

形变充氢多晶纯钴中缺陷的正电子湮没研究*

彭栋梁

王天民

兰州大学物理系, 兰州 730000 兰州大学材料科学系, 兰州 730000

童志深

中国纺织大学基础部, 上海 200051

1990年9月20日收到; 1990年11月28日收到修改稿

用正电子寿命和多普勒线形参数测量技术, 研究了形变和形变充氢多晶纯钴试样的缺陷性质及其回复行为。观察到形变样品阴极充氢后, 氢致缺陷为一定量的位错和空位以及少量的空位团。没有观察到微空洞和微裂纹的产生。单空位的回复温度范围为 $73-260^{\circ}\text{C}$, 位错和空位团的退火发生在 $350-670^{\circ}\text{C}$ 温度范围。测得空位的迁移激活能为 $E_m = 1.09 \pm 0.07\text{eV}$ 。

PACC: 6170; 8140E; 7870B

一、引言

氢的滞后破坏是材料科学中一个重要问题, 研究氢在金属材料中的行为以及氢与缺陷的相互作用, 在理论与实际方面都有重要的意义。众所周知, 正电子湮没特性对空位型缺陷十分敏感。因此用正电子湮没技术研究氢致缺陷的性质及其行为是很适宜的。关于过渡金属中氢的微观行为的研究已有许多文献报道^[1-6], 但迄今为止, 对纯钴中氢行为的正电子湮没研究的工作尚未见报道。本工作用正电子湮没多普勒展宽谱和寿命谱测量技术研究了多晶纯钴经形变及形变充氢后的缺陷及其回复过程。为了了解不同回复阶段过程的性质, 对充分退火及高温淬火试样也进行了必要的实验, 并根据形变充氢试样的等温退火曲线, 得到了空位迁移激活能。

二、实验方法

实验选用纯度为 99.99% 的圆柱状纯钴材料, 用冷轧机缓慢冷轧成 0.9mm 厚的薄片。冷轧过程中每压下率达 10% 时进行一次 $1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 的真空退火。薄片用线切割成边长为 10mm 的方形试样。所有试样首先均在真空 (10^{-6}Torr) 经 1000°C 退火 24h, 随后在 24h 内阶梯式冷至室温。试样分为充分退火; 形变 (厚度压下率 $\delta = 14\%$); 形变 ($\delta = 14\%$) 后充氢以及 1000°C 高温淬火四组试样。形变样品的充氢采用阴极充氢法, 所用电解液为 1M H_2SO_4 溶液, 内加溶解于 CS_2 的黄磷做毒化剂, 铂片为阳极, 铂丝悬挂的

* 国家自然科学基金资助的课题。

样品做阴极, 电流密度均为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$, 连续充氢 1.5h. 样品的淬火采用 Lengeler 方法^[7] 以确保很高的淬火冷却速度, 淬火液为由液氮冷却到 -40°C 的 32% CaCl_2 水溶液. 试样等时退火曲线的测量在室温至 670°C 范围内进行, 每隔约 25°C 等温退火 20min.

正电子源是封在 Kapton 薄膜中的夹心式 ^{22}Na , 源强为 $10\mu\text{Ci}$, 正电子寿命用快-快符合系统测量, 对于 ^{60}Co 级联瞬发峰, 系统的时间分辨率为 $\text{FWHM} = 223\text{ps}$. 湮没辐射 511keV 的多普勒展宽用高纯锗探测器测量, 系统对 ^{89}Sr 的 514keV γ 射线的分辨率为 1.1keV . 测量均在室温下进行.

三、结果与讨论

图 1 表示 S 参数随形变度 δ 的变化. 可见, 正电子在缺陷中的湮没达到饱和以前 ($\delta < 15\%$) S 参数对于形变量是非常敏感的. 图 2 和图 3 为经不同处理的试样在等时退火过程中 S 参数和平均寿命的变化情况. 充分退火样品室温时的 S 参数为 2.26, 经淬火、形变以及形变充氢后, S 参数明显增大. 这是由于经上述处理后引入不同类型的缺陷所引起的. 室温下形变充氢样品的 S 和 $\bar{\tau}$ 的量值又明显高于单纯形变样品的相应值, 并在 73°C 以前随退火温度的上升, 形变充氢样品的 S 和 $\bar{\tau}$ 明显上升, 在约 73°C 呈现一峰值. 这一行为表明形变以后的充氢以及在随后的等时退火过程中又进一步产生了新的缺陷. 我们知道, 由于形变样品中存在大量的位错和空位以及晶粒边界等电子密度相对较低的区域, 能够捕获氢^[8,9]. 这样, 充入的氢在这些区域的聚集而产生的高的局部氢压力将引起周围的塑性变形, 从而导致位错的增殖, 并伴随一定量空位的产生以及少量空位团的形

