

专 题

金属材料中氢的二次离子 质谱研究进展

陈 康

(中国科学院金属研究所)

〔摘要〕 本文介绍了二次离子质谱技术对于塑性形变过程中氢释放和高真空下氢扩散率, 体内氢分布和氢尖化合物形成, 晶界氢偏析和定量氢分析等方面的研究进展。文中还讨论了氢探测的最佳条件。因此, 这种技术对于金属中氢的研究是一种有效手段。

一、引 言

氢是地球上一种最丰富的天然生成元素, 亦是现代工程环境中常存在的有害气体元素。

表1 金属中氢的现代研究手段的特长和局限性

手 段	特 长	局 限 性
离子探针	可测定金属表面和薄层中氢的分布和行为, 具有高灵敏度和分辨本领。	仪器价格昂贵, 定量分析难度大。
原子探针	以原子尺度的场离子显微成像, 研究金属与氢的交互作用。	真空系统要求高, 样品制备苛刻。
激光探针	金属中氢分析定位准确, 具有较高的灵敏度和分辨率。	真空系统要求高。
核反应分析	可对氢作无标样的定量分析, 深度分辨本领高, 如硅为40Å。	核反应加速器投资大和周期长。
中子散射法	可以确定氢在金属中以何种形式存在, 以及占据晶体点阵中的几何位置。	氢和氘的中子核散射截面很小, 实验时间长。
离子沟道效应法	可研究氢在金属点阵中的位置, 氢与缺陷的交互作用。	氢填充位置必须大于20%, 不能提供氢周围的晶体结构信息。

1987年3月6日收

它的原子半径小 ($0.37 \text{ \AA}$) 和质量轻 (1.0078), 非常容易吸附在金属表面与界面或固溶于基体内, 使金属材料的力学性能、抗腐蚀性能和磁性等显著恶化。因此, 航天航空、核能反应、海洋开发、石油化工等现代工程结构材料中容易发生氢致断裂和氢损伤的灾难性事故, 已引起人们的十分关注, 成为国际上非常活跃的研究领域。金属中氢的现代研究手段有离子探针^[1]、原子探针^[2]、激光探针^[3]、核反应分析^[4]、中子散射法^[5]和离子沟道效应法^[6], 其特长和局限性列于表1。由于氢脆常起始于表面和界面以及近表层, 因而近几年来引人注目的研究手段乃是离子探针二次离子质谱法。离子探针作氢分析的显著特点是: (1) 检测灵敏度高, 可以探测 10^{-6} (ppm) 级氢含量; (2) 薄层深度分析, 能够逐层剥蚀获得氢浓度的深度分布; (3) 图象分析, 可以获得微米级分辨率的氢二次离子图象; (4) 微区定量分析, 通过标样经验法途径可得到微区氢的定量值。

二、实验技术进展

目前国内外商品生产的离子探针质谱微分析仪有KYKY的LT-1A型、CAMECA的IMS-3F型、HITACHI的IMA-2型和IMA-3型、AEI的IM-20型, 其样品室极限真空度都在 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9}$ 托范围内^[1,7], 样品周围存在不同程度的残留氢, 则会影响表面氢的分析。为了提高金属中氢的测量精度, 可以采用以下最佳措施:

1. 尽量提高一次离子束的流强密度

由于离子探针样品室真空环境中, 常含有 H_2 、 H_2O 、碳氢化合物等, 它们被一次离子束轰击分解后生成的氢与样品中氢难于区分, 成为分析氢的一部份, 即环境氢的“动态污染”, 从而提高了体内氢探测极限的“仪器背景”。这种背景与样品室的真空度密切相关, 在分析过程中的残留气体对样品污染程度取决于三个因素^[8]: (1) 气体抵达样品表面的速率; (2) 表面吸附气体的粘住系数; (3) 由于一次离子束的溅射作用, 样品表面物质的离开速率。只要改善上述三个因素中的一个或两个, 如采用高流强密度的一次离子束轰击样品表面, 可增加表面物质的剥蚀速率; 或提高样品室真空度, 可降低残留气体抵达表面的速率, 都能减少探测氢的背景。一般说来, 在仪器的极限真空度固定情况下, 尽量提高一次离子束的流强密度为好。经估算, 若一次束流密度为 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 时, 相当 $\phi 100 \mu\text{m}$ 束斑中的流强 $I_p = 10^{-10} \text{ A}$, 就可去掉表面吸附氢的背景, 而实际使用的流强密度比这个值高3~4个数量级, 可以大大降低残留氢的影响。对于样品表面定点氢分析, 采用高流强密度的一次离子源, 检测灵敏度可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 级。但是, 对界面和表层中氢浓度的深度分析, 需要高的深度分辨本领, 就不能采用高的流强密度, 若溅射速率大于 $20 \text{ \AA/S}$, 将使深度分辨本领严重损失。如测量Si中H含量的深度分布, 溅射速率为 $5 \text{ \AA/S}$, 氢的探测极限为 10^{-6} 级^[8]。

