质 谱 学 报

纳米化纯铁中 AI 扩散的深度剖析

方培源,钟 澄,曹永明

(**复旦大学材料科学系**,上海 200433)

摘要:纳米铁的晶粒比常规铁的晶粒小得多。铁的晶粒越小,强度和硬度越高,抗摩擦性能也越强。因此, 在常规铁板表面生成的纳米铁薄层可以成为铁板的耐磨保护层。但由于纳米铁晶体存在大量的晶界,因此 具有很高的活性。按照传统的腐蚀理论,晶界是腐蚀的活性区,导致纳米铁比常规铁更容易被腐蚀。实践 证明,经过 AI热扩散处理后的纳米铁薄层,可以降低晶界的活性,提高纳米铁薄层的抗腐蚀能力,其性能可 相当于价格昂贵的高强度高抗腐蚀的高档钢板。本实验利用 SIMS 对 AI 在纳米铁薄层中热扩散行为进行 深度剖析。

关键词:铁;表面纳米化;Al扩散;表面机械研磨处理 中图分类号:TG 156.8,TG 111 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2009)02-114-04

Depth Profile about Diffusion of Aluminum in Nanocrystalline Iron

FANG Pei-yuan, ZHONG Cheng, CAO Yong-ming (Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Size of nanostructured Fe grain is much smaller than that of ordinary ones, which causes higher hardness, higher strength and better wear resisitance. Therefore nanostructured-Fe flim, growing up on the surface of ordinary Fe, can be used as wear resisitant layer. Nevertheless, nano-Fe is very high in its activity for the reason of its numerous boundaries. According to the traditional theories of corrosion, grain boundaries are active zones, which causes that nano-Fe is easier to corrosion than ordinary ones. After treatment with Aluminium diffusion in nano-Fe film, reducing activity of grain boudaries, raising wear resistance of nano-Fe film was proved by practice. The performance is equivalent to premium steel plates of high strength and wear resistance, but with high cost. SIMS (secondary ion mass spectrometry) was used for depth profiling of thermal diffusion of Al in nano-Fe film in this experiment. The depth of Aluminium diffusion in nano-Fe film is much deeper than normal-Fe.

Key words: Fe; nanocrystalline; Aluminium diffusion; surface mechanical attrition treatment

基金项目:上海市纳米中心(项目编号"0452nm004")资助

收稿日期:2008-12-01;修回日期:2009-02-27

作者简介:方培源(1950~),男(汉族),上海人,从事 SIMS 技术的应用和研究。E-mail:phfang@fudan.ac.cn

在外界应力的作用下,金属晶体会出现沿某 族晶面的滑移^[1]。当金属受到的应力超过弹性 限度,晶面的滑移超过弹性形变范围,将形成永 久性的塑性形变。在外应力的不断作用下,过量 的滑移形变会引起滑移分离。因此,金属的断裂 过程均起始于形变。

金属一般都是多晶体,由许多外形不规则的 小晶粒组成,每个晶粒内部的晶体结构相同,但 彼此之间的晶格取向不同。晶粒与晶粒之间的 晶界是两个相邻的晶格取向不同的晶粒的过渡 区。晶面的滑移起因于外应力作用下位错不断 向前移动。由于晶界两侧晶粒的取向不同,晶界 将阻止一侧晶粒中的滑移直接进入另一侧晶粒 中,这样,从位错源不断地释放出来并不断向前 移动的位错,在滑移面前方遇到晶界障碍时将形 成塞积。随着位错塞积数量的增加,在塞积处产 生的内应力集中越来越严重,由于不能产生塑性 形变,应力的过度集中将会导致裂纹的萌生。

根据位错塞积理论和大量实验结果,可以用 σ表示金属材料硬度的屈服应力与晶粒尺寸的 关系:

 $\sigma \sim \sigma_o + K d^{-1/2}$

式中,d 是平均晶粒尺寸; σ_{o} 是单个位错移动时, 克服点阵摩擦所需的力,也就是使晶面发生滑移 的最小应力。对于理想晶体, σ_{o} 的理论值约为 10^{9} N·m⁻²左右;在实际晶体中,位错的存在使 临界切应力 σ_{o} 大为减小,约 $10^{5} \sim 10^{6}$ N·m⁻²。 对于一般的粗晶金属材料而言,K > 0,因此金属 材料的硬度随着晶粒尺寸d 的减小而增加。与 传统金属相比,纳米金属是晶粒平均尺寸d 仅 为纳米量级的多晶体。因此,在表面生长一层纳 米结构的金属薄膜,可以明显提高金属的强度、 硬度和抗摩擦性能。

