

参 考 文 献

- [1] M. R. Weller, *Nucl. Instr. Meth.*, **212**, 419 (1983). H. H. Andersen *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 487 (1983). H. H. Andersen *et al.*, *Surf. Sci.*, **123**, 39 (1983).
- [2] H. H. Andersen *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **191**, 241 (1981).
- [3] H. H. Andersen *et al.*, *Mat. Fys.*, **39**, 3, (1974).
- [4] B. J. Garrison, *Surf. Sci.*, **114**, 23 (1982).
- [5] H. H. Andersen *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B6**, 459 (1985).
- [6] N. Matsunami *et al.*, Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids, IPPJ-AM-32, 1983, p.257.

离子束技术应用于腐蚀科学

陈鹤鸣 马春来 白新德 陈清明 和志刚 冯嘉尤 章祝春
(清华大学)

关键词: 离子束技术 腐蚀 氧化

离子束技术(包括离子注入、离子束混合、离子束分析等)在腐蚀科学领域中的应用是近十年来一个引人注目的新发展。

据工业发达国家估计, 每年因材料、设备腐蚀造成的直接损失约为当年国民经济总产值的 2—4%, 例如美国 1982 年全国因腐蚀而造成的经济损失就高达 1260 亿美元, 我国在 1980 年估算的腐蚀损失约 200 亿人民币。随着我国四化建设的迅速发展, 金属腐蚀与防护的研究已成为当前一个亟待进行的重要课题。

由于离子束技术在工业应用上有可能成为一种改善金属表面抗蚀性能的新技术和研究金属腐蚀与防护机理的一种新的有力手段, 我们从 1979 年以来主要就以下三方面进行了研究: (1)离子束技术应用于金属在水溶液中腐蚀机理的研究; (2)离子束技术应用于金属氧化机理的研究; (3)离子束技术与 ^{18}O 等示踪技术相结合研究金属的氧化及阳极氧化膜的成长规律和机理。本文着重介绍我们在这三方面所获得的部分研究结果。

一、离子束技术应用于金属在水溶液中腐蚀机理的研究

1979 年开始我们较系统地研究了 B^+ 、 P^+ 离子在工业纯铁、工业纯镍和 SS316L 钢中的低温注入^[1-5]和 Fe-Ti 系低温离子束混合^[6-8], 并对样品表层进行了电子衍射结构分析和阳极极化曲线的测定, 部分结果列于下表。

从表中我们可以看到 B^+ 离子的低温、高剂量注入可以使工业纯铁、工业纯镍和 SS316L 钢表面产生非晶态, 并使它们的抗蚀性能大大提高。例如镍中注入 B^+ , 表面形成非晶态时, 其表面耐蚀性能提高 1—2 个数量级。即使在没有产生非晶态的 B^+ 、 P^+ 低剂量注入区, 它们的抗蚀性能也得到了大幅度提高。对 Fe-Ti 低温离子束混合表面也同样得到了类似结果。在测定阳极极化曲线过程中, 我们首次提出和实施了“多次阳极极化法”来研究离子注入和离子束混合的金属表面的腐蚀行为, 并首次发现了注入离子浓度分布(如图 1 所示)与同一样品进

