

文章编号: 1001-4322(2007)05-0845-04

# 强流脉冲离子束辐照对不锈钢耐腐蚀性能的影响\*

王旭, 刘臣, 王兰芳, 祝美丽, 雷明凯, 张俊善

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 利用强流脉冲离子束(HIPIB)对316L不锈钢进行了表面辐照处理,研究了HIPIB辐照对其在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中电化学腐蚀性能的影响。极化曲线测量结果表明,HIPIB辐照能够显著提高316L的抗腐蚀性能,自腐蚀电流对辐照次数的依赖性与自腐蚀电位相比明显较强。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和电子探针(EPMA)分析辐照后试样表面形貌、表面层相结构和元素分布的变化。结果表明:HIPIB辐照使试样表面光滑化,表面层产生择优取向,且发生了杂质元素的选择性烧蚀,是316L不锈钢耐电化学腐蚀性能得以提高的主要原因。

**关键词:** 强流脉冲离子束; 不锈钢; 耐腐蚀性能; 辐照

**中图分类号:** O571.33; TG174.3 **文献标识码:** A

强流脉冲离子束(HIPIB)技术作为一种新的材料表面改性技术,显示出了传统离子束技术所不具备的优点<sup>[1-2]</sup>。HIPIB与材料相互作用的典型特征是离子束所载能量在时间和空间上都高度压缩,高密度的能量沉积将引发材料表面变温速率高达 $10^7 \sim 10^{10}$  K/s的骤热急冷过程以及熔融、气化和烧蚀,并由此产生热应力与冲击波。这种显著的热-力学效应将导致材料表层各种缺陷密度的提高以及纳米晶、非晶相和第二相等非平衡相的出现,从而使材料表面得到改性<sup>[3]</sup>。迄今为止,已经开展了不少利用HIPIB技术对材料进行表面改性的工作,但主要集中在辐照瞬间热-力学效应的计算、辐照后材料表面形貌的变化以及显微硬度和耐磨损性能的提高等几个方面<sup>[4-7]</sup>。本文对成分、结构相对简单且应用广泛的316L不锈钢进行了表面辐照改性,研究其经处理后电化学腐蚀性能的变化规律,旨在探求耐蚀性提高的本质原因以及合理的HIPIB表面改性参数。

## 1 实验方法

实验材料为316L不锈钢,组织为单相奥氏体,经固溶处理后,组织、成分均匀,其化学成分见表1。用线切割机将材料加工成15 mm×15 mm×2 mm的试样,经金相砂纸打磨至800#,用丙酮在超声波中清洗,再用乙醇脱水,烘干后备用。

表1 316L不锈钢的化学成分  
Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel

w <sub>C</sub> /%	w <sub>Si</sub> /%	w <sub>Mn</sub> /%	w <sub>P</sub> /%	w <sub>S</sub> /%	w <sub>Ni</sub> /%	w <sub>Cr</sub> /%	w <sub>Mo</sub> /%
≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	12.00~15.00	16.00~18.00	2.00~3.00

采用TEMP-6型HIPIB装置对试样表面进行辐照处理,利用聚合物阳极的单极脉冲模式外磁绝缘离子二极管进行辐照实验。离子束参数为:离子能量300 keV;离子束流密度200 A/cm<sup>2</sup>;辐照次数1,5,10;离子束脉冲宽度75 ns。离子束由70%的H<sup>+</sup>和30%的C<sup>+</sup>组成,离子束流密度的波动不超过20%<sup>[8]</sup>,辐照实验时真空室的底真空度为10<sup>-3</sup> Pa。

电化学腐蚀实验利用M342型腐蚀测量系统进行,通过测量动电位扫描阳极极化曲线来评价耐腐蚀性能的变化。腐蚀实验在室温下进行,腐蚀介质为0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液。腐蚀实验前,用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面形貌,用SHIMADZU XRD-6000型X射线衍射仪(XRD)分析表面层物相结构,用SHIMADZU EPMA-1600型电子探针(EPMA)进行表面元素分布分析。