2. 一次离子源的纯化

氢背景的另一个来源是一次离子束纯度差。由冷阴极双等离子源形成的一次束中含有相当多的氢离子, 具有高能量的注入效应。它们成为样品表层中的组份, 又被溅射出来和引进质谱计。这样不断地注入而成为样品体内氢的来源。HITACHI的IMA-2型离子探针一次束用氦离子源, 当流强 $I_p = 1 \times 10^{-6} \text{ A}$ 时, 其氢离子可达 $3 \times 10^{-9} \text{ A}$ ^[9]。KYKY的LT-1A型离子探针一次束用氧离子源, 当流强 $I_p = 1.2 \times 10^{-6} \text{ A}$ 时, 氢离子也达 $4 \times 10^{-9} \text{ A}$ ^[10]。为了纯化一次离子源, 其措施是: (1) 尽量减少一次束中氢的含量, 可以选用高纯氧或氩;

(2) 采用铯源(Cs^+)以减少氢污染。最有效的办法是样品中用氘而不用氢,因为氘比氢能明显减少真空系统中水蒸汽引起的背景污染。

3. 二次负离子分析

电负性元素的二次负离子产额要比二次正离子产额高得多,采用强正电性的 Cs^+ 作一次离子源,可使样品表面电子逸出功减小,大大增加二次负离子产额。Storms采用 Cs^+ 源轰击产生的二次负氢离子(H^-)与 O^+ 源轰击产生的二次正氢离子(H^+),相比表明^[11]: Ti、V、Nb、Ta等材料中的 H^- 比 H^+ 均大于2~3个数量级。CAMECA的IMS-3F型离子探针质谱仪上装有铯(Cs^+)源^[7]。

在没有 Cs^+ 源情况下,采用一次 O_2^+ 源轰击样品表面,氢的二次负离子流强仍然比二次正离子的高。王理等^[12]用LT-1A型离子探针对Al、Si、Fe、Cu、W、Mo等金属作了二次正、负离子分析,结果表明 H^- 比 H^+ 要高几倍至几十倍。还有,氢浓度的正离子流强深度分布曲线上,会在氧化膜和基体的相界区呈现虚假的突起峰,而氢的负离子流强深度分布曲线无此现象。这些都是二次负离子分析的优点。

4. 样品周围液氮冷却

由于氢在金属中存在较大的移动性,在高真空系统中这种现象更为明显,例如在LT-1A型离子探针上样品室真空度为 5×10^{-7} 托情况下,对Ti-5Al-2.5Sn合金表层中氢含量损失是每小时10%左右。考虑到一次离子束轰击区,样品表面局部温度升高,引起氢在金属材料中再分布,最好使用一个冷却降温装置,使样品温度降低到70K至200K,足以阻止氢的扩散。Fufushima等人采用干冰冷却,使样品温度下降到195K,由于一次离子束引起样品加热的温度小于30K,可以不使Ni中H发生再分布^[1]。为了有利于氢的分析,CAMECA的IMS-4F型仪器上安装有样品冷却环境室,LT-1A型仪器样品室中专门加装了一个液氮冷阱。

三、研究工作进展

1. 氢在塑性形变过程中的释放行为

塑性形变过程中加速氢从金属中的释放行为,是涉及固溶氢与可动位错相互作用的重要问题。Bastian和Azou(1951)首先提出位错输运氢的观点^[13],之后Frank(1959)观察到形变增强氢从软钢中的放出^[14],DonoVan等人(1976)采用化学载气法测量了氢从形变纯铁、304L不锈钢、718合金和5086铝中的释放行为^[15]。他们研究了体心立方(bcc)结构和面心立方(fcc)结构中氢的释放规律。我们利用离子探针二次离子质谱技术测量了拉伸形变过程中氢从六角密堆(hcp)结构Ti-5Al-2.5Sn合金中的释放分布状况^[16],氢的释放速率与应变的关系曲线如图1所示。图中表明,氢的释放速率在屈服强度处达到高峰,之后随着应变增加,释放速率明显下降。这个分布规律与DonoVan等人^[15]的结果相一致,说明不同晶体结构对塑性形变中氢的释放行为无明显影响,离子探针技术对形变金属中氢的放出研究是一种有效的手段。

