

脉冲离子束辐照致 TiD_2 膜力学性能的变化

刘 洋¹, 吕会议¹, 吴凤娟^{1,2}, 杨 涛¹, 王 旋¹, 姜 颖¹, 王 允¹, 郭树清³

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

(2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621999)

(3. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 金属氢化物 (MH_x) 应用于反应堆中子慢化剂、激光离子源片材料、中子发生器用靶时, 会经历极端非平衡束流的辐照。本工作提出利用 TEMP-6 型强流脉冲离子束装置产生的强流脉冲离子束 (high intensity pulsed ion beam, HIPIB) 辐照 TiD_2 膜, 评估极端束流对膜力学性能的影响因素和影响程度。采用涂层附着力自动划痕仪、维氏显微硬度计对原始和辐照后的 TiD_2 膜进行测试分析。研究结果发现: 多次 HIPIB 的辐照效应导致膜面重熔再结晶, 使其内部结构趋于更加致密化和平整化, 能降低材料的摩擦系数并在一定程度上提高其初始临界载荷; D 的释放有助于膜面韧性、显微硬度的提高, 从而减轻了其塑性形变程度。

关键词: 氢化钛; 强流脉冲离子束; 划痕形貌; 显微硬度

中图分类号: TQ122.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0171-06

目前, 金属氢化物 (MH_x) 已经发展了包括稀土系、钛系、镁系、钒系等在内的许多金属和合金系列, 并已应用于核能工程与技术和国防军工基础研究领域中, 例如用作反应堆中子慢化剂、激光离子源片材料、民用中子发生器和中子管靶材中^[1-3]。 MH_x (MH_x 、 MD_x 、 MT_x) 在上述应用领域中往往会经历束流辐照效应产生的极端高温、高压非平衡物理过程。

材料被强流脉冲离子束 (high intensity pulsed ion beam, HIPIB)^[4-6]辐照能在极短时间内在表面产生高密度的能量沉积, 材料表面急速升温、熔融、烧蚀, 并在基体上产生高强度的热冲击应力, 此过程为一典型的极端非平衡高温、高压过程。针对目前国内外极少有涉及极端束流辐照环境下 MH_x 的损伤规律研究的现状, 作者拟采用 HIPIB 辐照最具代表性的 MH_x 膜— TiH_2 膜, 利用辐照效应产生的极端非平衡高温、高压条件来评估 TiH_2 膜的稳定性。通过开展对 MH_x 的损伤机制研究, 可为延长极端非平衡束流条件下 MH_x 的使用寿命奠定基础, 具有十分重要的工程应用价值和基础研究意义。前期研究结果表明: HIPIB 辐照可导致 TiH_2 膜面烧熔并伴随产生大量的网状裂纹^[7]; HIPIB 辐照可使 TiH_2 膜面产生一种非平衡 bct 结构的 TiH_2 ^[8]。材料由于 HIPIB 辐照所产生的显著热-力耦合

效应会引起膜表面形貌、内部微观结构、应力状态发生改变, 同时使 TiH_2 膜内 H 同位素热解吸、再分布, 由此诱发膜的力学性能改变。本研究主要基于前期研究成果, 并利用动载划痕及显微硬度仪对 HIPIB 辐照所致的 TiH_2 膜表面力学性能的变化进行分析探究。

1 实 验

采用箱式真空镀膜机镀 Ti 膜。将表面经高真空除气处理后的 Mo 衬底放置在电子枪镀膜机内的靶架上, 采用电子枪加热的方式将 99.9% 的高纯 Ti 沉积在 Mo 衬底上, 镀膜时系统真空约为 10^{-4} Pa。Mo 衬底厚为 1 mm, 制备的表面 Ti 膜厚度约为 6 μm 。为了与环境中的 H 相区分, 选择充 D 替代 H, H、D 的同位素差异对材料性能无影响。Ti 膜在 10^{-3} Pa 情况下被加热到 500 $^{\circ}\text{C}$ 除气 1 h, 然后被冷却到室温。当系统真空达到 10^{-4} Pa 时, 通过加热从铀粉瓶中释放出一定量的 D 气, 加热样品至 550 $^{\circ}\text{C}$ 使 Ti 膜吸 D。