表 样品的主要电化学参数和电子衍射结果

材 料	注入离子	能量 (keV)	剂 量 (离子/cm ²)	E_c (mV)	i_c (μ A/cm ²)	i_p (μ A/cm ²)	纯 态 区 (mV)	衍射图状态	工作溶液
工业纯铁	—	—	基 体	-600	21500	160—300	0—900	多 晶 体	CH ₃ COOH+ CH ₃ COONa + H ₂ O pH=5.7 25℃
	B ⁺	50	3×10 ¹⁵	-500	6840	6—10	0—900	多 晶 体	
			1×10 ¹⁶	-400	1890	11—20	-100—900	多 晶 体	
		80	1×10 ¹⁷	-400	1820	60—100	-200—1000	非 晶 体	
Ti(350Å)/Fe	Xe ⁺	300	5×10 ¹⁵	-300	1600	40	-200—1100	多 晶 体	同 上
			1×10 ¹⁶	-400	150	0.7	-200—1100	非 晶 体	
			5×10 ¹⁶	-400	190	1.7	-200—1200	微 晶	
工业纯镍	—	—	基 体	-350	1950	30—100	-200—800	多 晶 环	同 上
	B ⁺	50	3×10 ¹⁵	-350	177	2.5—13	-200—800	多 晶 环	
			1×10 ¹⁶	-300	71	2.5—13	-200—800	微 晶	
		80	1×10 ¹⁷	-290	15	2—8	-200—800	非 晶 环	
SS316L	—	—	基 体	-290	320	10—30	0—900	多晶图样	20wt% H ₂ SO ₄ 25℃
	B ⁺	50	3×10 ¹⁵	-250	132	1.6—8	-50—900	多 晶 环	
			1×10 ¹⁶	-250	82	1.3—6	0—900	微 晶	
		80	1×10 ¹⁷	-250	60	0.7—2.5	0—900	非 晶 环	
高纯 Ti				-300	81	6	-200—1200	多 晶 环	同工业纯铁

行多次阳极极化曲线所显示的抗蚀性能(如图 2 所示)之间存在着对应关系,即注入表面离子浓度高峰的地方其抗电化学腐蚀的稳定性也较佳。

从图 2 我们还可以看到相应于在离表面不同深度注入离子的浓度不同处,其 i_c 是明

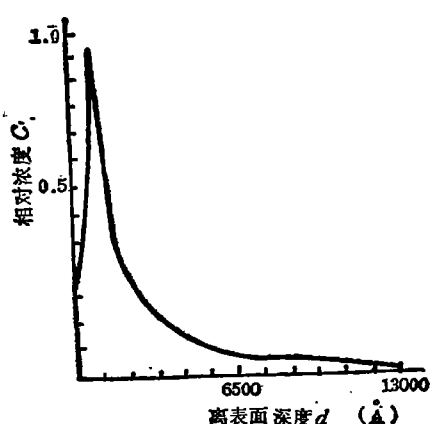


图 1 典型的注入离子的浓度分布曲线
SS316L 钢中注入 $1 \times 10^{16} \text{ B}^+/\text{cm}^2$

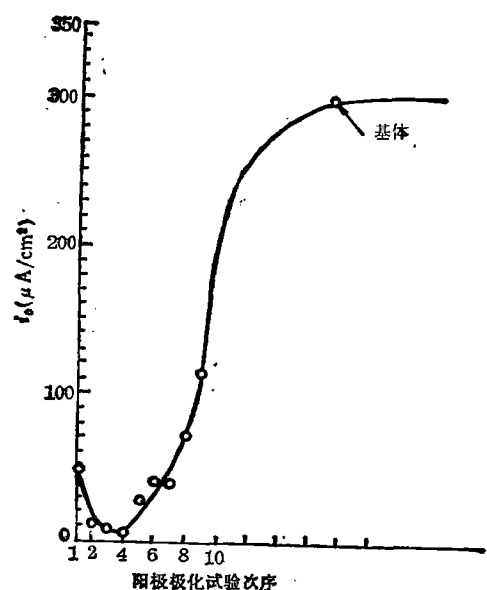


图 2 i_c 和阳极极化试验次序的关系曲线

显不同的, 这说明电化学参数*i*₀值随注入离子浓度而变化。因此, 离子注入技术在改善金属表面耐蚀性能方面将是一种很有前途的新的表面保护技术, 而“多次阳极极化”方法在研究离子束技术改善金属表面在水溶液中腐蚀的现象、条件和规律方面将成为一种新的有力工具。

