

强流脉冲电子束辐照对铝薄膜的结构和性能影响

梅显秀 王 忠 郝胜智 秦 颖 林国强 董 闯

(大连理工大学物理与光电工程学院 大连 116024)

摘要 用多弧离子镀方法在 DZ4 镍基合金基体上沉积 $3\mu\text{m}$ 厚 Al 膜, 用强流脉冲电子束辐照处理, 加速电压为 27 kV, 束流密度为 1.5 J/cm^2 , 脉冲数为 1 次、5 次和 10 次。SEM 表面分析显示, 脉冲处理后薄膜表面平整度随脉冲次数增加, 但 10 次脉冲处理后有明显的微裂纹。电子束处理后有熔坑和喷发现象, 5 次脉冲处理后喷发现象最明显。截面的 EPMA 分析显示, 电子束处理使 Al 膜与基体间混合。掠入射 XRD 分析表明, 随着脉冲次数增加, Al 含量减少, 基体 Ni 含量增加, 1 次脉冲处理有非晶成份出现, 多次脉冲处理后有 NiAl 新相出现, 有利于薄膜耐腐蚀性能的提高。电子束辐照 Al 膜的耐腐蚀性能明显提高, 自腐蚀电位提高约 70%。

关键词 强流脉冲电子束, DZ4 合金, 表面合金化

中图分类号 O484, O485, TB31

强流脉冲电子束(HCPEB)是新型的高能密度荷电粒子束流, 以加速电子为能量载体。与脉冲离子束比较, 其优点为: 电子束易于引出和控制, 装置简单可靠; 相同加速电压下, 电子束射程远远超过离子束, 有利于形成较厚的改性层。与脉冲激光束相比, 电子束照射金属材料时不存在能量反射问题, 能量吸收率受材料成份和表面形态的影响小; 电子束在真空环境中完成, 可有效抑制材料的高温氧化和污染等问题。强流脉冲电子束在材料表面改性、表面合金化等方面都有很好的应用前景^[1-4]。电子束照射薄膜可使薄膜与基体界面混合成新的合金相, 增强膜与基体的结合力并改善其他性能。

本文以 DZ4 镍基高温合金基体上沉积 Al 薄膜为对象, 研究强流脉冲电子束对 Al 膜和基体的混合作用, 及其表面合金化过程, 分析合金结构及耐腐蚀性能。DZ4 合金系定向凝固的镍基高温合金, 不含铪和稀土元素, 可铸性好, 可用作航天、航空、航海、机车和油田等动力装置的涡轮、导向叶片和高温部件。利用强流脉冲离子束和强流脉冲电子束对其进行表面改性, 可明显提高其耐腐蚀、高温抗氧化性能。高温氧化实验结果表明, 离子束、电子束辐照处理后的 DZ4 合金表面主要的氧化物是 Al_2O_3 。本研究增进了对强流脉冲电子束与物质相互作用的理解, 也具有实际应用价值。

1 材料与方法

将定向凝固的 DZ4 合金线切割成 $15\text{ mm}\times$

$15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的长方体, 抛光, 用 Bulat-6 型电弧离子镀设备(爱沙尼亚发动机厂, 爱沙尼亚)沉积厚约 $3\mu\text{m}$ 的 Al 薄膜, 镀膜参数为: 两个弧流均为 80 A, 脉冲偏压 -500 V, 频率 40 kHz, 真空度 0.36 Pa, Al 靶纯度为 99.9%; 用 Nadezhda-2 型强流脉冲电子束装置(托木斯科强流所, 俄罗斯)处理 Al 膜, 电压 27 keV, 脉宽 $1\mu\text{s}$, 能量密度 2.2 J/cm^2 , 脉冲处理次数为 1 次、5 次和 10 次, 样品编号依次为 1#、5#和 10#, 未辐照样品编号为 0#。

用 D8 Discover 高分辨 X 射线衍射仪(Bruker AXS 公司, 德国)分析样品表面层的结构; 用日本电子 JEOL 5600 型扫描电镜(SEM)观察样品表面形貌; 用日本岛津 EPMA-1600 型电子探针分析样品截面的元素分布; 用 M342 腐蚀测量系统(普林斯特公司, 美国)测试薄膜的耐腐蚀性能(动电位扫描阳极极化曲线), 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 样品为工作电极, 0.5 M 的 H_2SO_4 为腐蚀介质。

2 结果与讨论

图 1 是强流脉冲电子束辐照前后样品的掠入射 XRD 谱, 可以看出, 电弧离子镀在 DZ4 合金上制备的薄膜为面心立方的 Al 膜, 薄膜的晶粒尺寸为 0.4046 nm , 衍射谱上还有少量基体 DZ4 合金的成份(111 峰)。强流脉冲电子束 1 次脉冲辐照后的 1#样品 Al 膜的成份就明显减少, 显示出更多的基体 DZ4 合金的成份, 表明脉冲电子束辐照带来 Al 膜