HIPIB 辐照是在大连理工大学材料科学与工程学院的 TEMP-6 型强流脉冲离子束装置上进行的^[5]。TEMP-6 型加速器以单极模式运作, 束流的主要成分为 30% C^+ 和 70% H^+ , 加速能量为 100 keV, 脉宽约为 100 ns, 流强为 10, 30, 50 A/cm^2 。辐照次数: 1, 5, 10 次。

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 国家自然科学基金 (11505145); 西南科技大学校博士基金 (14zx7166)

作者简介: 刘 洋, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳 621010, 电话: 0816-6089885, E-mail: liuyang_benjamin@126.com

利用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面形貌; 用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪对原始和辐照氧化钛薄膜试样进行划痕试验分析, 采用动态加载方式, 加载速率 10 N/min, 最大载荷 20 N, 划痕速度 1 mm/min; 利用 HXT-1000TM 型 Vickers 显微硬度计测试原始和辐照氧化钛薄膜试样表面显微硬度, 载荷为 0.1 N, 加载时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 束流辐照对 TiD₂ 膜表面形貌的影响

图 1 给出了 TiD₂ 膜试样辐照前后表面的 SEM 照

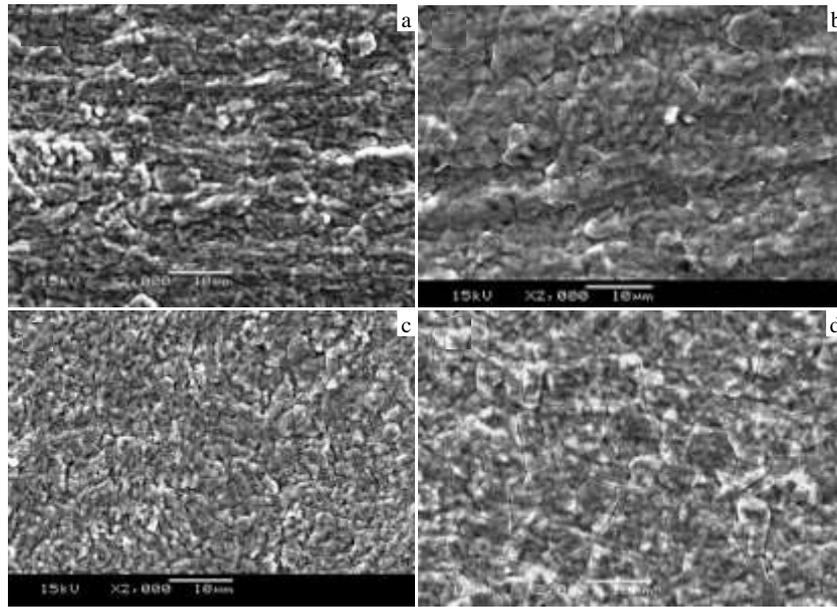


图 1 原始 TiD₂ 膜面以及束流强度分别为 10、30 和 50 A/cm², 10 次 HIPIB 辐照后的表面形貌

Fig.1 SEM images of the original TiD₂ film (a) and samples irradiated with current intensities of 10 A/cm² (b), 30 A/cm² (c) and 50 A/cm² (d) after 10 HIPIB shots

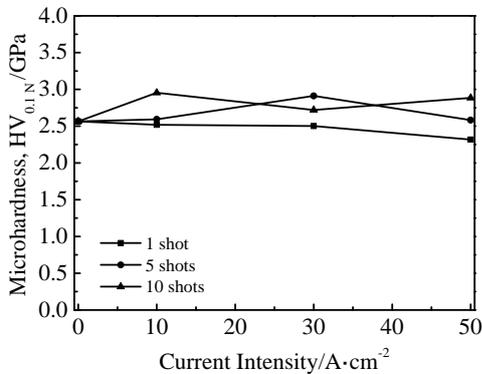


图 2 不同次数 HIPIB 辐照下 TiD₂ 膜表面显微硬度与束流强度的关系

Fig.2 Plots of microhardness vs current intensity of samples irradiated with different HIPIB shots

