

强流脉冲电子束作用下金属纯 Cu 的微观结构 状态——空位簇缺陷及表面微孔结构*

王雪涛 关庆丰[†] 邱冬华 程秀围 李 艳 彭冬晋 顾倩倩

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2009 年 4 月 1 日收到; 2009 年 4 月 14 日收到修改稿)

利用强流脉冲(HCPEB)电子束技术对多晶纯 Cu 进行了辐照处理,并利用透射电镜对 HCPEB 诱发的空位簇缺陷进行了表征.实验结果表明,HCPEB 辐照金属可在纯 Cu 表层诱发大量的过饱和空位,并形成四方空位胞及空位型位错圈和堆垛层错四面体(SFT),HCPEB 瞬间的加热和冷却诱发的幅值极大的应力和极高的应变导致的整个原子平面的位移是空位簇缺陷形成的主要原因.此外,扫描电镜分析表明 HCPEB 辐照可以在纯 Cu 表面形成高密度、弥散分布和尺寸细小的微孔.过饱和空位或空位团簇沿晶体缺陷向表面扩散、凝聚是表面微孔形成的根本原因.这表明 HCPEB 技术有可能成为一种快速制备金属表面多孔材料的新方法.

关键词: 强流脉冲电子束, 多晶铜, 空位簇缺陷, 微孔

PACC: 6170P, 8140

1. 引 言

近年来,强流脉冲电子束(HCPEB)通常都是作为一种新型材料载能束表面改性技术而备受关注^[1-7].在脉冲电子束轰击材料的瞬时过程中,较高的能量($10^8-10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)在非常短的时间内($10^{-9}-10^{-6} \text{ s}$)作用在材料的表层,造成材料表面极为快速的加热和冷却.在此过程中诱发的应力场能够引起材料表面快速而强烈的变形,进而得到常规方法无法实现的表面改性效果^[1,2].

HCPEB 辐照能够在金属和合金表面诱发十分复杂和丰富的微观结构.在这些表面结构中尤为引人关注的是辐照后表面熔坑和孔洞的形成.通常情况下,表面熔坑和孔洞的形成会降低结构材料的机械性能,这往往成为限制 HCPEB 表面改性应用的技术瓶颈^[1-4].但如果通过适当地控制 HCPEB 工艺参数和选择合适的材料,这项技术就有可能成为一种制备表面多孔材料的新方法.

多孔材料的制备和表征在化学、过滤及分离、燃料电池和催化等领域具有广泛而潜在的应用前景^[8-10].目前在许多实际场合一般都采用有机聚合

物多孔材料,但在实际使用过程中一些如大小、形状和极性或使用性能很难通过有机聚合物多孔材料加以实现;此外,有机材料在热稳定性和化学稳定性方面也十分有限.相比之下,金属和(或)无机多孔材料在稳定性方面的优势则十分明显.

我们前期的研究表明,HCPEB 辐照能够在金属材料表层诱发密度极高的空位及空位簇缺陷^[11-14].本文将对 HCPEB 辐照在纯 Cu 表层中诱发的空位(簇)缺陷与表面微孔之间的关系以及空位簇缺陷及表面微孔的形成机理进行研究,并探讨利用 HCPEB 辐照纯 Cu 表面制备弥散分布的表面微孔的可能性.

2. 实验过程与方法

选择退火多晶纯 Cu(纯度为 99.9%)为实验材料进行 HCPEB 表面处理,利用电火花切割制成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的样品.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.实验参数为加速电压 21.6 kV,靶源距离 80 mm,真空度约为 10^{-3} Pa ,轰击次数分别为 1, 5, 10 次.轰击后表面直接在光学显微镜和扫描电镜(SEM)上

* 国家自然科学基金(批准号:50671042)和江苏大学科技创新团队及高级人才基金(批准号:07JDG032)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn

进行观察. 用于透射电镜(TEM)观察的轰击表层的薄膜样品制备过程如下: 用线切割机床从 HCPEB 轰击后块体样品上沿平行于出表面方向切割厚度约为 1 mm 的薄片, 研磨辐照表面的对面至 50 μm 厚度, 再采用 GATAN 656 型高精度凹坑研磨仪继续研磨至 20 μm , 最后用 TENUPOL-5 型自动电解双喷减薄仪进行最终减薄. 实验中使用的 SEM 型号为 JEOL JSM-7001F, 利用 JEM-2100F 透射电子显微镜观察样品的微观组织结构, 加速电压为 200 kV.

3. 实验结果及分析

我们前期的研究表明^[15], HCPEB 轰击多晶纯 Cu 后, 在轰击表层诱发了幅值极大的应力和极高的应变速率. 1 次 HCPEB 轰击材料表层的结构缺陷以交滑移形成的位错胞及位错缠结结构为主, 多次轰

击后平行的稠密位错墙和孪晶是该区域的主要变形结构, 并且轰击表层内可形成尺寸极为细小(约 10 nm)的纳米 Cu 晶粒.