二、离子束技术应用于金属氧化机理的研究

近几年来我们应用离子束混合技术研究了Ni等添加元素对锆的高温氧化行为的影响^[9]。

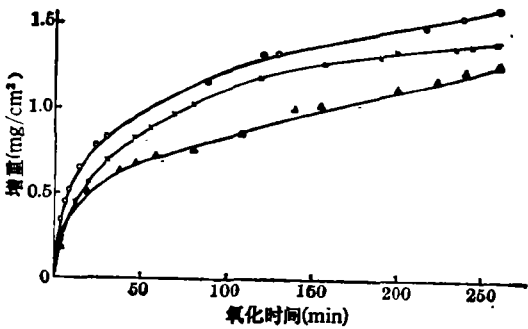


图3 700℃纯氧中氧化增重-时间曲线
○纯Zr ×800Å Ni-Zr 1×10¹⁶Ar⁺/cm²
▲800Å Ni-Zr 5×10¹⁶Ar⁺/cm²

由图3所示的700℃氧化动力学曲线可以看到, Ni的加入使锆的抗高温氧化性能增强, 而且这种效果随着混合时轰击剂量的增大而增大。氧化动力学符合 $W.G. = K \cdot t^{1/2}$ 规律, 其中*K*值较纯锆样品明显降低。对Zr-Ni混合样品进行X光衍射分析的结果表明, 在700℃, 260分钟氧化后表层NiO相已经消失。用AES方法测定的锆在高温氧化后, 锆镍和氧元素沿深度的分布, 如图4所示; 由图4可见随着温度的升高, Ni和Zr在氧化膜内相互扩散的趋势增强。这种扩散趋势导致了与直接离子注入相似的Ni离子分散溶解在ZrO₂膜中的结构。由于ZrO₂和Zr的

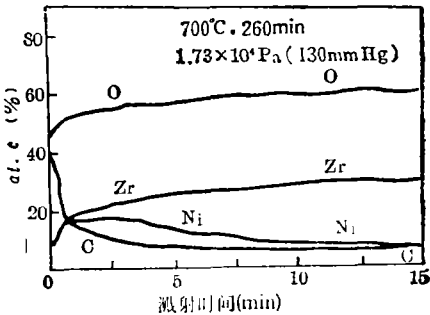
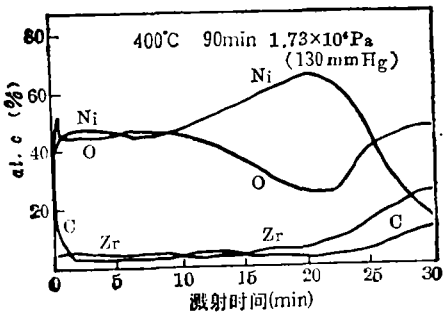


图4 不同温度下氧化后的元素深度分布

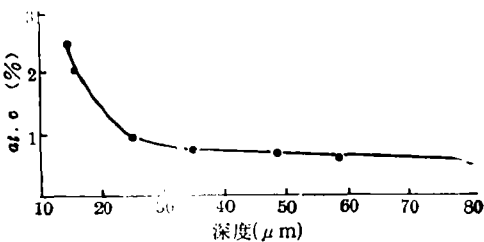


图5 锆中氧浓度沿深度分布

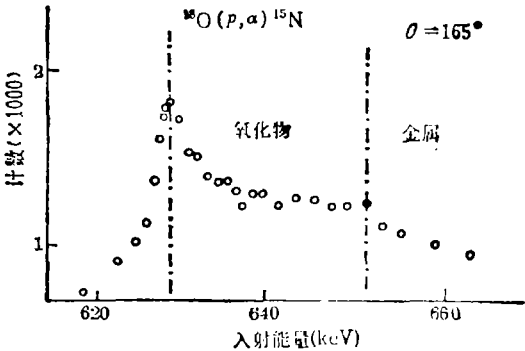


图6 Zr在80V¹⁸O+20V¹⁸O阳极氧化后的¹⁸O(p, α)¹⁵N核反应激发曲线

体积比是1.56,使锆的氧化膜处于压应力状态。又由于Ni的离子直径约为Zr的80%左右,以及Ni在氧化物晶格中和晶界上的迁移能较低,因此,Ni的加入是有利于Zr氧化膜的蠕变和减缓Zr氧化膜中应力积累所导致膜的破裂过程。由于膜中应力的减缓,就减小了氧化膜中位错形成的可能性,也就减少了氧的扩散通路,从而使锆的抗高温氧化性能增强。

我们还首次在国内开展了通过核反应分析测定氧浓度分布的研究,利用 $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ 核反应测出了纯锆氧化后基体中氧的扩散分布。根据核反应能谱测定的结果,通过我们自己编制的计算机程序,求出了氧原子百分比浓度沿深度分布的曲线(如图5所示),代入扩散方程,求出氧在锆中的扩散系数。如在 700°C 氧的扩散系数为 $2.85 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

由此可见,离子束技术不仅可以用来改善金属高温的抗氧化性能,而且是研究氧在金属中的分布,精确测定氧在金属中的扩散系数和深入研究在各种温度下金属氧化机理的一种新的有效手段。

三、利用 ^{18}O 示踪技术和核反应分析方法研究金属的阳极氧化机理及规律

近年来,我们用 ^{18}O 示踪技术和核反应分析方法相结合对金属的阳极氧化机理的研究进行了初步探索。

在金属阳极氧化的研究中,我们先是将金属在含有 ^{18}O 水的电解质溶液中进行阳极氧化,然后用 $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ 核反应分析方法测定示踪原子 ^{18}O 浓度在阳极氧化膜中的分布,通过 ^{18}O 对金属阳极氧化过程中氧化反应的跟踪,深入地研究氧在阳极氧化过程中的传送过程和氧化膜生长的规律。这是用一般传统的金属腐蚀与防护研究所不能解决的。国内在此方面研究尚无先例。近年来我们在这方面进行了初步探索,部分结果如图6、图7所示。

图6为纯锆在柠檬酸铵+30%浓缩 ^{18}O 水溶液中阳极氧化后的 $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ 核反应激发曲线。图6表明,纯锆的阳极氧化过程是氧通过氧化膜向氧化物/金属界面连续传送的过程。

我们根据核反应产额与浓度分布的关系函数,运用迭代方法编了解谱方程,并解出 ^{18}O 浓度随深度分布的函数,如图7所示。由图7我们可精确地计算氧的迁移率及其深度分布。

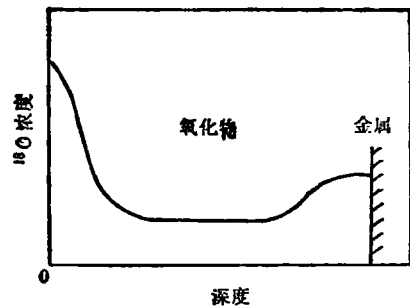


图7 对应的 ^{18}O 浓度随深度变化示意图

综上所述,离子束技术不仅在改善金属表面耐蚀性能方面,是一种很有发展前途的表面保护技术,而且在作为一种新的研究金属腐蚀及其防护机理手段方面,将更具有广阔的应用前途。

本课题得到中国科学院科学基金会的资助。

参 考 文 献

- [1] 陈清明等, 机械工程材料, 5, 15(1981)。
- [2] Chen Qingming et al., Nucl. Instr. Meth., 209, 867 (1983)。
- [3] 隋森芳等, 物理, 11, 5, 273(1982)。
- [4] 隋森芳和陈鹤鸣, 金属学报, 20, 1, 41(1984)。

- [5] 陈鹤鸣, 航空制造工程, 6, 14(1984)。
 [6] 冯嘉光等, 电子工艺技术, 7, 2(1983)。
 [7] 陈鹤鸣等, 离子注入和离子束混合的金属表面阳极极化研究(在1985年非半导体材料离子束改性学术讨论会报告)。
 [8] 李恒德等, 真空科学与技术, 5, 357(1983)。
 [9] 和志刚等, 核技术, 8, 51(1986)。

离子束混合中的扩散、热扩散与化学反应效应

李 毅 林荫浓 张健波

王忠烈

(天津师范大学)

(北京师范大学低能核物理研究所)

关键词: 离子束混合 扩散 热扩散 化学反应 碰撞级联混合 辐射增强扩散混合 化学推动力

离子束混合的理论研究目前集中在混合机制。已提出的机制主要有碰撞级联混合^[1,2]与辐射增强扩散混合^[3,4]。在文献[5、6]中我们给出了这两种机制统一处理的模型与数学表述。