片。和原始膜表面相比 (图 1a), 观察到 10 A/cm² 条件下 (图 1b) 膜表面氧化钛晶粒边界相对变得模糊, 膜表面变得相对平整。这是由于束流辐照下的局部升温熔化效应造成的。当辐照束流强度增大到 30 A/cm² 时, 膜面平整化的趋势更加明显, 并且晶粒也存在着细化的趋势, 进一步表明熔化现象的存在。在 50 A/cm² 的条件下, 可以清晰地观察到氧化钛晶粒边界处存在着明显的重熔痕迹, 并且在膜面还首次观察到了明显的开裂现象, 裂纹彼此交错, 长度可达数微米。

2.2 束流辐照对 TiD₂ 膜表面显微硬度的影响

图 2 为脉冲离子束辐照不同次数下 TiD₂ 膜表面显

微硬度与束流强度的关系。原始 TiD₂ 膜表面显微硬度约为 2.56 GPa。当辐照次数一定时, 随着辐照束流强度的增加, 显微硬度呈现出比较明显的波动趋势; 当束流强度一定时, 随着辐照次数的增加, 除了 30 A/cm² 外, 膜面的显微硬度都存在略微上升的趋势。依据文献[9]可知, 氧化钛的显微硬度与氢含量有着密切的关系, 对于 δ-TiH_{2-x}, 其中氢浓度越高, 其显微硬度值越小, 且纯钛的显微硬度及其韧性均比其氢化物要高。已知 TiH₂ 的热分解温度约为 350 °C^[10-12], TiD₂ 的分解导致 Ti 相的析出, 将有利于膜硬度、韧性的提高。所以, 由于辐照, 表面元素成分、缺陷结构发生变化及表面重熔, 导致表面显微硬度在一定范围内波动。随着辐照次数的增加, 最终显微硬度存在略微上升的趋势。显微硬度的上升, 表明材料不易发生塑性形变。

2.3 束流辐照对 TiD₂膜表面摩擦力的影响

图 3a 为在辐照次数 10 次, 不同束流强度下的 TiD₂ 膜表面载荷对摩擦力的影响。如图 3a, 原始 TiD₂ 膜的初始临界载荷为 9.8 N, 载荷达到 20 N 时, 表面最大摩擦力为 594 N。当样品表面发生塑性形变以后, 摩擦力存在 2 个较大的波动点, 这是由于样品内部的某些杂质、空洞造成的。10、30 和 50 A/cm² 的束流 10 次辐照以后, 样品的初始临界载荷普遍略微上升, 并且当载荷达到 20 N 时, 表面的最大摩擦力和摩擦系数 (曲线斜率, 下同) 普遍明显下降。30 A/cm² 条件下, 在初始临界载荷附近, 摩擦力也存在一定程度的波动。图 3b 为在束流强度 50 A/cm², 不同辐照次数下的 TiD₂ 膜表面摩擦力随表面载荷的变化曲线。如图 3b, 当束流强度为 50 A/cm² 时, 除了 5 次辐照条件外, TiD₂ 膜表面的初始临界载荷都存在略微的上升, 同样表面最大摩擦力和摩擦系数都存在明显的下降。可以看出, 原始 TiD₂ 膜表面的摩擦系数最高, 除了 50 A/cm², 5 次辐照条件下, 膜面的摩擦系数和原始状态相当以外, 其余膜面的摩擦系数均小于原始状态, 表明束流辐照导致膜面摩擦系数减小似乎为一种普遍现象。作者认为, 导致膜划痕摩擦系数减小的原因在于

