

# 强流脉冲电子束诱发纯镍表层纳米结构的形成机制<sup>\*</sup>

程笃庆 关庆丰<sup>†</sup> 朱 健 邱东华 程秀围 王雪涛

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2008 年 10 月 13 日收到, 2009 年 1 月 4 日收到修改稿)

利用强流脉冲电子束(HCPEB)技术对多晶纯镍进行了表面处理,并采用扫描电镜和透射电镜对强流脉冲电子束诱发的表面及亚表面的微观组织结构进行了分析.实验结果表明,HCPEB 辐照后表面熔化,形成了深度约为 2  $\mu\text{m}$  的重熔层,快速的凝固使重熔层中形成晶粒尺寸约为 80 nm 的纳米结构.位于轰击表面下方 5—15  $\mu\text{m}$  深度范围内强烈塑性变形引起的位错墙和其内部的亚位错墙结构是该区域的主要结构特征.这些缺陷结构通过互相交割细化晶粒,最终导致尺寸约为 10 nm 的纳米晶粒的形成.

关键词:强流脉冲电子束,纳米结构,多晶纯镍,位错墙

PACC:8116,6180,8140

## 1. 引 言

纳米材料因其具有超细的晶粒尺寸和高体积分数的晶界而呈现出许多特殊的物理、化学和力学性能.近 20 年来在世界范围内引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>.许多纳米金属及合金具有很高的强度和硬度以及优良的摩擦磨损性能<sup>[2,3]</sup>.在低温下由于其超塑性的增强使其工作稳定性得到了极大的改进<sup>[4]</sup>.这些优良的性能使纳米材料成为极具潜力的新型工程材料.

材料的失效对其表面结构与性能十分敏感,绝大多数情况下材料的失效都发生在表面,因此表面结构和性能的改进可以有效地提高材料的服役寿命.随着对纳米材料优良性能认识的逐渐深入,我们有理由期待利用表面纳米化达到改善材料机械性能的目的.

强流脉冲电子束(HCPEB)技术是近年来出现的一种新型材料表面改性技术<sup>[5]</sup>.在脉冲电子束轰击材料的瞬时过程中,较高的能量( $10^8$ — $10^9$  W/ $\text{cm}^2$ )在非常短的时间内(几纳秒到几微秒)作用在材料的表层,造成材料表面极为快速的加热和冷却,甚至使材料表层熔化、蒸发并快速凝固,在此过程中诱发的应力场能够引起材料表层快速而强烈的变形,

从而造成特殊的改性效果.在我们前期的研究工作中曾经发现 HCPEB 轰击可以在碳钢表层区域诱发纳米结构<sup>[6,7]</sup>.有鉴于此,本文利用 HCPEB 技术对金属纯 Ni 进行表面处理,并对其诱发的表层微观结构进行详细分析,重点研究表层纳米结构及其形成机制.

## 2. 实验方法

选择纯镍为实验材料进行强流脉冲电子束表面处理.使用轧制纯镍(99.9%)为原材料,电火花线切割制成 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  6 mm 的样品,为了消除样品在轧制过程中的残余内应力,并且使晶粒均匀化,在真空炉中进行退火处理,退火温度为 700  $^\circ\text{C}$ ,保温 2 h.将样品磨光、抛光后在 Nadezhda-2 型强流脉冲电子束装置上进行表面处理,实验参数如下:加速电压为 21.6 kV,靶源距离为 80 mm,脉冲次数分别为 1, 5, 10 次.

采用 JEOL JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL-2100 透射电子显微镜(TEM)进行微观结构分析.用于透射电子显微镜观察的薄膜采用从基体一侧预减薄、凹坑减薄(dimpling),最后进行双喷电解减薄的方法制备而成.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50671042)、江苏大学科技创新团队和江苏大学高级人才基金(批准号 07JDC032)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn

### 3. 实验结果及分析

#### 3.1. HCPEB 处理后的表面结构

图 1 为未经处理的原始样品的金相形貌, 从图中可以看出样品晶粒大小分布均匀, 平均晶粒尺寸约为 20—30  $\mu\text{m}$ , 晶粒内部比较干净. 在个别晶粒中出现退火孪晶结构, 这些退火孪晶呈条带状, 宽度约为 2—3  $\mu\text{m}$ . 通常孪晶穿越整个晶粒, 终止于晶界处, 但也有部分孪晶终止于晶粒内部.

