

强流脉冲电子束处理纯 Ti 表层性能研究

李刚, 缪玥, 邱星武, 邱玲

辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁阜新 (123000)

E-mail: gouyue0412@163.com

摘要: 利用“Nadezhda-2”型强流脉冲电子束装置, 以纯钛为实验材料, 采用加速电压为 25.2kV, 脉冲次数分别为 5 次、15 次和 25 次的强流脉冲电子束轰击表面。经分析, 处理后表层晶粒得到细化, 晶面则优取向降低, 显微硬度明显增加, 耐蚀性有较大改善。

关键词: 强流脉冲电子束; 纯 Ti; 显微硬度; 电化学腐蚀

1. 绪论

高能量束如离子, 电子和激光等在过去几年内已经作为材料表面改性的有利方式而被广泛应用^[1,2]。高能束表面改性技术是利用激光束、电子束、离子束对材料表面进行改性的增膜技术。当高能量密度的射束作用到材料表面时, 大量的能量会在短时间内沉积在材料表面的薄层中, 被加热层的温度迅速升高, 产生熔化、汽化等现象。同时, 快速的升温冷却过程中形成的巨大温度差会在改性过程中同步造成热应力的产生, 并形成一定的应力分布状态^[3], 即热膨胀引起的动态应力也会在整个材料中产生强烈作用。当输入能量结束时, 工件表面会急速冷却。经过这几个过程的综合作用, 能够在材料表面制得微晶、非晶以及奇特的、热平衡相图上不存在的亚稳合金(非平衡相), 使材料能够达到普通热处理方法难以达到的物理、化学或力学性能^[4,5]。利用离子束在高电压下加速击打工件表面, 可以不受常规合金化热力学条件限制直接引入异类原子, 实现表面合金化。利用激光束、电子束改性可完成: 表面淬火处理, 表面熔覆处理, 表面合金化处理, 表面细晶或硬化处理, 表面非晶化处理等。

本文利用强流脉冲电子束对纯钛进行表面处理。通过对处理前后试样表面的显微形貌及力学性能的分析, 研究了强流脉冲电子束对纯钛的表面改性效果, 并通过效果对比, 得到适宜的工作参数。

2. 实验材料、设备及方法

2.1 试样准备及处理参数

实验所用材料为纯度 99% 的钛, 切割成 13 个 15mm×15mm×2.5 mm 规格的样品, 一个做为原始样品, 其余用来做电子束表面改性。所有样品表面均磨至 1000 号砂纸后用 HF: HNO₃: H₂O=1: 2: 3 的抛光液进行化学抛光, 然后用丙酮和酒精清洗。最后把样品放在俄罗斯研制的“Nadezhda-2”型强脉冲电子束系统上进行电子束表面轰击处理(如图 1), 实验时将试样放置于束斑的中心区域。电子束能量密度为 2.2J/cm², 样品室背景真空度为 5×10⁻³Pa, 其余处理参数见表 1。

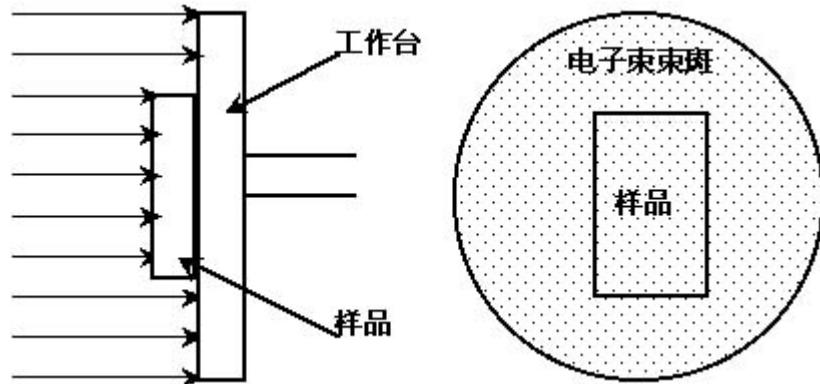


图 1 试样与电子束束斑位置示意图
Fig. 1 The bunch of spots position sketch map of the sample and electron beam