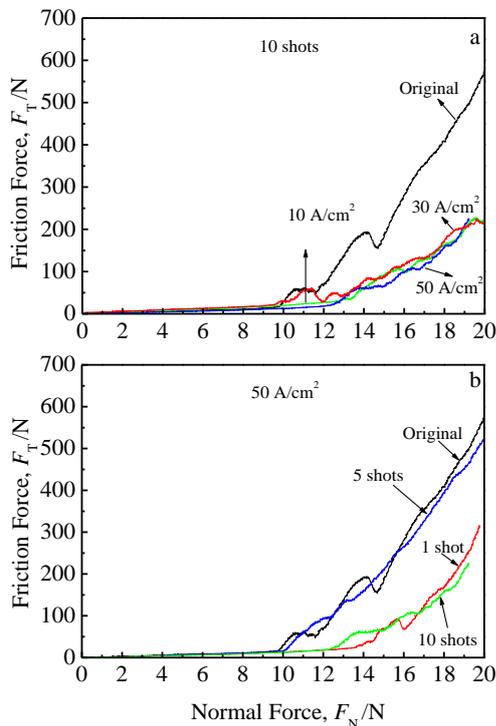


图 3 在辐照次数 10 次, 不同束流强度下及束流强度 50 A/cm², 不同辐照次数下 TiD₂ 膜表面摩擦力-载荷变化曲线

Fig.3 Evolution of friction forces as a function of load of TiD₂ film: (a) with 0, 10, 30, 50 A/cm² under HIPB irradiations 10 shots and (b) with 50 A/cm² under irradiation 1, 5, 10 shots

重复脉冲辐照的热效应将造成膜表面原本不均匀的结构被择优烧熔, 逐渐退化; 另外高束流强度的辐照导致表面晶粒重熔, 使膜的结构趋于更加致密化和平整化, 从而能降低材料的摩擦系数并在一定程度上提高其初始临界载荷。

2.4 原始 TiD₂膜表面划痕形貌特点

对于薄膜划痕试验, 一般来说: 第 1 阶段, 当载荷较低时, 划痕内部形貌普遍比较光滑。随着载荷的增加, 划痕内部开始出现少量的裂纹, 此刻的载荷值基本达到了被测薄膜内聚失效的临界值。第 2 阶段, 随着载荷进一步的增加, 由于薄膜自身的弹性恢复将引起薄膜表面产生横向的裂纹, 随载荷继续增加, 压头逐渐将薄膜压入基体并产生新的横向裂纹, 裂纹逐渐变密且取向变得不规则, 直至划痕内出现大片薄膜剥离的现象。此时的划痕宽度也增大, 载荷值达到了薄膜-基体界面粘合失效的临界载荷 L_c 。第 3 阶段, 此刻载荷已大于临界载荷值, 压头已经完全压入基体, 使基体发生快速的塑性变形。

图 4 为原始 TiD₂ 膜表面划痕形貌的 SEM 照片。从整个划痕形貌来看, 在划痕的起始区域, 薄膜内部存在一些空洞, 这些空洞是镀膜过程引入的原生缺陷。同时在划痕中心区域可以观察到经过塑性变形后的缺陷, 在划痕尾部区域可以观察到明显的塑性变形和经过塑性变形后形成的开裂。在整个划痕过程中, 并未测量出其明显的声发射信号, 这主要是由于压头的载荷小, 未对薄膜产生严重的塑性破坏。在划痕形貌中, 并未发现薄膜存在着大量的裂纹和剥离、脱落的现象, 表明试验中施加的最大载荷并未达到其失效的临界载荷 L_c 。

2.5 束流辐照对 TiD₂膜划痕形貌的影响

2.5.1 束流强度对 TiD₂膜划痕形貌的影响

图 5 给出了 10 次辐照后, 束流强度分别为 10、30 和 50 A/cm² 下, TiD₂ 膜表面的划痕形貌图。从划痕形貌上看, 在 10 A/cm² 条件下, 划痕内部结构较为粗糙, 存在一定的不均匀性, 尾部存在部分横向裂纹; 30 A/cm² 条件下, 划痕较为光滑, 内部存在少量的塑性变形缺陷, 尾部存在少量的横向裂纹; 50 A/cm² 条件下, 划痕同样较为光滑, 内部存在少量的塑性变形缺陷, 辐照使划痕中的缺陷减少, 划痕尾部的塑性变形裂纹明显减少。随着束流强度的增加, 划痕中原本存在的不均匀结构减少, 原因主要在于高束流强度的脉冲离子束辐照使 TiD₂ 膜表面发生重熔变得更加致密化。另外, 由于纯 Ti 的韧性、硬度均较其氢化物更好, TiD₂ 膜内 D 的释放也有助于增强薄膜自身的韧性、