\* 收稿日期:2006-08-07; 修订日期:2006-11-27

基金项目:国家863计划项目资助课题

作者简介:王旭(1977—),男,博士研究生,主要从事强流脉冲离子束表面改性技术研究;xu7103@sina.com.cn。

通讯作者:张俊善(1944—),男,教授,博士生导师,主要从事高温强度、熔盐腐蚀、材料表面改性等研究;jszhang@dlut.edu.cn。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 表面形貌变化

图 1 给出了 HIPIB 辐照前后 316L 不锈钢表面形貌的扫描电镜(SEM)照片。由图可见,原始试样经机械抛光后表面留下了清晰的划痕,且分布着尺寸各异的金属碎屑(图 1(a))。1 次辐照后,机械抛光划痕部分熔化,表面烧蚀坑面积较大,深度较浅(图 1(b));5 次辐照后,划痕基本消失,烧蚀坑数量减少,面积减小(图 1(c));当辐照次数增加到 10 次后,试样表面已经变得非常平整、光滑,烧蚀坑数量很少(图 1(d))。这种表面形貌的变化趋势说明,在 HIPIB 与材料表面相互作用的瞬间,表面温度达到或超过了 316L 不锈钢的熔点,材料表面发生熔化,表面划痕消失;而随着辐照次数的增加,即反复的选择性烧蚀,316L 不锈钢表面趋于光滑化。

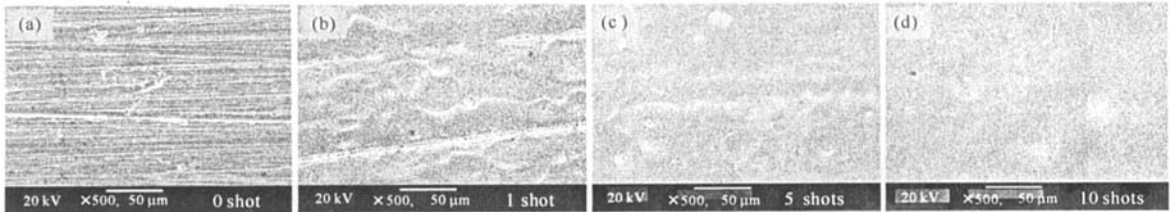


Fig. 1 SEM images of 316L stainless steel surfaces irradiated at 200 A/cm<sup>2</sup> with different shot numbers

图 1 200 A/cm<sup>2</sup> HIPIB 辐照不同次数后试样表面 SEM 照片

### 2.2 表面层物相结构变化

用 X 射线衍射分析了 316L 不锈钢经 HIPIB 辐照前后表面层的物相结构,如图 2 所示。结果表明,经 HIPIB 辐照后,试样表面并没有新相产生,只是在(111)和(200)方向上的衍射强度有所增强,且随着辐照次数的增多,二者之比逐渐增大,即经 HIPIB 辐照后试样表面形成了(111)择优取向。这种现象的出现表明试样在辐照过程中经历了强烈的塑性变形,产生了“形变织构”。A. D. Korotaev 等人在研究单晶 Ni<sub>3</sub>Al 经 HIPIB 辐照后表层微观结构变化时也曾发现过类似的现象:处在辐照热影响区范围内的表层晶粒取向发生了连续的变化。结合热传导方程的数值计算结果,他们提出了“集体旋转变形机制”用以解释 Ni<sub>3</sub>Al 这类高强度材料和 HIPIB 相互作用引起的微观结构变化<sup>[9]</sup>。

### 2.3 表面元素分布变化

图 3 给出了 HIPIB 辐照后 316L 表面烧蚀坑附近的 EPMA 分析;图 3(a)~(f)分别对应于烧蚀坑形貌和 Fe, Cr, Ni, S, Mn 元素的面分布。其它几种成分元素在辐照前后变化不大。实验中发现,所有辐照后试样表面都存在不同程度的如图 3 所示的现象,即辐照后烧蚀坑中心 Fe, Cr, Ni 三大基体元素相对减少, S 和 Mn 杂质元素显著增多。造成这种现象的原因是 S 和 Mn 元素的熔点和沸点相对较低,辐照使表面熔化且温度超过了 S 和 Mn 元素的沸点,导致 S 和 Mn 元素在烧蚀坑中心聚集并向外喷发。这种现象表明,在 HIPIB 与材料作用瞬间,材料表面将发生低熔点元素的选择性烧蚀。