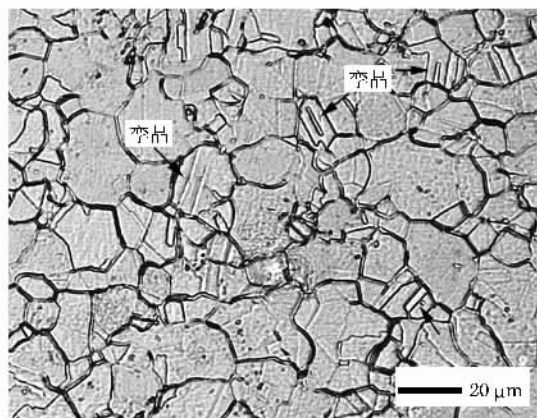


图 1 原始样品金相形貌( 水腐蚀 )

图 2(a) 为 HCPEB 处理后纯 Ni 表面未经腐蚀的低倍 SEM 像( 能量 21.6 keV, 5 次脉冲 ). 从图中可以看出, 轰击后表面局部区域出现了典型的熔坑形貌.

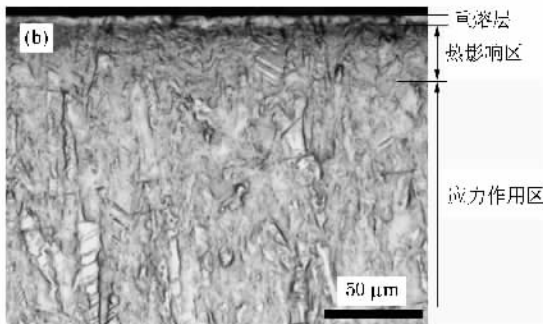
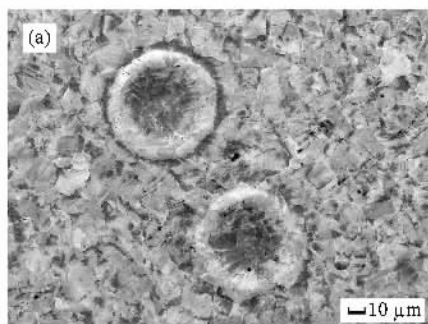


图 2 HCPEB 处理后纯 Ni 表面及横截面的 SEM 像 (a) 未经腐蚀的表面形貌 (b) 横截面腐蚀后形貌

继续放大图 3, 我们发现表面熔坑以外区域的晶粒尺寸发生了巨大变化, 如图 4 所示. HCPEB 脉冲轰击后纯 Ni 表面出现了尺寸分布十分均匀的纳米结构. 根据图 4 可以直接测量出纳米晶粒尺寸约

熔坑周围突出, 心部下凹, 类似于火山喷发后形成的火山坑. 在火山坑之间的区域内没有观察到明显的熔化迹象, 晶界清晰可见, 并且很多晶粒沿晶界处产生了微裂纹.

图 2(b) 为 HCPEB 处理后的横截面形貌, 其他轰击次数下样品的横截面组织与此大致相同. 从图中可以看出, 轰击表面有一层很薄的难于腐蚀的白亮层, 厚度小于 2  $\mu\text{m}$ . 根据前期的研究结果<sup>[8]</sup>, 这一难于腐蚀的白亮层是由于表面熔化并在随后的快速冷却过程中形成的重熔组织. 在表面重熔层以下是热影响区, 大约为 30  $\mu\text{m}$  深. 观察结果显示在热影响区之下直到距表面约 800  $\mu\text{m}$  的深度范围内, 与原来的基体组织相比也发生了很大变化, 出现了与轧制结构相类似的垂直于表面的条带结构. 在此区域内观察到大量的变形结构, 表明该区域发生了强烈的塑性变形, 为应力诱发结构. 800  $\mu\text{m}$  以下为基体组织. 据此可以沿电子束入射方向从轰击表面往下将横截面组织分为四个区域, 重熔层、热影响区、应力作用区以及基体.