纳米结构的金属中晶界非常多。在晶界区 域,大量的原子处于纳米金属中的晶界处,这里 的原子排列总结是不规则的,形成面缺陷^[2]。不 少原子偏离平衡格点位置,产生晶格畸变、键态 失配,因而出现非化学平衡,导致纳米材料的化 学活性较强。按照传统腐蚀理论,晶界是腐蚀的 活性区,因此纳米铁比纯铁更容易被腐蚀。

常规的金属抗腐蚀工艺是在表面蒸镀一定 厚度的 Al 膜,然后热扩散,形成抗腐蚀层,但传 统金属 Fe 中 Al 扩散的热处理温度非常高。纳 米铁薄层中,界面是 Al 扩散行为的"短路扩散 通道",由于具有大的界面体积百分比,可以在 300~380 ℃的低温范围内得到高的 Al 扩散 系数。

扩散进入纳米铁薄层中的 Al,作为杂质元素,减弱了晶界区域的化学活性,使纳米铁薄层 的抗腐蚀性能得到明显的提高。

本工作对 Al 在纳米结构纯 Fe 表层中的扩 散行为进行深度剖析。

1 样品制备与实验

1.1 样品制备

纳米结构的纯 Fe 薄膜层通过表面机械研 磨处理(SMAT)技术制备^[3]。制备过程中,纯 Fe 样品表面在短时间内被大量振动频率为 50 Hz 的钢球反复撞击 60 min,使纯 Fe 样品经受 高速率塑性形变处理,实现表层中晶粒的有效 细化。

经过 SMAT 技术处理过的样品表面,真空 蒸发淀积一定厚度的 Al 层,然后在不同温度 (300、340 和 380 ℃)下进行低温扩散退火。作 为比对,对没有经过 SMAT 技术处理过的样品, 同样进行真空蒸发淀积 Al 层和低温扩散退火。

1.2 质谱分析

利用 IMS-6F 型二次离子质谱仪(SIMS), 剖析 Al 在经过不同温度退火处理过的样品中 的深度分布。

取 O_2^+ 为一次离子束,加速电压 15 kV,束 流 3 μ A,扫描面积 250 μ m×250 μ m;二次束加 速电压 4.5 kV,信号采集面积直径 8 μ m,被采 集的 Al 和 Fe 的二次离子信号分别为²⁷ Al⁺ 和 ⁵⁶ Fe⁺。仪器质量分辨率 $M/ \triangle M = 500$ 。

样品 A、B、C 分别为表面纳米化纯 Fe 样品 在 300 ℃扩散 480 min、340 ℃扩散 240 min、380 ℃扩散 180 min 所得;作为对比样品,样品 D 为 原始粗晶样品在 380 ℃扩散 480 min 所得。在 这些温度下进行热处理,纳米纯 Fe 的晶粒大小 微观应力不会发生显著变化^[4]。

2 结果与讨论

2.1 表层纳米化的表征

图 1 为 SMAT 处理前后的纯 Fe 样品 110、 200、211、220、310 和 222 六个晶面的 X 射线衍 射峰。由图 1(a)可以看出,同原始的粗晶样品 相比,机械研磨处理后,样品的 X 射线 Bragg 衍



图 1 纯 Fe 在表面 SMAT 处理前后的 X 射线衍射谱 (a)SMAT 处理前;(b)SMAT 处理后

Fig. 1 XRD profiles of the Fe samples

(a) before SMAT; (b) after SMAT

2.2 样品横截面结构形貌

将纯 Fe 试样放入 0 ℃的由去离子水和硫酸 钠配制的电解质溶液中,调节样品的电位充氢 30 min。将样品取出固定,施加一剪切力,以实 现快速解理,得到样品解理面。采用 Philips-XL30 型扫描电镜(SEM)对解理面进行观察。

由图 2 可见,样品表层区域在机械研磨过程 中发生了强烈塑性变形,变形程度随着深度的增 加而逐渐减小。接近基体处可以看到明显的较 大晶粒,如图中 A 处所示;近表面区域则观察不 到尺度较大的晶粒,结构尺寸已小于 1 μm,如图 中 B 处所示;另外,从强塑性变形区域内金属流 变条纹可看出,塑性变形沿各个方向随机发生。