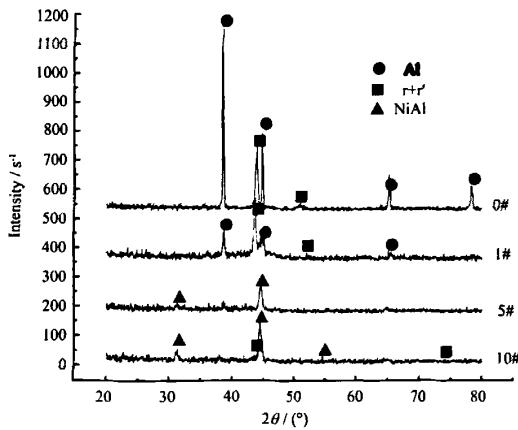


图 1 HCPEB 处理前(0#)后(1#, 5#, 10#)薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the Al films before (0#) and after 1(1#), 5(5#) and 10(10#) HCPEB treatments.

材料的损失;1 次脉冲辐照处理在 $2\theta=43^{\circ}-45^{\circ}$ 处有不是非常明显的非晶包,表明强流脉冲电子束辐照处理能够使材料非晶化。脉冲次数为 5 次和 10 次,从 XRD 谱上看 Al 膜的衍射峰很弱,而是形成 NiAl 新相,10#样品 NiAl 峰更明显。单次脉冲就使得薄膜材料损失严重,其原因可能有:(1)由于膜和基体的热膨胀系数相差较大,电子束辐照加热使得膜与基体之间的热应力大导致膜层剥落;(2)强流脉冲电子束辐照存在烧蚀问题;(3)强流脉冲电子束辐照还有熔坑喷发现象发生也使得薄膜有很大损失。多次辐照处理后形成 NiAl 新相,有利于薄膜耐腐蚀性能

的提高。

图 2 是强流脉冲电子束辐照处理前后 Al 膜表面的 SEM 二次电子形貌像,由图 2a 为未辐照前的电弧离子镀制备的 Al 膜,表面疏松,呈颗粒状,这和电弧离子镀的实验工艺关。图 2b 是 1 次电子束辐照处理后的 Al 膜,其不再是疏松的结构,表面平整致密,但有大小不一的黑色小点和圆球状结构,这是由于强流脉冲电子束辐照处理的瞬间高能量而致的 Al 膜表面层重熔。由于最大能量沉积处为材料的亚表层,故亚表层首先熔化,熔化的液滴冲破表层,喷发出来,形成小液珠,在快速凝固、冷却过程中形成图示形貌。在其他材料的强流脉冲电子束辐照处理过程中,也出现类似结构^[5]。图 2c 为 5 次辐照处理后的 Al 膜形貌,仍有喷发所致的小液珠,还出现少量的微观裂纹(图 2c 中箭头所示)。10 次脉冲辐照样品的形貌如图 2d,辐照喷发的小液珠状形貌不复存在,薄膜变得更加致密,但是出现较大尺寸的过烧蚀熔坑(图 2d 中的箭头所示),而且出现更多的微观裂纹,烧蚀坑和裂纹的出现不利于材料性能的提高。

用电子探针(EMPA)分析强流脉冲电子束辐照处理前后样品截面的元素分布。图 3a 和 3b 分别是未经电子束辐照处理样品和 5 次脉冲处理样品的 EMPA 面扫描,图中仅为 Ni、Al 元素的面分布,但 DZ4 合金中的其他元素如 Cr、Mo、Co 等的面分布与 Ni 的分布类似。由图 3a,辐照前样品约有 $4\mu\text{m}$ 的纯 Al 膜,而图 3b 表明,5 次电子束脉冲处理后

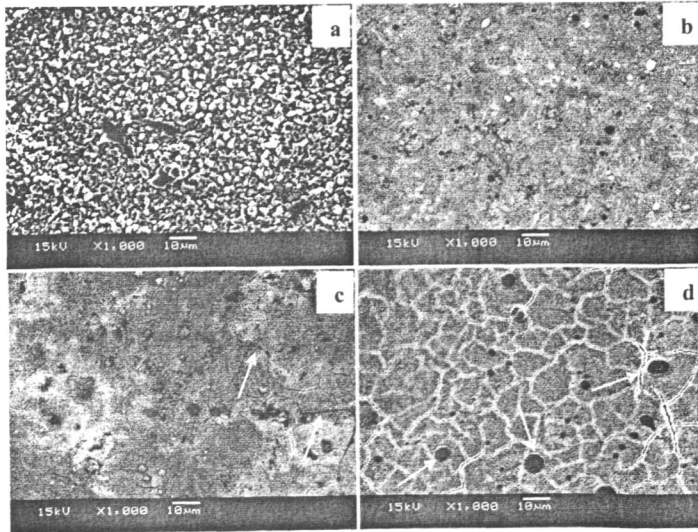


图 2 HCPEB 处理前(a, 0#)后(b, 1#; c, 5#; d, 10#)铝膜的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the Al films before (a) and after (b, c and d, respectively) 1, 5 and 10 HCPEB treatments.