2. 表面氢在高真空下的扩散行为

室温高真空下金属表面中氢的逸出到抽空的空间, Fast认为^[17]全过程需要经历四个步骤: (1) 氢原子或质子在金属体内扩散; (2) 这些粒子以固溶状态转变为表面吸附状态; (3) 在逸出表面生成分子氢; (4) 吸附分子氢的释放。这四个步骤可将其划分为两个过程,即体内扩散过程和表面反应过程。它们之中究竟哪一个主要,我们认为室温高真空下氢

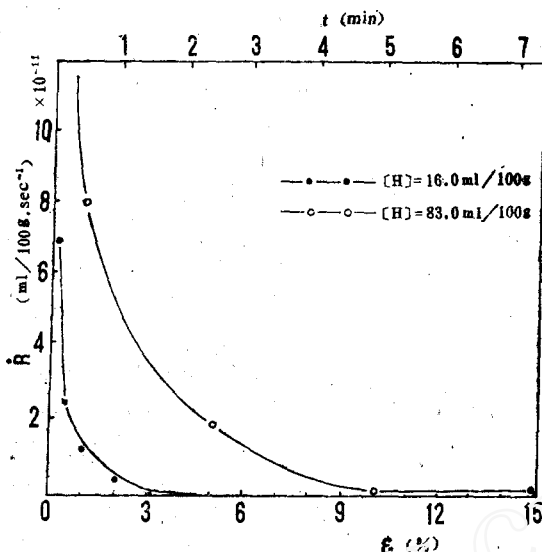


图1 氢的释放率(R)与应变(ε)的关系曲线

的逸出是受体扩散控制的。由反应平衡理论可知, P_{H_2} 压力小有利于表面反应进行, 因为抽气泵将生成的氢吸走, 加速表面分子氢形成, 因此体扩散是氢逸出的控制步骤。

为了推导表面氢扩散系数的计算模式, 首先建立两个前提: (1) 晶格氢与陷阱氢保持局部平衡; (2) 当位错被氢以气团形式充填后, 位错应力场不再推动氢原子的扩散。故在晶格氢浓度梯度下的变化规律仍可由Fick第二定律确定, 即

$$\frac{\partial C_{tot}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial X^2} \quad (1)$$

式中 C_{tot} 和 C_L 分别是氢的总浓度和晶格氢浓度, D_L 是晶格氢扩散率。考虑位错陷阱

的贡献, 消去 D_L 和 C_L 两个不能直接测定的量, 则可得到以下方程:

$$\frac{\partial C_{tot}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{tot}}{\partial X^2} \quad (X \geq 0) \quad (2)$$

其中 D_A 为氢表观扩散率。高真空下初始和边界条件为:

$$\begin{cases} C_{tot}|_{t=0} = C_0 \\ C_{tot}|_{x=0} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

其中 C_0 为表面逸出前的氢浓度。用Laplace变换得出方程的解为

$$C_{tot} = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_A t}}\right) \quad (4)$$

若已知测量特征深度 X , C_{tot} , C_0 和相距时间 t , 由此关系式即可求得氢的表观扩散率 D_A 。

我们利用离子探针测量了不同应变程度试样表面层在初始时刻和四小时之后的氢浓度, 其结果列于表2。

表2 高真空 ($\times 10^{-7}$ 托) 下氢浓度变化*

样 品	A		B	
	C_0	C	C_0	C
1	16.0	9.1	30.8	16.6
2	13.3	5.1	26.0	13.5
3	12.3	5.3	21.8	10.2
4	13.1	6.2	21.1	12.1
5	11.3	7.3	18.2	10.8

* C_0 是开始氢浓度 (ml/100g), C 是 4 小时后氢浓度 (ml/100g)

表3 合金中氢的表现扩散率, cm^2/sec

样 品	A	B
1	8.1×10^{-11}	9.3×10^{-11}
2	20.8×10^{-11}	10.0×10^{-11}
3	15.6×10^{-11}	13.2×10^{-11}
4	13.2×10^{-11}	8.1×10^{-11}
5	6.0×10^{-11}	3.8×10^{-11}

将表2中数据和测量特征深度 $X = 10^{-4} \text{cm}$ 代入上述方程, 即可求出不同应变状态表面氢的表现扩散率, 计算结果列于表3。表中说明, 应变开始增加, 氢的表现扩散率最大, 即氢从表面逸出最多, 之后它随应变增加而逐渐降低。已知纯钛^[33]和Ti-7Al-2Zr-1.5Mo^[34]合金中的氢扩散率分别是 $8.9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ 和 $8.0 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$, 而表3中的Ti-5Al-2.5Sn合金内氢扩散率介于两者之间, 由此看来这个结果是合理的。

3. 高压气相充氢后钢中氢的分布规律^[18]