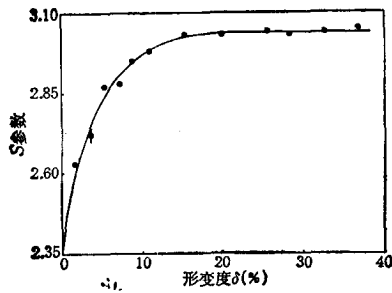


图 1 S 参数随形变度 δ 的变化

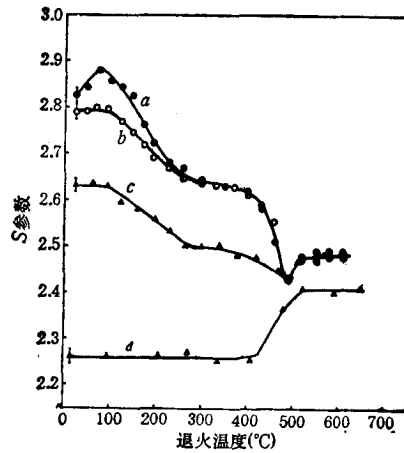


图 2 S 参数随等时退火温度的变化

曲线 a 为形变 ($\delta = 14\%$) 后充氢; 曲线 b 为形变 ($\delta = 14\%$); 曲线 c 为淬火 ($T_c = 1000^\circ\text{C}$); 曲线 d 为充分退火

成. 同时, 氢被缺陷捕获以后, 将对正电子起到一定的屏蔽作用而削弱这些缺陷对正电子的捕获能力; 随着充氢以后的进一步退火, 一部分氢从缺陷束缚态中逃逸出来, 从而恢复了这些缺陷对正电子的捕获能力. 此外, 由于氢还可作为空位团的形成核, 从而促进了空位团的形成^[10]. 所以, 图 2 和图 3 中曲线 a 在室温至 73°C 温度范围 S 参数和平均寿命

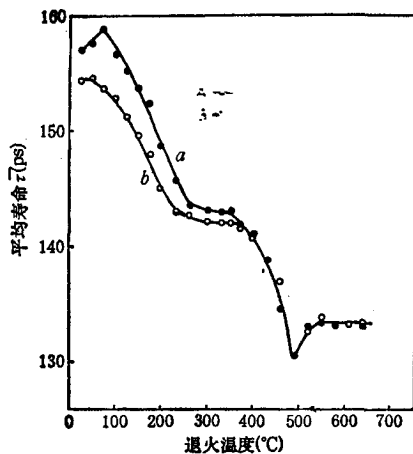


图3 平均寿命 $\bar{\tau}$ 随等时退火温度的变化
曲线 *a* 和 *b* 说明同图 2

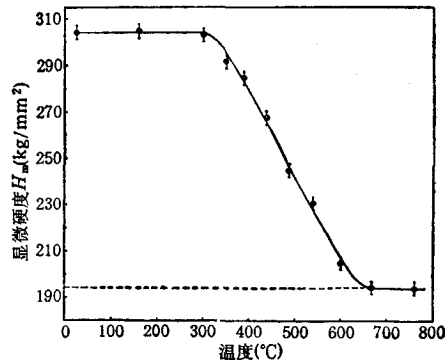


图4 显微硬度与等时退火温度的关系

$\bar{\tau}$ 明显上升就是由于以上几方面原因所引起的。

高温淬火主要在样品内产生大量过饱和空位,所以,图2中曲线*c*在73—260°C温度区间的回复台阶反映了单空位的回复过程,350—490°C温度区间等时退火*S*参数进一步缓慢减小,这对应于在淬火过程和随后的等时退火过程中形成的少量空位团的退火。图2和图3中曲线*a*和*b*也在73—260°C和350—490°C温度范围均出现了两个明显的回复台阶。从淬火试样的退火行为的分析已知,前者对应单空位的回复。为了弄清350—490°C温度范围回复台阶的物理机制,我们对形变度为14%的纯钴样品进行了等时退火过程中的显微硬度测量,结果如图4所示。由图4可见,由于金属的应变硬化性质,使得形变样品室温下的显微硬度 ($H_m = 304\text{kg/mm}^2$) 比充分退火样品的显微硬度 ($H_m = 194\text{kg/mm}^2$) 大得多。因金属的加工硬化根源是形变金属中位错间的阻力,像空位这种类型的晶体缺陷本身对于金属的流变应力是没有贡献的^[11],所以在约350°C以前的等时退火过程中尽管有空位的回复,形变样品的显微硬度仍一直保持不变。但在350—670°C温度范围,随着退火温度的升高,显微硬度迅速下降,并在约670°C时降低为充分退火样品的显微硬度值(虚线所示)。这就说明位错的退火发生在350—670°C温度范围内。由此可知,图2和图3中曲线*a*和*b*的第二个回复台阶对应于位错和空位团的回复。就一些纯金属而言,空位团和位错的回复常常发生在相同的温度区间^[12]。