图 3 为五次 HCPEB 脉冲轰击后表面熔坑以外区域未经腐蚀的 SEM 像. 由图 3 可见轰击表面的晶界清晰可见, 有些区域的晶界甚至发生开裂, 表明晶粒之间存在很大的微观应力. 从图 3 还可以看出, 纯 Ni 经强流脉冲电子束轰击后几乎所有的晶粒内都存在着密集的变形条带, 这些变形条带并未穿越晶界, 有些滑移线之间甚至与孪晶片形成交叉, 表明 HCPEB 处理在表层诱发了极为强烈的塑性变形.

为 80 nm, 均匀地分布在除熔坑之外的整个表面. 能谱分析(EDS)表明 HCPEB 轰击后样品表面并未发生氧化, 因此可以断定表面纳米结构的形成与氧化无关.

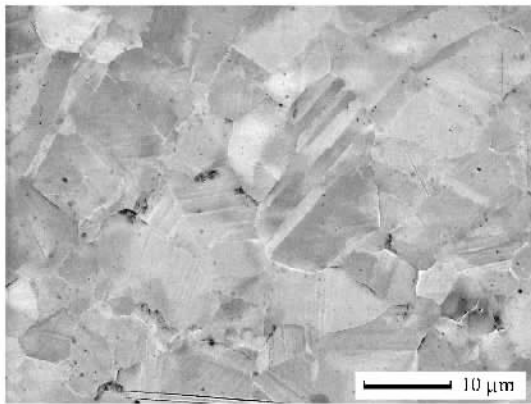


图3 五次 HCPEB 处理后表面熔坑以外区域未经腐蚀的 SEM 像

### 3.2. HCPEB 处理后的亚表层结构

根据 TEM 样品的制备工艺过程,TEM 样品观察区域应该位于表面下方 5—15  $\mu\text{m}$  处,因此该区域属

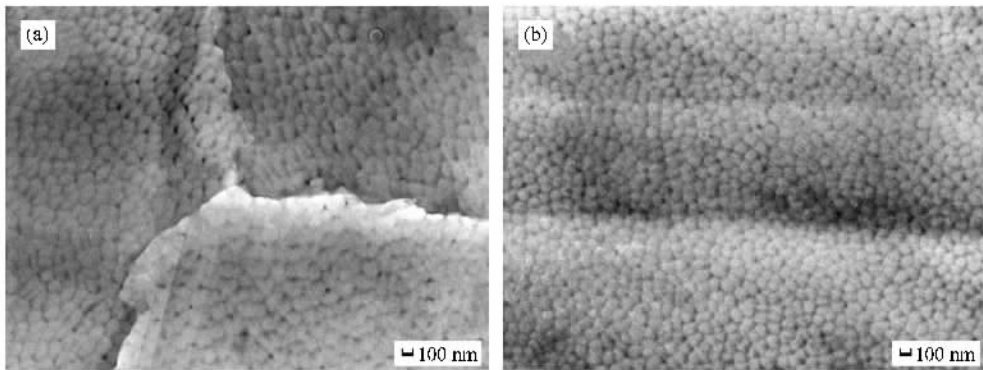


图4 五次 HCPEB 处理后表面纳米结构的 SEM 形貌 (a)晶界附件 (b)晶粒内部

位错墙结构是材料强烈塑性变形中常见的缺陷结构,其产生主要是由于位错堆积和重排过程中降低其自身总能量的一种结果<sup>[9]</sup>.曾经在 Cu, Fe 等各种材料的强烈塑性变形过程中都发现了这种结构<sup>[9,10]</sup>,但位错墙内的亚位错墙结构还未曾见诸文献报道.有文献显示位错墙间距随应变速率的增加而减小<sup>[11]</sup>,因此本实验中的亚位错墙结构可能与 HCPEB 在材料表层诱发的极高的应变速率有关.

图 6(a)(b)分别显示了 5,10 次轰击后样品中层片状亚晶粒结构,1 次轰击样品中未能观察到类似的结构.与位错墙相似的是每个层片宽度约为 200—300 nm,长度超过几微米,这些层片彼此互相平行,间距大致相等.与位错墙不同的是每个层片单元在长轴方向上被一个明显的边界分割,边界十分清晰,明显比位错胞的边界薄且明锐,其晶体学特性

于亚表层内的热影响区,为应力诱发的变形结构.