表 1 DZ4 电子束轰击处理参数
Table.1 The electron beam of DZ4 shells and deals with the parameter

样品编号	加速电压/kV	靶源距离/mm	脉冲次数/次
A1	25.2	80	5
A2	25.2	80	5
A3	25.2	80	5
A4	25.2	80	5
B1	25.2	80	15
B2	25.2	80	15
B3	25.2	80	15
B4	25.2	80	15
C1	25.2	80	25
C2	25.2	80	25
C3	25.2	80	25
C4	25.2	80	25

2.2 测试手段及方法

处理后试样的表面形貌观察在 LEICA QWIN 金相显微镜下进行。

显微硬度测试在 DNH-2LS 型显微硬度计上进行，使用的压头为菱形金钢石压头，测量值是努氏硬度（HK），测量载荷为 10g。测量过程中，在每个不同脉冲次数的试样处理表面打 6 个点，然后取平均值。

表面相结构测量在 XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行，采用 Cu 靶，扫描范围为 20—100°。

腐蚀性能测试在 EG&G M273 设备上进行。实验采用三电极系统，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为 Pt 电极，样品为工作电极。所使用的测试液为 3.5%NaCl 溶液。

3. 实验结果及分析

3.1 处理前后试样表面形貌

图 2 为原始试样的金相照片和 XRD 衍射谱。原始试样经过了充分的退火，组织细小，成分均匀。（100）、（101）和（110）晶面的择优取向性比较明显。

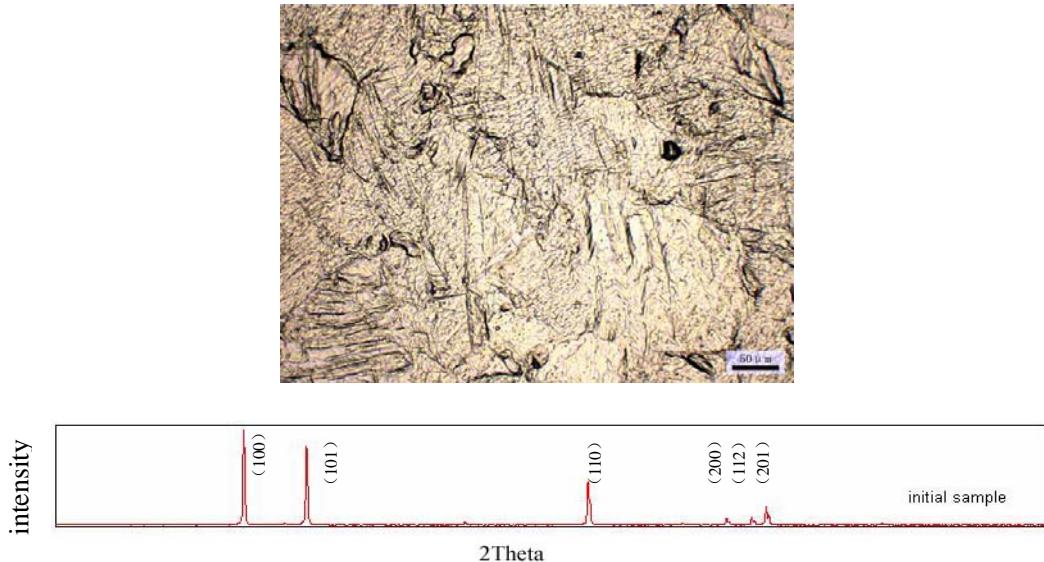


图 2 原始试样金相照片及 XRD 衍射谱
Fig.2 The micro- metallography photo and XRD of initial specimen

