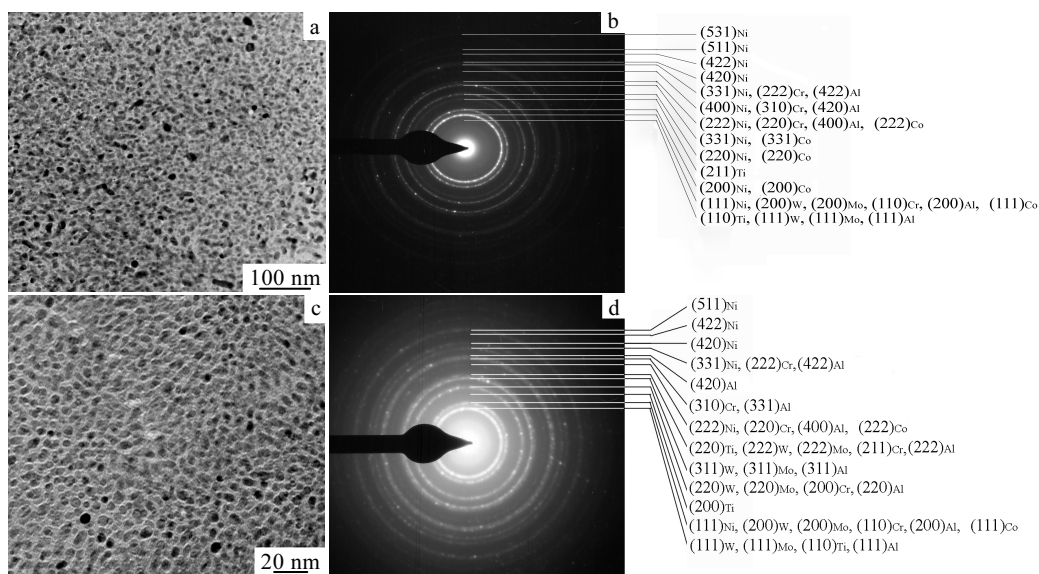


图 3 样品 100-10 和样品 100-15 最表面的 TEM 形貌和对应的电子衍射花样

Fig.3 TEM bright-field image of outer surface and the corresponding electron diffraction pattern: sample 100-10 (a, b) and sample 100-15 (c, d)

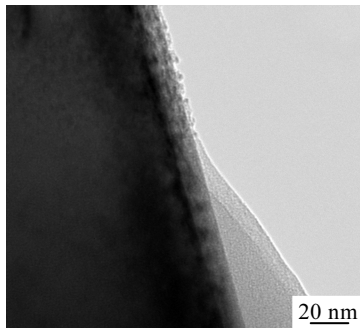


图 4 100-15 样品截面的 TEM 形貌

Fig.4 TEM bright-field image of sample 100-15 at cross-section

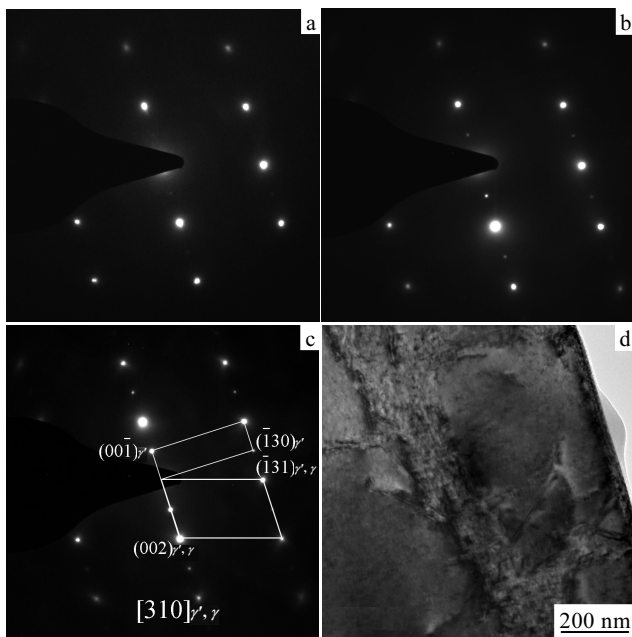


图 5 100-15 样品截面形貌及不同位置的选区电子衍射花样

Fig.5 TEM cross-section view and electron diffraction patterns at different positions away from the surface of sample 100-15: (a) nearest from surface, (b) 1 μm from surface, (c) 3 μm from surface, and (d) TEM cross-section view

2.4 讨论

用 HIPB 辐照材料表面时, 表面温度短时间内迅速升高($10^8 \sim 10^{11}$ K/s), 达到材料的熔点甚至沸点。由于热传导, 脉冲结束后, 表面温度开始迅速下降($10^8 \sim 10^{10}$ K/s), 这样的超快淬火过程使已熔化的材料表面快速凝固。在材料表面温度梯度达到 $10^6 \sim 10^9$ K/m。在最表层冷却速率最大, 增加了形核率, 使晶粒来不及长大, 形成晶粒度为几纳米左右的多晶结构, 在靠近基体的一侧由于冷却速率相对较小, 无法形成多晶结构。