硬度，以减轻其塑性变形程度^[13]。

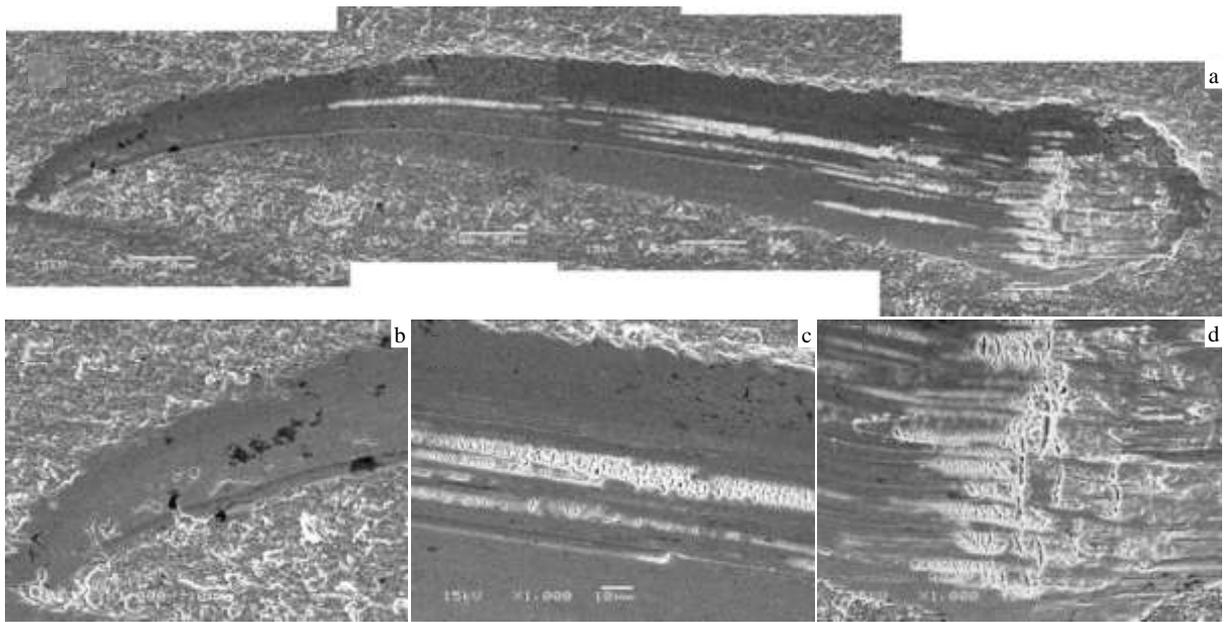


图 4 原始 TiD₂ 膜表面的划痕形貌

Fig.4 SEM images of the overall morphology of TiD₂ scratch (a), and its corresponding starting zone (b), intermediate zone (c) and tail zone (d)