经强流脉冲电子束表面改性处理后，试样表面的微观形貌发生明显变化，如图 3 所示。可以看到，处理样品表面有大量凸凹不平的团球状结构并伴有极少量类似火山坑形状的熔坑形成，而且通过对比可以看出随着脉冲次数的增加处理样品表面起伏增大，团球状结构明显增大。此外经过计算，团球状结构的面密度分别为：经过 5 次脉冲的试样 A1：0.58 个/ μm^2 ；经过 15 次脉冲的试样 B1：1.46 个/ μm^2 ；经过 25 次脉冲的试样 C1：3.51 个/ μm^2 。这是因为，较低的脉冲次数时，团球状结构不能充分形成。而 25 次脉冲后的试样，表面的团球状形成充分，不仅直径增大，而且面密度也增大。

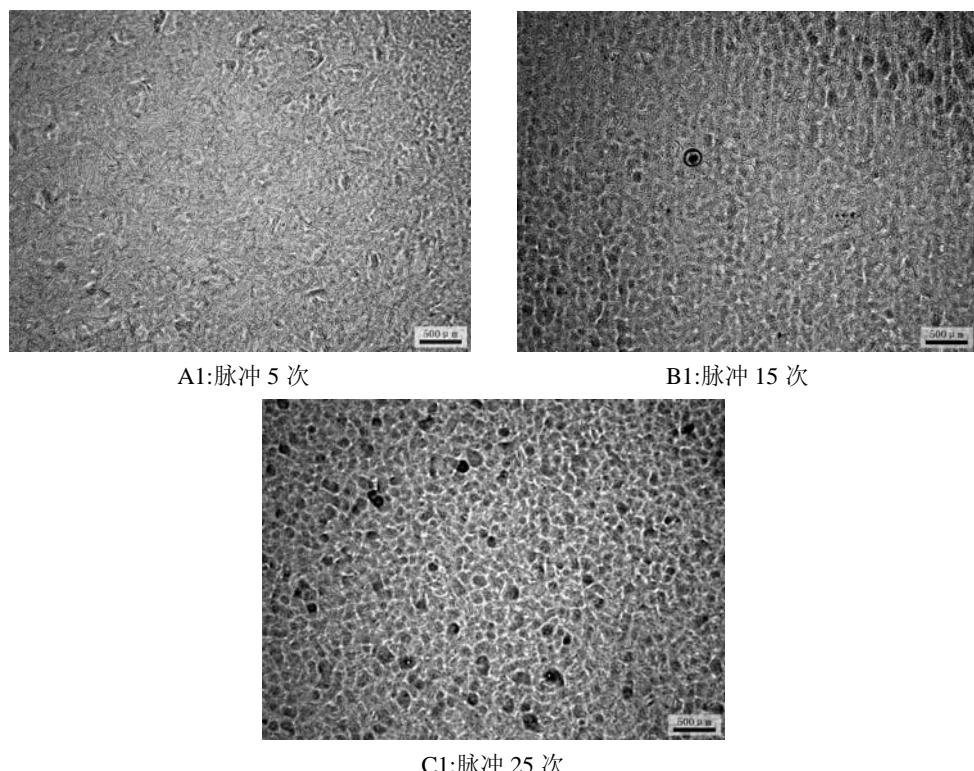


图 3 原始试样及不同参数处理后显微金相照片
Fig.3 The micro- metallography photo of initial specimen and specimens which shelled under different parameters of titanium

3.2 材料表面形成火山坑形貌的原理

在脉冲束流轰击下，表面形成火山坑形貌，见图 4。其中脉冲 15 次的试样 B1 表面产生的火山口直径相比脉冲 25 次的试样 C1 的小，但是深度更深。这是因为在脉冲 15 次时火山口已经形成，继续轰击，试样表面的重熔使火山口的直径扩大，而深度降低了。表面形成火山形貌被认为是一种较为普遍的现象^[6-9]，其产生机制从总体上可归结为材料本身^[10]或束流截面能量分布的不均匀，以及电子束独特的加热模式两个方面。其中材料不均匀包括成分、晶粒度、第二相的存在以及原始应力不均匀等情况^[11]。第二相的存在主要分为两种：第二相相对于基体为易熔相；第二相相对于基体为难熔相^[12]。另外，加速电子对金属材料具有一定的穿透能力，在特定的功率条件下形成的表层由内至外的熔化模式将导致熔体喷发现象。