由图2和图3中曲线*a*和*b*的比较还可看到,两种试样的平均寿命 $\bar{\tau}$ 随等时退火温度的变化规律与*S*参数的变化规律完全相同,只是在260—350°C温度范围充氢试样的平均寿命比形变试样高约2ps,显然这个差值就是由于充氢而导致位错增殖以及形成空位团对平均寿命的贡献。虽然*S*参数和平均寿命一样均反映了缺陷回复的平均效应,但平均寿命扣除了源衬底的影响,而*S*参数却包括源衬底的影响在内,因而*S*参数的等时退火曲线没能显示出这一差值。

等时退火到490°C时,样品的正电子湮没参数*S*和 $\bar{\tau}$ 并未完全下降到充分退火时的量值。当退火温度进一步升高时,*S*参数和 $\bar{\tau}$ 并没有继续降低,反而上升;而图4所示的显微硬度在490°C以后仍继续下降,也即位错继续被退火。显然,*S*参数和平均寿命 $\bar{\tau}$ 在

490°C 以后的上升与充分退火试样的等时退火曲线(图 2 中曲线 *d*)在此温度附近的上升台阶具有相同的机制。众所周知,纯钴在 420°C 有一同素异型转变 ($hcp \leftrightarrow fcc$)。一些工作表明,在相变点处的 *S* 参数和角关联峰顶计数 $N(0)$ 都是不连续的,无论是升温还是降温过程,当经过相变点时,由于同素异型转变将产生有捕获正电子能力的非平衡缺陷,所以 *S* 和 $N(0)$ 均有跃增现象^[13]。显然,在等时退火曲线中在 490°C 以后出现的随等时退火温度的升高, *S* 参数和平均寿命 $\bar{\tau}$ 上升是由于纯钴的 $hcp \leftrightarrow fcc$ 同素异型转变引起的。

还应当指出,在图 2 和图 3 中,形变和形变充氢试样在 490°C 以后的等时退火 *S* 参数和平均寿命 $\bar{\tau}$ 值都没有呈现可观察到的差别,说明在此形变度下形变样品的充氢没有在样品内产生微空洞和微裂纹。

我们都知道,缺陷的回复是一个热激活过程。在任何给定的温度下,在适当的时间里,足够多的非平衡缺陷是否能回复,依赖于它们在此温度下的迁移率。实验表明,缺陷的迁移率随温度的升高而迅速增大,并且总能找到一个对应某种缺陷回复的温度区间,在此区间内缺陷的回复可认为是通过一个具有常数迁移激活能的单一激活过程来进行的^[14]。由于不同种类的缺陷迁移激活能不一样,所以对应的回复温度区间也不同。根据前面等时退火曲线的分析可知,形变充氢样品在 73—260°C 的回复台阶对应单空位的回复。为此,我们在此区间选择了三个温度进行等温退火,进一步研究了单空位的回复过程,其结果如图 5 所示。等温退火曲线可用下面的指数形式拟合^[15,16]:

$$S(T, t) = S_{\infty}(T) + [S_0(T) - S_{\infty}(T)]e^{-t/\tau(T)},$$

式中 $S(T, t)$ ——在温度 T 经时间 t 退火后的 *S* 参数值; $S_0(T)$ ——等温退火时的初始值; $S_{\infty}(T)$ ——该回复阶段结束时的 *S* 参数值; $\tau(T)$ ——温度 T 时的回复弛豫时间,可

表示为 $\tau(T) = \tau_0 e^{E_m^*/kT}$, E_m^* 为单空位迁移激活能。由此求得的单空位迁移激活能 $E_m^* = 1.09 \pm 0.07 \text{ eV}$, 这与 Schulte 等人^[17]用在热平衡下测量正电子捕获临界温度的方法所得到的结果 (1.03 eV) 很符合。