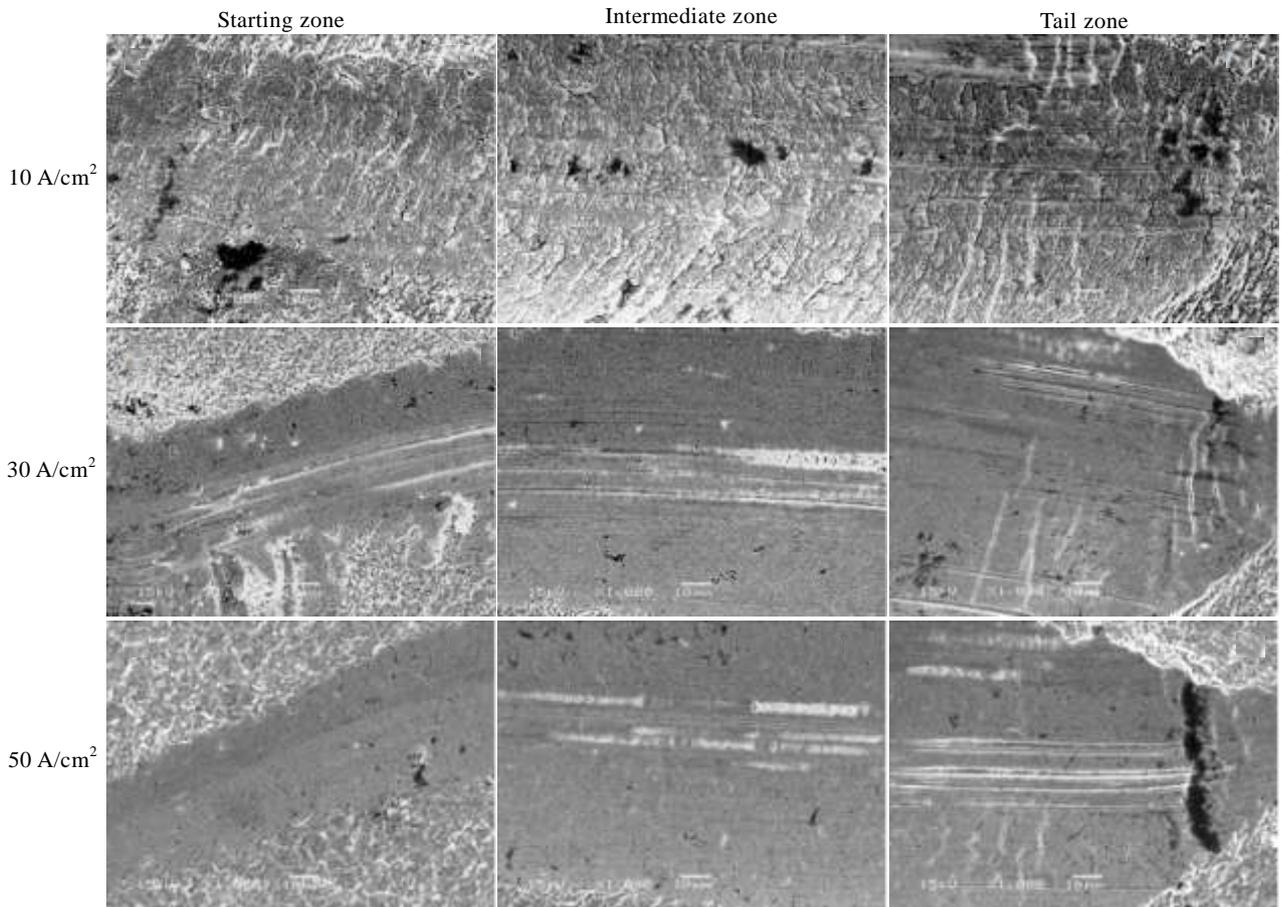