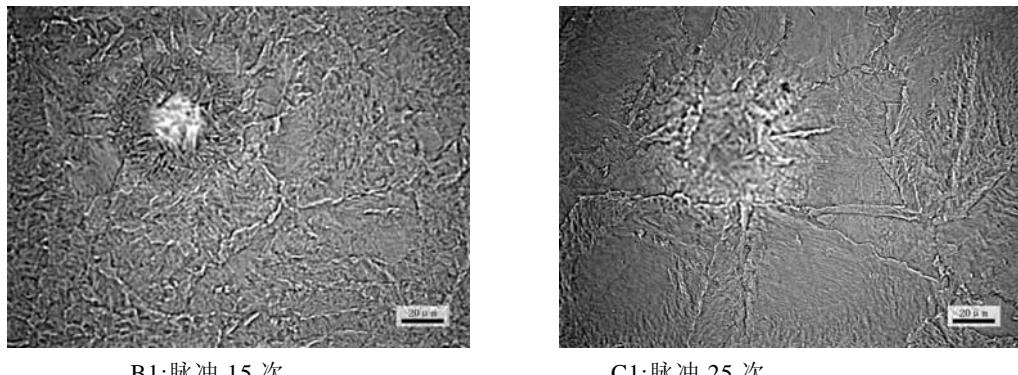


图 4 火山坑形貌显微金相照片
Fig.4 The micro- metallography photo of crater look

3.3 XRD 分析

对经过电子束轰击的试样和原始试样的表面作了 XRD 分析，衍射谱如图 5 所示。

由图可以看出，经强流脉冲电子束处理后的试样衍射峰的宽度增大了。这说明电子束处理后试样表面晶粒得到了细化。

试样表面显微组织变化可以通过电子束轰击时产生的温度-应力耦合作用予以解释。电子束斑平均功率密度在 $\sim 10^{7\text{--}8}\text{W/cm}^2$ 的范围内，轰击作用时间 $\sim 10^{-6}\text{s}$ ，可以使金属受轰击表面达到相变温度或熔点以上，电子束停止加热后，由于“基体”基本上为室温，表面层所获得的热量通过工件自身的热传导迅速散去，使加热表面很快冷却，冷却速度可达 $10^{8\text{--}9}\text{°C/s}$ ，这样就可以获得“自淬火”的效果。当表面温度超过熔点时，熔化薄层在极短时间内经历凝固过程，可以得到细化均匀的超细组织^[13]。热影响区内，材料在快速加热阶段来不及长大，但同时要经历高幅值准静态应力的快速变形，在随后的冷却过程中通过再结晶过程同样会获得细化的组织。而且，上述过程在多次脉冲轰击条件下，可以获得逐步的强化。

此外，衍射峰的强度大大的降低了，由此可知试样表面经过电子束轰击后，晶面的择优取向性大大降低了，原始试样明显的取向性逐渐趋于离散。

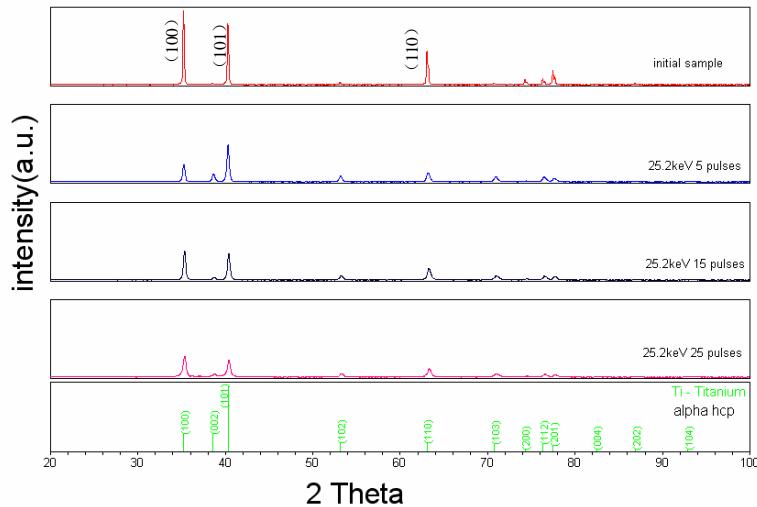


图 5 纯钛经电子束处理前后的 XRD 谱
Fig.5 XRD table of pure titanium before and after titanium by the electron beam