### 2.4 电化学腐蚀性能变化

图 4 为经 200 A/cm<sup>2</sup> HIPIB 辐照前后 316L 不锈钢在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的室温动电位扫描阳极极化曲线。总体来看,不同次数的 HIPIB 辐照后,均使试样的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  增大,自腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  降低,在图中表现为阳极极化曲线的上移和左移,具体数据变化见表 2。

根据图 4 和表 2 结果可见,在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,单次和多次辐照处理后 316L 不锈钢的阳极极化曲线变化不大。1 次辐照后,316L 不锈钢自腐蚀电位就从原始的一 311 mV 提高到了 320 mV 左右,自腐蚀电流密度降低了 1 个数量级;5 次和 10 次的 HIPIB 辐照后自腐蚀电位略有上升,区别仅在于 10 次辐照后自腐蚀电流密度比原始试样低了 2 个数量级。表 2 中表面极化电阻  $R_p$  的变化趋势同样保证了上述结果的可靠性。

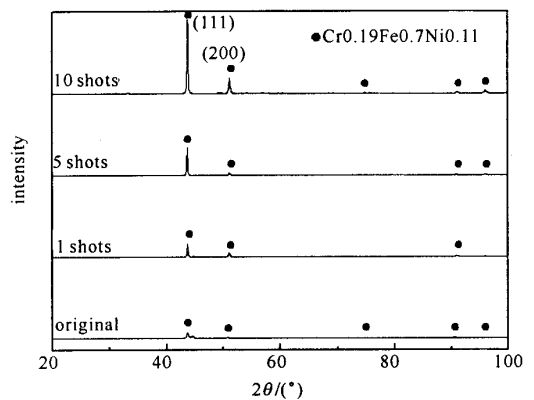


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of 316L stainless steel irradiated by HIPIB at 200 A/cm<sup>2</sup>

图 2 200 A/cm<sup>2</sup> HIPIB 辐照后 316L 不锈钢表面层的 X 射线衍射谱

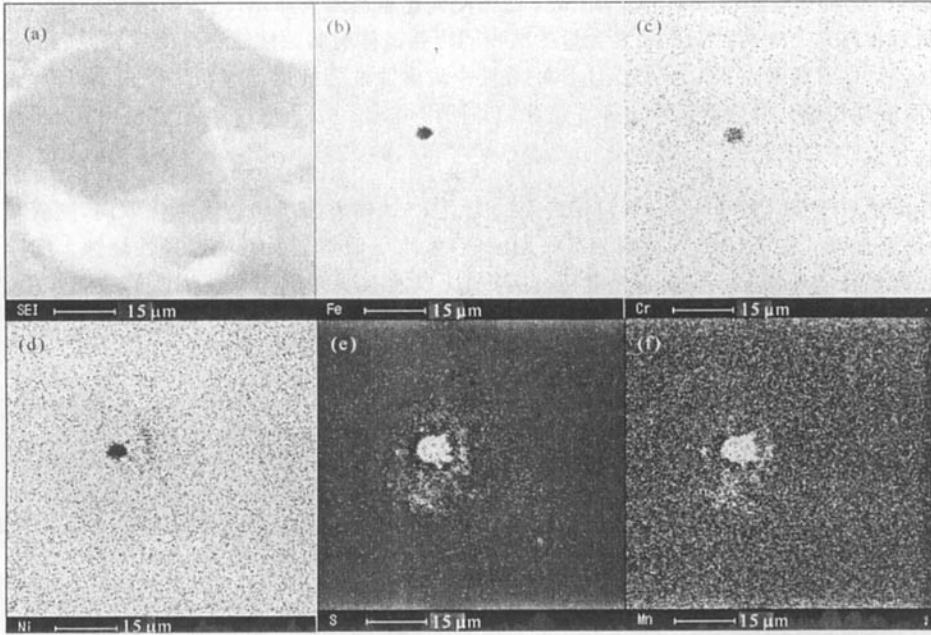


Fig. 3 EPMA analysis of 316L stainless steel surfaces irradiated by HIPIB

图 3 HIPIB 辐照后 316L 不锈钢表面 EPMA 分析

表 2 HIPIB 辐照后 316L 不锈钢表面耐腐蚀性能变化

Table 2 Corrosion resistance change of 316L stainless steel irradiated by HIPIB

shot number	$E_{corr}/mV$	$I_{corr}/nA$	$R_p/\Omega$
0	-311.00	16 350.00	1328.00
1	320.10	745.40	29 130.00
5	366.50	1 104.00	19 670.00
10	388.20	411.10	52 820.00