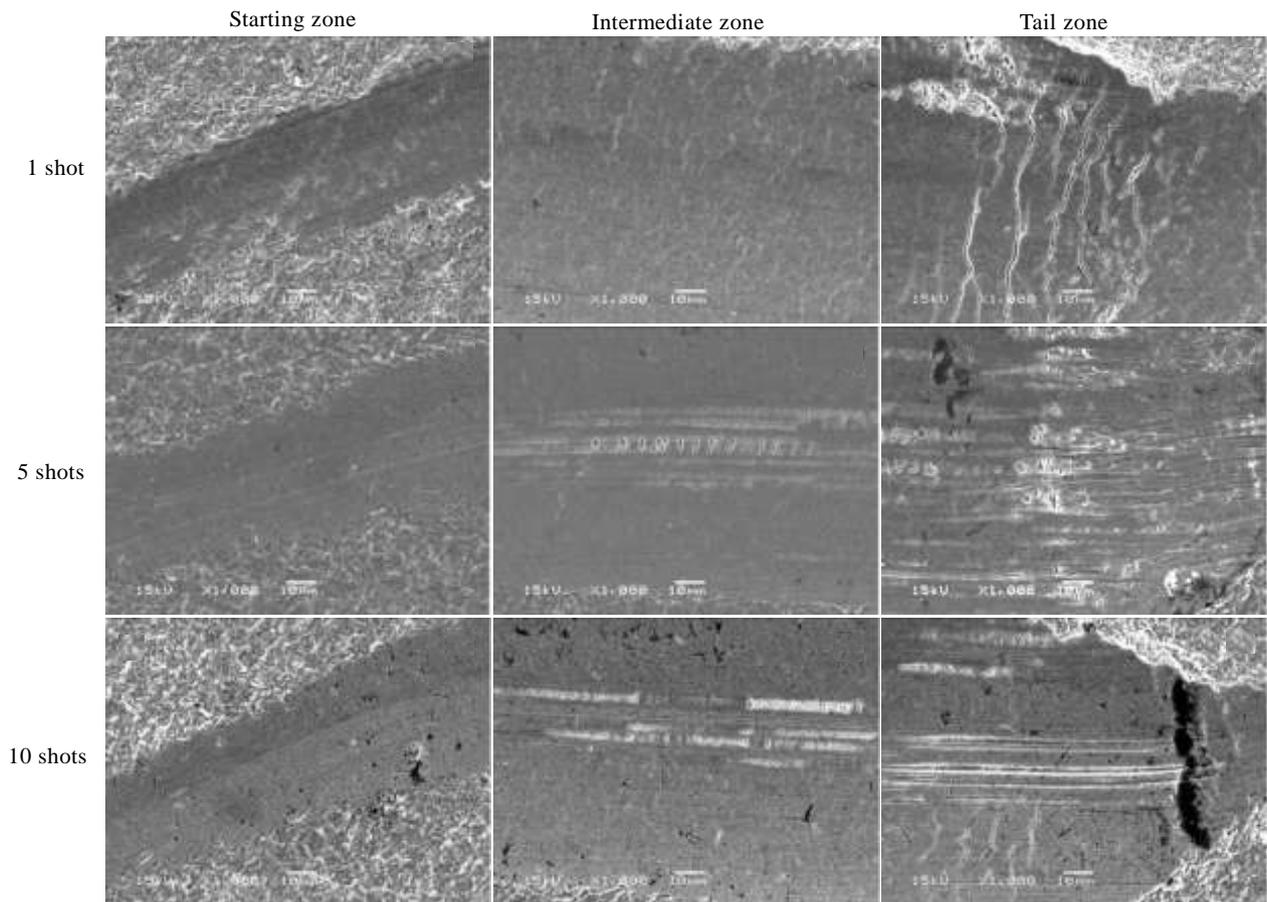