3.4 显微硬度分析

材料的微观组织结构与材料的宏观力学性能有着内在的对应关系, 所以微观组织结构发生了变化, 相应的其宏观的力学性能也将发生变化。所以我们将对样品处理以后表面显微硬度进行了测试。显微硬度特别适宜于应用热处理硬化层, 扩散层等硬度、硬度梯度、有效硬化层深度等。表面硬度测量可以反映改性层的力学性能变化。

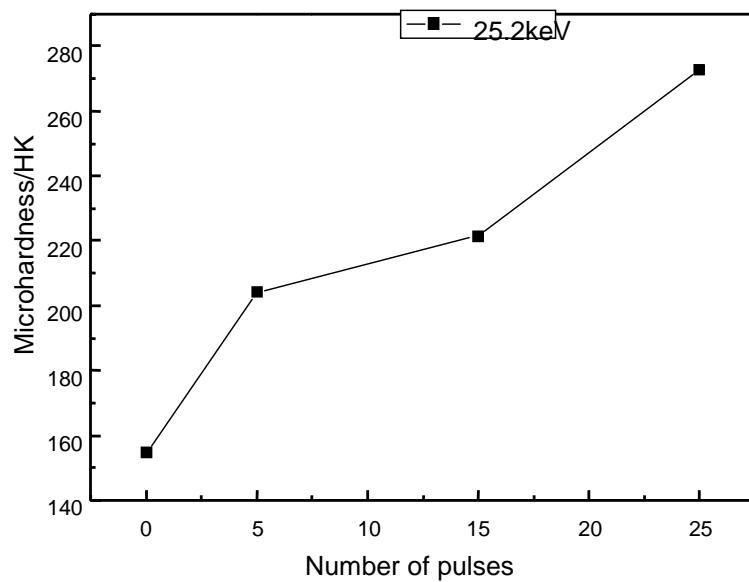


图 6 显微硬度曲线
Fig.6 The curve of micro-hardness of titanium

图 6 为样品的表面硬度随脉冲次数变化的关系。从图中可以看出试样经过强流脉冲电子束轰击后, 样品表面的显微硬度明显升高, 并且随着脉冲次数的增多其显微硬度也升高, 脉冲次数为 5、15、25 次改性层硬度分别达到 208HK、223HK 和 275HK, 比基体硬度 154HK 有大幅度提高。原始样品经过电子束轰击后, 表面发生了重熔, 而基体与重熔层极高的温度

梯度使重熔层以极高的速度冷却，远大于临界冷却速度的快速淬火会导致晶格发生畸变，位错密度增高，导致表面显微硬度的增高。

3.5 腐蚀性能测试

为考察强流脉冲电子束表面改性对钛的耐腐蚀性能的影响，利用电化学腐蚀测试系统对处理前后的样品进行测试。

各样品测得的动电位扫描阳极极化曲线见图 7，通过进一步的数据处理，可以得到反映耐腐蚀性能的相关参数的数据（见表 2）。

表 2 不同试样耐腐蚀性能对比
Table.2Corrosion-resistant performance contrast of different samples

试样编号	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\mu A \times cm^{-2}$
原始样品	-440	296.3
A2	-253	31.5
B2	-237	26.8
C2	-277	31.5