实验结果表明,不同次数的 HIPIB 辐照均能使 316L 不锈钢的耐腐蚀性能得到提高,具体体现为自腐蚀电位的升高、自腐蚀电流密度的降低和表面极化电阻的增大。分析其原因,认为有以下几个方面:

第一、粗糙的金属表面一般比光滑的表面更易受到腐蚀。这是因为粗糙的表面不仅具有更大的有效表面积与介质接触,易吸附水汽及各种杂质,形成电解质的溶液而加速腐蚀,并且在粗糙的金属表面上所生成表面膜的致密性与附着力都较差,粗糙表面的深洼部分易与凸出部分构成浓差腐蚀电池,也加速腐蚀。而从 SEM 照片可以看出,辐照后 316L 不锈钢表面逐渐光滑化,所以其耐蚀性将得到改善。

第二、由 XRD 分析可知,试样表面层出现了择优取向(形变织构),这是由于 HIPIB 辐照使材料表面发生了强烈的塑性变形,表面层位错密度增加,晶格畸变增大。这种急冷骤热的过程会导致材料表面层晶粒细化,而晶粒的尺寸亦影响耐蚀性。均匀的细晶粒可将杂质均匀分布,点缺陷和线缺陷亦分散,从而抑制了腐蚀的产生。因此在本文中,晶粒细化也是提高 316L 耐蚀性能的原因之一。

第三、大量实验表明,材料的纯净度对其耐蚀性的影响很大。在 HIPIB 与材料表面相互作用过程中,瞬间高能密度注入材料表层,使材料表面快速熔化甚至气化,并形成了许多火山口状的烧蚀坑,大量物质元素从烧蚀坑处向外喷出,这一过程可以形象地用“雨滴”模型进行解释<sup>[10]</sup>。EPMA 分析结果表明,对于 316L 不锈钢, HIPIB 辐照将导致 S 和 Mn 的选择性烧蚀,使其在烧蚀坑中心聚集并向外喷发。而在钢中, S 极易和 Mn

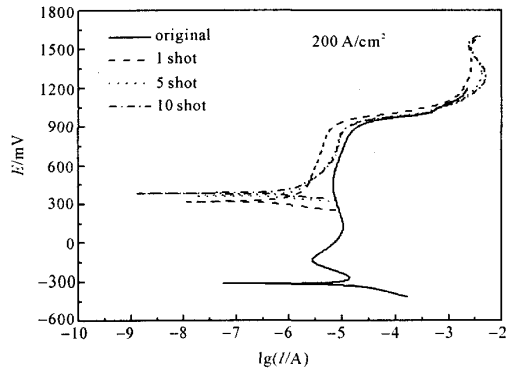


Fig. 4 Potentiodynamic scanning anodic polarization curves of 316L stainless steel irradiated by HIPIB

图 4 HIPIB 辐照前后 316L 不锈钢的动电位扫描阳极极化曲线

形成 MnS, 这种硫化物在电解液中易溶解, 形成点蚀源使钝化膜遭到破坏, 对钢的耐腐蚀性能来讲属于有害杂质。因而辐照后材料表面这两种杂质元素含量的减少同样是试样耐腐蚀性能提高的重要原因。

综上所述, 316L 不锈钢在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中耐腐蚀性能的提高应归因于由 HIPIB 辐照导致的表面光滑化、表面层晶粒细化和杂质元素选择性烧蚀的共同作用。

### 3 结 论

强流脉冲离子束辐照导致了 316L 不锈钢表面的光滑化, 试样表面层出现了择优取向, 随着辐照次数的增加, 二者趋势逐渐加强。在 HIPIB 与材料相互作用瞬间, 发生了低熔点元素的选择性烧蚀。实验中, S 和 Mn 在烧蚀坑中心聚集并向外喷发。在表面光滑化, 晶粒细化以及杂质元素选择性烧蚀的共同作用下, HIPIB 辐照显著提高了 316L 不锈钢在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的耐腐蚀性能。