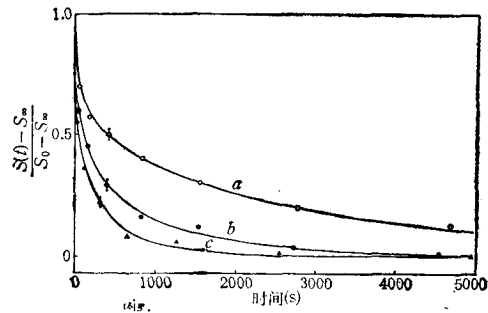


图 5 形变充氢样品的 *S* 参数随等温退火时间的变化
曲线 *a* 为 190°C; 曲线 *b* 为 210°C; 曲线 *c* 为 230°C

四、结 论

冷加工使金属纯钴内部位错增殖的同时产生大量的空位和少量空位团,形变样品的充氢又进一步提高了这些缺陷的浓度,但没有引起微空洞和微裂纹。同时,氢作为空位的凝集中心促进了空位团的形成,从而显著影响了纯钴中缺陷的回复行为。纯钴中的单空位在 73—260°C 温度范围内回复,而空位团和位错的回复过程需在大于 350°C 的温度才能进行。测得纯钴中单空位的迁移激活能 $E_m^* = 1.09 \pm 0.07 \text{ eV}$ 。此外,由于纯钴的同素异型转变导入某些非平衡缺陷,从而引起正电子湮没参数的异常变化。

本工作得到兰州大学材料科学系的陈舜林、王宝义二同志的大力协助,表示感谢。

- [1] M. Doyama *et al.*, *Iron & Steel (Japan)*, **60**(1974), 235(s575); *ibid.*, **61**(1975), s234.
- [2] B. S. Cao *et al.*, in "Positron Annihilation", eds. P. C. Jain *et al.*, New Delhi, India, (1985), p. 582.
- [3] Y. K. Park *et al.*, in "Positron Annihilation", eds. P. C. Jain *et al.*, New Delhi, (1985), p. 589.
- [4] 楼永明、顾秉林、熊家炯、高乃飞, *金属学报*, **23**(1987), A 234.
- [5] K. Tanaka *et al.*, *Scrip. Metall.*, **14**(1980), 857.
- [6] Sung-Man Lee and Jai-Young Lee, *Metall. Trans. A*, **17A**(1986), 181.
- [7] B. Lengeler, *Phil. Mag.*, **34**(1976), 259.
- [8] P. Jena *et al.*, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2884.
- [9] 顾秉林、楼永明、高乃飞、熊家炯, *物理学报*, **35**(1986), 17.
- [10] G. Dlubek *et al.*, *J. Phys. F*, **17**(1987), 1333.
- [11] 哈宽富, *金属力学性质的微观理论*, 科学出版社, 北京, (1983), 第 289 页.
- [12] Tong Zhishen *et al.*, *Chin. J. Met. Sci. Technol.*, **3**(1987), 279.
- [13] C. W. Schulte, *et al.*, *Solid State Comm.*, **35**(1980), 759.
- [14] A. C. Damask and C. J. Dienes, *Point Defects in Metals*, Gordon and Breach, New York, (1963), p. 145.
- [15] F. Van Brabander *et al.*, in "Positron Annihilation", eds. P. G. Coleman *et al.*, North-Holland, Amsterdam, (1982), p. 753.
- [16] D. Segers *et al.*, in "Positron Annihilation", eds. P. C. Jain *et al.*, New Delhi, India, (1985), p. 880.
- [17] C. W. Schulte and J. L. Campbell, *Appl. Phys.*, **19**(1979), 269.

INVESTIGATION ON THE DEFECTS IN THE POST-DEFORMATION HYDROGEN-CHARGED POLYCRYSTALLINE PURE Co BY POSITRON ANNIHILATION

PENG DONG-LIANG

Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000

WANG TIAN-MIN

Department of Materials Science, Lanzhou University, Lanzhou, 730000

TONG ZHI-SHEN

Department of Basic Science, China Textile University, Shanghai 200051

(Received 20 September 1990; revised manuscript received 28 November 1990)

ABSTRACT

Using positron lifetime and Doppler broadening lineshape parameter measurements, the recovery behaviors of defects in the deformed and post-deformation hydrogen-charged polycrystalline pure Co have been studied. Experimental results indicate that the cathodic hydrogen-charging of deformed sample further introduce an additional amount of dislocations and vacancies as well as some vacancy clusters into it. However, it appears that mirrovoids and microcracks are not produced. The recovery temperature range of vacancies is 73—260°C; the annealing of dislocations and vacancy clusters occur in the range of 350—670°C. The migration activation energy of vacancy was measured to be 1.09 ± 0.07 eV.

PACC: 6170; 8140E; 7870B