样品的自腐蚀电位是用来表征样品的抗腐蚀能力的，所以，自腐蚀电位值越大，就说明样品的耐腐蚀性能越好，越不容易被腐蚀。比较表 2 中的数据不难发现：经过强流脉冲电子束轰击表面处理的试样的自腐蚀电位均比原始试样的自腐蚀电位值大；而腐蚀电流也是如此：电子束处理过的试样自腐蚀电流小于原始样品的腐蚀电流。通过比较还可以得出：随着脉冲次数的增加，试样的腐蚀电位是先增加后降低的。当加速电压为 25.2kV，脉冲次数达到 15 次的时候，腐蚀电位达到最大值-237mV。比较表中所列的腐蚀电流值的大小，可以看出：腐蚀电流也是随脉冲次数的增加而先增加后减小的，当脉冲次数为 15 次时，腐蚀电流达到最小值 $26.8\mu A \times cm^{-2}$ 。根据表 2 可知，当加速电压为 25.2kV，脉冲次数 5 次和脉冲次数为 15 次时所对应的自腐蚀电位值都较大，并且这两者之间相差不大，故可以认为，经电子束脉冲 5 次和 15 次处理的试样有较好的耐腐蚀性能；腐蚀电流则是用来表征腐蚀速度的，腐蚀电流值大，则说明腐蚀速度快，也就说明样品易被腐蚀；相反地，如果样品的腐蚀电流小，说明腐蚀速度低，也就是不易被腐蚀。当脉冲次数为 15 次时，腐蚀电流最小，说明它的腐蚀速度小，耐腐蚀性能好。总之，比较表 2 中数据，可以得出这样的结论：样品经过电子束脉冲轰击处理后，样品表面的耐腐蚀性能均有不同程度的提高，当加速电压为 25.2kV，脉冲次数为 15 次的时候，耐腐蚀性能提高最大，抗腐蚀性能最好。而脉冲 25 次的试样不如脉冲 15 次的试样耐蚀，可能是由于表面团球状结构面密度的增大和直径增大造成的表面缺陷，使其耐蚀性降低。

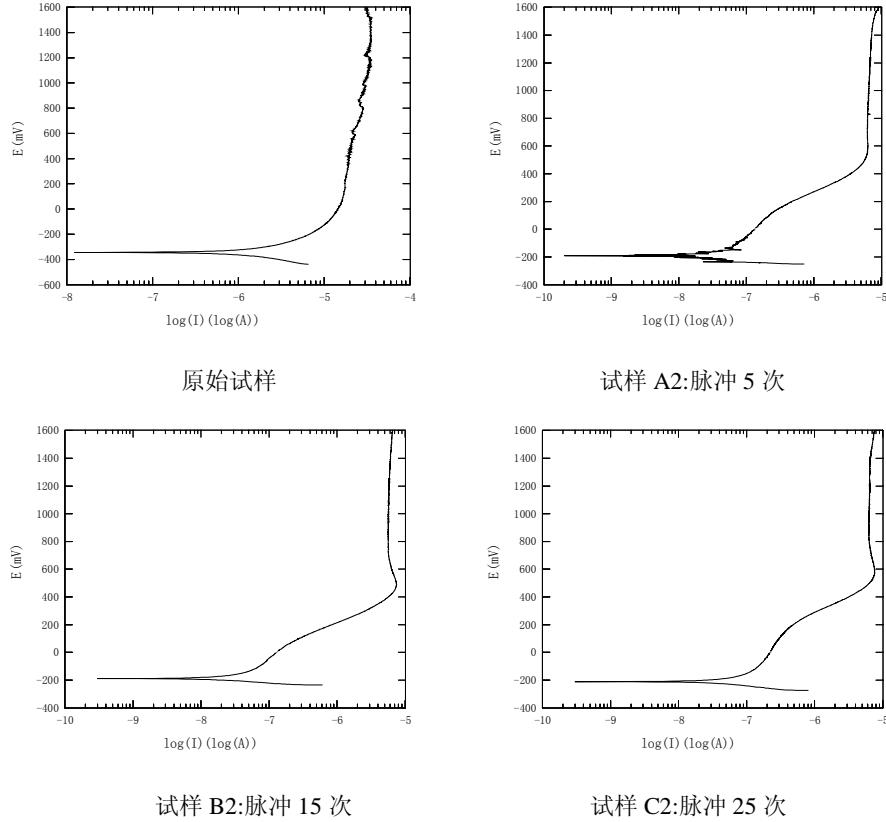


图 7 耐腐蚀指数与脉冲次数关系曲

Fig.7 Corrosion-resistant index and relation one of number of times of pulse

4. 结论

本文以纯钛为实验材料，选择加速电压为 25.5kV、脉冲次数分别为 5 次、15 次和 25 次进行强流脉冲电子束表面改性处理，并考察电子束处理后试样表面显微结构、显微硬度的变化情况及耐腐蚀性能的变化规律，得到如下结论：