图 5 束流强度分别为 10、30 和 50 A/cm²，10 次 HIPIB 辐照后 TiD₂ 膜面的划痕形貌

Fig.5 SEM images of the corresponding scratch of the TiD₂ films irradiated with different current intensities of

10, 30, 50 A/cm^2 after 10 shots图 6 束流强度为 $50 \text{ A}/\text{cm}^2$, 1、5、10 次 HIPB 辐照后 TiD_2 膜的划痕形貌Fig.6 SEM images of the corresponding scratch of the TiD_2 films irradiated with HIPB of $50 \text{ A}/\text{cm}^2$ after 1, 5, and 10 shots

2.5.2 束流辐照次数对 TiD_2 膜划痕形貌的影响

图 6 给出了束流强度为 $50 \text{ A}/\text{cm}^2$, 分别在 1、5、10 次脉冲辐照后 TiD_2 膜表面划痕形貌的 SEM 照片。1 次辐照条件下, 划痕形貌十分光滑平整, 内部几乎不存在塑性变形缺陷, 但是划痕尾部存在清晰可见的横向裂纹; 5 次辐照条件下, 划痕较为光滑, 但是中心处存在少量的塑性形变, 划痕尾部存在着部分塑性变形缺陷。10 次辐照条件下, 划痕形貌较为光滑平整, 内部存在少量塑性变形的缺陷, 划痕尾部塑性形变程度小, 几乎不存在清晰可见的横向裂纹。和原始 TiD_2 膜划痕形貌相比, 从划痕形貌的破坏程度上看, 多次的高束流强度的脉冲束辐照能减轻膜的划痕形变程度。由于多次的束流辐照使 TiD_2 膜表面发生重熔, 膜表面变得致密化, D 的释放也有助于膜面韧性、硬度的提高, 从而减轻了其塑性形变程度, 这也符合 2.2 节所观察到的 TiD_2 膜显微硬度增加的趋势。

3 结 论

- 1) 重复脉冲辐照的热效应将导致膜面重熔再结晶, 使其内部结构趋于更加致密化和平整化。
- 2) 氢对材料的力学性能影响显著, 多次辐照导致 D 的释放, 有助于提高膜的韧性、硬度。因而共同导致 TiD_2 膜面的摩擦系数的减小, 并在一定程度上提高其初始临界载荷, 能减轻划痕形貌中的塑性形变程度。

参考文献 References

- [1] Delle S D, Velardi L, Nassisi V. *Appl Surf Sci*[J], 2013, 272: 124
- [2] Wang Boyu(王博宇), Xiang Wei(向伟), Dai Jingyi(戴晶怡) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1105
- [3] Srinivasan P, Priya S, Patel T et al. *Nucl Instrum Meth B*[J], 2015, 342: 125
- [4] Zhang Fenggang(张峰刚), Zhu Xiaopeng(朱小鹏), Wang Mingyang(王明阳) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学

- 报)[J], 2011, 47(7): 958
- [5] Wang Xu(王旭), Zhang Junshan(张俊善), Lei Mingkai(雷明凯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(4): 393
- [6] Le Xiaoyun(乐小云), Zhao Weijiang(赵渭江), Yan Sha(颜莎) *et al. High Power Laser and Particle Beams*(强激光与离子束)[J], 2001, 13(4): 456
- [7] Wang B Y, Yang T, Liu Y. *Vacuum*[J], 2015, 120: 1
- [8] Liu Y, Xiang W, Zhang G L *et al. Appl Surf Sci*[J], 2013, 285: 557
- [9] Daigo S, Junji M, Hiroaki M *et al. J Alloy Compd*[J], 2004, 381: 215
- [10] Hrooka Y, Miyake M, Sano T. *J Nucl Mater*[J], 1981, 96: 227
- [11] Wang W E. *J Alloy Compd*[J], 1996, 238: 6
- [12] Hughey B J. *Nucl Instrum Meth B*[J], 1995, 95: 393
- [13] Xu J J, Cheung H Y, Shi S Q. *J Alloy Compd*[J], 2007, 436: 82

Changes of Mechanical Properties of TiD₂ Film Irradiated with High Intense Pulsed Ion Beam

Liu Yang¹, Lv Huiyi¹, Wu Fengjuan^{1,2}, Yang Tao¹, Wang Xuan¹, Jiang Ying¹, Wang Yun¹, Guo Shuqing³

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

(3. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Metal hydride (MH_x) will undergo extreme non-equilibrium irradiations when it is used as a neutron moderator in nuclear reactor, an ion source in laser, a target material for neutron generator, or other devices. This work proposed using a high intensity pulsed ion beam (HIPIB) to evaluate the effects on mechanic properties of TiD₂ film under non-equilibrium irradiations. Both microscratch and microhardness were measured for the original and the irradiated samples. Results show that repetitive irradiations cause remelting and recrystallization; thus the texture becomes denser and smoother, the frictional coefficient of the samples decreases and the initial critical load increases. The release of D can also improve both of its hardness and toughness, alleviating the plastic deformations.

Key words: titanium deuteride; high intense pulsed ion beam; scratch morphology; microhardness

Corresponding author: Liu Yang, Ph. D., Lecturer, School of National Defence Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, P. R. China, Tel: 0086-816-6089885, E-mail: liuyang_benjamin@126.com