图 5 为 1,5,10 次 HCPEB 轰击后观察到的稠密位错墙结构,内插图为各自的选区衍射图(SAED).图 5(a)显示 1 次轰击样品中的位错墙较为模糊,多次轰击样品位错墙边界(图 5(b),(c))则十分清晰.墙壁彼此之间大体上互相平行,间距在 200—300 nm 之间,长度约几微米,偶尔也有分叉现象(图 5(b))出现.位错墙通常被晶界或孪晶界阻断,彼此之间几乎没有晶体取向差.有趣的是,5,10 次轰击样品中的位错墙还存在亚位错墙结构,如图 5(b)—(d)所示.亚位错墙彼此之间也互相平行,间距约为 20 nm,彼此之间也没有取向差.SAED 分析显示位错墙长轴边界与(111)衍射斑点和中心斑点的连线垂直(图 5(a),(b)),表明位错墙边界为属于(111)晶面,进一步分析表明这种变形结构应属于(111) [112]型剪切变形结构;而亚位错胞则属于(200) [110]型,如图 5(b)—(d)中内插图所示.

也属于(111) [112]型.层片内部亚位错墙结构已经不明显或完全消失,电子衍射图显示边界两侧有一个很小的取向差,通常都小于  $2^\circ$ ,因此可以将其看成小角晶界.

我们知道,HCPEB 轰击材料时在材料表层诱发幅值很大的应力并造成十分强烈的塑性变形.在应力的作用下表层晶粒内部位错会源源不断的产生并在晶粒内部运动,处于保持其自身总能量最低的要求而形成位错墙结构.从实验结果来看,一次轰击即可产生位错墙,但位错墙之间并未产生可观测的取向差.随着轰击次数的增加,位错墙上堆积的位错也逐渐增加,位错堆积的结果会使位错墙两侧的晶体取向发生微小的改变,即位错墙逐渐向小角晶界转变,成为亚晶粒.在随后的轰击过程中位错墙之间的晶体可以看成独立的晶粒继续产生位错,这些新产