研究长期在高压氢环境下使用材料中氢的扩散与分布规律, 无论对氢脆机理研究, 还是对工程应用均有重大价值。一般采用氢渗透来估算氢沿材料截面的分布状况, 但是文献中的数据比较分散, 同种材料有的竟相差几个数量级, 因此实测氢沿材料截面分布是十分必要的。马禄铭等人^[18]对高压气相充氢后的奥氏体用离子探针测定了氢沿截面分布状况, 并根据氢分布曲线确定了氢的溶解度、扩散系数及渗透率等参数。该法获得的数据与高压高纯氢环境中的实际情况符合得很好。

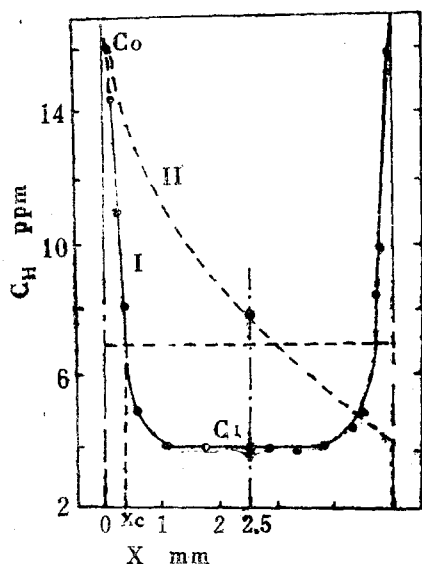


图2 室温高压充氢后沿横截面氢分布曲线

度 $C_H = 63.9 \text{ppm}$, $S^{573\text{K}} = 78.36 \text{mol H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{MPa}^{1/2}$, 此时氢扩散方程的解为

$$\begin{aligned} (C - C_1)/(C_0 - C_1) &= 1 - (4/\pi) \sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n / (2n+1)] \exp \\ &\cdot \{[-(2n+1)^2 \pi^2 / 4l^2] Dt\} \cos[(2n+1)\pi/2l] X \end{aligned} \quad (6)$$

(1) 高压室温充氢后的氢分布

21Cr7Ni9MnN奥氏体钢(5mm厚)试样经15MPa和293K充氢104天后, 离子探针实测的氢浓度分布曲线如图2所示。试样内部氢浓度 $C_1 = 3.9 \text{ppmw}$, 表面氢浓度 $C_0 = 16.2 \text{ppmw}$, 溶解度常数 $S^{293\text{K}} = 16.22 \text{mol H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{MPa}^{1/2}$, 钢中氢扩散方程的解为:

$$C(x, t) = C_1 + (C_0 - C_1) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5)$$

由此求得氢的扩散系数 $D^{293\text{K}} = 4.17 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 。

(2) 高压热充氢后的氢分布

5.7mm厚试样在10MPa和573K高纯氢中暴露4天和14天后的氢浓度分布曲线示于图3。充氢4天后中心浓度达44.1ppm, 充氢14天基本饱和。氢溶解

求得 $D^{573k} = 1.29 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

(3) 高压热充氢试样室温长期搁置后的氢分布

高压热充氢后5mm厚试样, 在室温(293K)常压搁置596天, 沿横截面氢分布曲线可见图4。搁置过程中内部氢浓度未变 ($C_1 = 63.9 \text{ ppmw}$), 氢扩散仅在试样近表层且缓慢地逸出, 表面氢浓度均约为3.6ppmw(C_0)。距外表面为X处的氢浓度可用下式表示

$$C = C_0 + (C_1 - C_0) \left[\text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (7)$$

由此求得氢在逸出过程中扩散系数 $D^{293k} = 3.41 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