- 1) 处理后样品表面观察到极少量熔坑形貌（火山坑），表面主要为团球状结构，并且在相同的加速电压下团球状结构的面密度随着脉冲次数的增加而增加，团球的直径随脉冲次数增加而增大。分别达到 $0.58 \text{ 个} \times \mu\text{m}^{-2}$ 、 $1.46 \text{ 个} \times \mu\text{m}^{-2}$ 、 $3.51 \text{ 个} \times \mu\text{m}^{-2}$ 。且当 25 次脉冲试样表面的团球状形成充分。
- 2) 可以看出原始试样表层晶面择优取向性很强，经处理后较为集中的取向性趋于离散。并且由峰宽增大可知表层晶粒得到细化。
- 3) 随脉冲次数增加表面显微硬度也增加。脉冲次数为 5、15、25 次改性层硬度分别达到 208HK、223HK 和 275HK，比基体硬度 154HK 有大幅度提高
- 4) 与原始样品相比，当脉冲次数达到 15 次时，腐蚀电位达到最大值-237mV、腐蚀电流达到最小值 $26.8 \mu\text{A} \times \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献

- [1]C.T.Kwok,K.I.Leong,F.T.Cheng,H.C.Man,Mater.Sci.Eng.A 357(2003) 94.
- [2]M.Strikovski,K.S.Harshavardhan,Appl.Phys.Lett.82(2003)853.
- [3]赵文珍. 金属材料表面新技术[M].西安交通大学出版社, 1992, 11.
- [4]廖乾初.表面处理技术现状及其在材料科学中的应用[J].兵器材料科学与工程, 1988, (3):8-10.
- [5]安永昌男.最近的表面改性技术[J].国外金属加工, 1990, (1):30-32.
- [6]吴爱民. 模具钢电子束表面改性及应用基础研究[D]. 大连理工大学, 2003, 3.
- [7]刘家睿. 材料耐磨抗蚀及其表面技术概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986, 176.
- [8]秦颖. 强流脉冲电子束材料改性机制及数值模拟[D]. 大连理工大学, 2004, 7.
- [9]胡永峰, 朱雪梅, 朱小鹏. 强流脉冲离子束辐照合金 Ti6Al4V 的耐蚀性[J]. 大连铁道学院学报, 2002 (23) 84-87.
- [10]D.I.Proskurovsky, et al. Surface and Coatings Technology, 125(2000):49.
- [11]A.D.Korotaev, S.V.Ovchimikov, et.al Surf. and Coat. Tech. 105(1998):84-90.
- [12]秦颖, 吴爱民, 邹建新等. 强流脉冲电子束轰击产生表面熔坑的数值模拟研究[J]. 材料热处理学报, 1(2003): 85—89.
- [13]A.C.Greenwald, A.R.Kirkpatrick et al. J.Appl. Phys., Vol. 50, No. 2, February 1979.

The resurface of performance of the Ti surface by high current pulsed electron beam

Li Gang, Gou Yue, Qiu Xingwu, Qiu Ling

Department of Material Science and Engineering, Liaoning technical university, Fuxin, Liaoning, China (123000)

Abstract

Use "Nadezhda-2" type of intense pulsed electron beam devices, to experiment with titanium materials. The accelerating voltage of 25.2 kV, pulse frequency of 5 times, 15 times and 25 times of intense pulsed electron beam bombardment of the surface. According to the analysis, the treatment of surface grain is refined, crystal orientation is superior lower, micro hardness increased significantly and corrosion resistance have been greatly improved.

Keywords: high current pulsed electron beam;Ti; micro hardness; Electron-chemical corrosion