Al 膜的厚度约 2–3 μm ，且含有 Ni 等来自 DZ4 合金的其他元素。图 3 中的背散射电子像表明，薄膜中 Al 成份不再均匀，Al 已经和 Ni 等元素混合，Al 膜与 DZ4 合金基体的界线已模糊。Al 膜变薄，是因为脉冲电子束辐照使得薄膜损失的结果，这与 XRD 的分析结果一致。图 4 的电子探针的线分析结果，可更清楚地显示 Al 膜与基体的混合，从图 4a 的 0#样品的 Al 膜与基体界面明显，薄膜成分主要是 Al；而图 4b 经 5 次电子束辐照后薄膜中，Ni、Co、Mo、Cr 等含量增加，在界面处 Al 元素的含量明显多于基体，说明强流脉冲电子束的辐照处理使得 Al 元素有明显的增强扩散效应。图 4 的线分析结果进一步表明强流脉冲电子束辐照处理使得 Al 膜与基体混合，在界面处合金化。

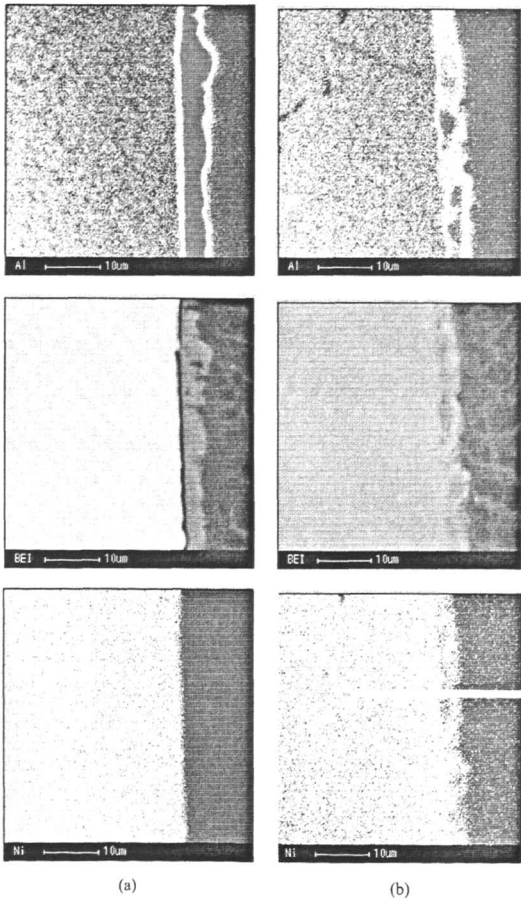


图 3 HCPEB 辐照前(a)后(b)铝膜截面的电子探针元素面扫描结果

Fig.3 Elemental depth profiling (EPMA scans) of the Al films before (a) and after 5 HCPEB treatments (b).

我们用动电位扫描阳极极化曲线评价改性铝膜的耐腐蚀性能，腐蚀介质为 0.5M 的 H_2SO_4 。表 1 是辐照前后样品的自腐蚀电位和自腐蚀电流。可以看出，辐照处理 Al 膜的自腐蚀电位随着脉冲处理次数的提高，未处理膜自腐蚀电位为 -623.5 mV ，10 次脉冲处理后提高到近 70% (-212.7 mV)。图 5 为强流脉冲电子束辐照前后 Al 膜的动电位扫描阳极极化曲线，辐照处理膜的腐蚀过程发生钝化现象，10#样品的维钝电流明显低于 0#样品。多次脉冲辐照处理膜的耐腐蚀性能提高，主要原因在于强流脉冲电子束作用下的 Al 膜与基体混合且合金化。辐照铝膜的 XRD 谱表明 NiAl 相形成，NiAl 合金相能显著提高薄膜的耐腐蚀性能。

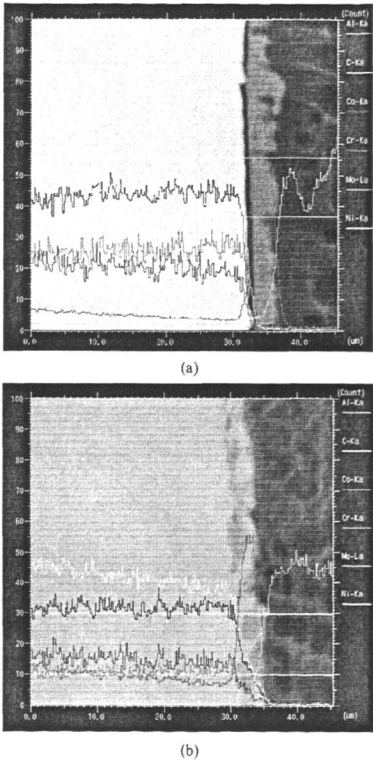


图 4 HCPEB 辐照前(a)后(b)薄膜截面的电子探针线分析
Fig.4 Line analysis of the elemental depth profiling for the Al films before (a) and after 5 HCPEB treatments (b).