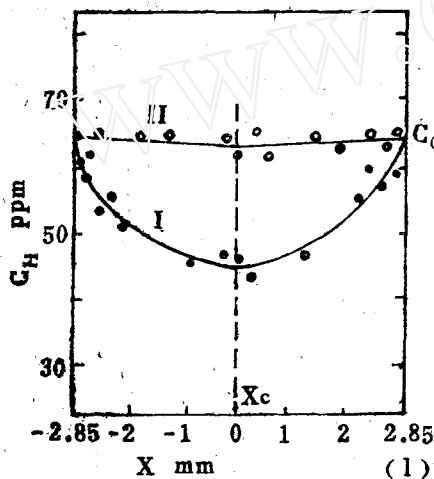


图3 高压热充氢后沿横截面氢分布曲线

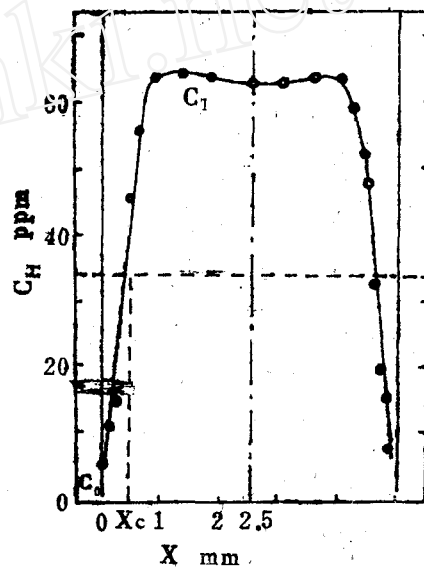


图4 充氢试样室温长期搁置后的氢分布曲线

4. 应力作用下感生氢化物

铌、钽、钒和锆等难熔金属中氢浓度远低于饱和固溶度, 无应力作用下不能自发形成氢脆断裂, 但在应力作用下却能导致灾难性脆性断开, 这是工程上存在的实际问题。Williams 等人 (1976) [19] 采用 AEI IM-20 型离子探针研究了固溶温度范围内纯铌断裂原因。从 Nb^+ 、 NbH^+ 、 H^+ 和 NbO^+ 二次离子图象分析表明, 拉伸样品的主断裂表面和二次裂纹内的氢离子特征流强明显高。又经 NbH^+/Nb^+ 数值比较表明, 断面上和二次裂纹中确实存在铌氢化物的富氢相, 从而直接证实了应力感生氢化物导致难熔金属的脆性断裂。现有资料报道 [20, 21], 纯钛中氢含量超过 80ppmw, 才自发形成氢化物, 而受力时只要 40~50ppmw 的氢就能析出感生氢化物; $\text{Ti}-5\text{Al}-7\text{Zr}-0.5\text{Mo}$ 合金中氢含量超过 210ppmw, 才能形成氢化物, 但外力作用下, 合金中氢含量只要超过 70ppmw, 便形成氢化物。

最近, Fujino 等人 [22] 利用 ARL-IMMA (O_2^+ , $>20\text{KeV}$, 3.5nA , 10^{-8} 托) 对 $\text{Ti}-950\text{ppmH}$ 系和纯锆中氢进行了二次离子图象和线扫描分析, 证实了试样中自发氢化物的存在。

5. 裂纹尖端氢富集

裂纹尖端不均匀应力场可以导致氢的富集, 其理论计算公式为

$$C_H = C_0 \exp(\sigma_h \bar{V}_H / RT) \quad (8)$$

式中 C_H 为水静压力为 σ_h 处的氢浓度, C_0 为氢的均匀浓度, $\bar{V}_H$ 为氢的偏克分子体积, σ_h 为三向拉应力。由(8)式可以计算出裂尖氢的富集系数 β 。但是实验上难于测量裂尖氢的富集。最近肖纪美等人^[23]对Ti-5Al-4V合金的WOL试样, 距裂纹尖端13mm以外, 在5% HCl水溶液中充氢392h, 受载605天, 裂纹扩展12mm。用离子探针测定了断面上氢分布, 结果表明裂尖氢峰值为基体的2.5倍, 而理论计算值为1.9倍。

罗恩洲^[24]对于30CrMnSiNi2A超高强度钢的缺口园棒试样, 经不同热处理工艺获得回火马氏体和下贝氏体组织, 两者通过电解阴极充氢均得到氢含量为5.0ppmw, 在循环应力作用下发生沿缺口断裂。扫描电镜观察, 缺口根部断面是脆性沿晶断裂, 其余部份为准解理断裂。LT-1A型离子探针测定了断面上缺口根部氢的径向分布, 见图5所示。结果表明, 氢浓度最高值不在缺口开始处, 而是距缺口一定距离地区, 回火马氏体是0.36mm, 下贝氏体为0.64mm。前者氢的富集系数是5.0, 后者为4.0。而理论计算富集系数, 前者是4.0, 后者是3.4。离子探针实测值与理论计算值的系数相差15~20%, 其结果是合理的。