2.3 AI 在纳米 Fe 中的扩散

如图 3 所示,SMAT 样品中 Al 的扩散深度 远大于对比样品 D 中的扩散深度,如样品 C(380 ℃扩散 180 min)的扩散深度大于 20 μ m,而样品 D 中 Al 含量在 0.1 μ m 范围内就迅速下降。即 便在较低温度下(300~380 ℃),扩散热处理的 样品 A 和 B 中 Al 的扩散深度也比样品 D 中 Al 的扩散深度大许多。

不同温度下测得的扩散系数 D 与温度之间 的关系式为 $D = D_0 \exp(-\epsilon/K_B T)$,其中 D_0 被 称为频率因子的常数,与晶体的熔点 T_m 有关; K_B 和 T 分别表示玻尔兹曼常数和温度; ϵ 为相



图 2 电解充氢 30 min 后,快速脆断所获 SMAT 处理后样品横截面的 SEM 图 Fig. 2 SEM image of SMAT Fe sample with hydrogen embrittlement after 30 min



图 3 不同条件扩散热处理后 SMAT 样品和原始样品的铝的二次离子 (²⁷ Al⁺)的强度随深度的分布曲线

Fig. 3 Measured Al concentration by using SIMS for the SMAT Fe samples and the coarse-grained ones subjected to different diffusion treatments

关扩散过程中的激活能。常规铁的 T_m 是已知的,Al 在铁中的扩散激活能 ϵ 为 155(kJ • mol⁻¹)。在扩散激活能 ϵ 不变的情况下,扩散系数 D 明显地依赖于温度 T。在纳米纯 Fe 中,大量的晶界使得很大比例的原子处于晶格畸变的环境中。正是这些晶格畸变降低了外来 Al 原子的扩散激活能 ϵ ,使 Al 在纳米纯 Fe 层中的扩散现象得到明显的增强。

金属晶体是凝聚态,其中原子粒子之间的相 互作用较强,原子每跨一步必须克服相当于扩散 激活能ε的势垒。为了获得足够跨越势垒的能 量,就必须等待一定的时间。因此,扩散时间也 是决定纳米纯 Fe 层中 Al 原子扩散深度的因素。

在图 4 中,按退火时间列出了各样品相应的 Al 扩散深度(μ m)。样品 C 的退火时间(min)最 短,仅 180 min,但由于退火温度高(380 ℃),所 以扩散深度最深,超过了退火时间长达 480 min 而温度较低(300 ℃)的样品 A。说明 Al 原子在 纳米纯 Fe 层中的扩散行为明显依赖于温度 *T*, 扩散时间是比较次要的因素。





样品分析溅射坑深度定标,由α台阶仪器完 成。在 SIMS 分析过程中,一次离子束的轰击 下,样品的被溅射速率随溅射区域晶向的不同而 不同。因此,不同样品在相同测试分析条件下的 溅射速率并不相同,这给深度定标造成不小的误 差。尽管样品是纳米纯 Fe,晶粒大小远小于信 号的采集面积 8 μm 直径,但在每个样品采集面 积内,晶粒的晶向趋向不尽相同,就是同一个采 集区域,几个微米的深度范围内,其晶向趋向也 并不相同^[6]。除非利用旋转的样品平台,尽量减 小晶向对溅射速率的影响。 经过 SMAT 处理后形成的纳米纯 Fe 表层, 其表面 平整性差,得不到 理想的 溅射坑 平坑 底^[7-8]。在表面及坑底的 α 台阶仪测量曲线起伏 都比较大,这也是深度定标误差来源之一。样品 A 的溅射坑坑深直接由 α 台阶仪测得,由此得到 一个平均溅射速率。然后根据其他样品完成剖 析的时间,利用上述溅射速率计算相应的溅射坑 坑深。为了进一步探讨 SMAT 处理形成的纳米 金属中外来原子热扩散行为,需要对制样提出更 高的要求。

参考文献:

- [1] 方俊鑫,陆 栋. 固体物理学:上册[M]. 上海:科 学技术出版社,1980:175.
- [2] 张志昆,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北 京:国防工业出版社,2000:73.
- [3] LU K, LU J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic meterials[J]. Mater Sci Eng A, 2004, (375/376/377):38-45.
- [4] WANG Z B, TAO N R, TONG W P, et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical treatment [J]. Acta Mater, 2003, 51:4 319-4 329.
- [5] KLUG H P, ALEXANDER L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials[M]. New York: Wiley, 1974: 661.
- [6] WILSON G R, STEVIE F A, MAGEE C W. Secondary ion mass spectrometry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [7] BENNINGHOVEN A, RUDENAUER F G, WER-NER H W. Secondary ion mass spectrometry
 [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987:89.
- [8] 赵墨田,曹永明,陈 刚,等.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006:95.