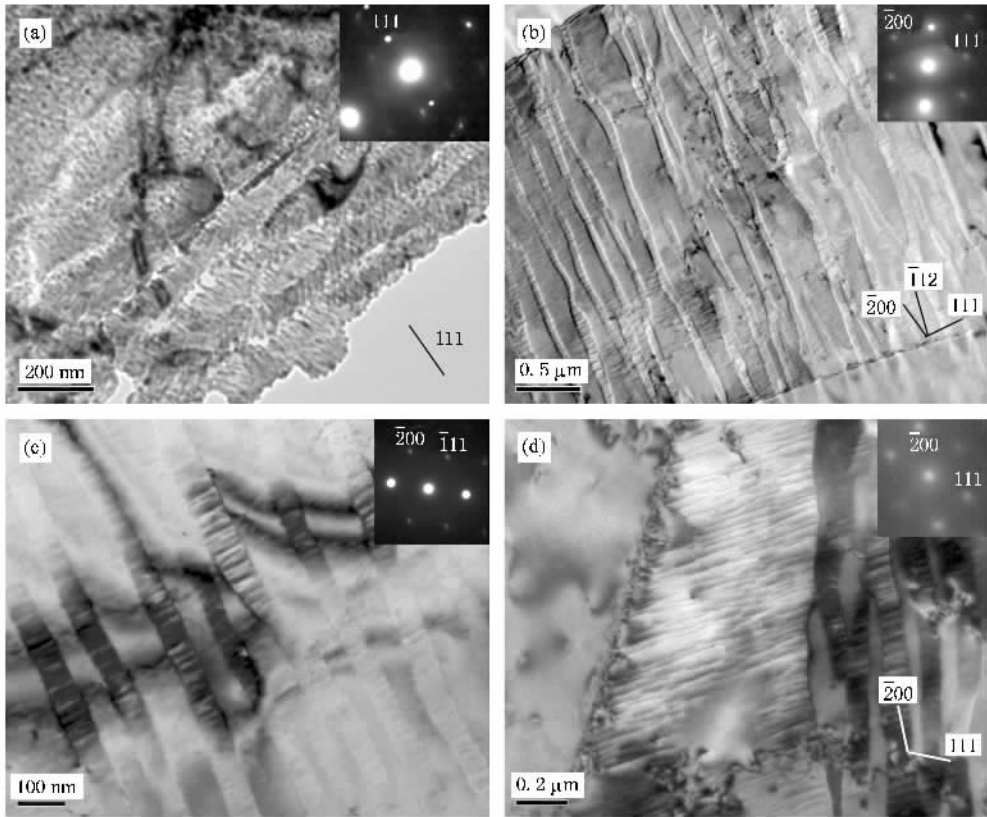


图 5 不同次 HCPEB 脉冲轰击后的位错墙结构 内插图为各自的选区衍射图。(a)1 次 (b)5 次 (c)10 次 (d)亚位错墙结构

生的位错有可能在亚晶粒中运动并按上述原则形成新的位错墙,即图 5(d)所示的亚位错墙.这些亚位错墙在随后的过程中可能会被原来的位错墙吸收,从而使其取向差逐渐变大,最终转变为图 6 所示的亚晶界.当然,亚位错墙也存在吸收位错转变为亚晶界的可能性.

如果位错按上述机制产生和运动,在反复塑性变形和高应变速率的作用下,这些亚晶界将会使晶

粒分割成亚晶粒,造成晶粒细化.图 7(a)是 HCPEB 处理 1 次后表层组织的 TEM 像.可以看出,晶界附近位错密度明显高于晶粒内部,晶粒尺寸范围在 1 μm 左右,与原始样品晶粒大小相比,晶粒发生了明显的细化.而在多次轰击样品中(图 7(b)(c)),位错墙与亚位错墙相互交割后能够造成晶粒的进一步细化.图中清楚地显示了由于这些位错墙缺陷互相交割导致纳米晶粒的形成过程,最终可产生晶粒尺