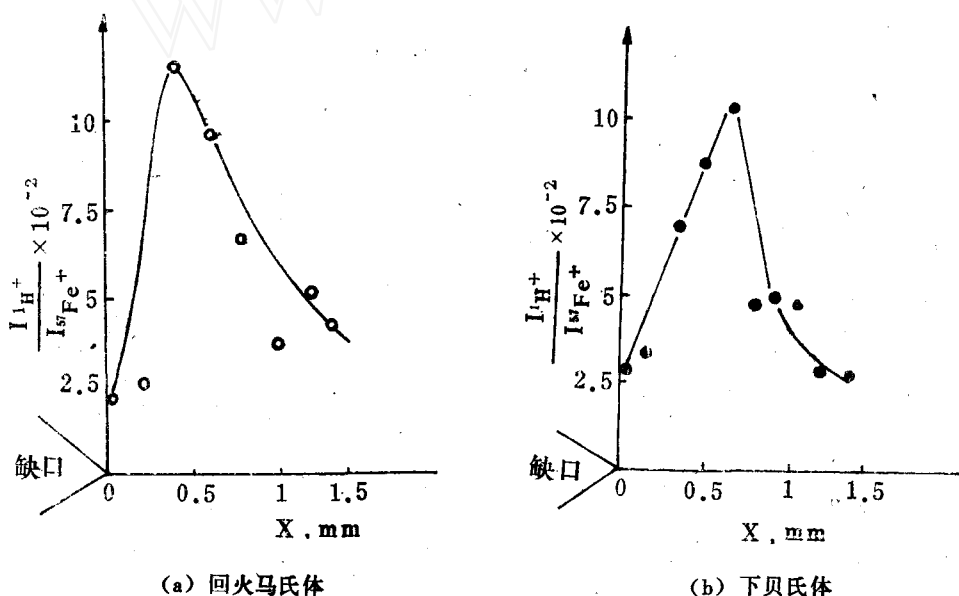


图5 缺口前端氢的分布行为

6. 氢在界面偏析

Williams等人^[25]用离子探针得到Nb-H合金晶界上氢化物(NbH^+)和铌(Nb^+)的二次离子图象。结果表明, 氢在晶界浓度高, 但不是以氢化物形式存在, 以此确证了氢在铌晶界的偏析。他们又对Ni-H合金晶界用离子探针作氘($^2H^+$)的线扫描分析^[27], 获得 $^2H/^61Ni$ 强度比的分布曲线, 其峰的最高值对应于晶界, 则表明氘(D)在晶界面偏析。

Latanision等人^[26]对纯镍试样电解充氢2小时, 用离子探针在表面上逐点测定 $^1H^+$ 和 $^{60}Ni^+$ 峰值, 获得两者的分布曲线。结果表明, 镍在晶粒、晶界均匀分布, 氢则在晶界偏析。Birnbaum等人^[1]用CAMECA IMS-3F和AEI IM20型离子探针研究了镍中元素晶界偏析, 发现300K附近氘偏析到晶界, 而高于845K温度却有氘和硫共同偏析效应。

朱桂森等人^[28]用CAMECA IMS-300型离子探针对接合态W-Ni-Fe(95%W-3.5%Ni-1.5%Fe)合金中氢($^1\text{H}^+$)的二次离子图象分析,结果表明,相界面上氢含量偏高,即在钨颗粒相周围及钨颗粒-粘结相的界面上存在氢的富集。由于相界区的氢偏析,使界面结合力削弱,导致合金力学性能降低。

7. 铸态组织中氢偏析^[29]

ZG130CrNiMo钢液凝固时,由于多组元钢液的非平衡选择结晶,引起铸态组织的化学成分不均匀性,尤其氢偏析,却会严重影响产品质量和工程安全。刘树望等人^[29]采用离子探针微区精确定位技术和相对灵敏度因子法,对铸态基本相(粒状珠光体、莱氏体和共晶碳化物)中氢含量进行定量分析,并经数理统计方法处理,计算结果列于表4。表中 $\bar{X}$ 是平均值, S是标准差, C.V是相对标准差, μ 是置信区间(概率95%)。表中说明,铸钢基本相(粒状珠光体、莱氏体、共晶碳化物)中氢浓度均有微区起伏,各相间存在氢偏析,共晶碳化物中氢浓度最高。这么多的残留氢量,促使铸件产生氢损伤开裂。

表4 基本相中氢含量变化

基本相	[H], ppmw						$\bar{X}$	S	C.V	μ
	1	2	3	4	5	6				
粒状珠光体	4.24	4.76	4.81	4.95	4.60	4.59	4.66	0.245	0.053	4.66 ± 0.258
莱氏体	—	4.95	4.39	4.39	5.14	—	4.72	0.386	0.082	4.72 ± 0.614
共晶碳化物	6.69	6.36	5.33	5.95	5.99	5.99	5.88	0.832	0.142	5.88 ± 0.873

8. 氢脆沿晶断裂

15MnVB钢经淬火—400℃回火—电镀工艺后引起延迟断裂,经扫描电镜观察,断面上缺口根部是脆性沿晶断裂,其余部份为塑性微坑断裂。沿晶断裂可以是回火脆断,也可以是氢致脆断,或两者兼有断裂。为了探明这种沿晶断裂本质,邵玉霞等用离子探针瞄准沿晶断面区作了氢的深度分析,其分布曲线可见图6。图6a的沿晶断面上呈现两个氢峰,开始峰是样品表面吸附氢效应,以后峰是晶界上氢的富集行为。图6b的穿晶断面上只有吸附氢的峰。由此证明,15MnVB钢沿晶断裂是氢致沿晶开裂,而不是回火脆效应。

9. 材料微区氢定量分析^[34]

氢在材料微区中分布行为已是人们关注的问题,离子探针微区氢定量分析难度大,至今尚未见有报道。我们利用Ti-30Mo合金具有氢的溶解度大、分布均匀和稳定性好等优点,对于已知氢含量为1058、1544和2500ppmw三个合金试样作为系列标样。采用离子探针测量了合金中氢的二次离子流强,通过数理统计方法进行可靠性评价和相关系数 r 检验,证明回归方程中氢的相对离子流强与样品中氢含量之间呈线性相关,用经验定量途径的校正曲线法获得合金微区氢定量值,其均方差为10%左右。

10. 工程材料中氢损伤^[35]

铝合金(LD-10)中“亮片”属于严重冶金缺陷,显著降低工程材料的机械性能和疲劳性能。扫描电镜观察,断口基体区皆是穿晶微坑断裂特征,而断口“亮片”区却呈现枝晶露头痕迹的平坦光滑面,这是微疏松自由表面。离子探针对断口表面进行微分析,谱图表明基体断面上出现 Al^+ 、 Mg^+ 、 Cu^+ 的谱峰,这是合金的主元素, AlO^+ 、 SiO^+ 是氧化物峰, Na^+ 、

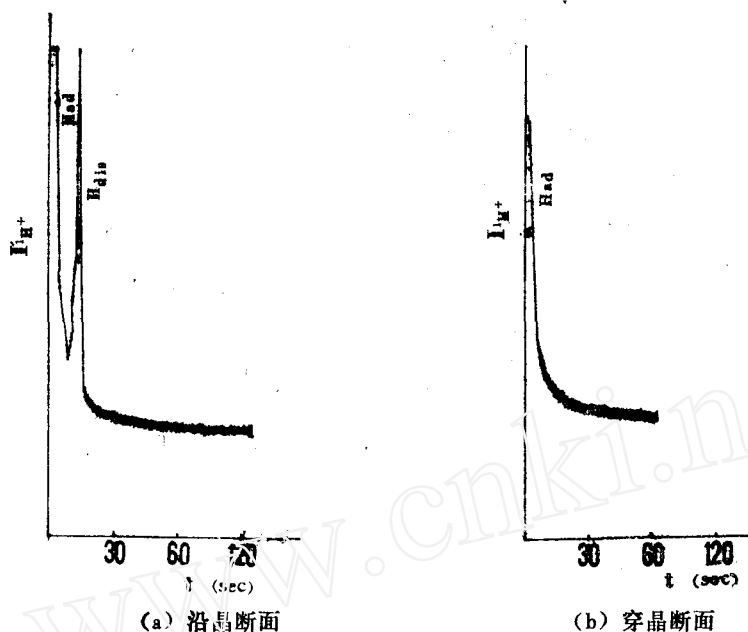


图6 断面上氢的深度分布曲线

K^+ 、 Ca^+ 是污染元素的同位素峰。而“亮片”断面上的特征谱峰，其中 Al^+ 、 Mg^+ 、 AlO^+ 、 SiO^+ 与基体的相同，却出现了 H^+ 峰，消失了 Cu^+ 峰。由此证明，“亮片”的本质是铝合金中的白点，即是氢致材料损伤，属于不可逆氢脆。

四、结 语

离子探针二次离子质谱是新近发展起来的一种表面微分析技术，正在日益引起人们的关注。Gray (1972) 首先利用离子探针对材料氢脆进行了研究^[31]，以后 Andersen (1975) 又作了硅酸盐中的氢分析，最近 Ohtsubo 等 (1984) 探测了不锈钢和钛中氢含量^[31]。从表面分析技术来看，离子探针对固体材料微区氢分析已显示出独到之处，人们已进行了不少工作，目前正在不断向前推进。但是，依然存在很多问题，如微区氢定量分析、氢的探测极限、高真空下背景氢去除和试样中氢的逸出等问题。尽管如此，我们认为离子探针二次离子质谱研究金属中氢行为和氢分布是很有发展前途的，今后利用 LT-1A 型离子探针开展的研究工作有：

1. 氢在金属中的分布状况与扩散行为；
2. 氢在塑性形变和断裂过程中的释放规律与高真空下表面氢的逸出状况；
3. 氢在裂纹尖端应力场的再分布与氢对金属表面结合能的影响；
4. 微区氢定量分析原理与数值计算方法；
5. 金属中氢和氢化物的二次离子图象；
6. 氢对二次离子发射的影响；
7. 其它。