表 1 强流脉冲电子束辐照处理前后薄膜的腐蚀数据
Table 1 Corrosion data of the untreated and treated Al films sample

Sample No.	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\text{k}\Omega$
0	-623.5	5.479	7.919
1	-415.7	4.488	10.58
5	-279.2	4.543	23.18
10	-212.7	12.12	5.914

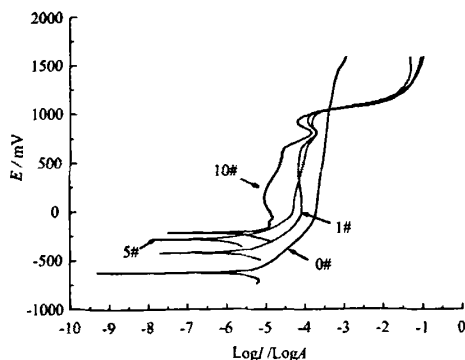


图 5 HCPEB 辐照前后薄膜的动电位扫描阳极极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic scanning anodic polarization curves of untreated and irradiated samples

3 结论

多弧离子镀方法制备 Al 薄膜表面比较疏松, 经过强流脉冲电子束 1 次脉冲处理后薄膜表面就变得平整了, 随着脉冲次数的增加, 表面越来越平整, 10 次脉冲处理后有明显的微裂纹出现。电子束辐照处理后有熔坑和喷发现象发生。随着脉冲次数的增加, Al 的含量减少, 基体 Ni 含量增加, 1 次脉冲处

理有非晶成份出现, 多次脉冲处理后使得 Al 膜与基体之间混合, 并且有 NiAl 新相出现, 有利于薄膜耐腐蚀性能的提高。动电位扫描的阳极极化曲线分析显示电子束 10 次辐照处理后自腐蚀电位提高约 70%。

参考文献

- 1 Погребняк А Д, Дуванов С М, Гриценко Б П. Журнал технической физики, 2007, 11(77): 115–118
- 2 Mueller G, Engelro V, Weisenburger A, *et al.* Vacuum, 2005, 77: 469–474
- 3 Pogrebnjak A D, Ruzimov Sh M, Alontseva D L, *et al.* Vacuum, 2007, 81: 1243–1251
- 4 郝胜智, 吴平生, 张向东, 等. 金属热处理, 2008, 1(33): 77–81
HAO Shengzhi, WU Pingsheng, ZHANG Xiangdong, *et al.* Heat Treatment of Metals, 2008, 1(33): 77–81
- 5 关庆丰, 安春香, 秦颖, 等. 物理学报, 2005, 8(54): 3927–3933
GUANG Qingfeng, AN Chunxiang, QIN Ying, *et al.* Acta Phys Sin, 2005, 8(54): 3927–3933

Structure and performance of Al films deposited on DZ4 alloy by high-current pulse electron beam treatment

MEI Xianxiu WANG Zhong HAO Shengzhi QIN Ying LIN Guoqiang DONG Chuang

(School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract Aluminum films of 3 μm were deposited on DZ4 alloy by multi-arc ion plating, and were treated by HCPEB (high-current pulse electron beam) at 27 kV in a flux density of 1.5 J/cm² with the pulse frequency being 1, 5 or 10. SEM images of the samples show that the Al film treated by one pulse became leveled, and the surface smoothness increased with the pulse frequency, but the film treated by 10 pulses had obvious micro crack appearance. Melt pit and eruption phenomenon were observed in the treated films, with the 5-pulse treated being the most obvious. Scanning electron probe microscopy analysis of the film cross-section revealed that the film had been mixed with the substrate. Glancing incidence XRD analysis of the films indicated that, with increasing pulse frequency, the film's Al content reduced, and the Ni content of the substrate increased. The film treated by one pulse had non-crystalline phase, while the multi-pulse processed films had new phase of NiAl, which is advantageous in improving anti-corrosive performance enhancement of the film. An improvement of about 70% was observed in corrosion electric potential test of the 10-pulse irradiated film.

Key words High-current pulse electron beam, DZ4 alloy, Surface alloying

CLC O484, O485, TB31