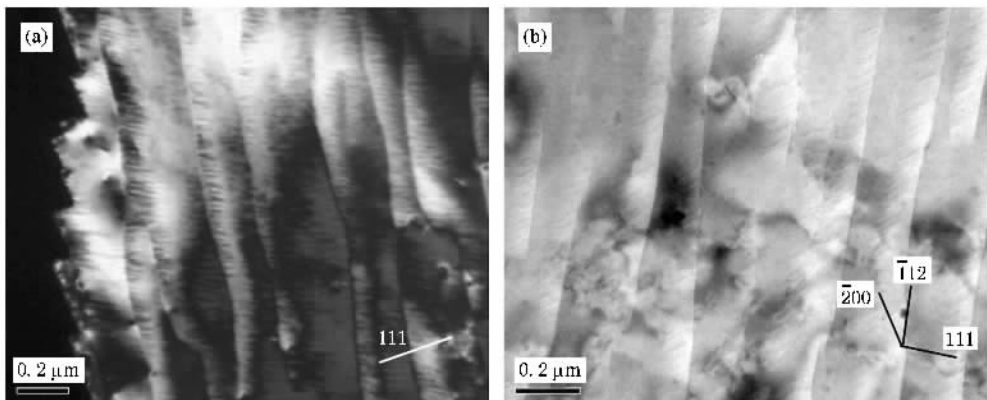


图 6 HCPEB 处理后样品中层片状亚晶粒结构 (a)5 次轰击后 (b)10 次轰击后

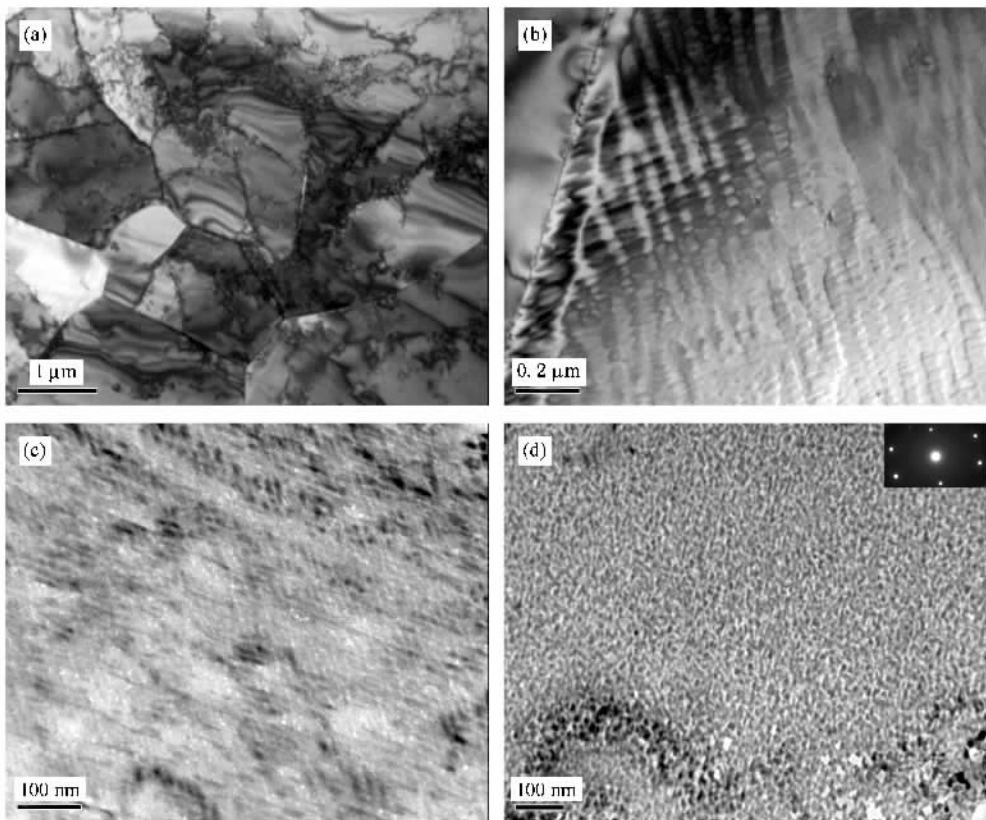


图7 HCPEB处理后晶粒细化过程的TEM分析 (a)1次轰击后(b),(c)5次轰击后样品中位错墙和亚位错墙交割后导致的晶粒细化(d)10次轰击后形成的取向高度一致的纳米结构

寸在 10 nm 左右且取向几乎完全一致的纳米结构, 如图 7(d)所示。

## 4. 讨 论

目前有多种途径制备纳米材料,如通过强烈的塑性变形使材料产生高密度缺陷而致自由能升高,转变形成亚稳态纳米结构;通过蒸发、溅射等沉积方法,以非晶态为起始相,在晶化过程中生长成纳米材料等等。

在强流脉冲电子束处理条件下,有两种可能的表层纳米晶粒的形成机制:

1) HCPEB 轰击纯镍,导致表层重熔,并快速冷却.冷却过程中表层热传导系数最高,致使温度迅速降低,晶粒来不及长大,从而在表面层形成纳米结构。

2) 由于强流脉冲电子束的特点,较高的能量在非常短的时间内作用在材料的表层,造成材料内部发生强烈的塑性变形,并具有高速的应变速率,同时塑性变形的结果也使得表层积聚了高密度的缺陷,如高密度的位错、位错墙以及亚位错墙等互相交割

后在材料内形成亚稳态的纳米晶结构<sup>[9,10]</sup>。

我们注意到,在 HCPEB 处理表面(见图 4)和亚表层(见图 7)中观察到的纳米结构无论从尺寸还是形态上都有较大区别,这表明这两个区域上分别形成的纳米结构具有不同的形成机制.根据我们的实验结果,表面的纳米结构位于重熔(白亮)层中,而在横截面的其他深度区域内都未能观察到与此完全相同的结构.以往的数值模拟结果表明,HCPEB 轰击后引起表面快速加热造成表面熔化,加热速率达  $10^8$  K/s,熔化深度约为  $2 \mu\text{m}$ ,随后即为快速的冷却过程,冷却速率最高可达  $10^6$  K/s<sup>[5,8]</sup>.在如此高的冷却速率下,表面重熔层中的晶粒在快速的凝固过程中来不及长大.据此可以确定表面纳米结构是由于强流脉冲电子束处理造成纯镍表面熔化,然后在超快速的凝固过程中形成的等轴纳米晶体.而亚表层中并未观察到熔化和凝固迹象,高密度的位错墙及其衍生结构是该区域占主导地位的微结构,强烈的塑性变形是这一区域的主要特征,因此亚表层中的纳米结构应该是按照上述第二种机制形成的。

当然,随着距表面距离的增加,HCPEB 诱发的

塑性变形程度将随之减弱, 材料的微观结构也会沿电子束入射方向呈梯度分布, 逐渐过渡到基体结构. HCPEB 诱发的表层纳米化究竟能够延伸到距表面下多少距离还不得而知, 尚需进一步的工作加以澄清. 我们正在计划更为精密的 TEM 样品制备方法, 以求解决这一问题.