考虑到 HIPB 辐照后极大的冷却速率限制了最表面熔化层中元素的扩散, 容易形成非晶态或使其它元素固溶在含量具有绝对优势的 Ni 晶格中。但在本研究中, 最表面多晶层是由各元素的单质相组成的。本研究尝试从液态形核的角度来解释这个问题。由于熔化的材料表面在液态时存在成分起伏, 瞬间存在有序的原子集团, 它可能成为均匀形核的晶胚^[7]。从液态混合焓角度来说, 如果二元金属有正的混合焓, 它们之间有相互排斥的趋势, 这样有利于同种元素形成有序原子团; 即使二元金属的混合焓是负值, 它们之间瞬间形成固定结构原子集团的几率也比较小, 而相同原子形成有序的原子集团的几率比较大, 所以晶胚更多的是单质相。极大的冷却速率导致极大的过冷度, 使临界晶核尺寸变小, 形核功也大为减小, 使这些晶胚更容易成为晶核, 不会由于达不到临界尺寸而消失, 这样就产生了各种元素的单质相晶核, 组成最表面的纳米多晶层。

在 DZ4 合金中, γ' 相是在 γ 基体上时效析出的产物, 在 HIPB 辐照时及随后的冷却过程中, 表面极大的温度梯度导致在不同深度, 材料的熔化程度有很大区别: 在材料的最表层, 高温持续的时间最长, 这一层的材料完全熔化, 元素分布更均匀; 而随着深度的增加, 材料的熔化程度降低, γ' 相就更少地溶解, 而且元素的扩散迁移率也更低, 所以元素分布就更接近基体的状态。在随后的冷却过程中, 高的冷却速率使 γ' 相的形成元素固溶在 γ 基体的晶格中, 所以在表面以下一定深度范围内不存在 γ' 相, 而随着深度的增加, γ' 相的含量逐渐增加。表面纳米结构的形成有利于合金的耐腐蚀和高温抗氧化性能的提高^[8]。

3 结论

1) HIPB 辐照 DZ4 合金使其表面经历了快速的加热和冷却, 在样品最表面产生了一层晶粒度为 15 nm 左右的多晶层结构, 它是由 Ni、Al、Cr、Ti、W、Mo、Co 等单质相组成的; 纳米多晶层以下是没有 γ' 相的基体 γ 相。

2) 对于不同的辐照次数, 样品最表面多晶层的晶粒度都是 5~10 nm, 多次脉冲处理后得到的纳米层的纳米晶粒形状规则, 具有更好的均匀性。

参考文献 References

- [1] Rej D J, Davis H A, Olson J C *et al.* *J Vac Sci Technol*[J], 1997, A15(3): 1089
- [2] Remnev G E, Isakov I F, Opekounov M S. *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 114: 206

- [3] Mei Xianxiu, Hao Shengzhi, Ma Tengcai *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*[J], 2005, B239: 152
- [4] Rej D J, Davis H A, Nastasi M *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 1997, 127/128: 987
- [5] Mei X X, Sun W F, Hao S Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201: 5072
- [6] Ding Hao(丁 浩), Fu Hengzhi(傅恒志), Liu Zhongyuan(刘忠元) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(1): 19
- [7] Shi Deke(石德珂). *Foundation of Material Science*(材料科学基础)[M]. Beijing: China Machine Industry Press, 1999: 189
- [8] Sun Wenfei(孙文飞), Mei Xianxiu(梅显秀), Li Xiaona(李晓娜) *et al.* *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2006, 12: 148

Effect of High Intensity Pulsed Ion Beam Irradiation on Microstructure of Refractory Alloy DZ4

Mei Xianxiu, Li Xiaona, Sun Wenfei, Dong Chuang, Ma Tengcai

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Surface irradiation for refractory Ni-based alloy DZ4 was realized by high intensity pulsed ion beam (HIPIB) containing C^{n+} (30 mol%) and H^+ (70 mol%), with pulse duration of 70 ns and current density of 100 A/cm², under the accelerating voltage of 250 kV; while the treating pulses were chosen as 5, 10 and 15 times. The surface microstructure changes before and after irradiation was analyzed by TEM. Results show that compared with the original sample, a polycrystal layer appeared on the topmost surface of the sample, no matter what times it was irradiated; the layer was composed of Ni, Cr, Al, Ti, W, Mo and Co elemental crystal with grain size of 5~10 nm. γ' phase did not exist below the polycrystal layer in certain depth, but its content increased gradually as the depth increasing.

Key words: HIPIB irradiation; refractory alloy DZ4; microstructure

Biography: Mei Xianxiu, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84708380-8302, E-mail: xxmei@dlut.edu.cn