文献[7、8]提出了混合过程中的化学推动力问题。根据Miedema等^[9]提出的合金形成热理论,文献[10]形式上引入了一化学推动力,使碰撞扩散系数变为 $D_0(1 - 2\Delta H/RT)$ 。这里 D_0 是碰撞等效扩散系数, ΔH 是合金形成热。

我们认为,式中 D_0 应是扩散或辐射增强扩散系数。另外,这里的形成热也还不能描述化合物的生成和分解。

众所周知,化学反应、增强扩散与基体温度关系密切。当离子束轰击固体靶时会引起靶温升高,并形成一温度场分布。但对金属和半导体靶这一效应在理论上还未予以考虑,应该说这是不合理的。另外,碰撞温升是入射粒子能量损耗的一个重要方面,理论上是完全不能忽略的。

当有温度场存在时就会发生热扩散(温度梯度引起的质量扩散)。因此,离子束混合应该是碰撞、增强扩散,热扩散与化学反应的统一效应。下面我们利用非平衡统计热力学的方法对这一问题给出一个唯象的理论描述。

一、理论与计算

1. 二元固溶体中离子束混合时的化学推动力问题 某些著作^[11]中专门讨论了固溶体中扩散的化学推动力问题。既然混合包括扩散,故化学推动力对扩散的贡献就是其对混合的贡献。

依照文献[12],在正规二元固溶体的条件下,系统的总自由能为

$$G = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + RT x_A \ln x_A + RT x_B \ln x_B + \lambda x_A x_B \quad (1)$$

式中, x_A 、 x_B 分别是A、B组元的摩尔分数; μ_A^0 、 μ_B^0 是A、B组元混合前的化学势; λ 为A、B粒子间相互作用的量度。如果 $\lambda < 0$ 则A、B产生吸引效果; $\lambda > 0$ 则产生排斥效果;而 $\lambda = 0$ 时则无限相溶。在文献[13]中, $\lambda \propto \phi = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$ 。

将 G 对 x_A 求一、二阶导数可得极值点。显然当 $\lambda < 0$ 时,函数 G 在 $x_A = 1/2$ 处有一极小点。这表示系统平衡时将趋于均匀混合。当 $\lambda > 0$,但若 $T > \lambda/2R$,则亦可达均匀混合。

Applications of ion beam technology to corrosion science

Chen Heming Ma Chunlai Bai Xinde Chen Qingming

He Zhigang Feng Jiayou Zhang Zhuchun

(Tsinghua University)

A series of results in the studies of aqueous solution corrosion, high temperature oxidation and anodic oxidation with ion beam technology since 1979 are introduced in this paper. The results show that ion beam technology not only can be used as a new corrosion resistance technology modifying the surfaces of metals, but also can provide a powerful method studying the corrosion inherent law and the corrosion mechanism.

Keywords: ion beam technology corrosion oxidation

The effect of diffusion, thermal diffusion and chemical reaction in ion-beam mixing

Li Yi Lin Yinnong Zhang Jianbo

(Tianjin Normal University)

Wang Zhonglie

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University)

During the procedure of ion-beam mixing, the temperature field will emerge in the target of solid (metal, insulator and semiconductor); therefore, there will be a cross effect of diffusion, thermal diffusion and chemical reaction. This paper phenomenologically describes the cross effect with the method of non-equilibrium statistical thermodynamics and gives the differential equations and relevant boundary conditions with regard to the procedure.

Keywords: ion-beam mixing diffusion thermal diffusion chemical reaction
cascade collisions mixing radiation-enhanced diffusion mixing
chemical driving force

Modification of corrosion resistances of steels by rare earths ion implantation

Hu Zhaomin Zhang Weiguo Liu Fengying

Shao Tongyi Xiang Xuyang Gao Fengqin Li Gongpan

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

Five kinds of rare earth elements have been implanted into steel No. 45 and GCr15 bearing steel respectively. The corrosion resistances of the specimens have been examined using electrochemical dynamic potential method, in a NaAc/HAc solution for steel No. 45 specimens and in a NaAc/HAc solution containing 0.1mol/l NaCl for