### 参考文献:

- [1] 石磊, 邱爱慈, 王永昌, 等. 高功率脉冲离子束的产生[J]. 强激光与粒子束, 1999, 11(6): 776-780. (Shi L, Qiu A C, Wang Y C, et al. The generation of high-power pulsed ion beams. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, 11(6): 776-780)
- [2] 赵渭江, 颜莎, 乐小云, 等. 强脉冲离子束材料表面改性研究进展[J]. 核技术, 2003, 26(2): 119-124. (Zhao W J, Yan S, Le X Y, et al. Studies on surface modification of materials by intense pulsed ion beams. *Nuclear Techniques*, 2003, 26(2): 119-124)
- [3] Davis H A, Remnev G E, Stinnett R W, et al. Intense ion-beam treatment of materials[J]. *Mater Res Bull*, 1996, 21: 58-62.
- [4] 乐小云, 赵渭江, 颜莎, 等. 强脉冲离子束辐照金属材料表面热力学效应计算[J]. 强激光与粒子束, 2001, 13(4): 456-460. (Le X Y, Zhao W J, Yan S, et al. Calculation of thermal-mechanical effects on the surface of metallic targets irradiated by intense pulsed ion beams. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, 13(4): 456-460)
- [5] 周南, 牛胜利, 丁升, 等. 强脉冲离子束辐照热-力学效应研究[J]. 强激光与粒子束, 2000, 12(2): 249-253. (Zhou N, Niu S L, Ding S, et al. Study of thermal-mechanical effects generated by strong pulse ion beam. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, 12(2): 249-253)
- [6] Zhu X P, Lei M K, Ma T C. Surface morphology of titanium irradiated by high-intensity pulsed ion beam[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 211: 69-79.
- [7] Akamatsu H, Tanihara Y, Ikeda T, et al. Structural analysis of a high-speed tool steel irradiated by an intense pulsed-ion beam[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2002, 30(5): 1800-1805.
- [8] 何小平, 石磊, 张嘉生, 等. 用偏压法拉第筒测量强流脉冲离子束[J]. 强激光与粒子束, 2000, 12(6): 753-755. (He X P, Shi L, Zhang J S, et al. Mini biased collimated Faraday cups for measurement of intense pulsed ion beams. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, 12(6): 753-755)
- [9] Korotaev A D, Ovchinnikov S V, Pochivalov Y I, et al. Structure-phase states of the metal surface and undersurface layers after the treatment by powerful ion beams[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 105: 84-90.
- [10] 梅显秀, 马腾才, 王秀敏, 等. 强流脉冲离子束辐照 W6Mo5Cr4V2 高速钢表面改性研究[J]. 金属学报, 2003, 39(9): 926-931. (Mei X X, Ma T C, Wang X M, et al. Surface modification of W6Mo5Cr4V2 high-speed steel by high-intensity pulsed ion beam. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(9): 926-931)

## Influence of high-intensity pulsed ion beams irradiation on corrosion resistance of stainless steel

WANG Xu, LIU Chen, WANG Lan-fang, ZHU Mei-li, LEI Ming-kai, ZHANG Jun-shan

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The surface of 316L stainless steel was treated by high-intensity pulsed ion beams(HIPIB). The influence of the HIPIB irradiation on the electrochemical corrosion resistance of 316L stainless steel in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  was investigated. The polarization curves show that the corrosion resistance of the irradiated specimens can be improved markedly, and the free corrosion current depends more on the shot number of HIPIB than the free corrosion potential. The surface morphology and the phase structure in the near surface region of the original and the treated specimens were analyzed with scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Electron probe microanalysis was used to study the distribution of elements on the irradiated specimens. It is found that the HIPIB irradiation can smooth the surface of the targets, and preferred orientation occurred in the surface layer of the treated specimens. Otherwise, selective ablation of impurities occurred during the interaction between HIPIB and the targets. All of these factors result in the improvement of the electrochemical corrosion resistance of 316L.

**Key words:** High-intensity pulsed ion beams; Stainless steel; Corrosion resistance; Irradiation