## 5. 结 论

1) HCPEB 轰击多晶纯 Ni 后, 沿电子束入射方

向从轰击表面往下将横截面组织分为四个区域: 重熔层、热影响区、应力作用区以及基体.

2) 表面重熔层的深度约为  $2 \mu\text{m}$ , 快速的冷却使重熔层中的晶粒来不及长大, 形成晶粒尺寸约为 80 nm 的纳米结构.

3) 位于轰击表面下方 5—15  $\mu\text{m}$  深度范围内为强烈塑性变形引起的变形结构, 位错墙及其内部的亚位错墙和带状小角晶界是该区域的主要结构特征. 这些缺陷结构互相交割导致尺寸约为 10 nm 的纳米晶粒的形成.

- 
- [ 1 ] Cahn R W 1990 *Nature* **348** 389
- [ 2 ] Tang J S, Koch C C 1990 *Scr. Metall. Mater.* **24** 1599
- [ 3 ] Morris D G 1998 *Mechanical Behavior of Nanostructured Materials* ( Clausthal : Trans. Tech. Publications Ltd ) p70
- [ 4 ] Lu L, Sui M L, Lu K 2000 *Science* **287** 1463
- [ 5 ] Guan Q F, An C X, Qin Y, Zou J X, Hao S Z, Zhang Q Y, Dong C, Zou G T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3927 ( in Chinese ) [ 关庆丰、安春香、秦颖、邹建新、郝胜志、张庆瑜、董闯、邹广田 2005 物理学报 **54** 3927 ]
- [ 6 ] Guan Q F, Zou H, Zou G T, Wu A M, Hao S Z, Zou J X, Qin Y, Dong C, Zhang Q Y 2005 *Surf. Coat. Technol.* **196** 145
- [ 7 ] Guan Q F, Yang P L, Zou H, Zou G T 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 479
- [ 8 ] Qin Y, Wang X G, Dong C, Hao S Z, Liu Y, Zou J X, Wu A M, Guan Q F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3043 ( in Chinese ) [ 秦颖、王晓刚、董闯、郝胜志、刘悦、邹建新、吴爱民、关庆丰 2003 物理学报 **52** 3043 ]
- [ 9 ] Tao N R, Wang Z B, Tong W P 2002 *Acta Materialia* **50** 4603
- [ 10 ] Li Y S, Tao N R, Lu K 2008 *Acta Materialia* **56** 230
- [ 11 ] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V 2000 *Prog. Mater. Sci.* **45** 103

# Mechanism of surface nanocrystallization in pure nickel induced by high-current pulsed electron beam<sup>\*</sup>

Cheng Du-Qing Guan Qing-Feng<sup>†</sup> Zhu Jian Qiu Dong-Hua Cheng Xiu-Wei Wang Xue-Tao

(*School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

(Received 13 October 2008; revised manuscript received 4 January 2009)

## Abstract

High-current pulsed electron beam (HCPEB) technique was applied to irradiate the samples of polycrystalline pure nickel. Microstructures of the irradiated surface and sub-surface were investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The experimental results show that the surface layer melted, and 2  $\mu\text{m}$  depth remelted layer was formed on the top surface. Superfast solidification of melted layer results in the formation of nano-structure of 80 nm grain size in the remelted layer. In the sub-surface regions, the structures of dislocation walls and sub-dislocation walls in it with band shape were induced by severe plastic deformation, which become the dominant structures 5—15  $\mu\text{m}$  below the irradiated surface. Those defect structures crossing with each other results in grain refinement, and nanocrystal grains about 10 nm in size were produced in the sub-surface layer.

**Keywords:** high-current pulsed electron beam, nanocrystalline structure, polycrystalline pure nickel, dislocation wall

**PACC:** 8116, 6180, 8140

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671042), the Program for Innovative Research Team of Jiangsu University, China, and the Program for Excellent Talents of Jiangsu University, China (Grant No. 07JDC032).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn