

# 离子薄层活化及其应用

王震遐

(中国科学院上海原子核研究所)

离子薄层活化 (TLA) 是七十年代后期发展起来的一种核技术<sup>[1]</sup>。在固体材料表面由于某种原因(例如磨损、腐蚀或溅射等)而有质量损失的情况下,这种新技术具有灵敏度高和可以进行原位测量等优点。

离子薄层活化也可称为放射性同位素的工业标记方法,在现代工业上有着广泛的应用价值。它在诸如机械部件的表面磨损、化学腐蚀、等离子侵蚀以及离子溅射等很多方面的研究测试中都是独具一格的手段。

TLA 方法的原理很简单。离子可以通过某种核反应使所要研究材料中的一种(或数种)核素变成放射性同位素,放射出具有一定能量的特征  $\gamma$  射线。如果样品表面有质量损失,显然放射性同位素的数量也将随之减少。用探测器对这种放射性强度进行监督,就可以给出质量损失的有关知识。

材料表面改性,是现代材料科学重要的研究课题,尤其是对工业合金,提高其表面耐摩擦和耐腐蚀性是相当重要的。因为即使现代冶金学能够研制出异常优良的合金,但它们的表面性质仍然可以与基体不同。用离子注入方法来改变固体材料表面性质,这项研究工作目前进行得相当广泛。由于 TLA 方法的主要优点是在活化过程中不改变材料原来表面和基体的性质,因而对离子注入材料表面改性的研究,无疑是一种有价值的方法。

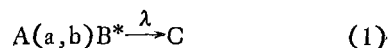
TLA 方法另一个重要的特点是可以使用不同种类和不同能量的离子,来控制活化层的深度,并且可以在特定的地点和面积上进行活化。这些特点如果与中子活化相比,就将显得更为突出。TLA 方法的灵敏度至少为  $0.2 \mu\text{m}$ , 并且可能达到  $10^{-7}\text{cc}$ , 当然这还要由测

量方法决定。

## 一、TLA 方法的基本原理

当荷能离子束射到材料之中,有两种结果是我们感兴趣的:一是离子由于与材料原子的电子之间的碰撞而损失能量,最后停止在距表面一定深度之处,这种穿透深度又叫离子的射程,它与离子的初始能量以及材料的性质有关;二是进入材料中的离子也可能与原子核发生核反应,其反应几率(或者说反应截面)与离子在反应前的动能以及靶核的种类有关。有的核反应可以产生具有合适半衰期的  $\gamma$  放射性同位素,这是我们所需要的。显然这些生成的放射性同位素的浓度在材料表面之下有一定的深度分布。如果由于某种原因(例如磨损、腐蚀和溅射等)材料表面发生了质量损失,那么放射性同位素的含量也将相应减少。因此,测量放射性同位素所放出的  $\gamma$  射线强度随质量损失过程的变化,就可能推断出质量损失过程的细节。

假设用带电粒子  $a$  对选定的核  $A$  进行活化,结果生成放射性同位素  $B^*$ , 然后  $B^*$  通过特有的衰变常数  $\lambda$  ( $\lambda = 0.693/t_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$  是  $B^*$  的半衰期)衰变为  $C$ 。此过程可以写成



若在  $t = 0$  时进行轰击,  $t_b$  时结束轰击,然后再经过  $t_m$  时间后进行测量,则此时放射性同位素  $B^*$  的总活性  $A_B(t_m)$  可以写成

$$A_B(t_m) = \phi \sigma_A N_A [1 - \exp(-\lambda t_b)] \times [\exp(-\lambda t_m)], \quad (2)$$

式中  $\phi$  是入射束流通量 (单位为离子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ), 假设入射离子是在靶中可以起反应的深度范围

内,则 $\phi$ 是不变的; $\sigma_A$ 是核反应截面; $N_A$ 是靶中A核的数目。 $A_B(t_m)$ 所对应的被活化了A元素质量(以g为单位)可以写成

$$G = A_B(t_m)M_A / \{6.02 \times 10^{23} \sigma_A \phi [1 - \exp(-\lambda t_b)] [\exp(-\lambda t_m)] \theta\}, \quad (3)$$

式中 $M_A$ 是A元素的克原子量, $\theta$ 是A元素中进行核反应的同位素的丰度。如果在磨损、腐蚀或溅射过程中,固体材料表面损失了一个厚度为 $\Delta x$ 的薄层( $\Delta x$ 远小于离子射程),此薄层中的反应核素数量应为

$$\Delta N_A = 6.02 \times 10^{23} \rho S \Delta x \theta / M_A.$$

其中 $\rho$ 是材料中A元素的密度, $S$ 是束流轰击面积。此时相应的活性近似为

$$\Delta A_B(t_m) = \{ \phi \bar{\sigma}_A^* 6.02 \times 10^{23} \rho S \Delta x \theta [1 - \exp(-\lambda t_b)] [\exp(-\lambda t_m)] \} / M_A, \quad (4)$$

而相应的质量损失则为

$$\Delta G = \rho S \Delta x = \Delta A_B(t_m) M_A / \{ 6.02 \times 10^{23} \bar{\sigma}_A^* \phi [1 - \exp(-\lambda t_b)] \times \exp(-\lambda t_m) \}, \quad (5)$$

式中 $\bar{\sigma}_A^*$ 是入射离子在 $\Delta x$ 层内平均能量所对应的反应截面。

(5)式给出了质量损失与活性减少量(这里不包括自然衰变的减少)之间的关系,是利用薄层活化方法研究质量损失的基础。

下面以质子辐照铁元素为例加以具体说明。例如核反应 $^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$ 所产生的放射性同位素 $^{56}\text{Co}$ ,半衰期为78.8天,它放出的特征 $\gamma$ 射线的能量为847keV,显然都很合适。再从这个反应的激发曲线来看<sup>[2]</sup>图1(a),在质子能量约为13MeV时,截面约为350mb,为极大值,因此选取这样能量的质子来进行活化是合适的。另外,13MeV质子在铁中的能量损失曲线如图1(b)所示<sup>[3]</sup>。因此根据图1(a),(b)可以推导出 $^{56}\text{Co}$ 活性的深度分布,如图1(c)所示。如果在质量损失过程中固体表面减少了 $\Delta x$ 薄层,那么相应地也必然有 $^{56}\text{Co}$ 活性的减少,因而对 $^{56}\text{Co}$ 放射性强度进行监督测量,就可以获得此过程中的质量损失与时间的定量关系。这是利用离子薄层活性(TLA)方法来研究固体表面

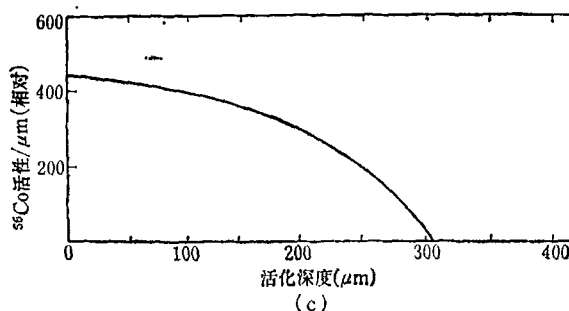
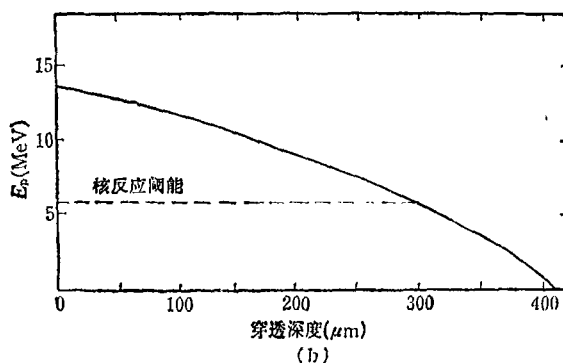
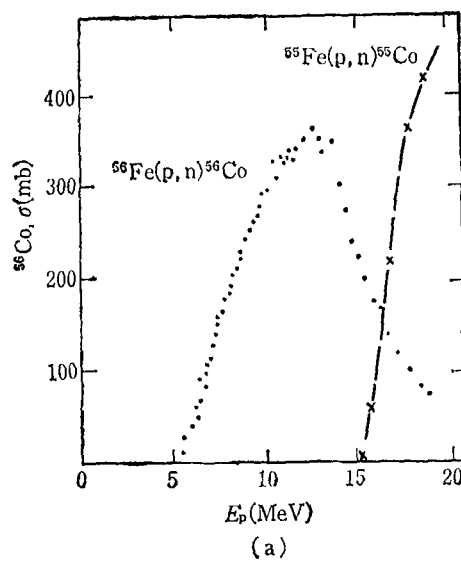


图1 通过 $^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$ 反应进行活化  
(a)  $^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$ 反应激发曲线;  
(b) 13 MeV质子在铁中的能量损失曲线;  
(c) 由13 MeV质子产生的放射性同位素 $^{56}\text{Co}$ 在铁中的深度分布

质量损失的基本原理。

在下一节中,我们将分别对单层活化方法、双层活化方法以及反冲注入方法的应用进行讨论。另外,还将提到用 $^{252}\text{Cf}$ 裂变碎块注入材料

表面层进行放射性标记的试验，以及把这种新的超薄层双层活化方法应用于现实测量的可能性。

## 二、TLA 方法的应用

离子的表面薄层活化方法已经在摩擦和腐蚀等研究领域得到重要的应用，现在对在实际应用中的几个问题分别讨论如下：

### 1. 表面薄层活化的几何安排

在磨损和腐蚀过程中，会涉及到各种较复杂的几何形状的部件。同时，由于在过程中受磨损或腐蚀部件的部位和面积大小各不相同，因此对具有不同几何形状的部件进行活化的面积和部位应当加以限制和选择。对活化轰击的安排应要求从加速器引出的离子束不仅需要聚焦，而且应当能够进行扫描。另外，安放工件的装置应能转动和平行移动。具备了以上条件，就可能对通常形状的零、部件进行定点活化，圆周带区活化，以及在相当大的平面上进行活化。因此，加速器外束的引出是人们关心的重要技术问题。目前外束的引出方法有两种：一种是“小孔引出法”，即在加速器的束流引出管道末端法兰上加工一个直径很小的孔，让聚焦的束流在动态平衡的高真空状态下从这个小孔射到空气之中。当然这种方法所引出的外束斑点极小，一般为几个微米量级，因而不大可能对工件进行大面积活化。另一种是在较大的末端法兰孔上封以薄膜，使束流穿过薄膜引出，即所谓“薄膜引出法”。这种方法的缺点是束流的能散度较大，同时用于真空密封的薄膜一般均需要冷却。但由于此法的主要优点是束斑相当大，束流强度也相应提高，可以满足大工件辐照的要求，并且工件的转动和移动也非常方便，因而它是目前人们普遍采用的有效方法。当然，具体活化方式的选择要根据部件的形状和活化部位的要求而定。

### 2. 活化层质量损失的测定

图 2 是一种在机械磨损过程中质量损失测量的典型安排示意图，其中已经活化了的受磨

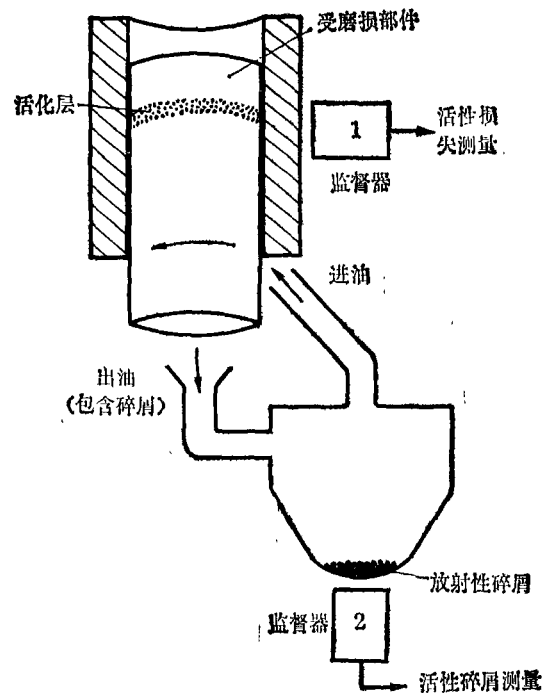


图 2

损部件(例如机器的转轴)处于工作状态。活化层中放射性同位素所放出的 $\gamma$ 射线穿过装置的外壳(例如机器的轴承)用监督器进行测量。在磨损过程中，原来的放射性强度将逐渐减少，从而可以决定质量损失随磨损时间的递减关系。与此同时，磨损的碎屑将随同注入的油液经过滤之后沉集于油液流动回路容器的底部，用置于该处的监督器 2 进行测量，这种测量可以获得质量损失与磨损时间的递增关系。监督器一般使用 NaI(Tl) 闪烁谱仪，也可用 Ge(Li) 半导体谱仪。根据不同的具体要求，监督器 1 和 2 可以同时使用，也可分别使用。

### 3. 对均匀质量损失过程的研究

在机械部件之间的磨损或离子对固体表面的溅射等过程中，质量损失往往是均匀的。此时对整个活化面积的测量，可以反应出此面积上任何一点的质量损失情况。一般可以选取铁、镍、铜和锌等元素进行活化，因为在工业合金中这些元素是经常碰到的。

对固体表面的均匀质量损失，只需针对某一种选定的核素进行活化反应，即进行所谓“单

层活化”就可以了。例如，机械零、部件最常使用的钢材都含有铁，因此在磨损研究中最常使用的核反应是用质子轰击<sup>56</sup>Fe，可以通过核反应<sup>56</sup>Fe(p,n)<sup>56</sup>Co产生放射性同位素<sup>56</sup>Co。

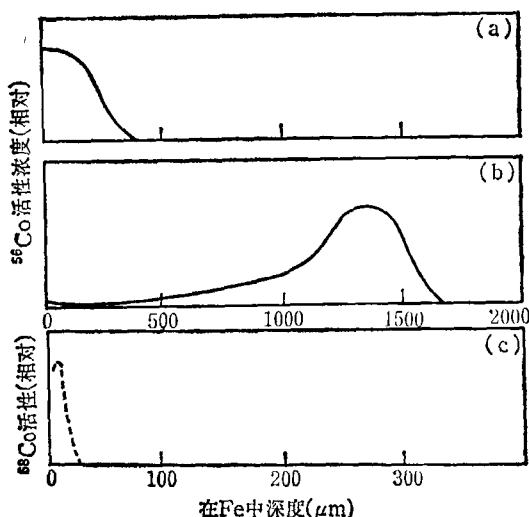


图3 <sup>56</sup>Co和<sup>58</sup>Co活性在铁中深度分布的比较  
(a)和(b)分别为通过<sup>56</sup>Fe(p,n)<sup>56</sup>Co反应, 13MeV质子和30MeV质子产生的<sup>56</sup>Co的深度分布,(c)为通过<sup>56</sup>Fe(<sup>7</sup>Li, αn)<sup>58</sup>Co反应, 24MeV<sup>7</sup>Li离子产生的<sup>58</sup>Co的深度分布

在表面质量损失研究过程中,对具体的研究对象需要确定具体的活化厚度。对此,我们可以选取不同种类的人射离子或具有不同能量的离子来进行活化,并进行深度分布的比较(见图3)。可以看出,30MeV质子的活化深度约为1700μm,比13MeV质子的活化深度(~300μm)要深得多。24MeV的<sup>7</sup>Li离子的活化深度只有25μm,被称为“超薄层”活化。用<sup>7</sup>Li轰击铁,通过核反应<sup>56</sup>Fe(<sup>7</sup>Li, <sup>3</sup>He)<sup>58</sup>Co产生放射性同位素<sup>58</sup>Co,它的半衰期是71.3天,所放出的特征γ射线的能量为810.8keV,也是一种合适的反应。

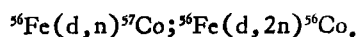
利用氘束也可以对感兴趣的核素进行活化,例如对锌活化就是一例。有一种被称为ZAMAK4的锌合金(含96%的Zn和4%的Al)是制造汽化器的材料,这种汽化器是目前用酒精代替汽油时使用的设备。由于酒精对汽化器的内壁有腐蚀作用,因而人们采用对Zn进行薄层活化的方法来对这一问题进行研究<sup>[4]</sup>,期

望能提高耐腐蚀性能。合适的核反应有<sup>64</sup>Zn(d, p)<sup>63</sup>Zn。<sup>63</sup>Zn的半衰期为244天,衰变时放出的特征γ射线能量为1.116MeV。氘核轰击Zn元素时当然也可能产生其它干扰反应,例如,可以产生<sup>66</sup>Zn(d, p)<sup>67</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn(d, p)<sup>68</sup>Zn和<sup>68</sup>Zn(d, p)<sup>69</sup>Zn反应等。但是这些反应所生成的放射性同位素的半衰期都很短,例如<sup>69</sup>Zn的半衰期只有55.6分钟,因此通过一定时间的“冷却”即可排除掉。

#### 4. 对非均匀质量损失的研究

很多固体材料表面被侵蚀时可能是非均匀的。例如坑蚀、钻蚀等局部腐蚀现象就属于这一类。此时如果只使用一种核反应来进行活化,所测量的结果只能反映出平均质量损失情况,不能给出侵蚀过程的细节。近来有人用“双层活化法”来研究非均匀质量损失过程,可以获得局部侵蚀过程的许多信息<sup>[5]</sup>。这种方法在原则上是选取两种以上的合适核反应,分别或同时对靶材料表面层进行活化,同时要特别控制使两者具有不同的活化深度,以及两者所产生的放射性同位素应当具有可以比较的半衰期和不同能量的特征γ射线。

铁是最常用的工业材料,利用氘核轰击铁可以同时达到双层活化目的。例如用12.5MeV的氘核轰击<sup>56</sup>Fe,可以同时产生下面两种核反应:



关于放射性同位素<sup>56</sup>Co,在前面已经提及过。至于<sup>57</sup>Co,也是一种很合适的放射性同位素。它的半衰期为270天,其特征γ射线的能量是122keV,可以和<sup>56</sup>Co的γ射线很好地分开。

图4(a)给出了<sup>56</sup>Co和<sup>57</sup>Co活性的深度分布。可以看出<sup>56</sup>Co的深度只有约100μm,而<sup>57</sup>Co则在200μm以上。一般把前者叫浅活化层,后者称为深活化层。图4(b)表示出这两种放射性同位素活性随均匀表面质量损失的变化百分数。如果所研究的表面质量损失是均匀的,此时同时测量<sup>56</sup>Co和<sup>57</sup>Co的活性损失,相对应的点的轨迹如图4(c)中的实线所示。如果这种损失是非均匀的,显然<sup>56</sup>Co的活性损失将比在

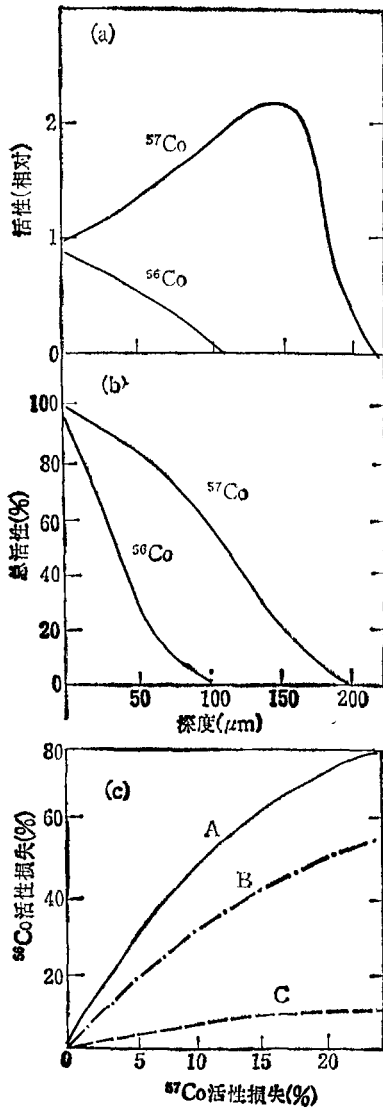


图 4 采用  $^{56}\text{Fe}(d,n)^{57}\text{Co}$  和  $^{56}\text{Fe}(d, 2n)^{56}\text{Co}$  反应进行双层活化示意图  
 (a)  $^{56}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Co}$  活性的深度分布;  
 (b) 二者的总活性损失的百分数;  
 (c) 二者活性损失的轨迹

均匀损失情况下给定的预期值要小, 因此其轨迹应当处在图 4(c) 中实线的下方. 在图 4(c) 中, 我们给出了两类非均匀腐蚀凹坑轨迹的估计, 其中曲线 A 表示均匀质量损失, 曲线 B 表示表面下的腐蚀凹坑呈锥体形状, 是非均匀质量损失, 而曲线 C 则表示球体或瓶状体形状腐蚀凹坑的情况, 也是非均匀质量损失. 在实际测量中, 非均匀质量损失过程的存在, 可以从实测的

物理

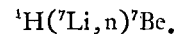
活性损失轨迹低于所预期的均匀质量损失轨迹来断定, 但是非均匀质量损失的细节, 就需要进一步仔细分析研究. 然而双层活化方法的采用, 有可能获得腐蚀凹坑大小分布以及其进展情况等方面更加广泛的信息.

### 5. 用于对放射性敏感材料的研究

对于金属和金属合金, 用离子直接进行轰击活化是合适的. 在活化时产生很低水平 (约  $1\mu\text{Ci}$ ) 的放射性所需要的离子通量 (约  $10^{16}$  离子/ $\text{cm}^2$ ), 对材料表面和基体性质的影响可以忽略不计. 但对半导体和绝缘体材料, 它们的辐射损伤阈值往往很低, 因而用离子直接进行活化一般是不允许的.

解决辐射损伤阈值低的材料表面活化的办法之一, 是采用反冲注入法. 此方法的基本原理是用离子去轰击一个预先设计的、紧贴在样品表面的“牺牲 (sacrificial) 靶”, 在这个靶片内产生的选定放射性同位素, 反冲进入所要研究的材料之中. 在实验安排中, 不仅要求所产生的放射性同位素有足够的反冲能量, 而且应当控制离子束的能量, 使其不致直接打到待研究的材料之上, 当然这时要求“牺牲靶”具有合适的厚度.

利用反冲注入法曾经对塑料和聚合物进行过表面活化分析<sup>[6]</sup>, 合适的核反应之一是



${}^7\text{Be}$  的衰变方式是轨道电子俘获, 半衰期为 53.28 天, 放出的能量为 478keV 的特征  $\gamma$  射线. 理论预期和实验测试均表明, 这种对辐射敏感材料的活化反冲注入方法是可行的. 注入的放射性核素的深度分布可以通过改变入射离子束的能量和“牺牲靶”的厚度来控制, 同时被注入材料的损伤也可以保持在可以允许的低水平.

例如, J. H. Shea 等人在 1980 年讨论过一种用裂变碎块注入的方法<sup>[7]</sup>, 可使裂变源  ${}^{252}\text{Cf}$  所放出的裂变碎块注入到待研究的材料之中. 由于  ${}^{252}\text{Cf}$  的裂变碎块 (如  ${}^{140}\text{Ba}$  和  ${}^{103}\text{Ru}$  等) 本身都具有合适的半衰期和特征  $\gamma$  射线能量, 而且它们的质量相当大, 在一般固体材料中的

射程很短,因而可以对被研究材料很浅的表面层进行标记。例如在像 Makrofol 这样较轻的材料中,裂变碎块的最大射程也只有  $\sim 25\mu\text{m}$ ,而且两种碎块的分布有重叠区域( $^{140}\text{Ba}$  注入较深,  $^{103}\text{Ru}$  注入较浅)。因此,  $^{140}\text{Ba}$  和  $^{103}\text{Ru}$  裂变碎块在材料中的注入不仅可以用于超薄层活化,而且能够被用来进行双层活化。显然这是一种非均匀质量损失研究的新手段。

这种裂变碎块注入方法的另一个突出优点就是不需要加速器和任何离子源设备,因而设备非常简单。当然,这种方法也有一个弱点,即一般需要很长的注入时间。注入剂量的标准要求,一般至少为  $0.1\mu\text{Ci}$ ,如果是这样的话,那么在使用  $150\mu\text{Ci}^{252}\text{Cf}$  源时,大约需要数十天的注

入时间。当然,  $^{252}\text{Cf}$  源增强时,注入时间是可以相应缩短的。

### 参 考 文 献

- [1] T. W. Conlon, *Tribology Intern.*, 12(1979), 60; D. H. J. Goodall et al., *J. Nucl. Mat.*, 76(1978), 492.
- [2] J. N. Barrandon et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 127(1975), 269.
- [3] J. F. Ziegler, *The Stopping and ranges of ions in matter*, Vol. 5, Pergaman, New York.
- [4] V. H. Rotberg, T. C. Acquadro, *Nucl. Instr. Meth.*, 222(1984), 608.
- [5] J. Ashea, T. W. Conlon, *Nucl. Instr. Meth.*, 179(1981), 201.
- [6] J. Ashea et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 178(1980), 293.
- [7] J. H. Shea, T. W. Conlon, *Nucl. Instr. Meth.*, 177(1980), 613.

(上接第 44 页)

吸收体的温升在最大量程时不超过  $250^\circ\text{C}$ 。全量程再分为四档,分别经电路补偿后校准,确保了测量时的线性及精度。

探测器设计成恒温型<sup>[3]</sup>。辐射吸收体与探测器外壳之间是绝热的。每次测量的是吸收体吸收辐射时所引起的温升的绝对值。吸收体在装架中用尽可能短的热电丝本身作支承,以减少与其它零件间的接触。热电偶冷端热沉不仅与外壳是绝热的,还在中间增加了一个屏蔽套,因而减少了环境温度、气流和电磁场的干扰。这种结构保证了量热探测器在一般光学实验室内条件下,十分钟内产生的漂移小于几个  $\mu\text{W}$ 。

### 三、测试仪整机

研制了与前述探测器相匹配的低噪声 ( $0.1\mu\text{V}$ )、高增益 (80dB)、高精度的线性放大器;研制了毫伏级精度的模拟峰值保持电路及分别对功率和能量进行标定的校准电路;经过 A/D 转换将测量结果用三位半数码管显示。已通过鉴定的 LPE-1 型辐射测量仪的主要技术指标如下:

(1) 测量对象: 在紫外至远红外的宽波段范围内,可以对连续激光(或其它光辐射)的功率和脉冲激光(或其它光辐射)的能量进行测量。

(2) 光谱响应范围:  $0.25\text{--}25\mu\text{m}$ 。

(3) 受光面积:  $\phi 10\text{mm}$  圆形,接收面响应不均匀性偏差  $<1\%$ 。

(4) 最大峰值功率密度:  $100\text{MW}/\text{cm}^2$ 。

(5) 量程:  $1999\mu\text{W}$ ,  $19.99\text{mW}$ ,  $199.9\text{mW}$ ,  $1.999\text{W}$ ;  $1999\mu\text{J}$ ,  $19.99\text{mJ}$ ,  $199.9\text{mJ}$ ,  $1.999\text{J}$ 。

(6) 响应时间:  $<0.4\text{s}$ 。

(7) 温漂:  $<$ 满量程  $\pm 1\%$  (10min)

(8) 精度:  $5\%$ 。

LPE-1 型宽光谱响应、数字式激光功率能量测试仪于 1985 年获得中国科学院科学技术成果一等奖。

### 参 考 文 献

- [1] Lecture for AAPM, (1976).
- [2] J. S. Preston, *J. Phys. E*, 4(1971), 969--972.
- [3] S. R. Gunn, *J Phys. E*, 6(1973), 105.