参 考 文 献

- [1] Fukushima, H., and H. K. Birnbaum, *Acta Metall.*, 32(1984), No.6, 851.
- [2] Sakurai, T., and H. W. Pickering, *Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals*, 1982, P.171.
- [3] Das, K. B., *Corrosion*, 32(1976), No.12, 466.
- [4] Lanford, W. A., *Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals*, 1982, P.201.
- [5] Brun, T. O., *The Analysis of Hydrogen in Solids*, 1979, P.104.
- [6] Picraux, S. T., and S. M. Myers, *ibid*, [5], P.84.
- [7] LT-1A (KYKY), IMA-3形 (HITACHI), IMS-3F (CAMECA) 样本.
- [8] Magee, C. W., and E. M. Botnick., *J. Vac. Sci. Technol.*, 13(1981), 47.
- [9] Kondo, T., H. Tamura and H. Uirose, *Rev. Scien. Instru.* 43(1972), No.12, 1771.
- [10] 魏耀荣, 王理等, *分析仪器*, (1982), No.3, P.33
- [11] Storms, H. A., K. F. Brown and J. D. Steln, *Analy. Chem.*, 49(1977), No.13, 2023.
- [12] 叶涛、王理等, *质谱*, (1981), No.2, 17.
- [13] Bastien, P. and P. Azou, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 232(1951), 1845.
- [14] Frank, R. C., *Internal Stresses and Fatigue in Metals*, G. M. Rassweiler and W. L. Grube, eds., Elsevier, New York, 1959, P.411.
- [15] Donovan, J. A., *Metall. Trans.* 7A(1976), 1976.
- [16] 陈 廉、邹军军、刘 军, 《钛科学与工程》(2), 第六届全国钛合金学术交流会文集, 原子能出版社, 1987年9月, P.240
- [17] Fast, J. D., (刁伟涛、梁新帮译) *金属中气体*, 冶金工业出版社, 1983, P.133
- [18] 马禄铭、李依依、刘树望、陈 廉, *金属学报*, 24, (1988) No.6
- [19] Williams, P., C. A. Evans, Jr., Grossbeck, M. L. and H. K. Birnbaum, *Analy. Chem.*, 48(1976), 964.
- [20] Boyod, D., *Trans. ASM*, 62(1969), 977.
- [21] 王得明、黄显亚、朱祖芳, *稀有金属*, (1983) No.5, 20.
- [22] Nobukatsu Fujino, Kazuo Yamanak and Junichilo Marayama (Japan), *Titamium '80 Science and Technology Proceedings*, Vol.3, P.2011.
- [23] 黄显亚、朱祖芳、肖纪美, *金属学报*, 20(1984), No.3, A182.
- [24] 罗恩洲, 中国科学院金属研究所硕士学位论文 (1985).
- [25] Grosbeck, M. L., P. Williams, C. A. Evans Jr., and H. K. Birnbaum, *Physica Status Solidu(a)*, K97 (1976), 34.
- [26] Tsuru, T. and R. M. Latanision, *Scr. Metall.*, 16(1982), 575.
- [27] Birnbaum, H. K., *Atomistics of Practure*, Vol.5 Edited by R. M. Latanision and J. R. Pickens, 1983, P.754.
- [28] 朱桂森等, *金属学报*, 17 (1981), 39.
- [29] 刘树望、陈 廉, *质谱学报*, Vol.9, No.3, 71, 1988.
- [30] Gray, H., *Corrosion*, 28(1972), 47.
- [31] Ohtsubo, T., and K. Suzuki, *SIMS IV*, 1983, P.426.
- [32] Malcolm, A. Fullenmider, *Hydrogen Entry and Action in Metals*, 1983, P.580.
- [33] Deplangue, R., and L. L. Shreir, *Metallic Corrosion*, (1981), 580.
- [34] 陈 廉、邹军军等, 第一届全国微束分析会议文集, 1985年9月.
- [35] 陈 廉、邵玉霞等, 第一届全国微束分析会议文集, 1985年9月.

Investigating Progress of Hydrogen in Metals Using SIMS

Chen Lian

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

Received 6, Mar. 1987

Abstract

Investigating progress of hydrogen release during plastic deformation and hydrogen diffusivity under high vacuum, hydrogen distribution in bulks and hydride formation at crack tips, hydrogen segregation at grain boundaries and quantitative hydrogen analysis have been presented using Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). Conditions for optimizing the detection of hydrogen are also discussed. Therefore, SIMS technique is a powerful tool for investigation of hydrogen in metal.