除了上述微观结构外, HCPEB 轰击还能诱发丰富的空位簇缺陷, 图 1(a) 是 [001] 取向向下观察到的 TEM 图像, 插图选区电子衍射图. 由图 1(a) 可以看出辐照后样品中形成了许多四方形胞状区域, 胞的尺寸在 0.2—0.5 μm 左右, 选区电子衍射图显示这些四方形的胞壁为 {200} 晶面. 四方形胞的衬度较亮, 有些胞已经透明(图 1(b)), 说明四方形胞所处位置的样品密度较低. 曾经在 HCPEB 轰击的纯 Al 表层内也发现过相似的结构^[13], 分析显示这些四方形胞(或孔洞)与样品制备过程中的空位团沿某晶体取向择优腐蚀有关, 表明 HCPEB 辐照在胞状区域中诱发了大量的空位或空位团.

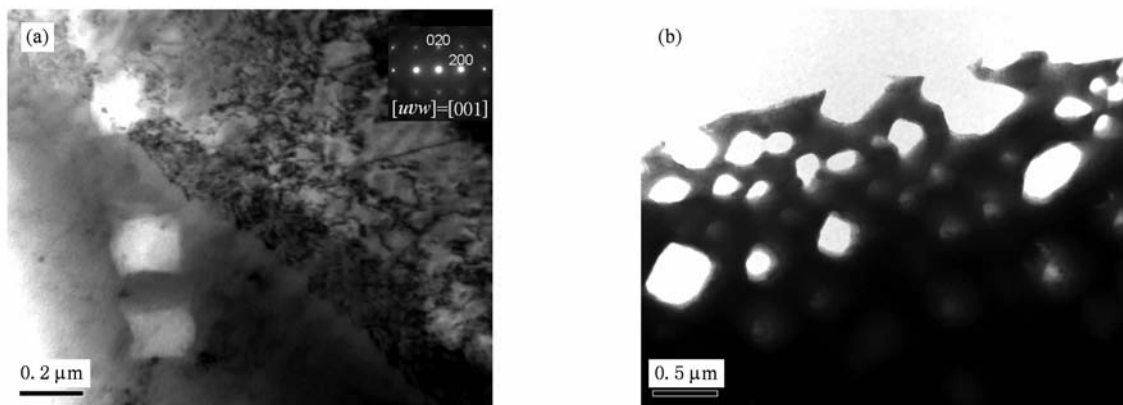


图 1 HCPEB 辐照后 Cu 样品中的空位胞结构 (a) 5 次轰击, (b) 10 次轰击

图 2 为 HCPEB 轰击后辐照表层内的 TEM 图像, 图 2(a) 显示 1 次辐照后即可形成密度很高的

所谓黑点缺陷, 即点缺陷簇结构. 这些缺陷簇的尺寸极小, 约在 2—10 nm 范围内, 在位错密度较高区

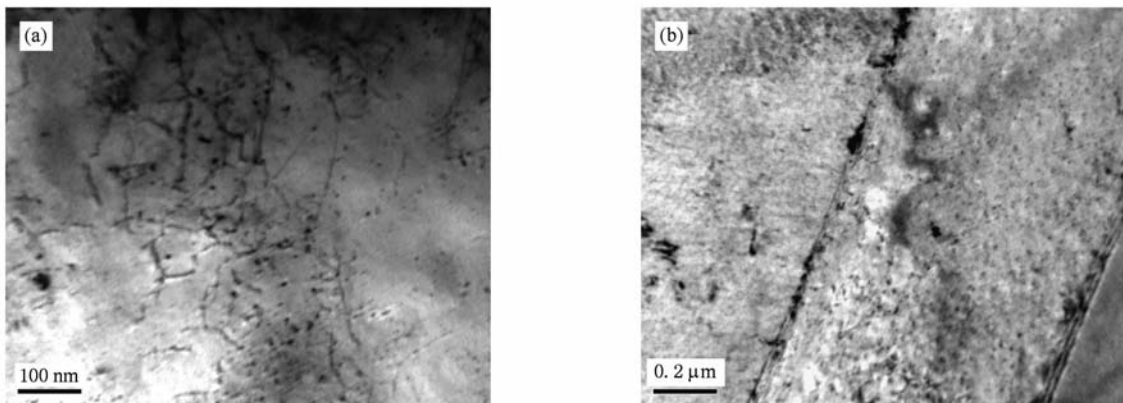


图 2 HCPEB 辐照后 Cu 样品中的黑点(空位簇)缺陷 (a) 1 次轰击, (b) 5 次轰击

域缺陷簇的密度也较大. 多次轰击后缺陷簇的密度显著升高, 但尺寸变化不明显, 如图 2(b) 所示. 通过对较大尺寸缺陷簇的观察可以发现, 1 次辐照样品中的缺陷簇主要为 Frenkel 位错圈, 如图 3(a) 中箭头所示. 根据 Frenkel 位错圈在 TEM 观察过程中电子束照射时的稳定性, 可以确定所观察到的位错圈为空位型结构^[16]. 在 5 次轰击样品中, 除空位型位错圈之外(图 3(b) 中箭头), 还观察到了一些三角形缺陷, 如图 3(b) 中圆圈标注的区域所示, 以往的文献都将这种三角形的缺陷指认为堆垛层错四面

体(SFT)^[17], 即 5 次 HCPEP 轰击在纯 Cu 表层形成了空位型位错圈和 SFT 的混合结构, SFT 的尺寸一般都比较小, 大约在 3—8 nm 之间.

图 4 为 10 次 HCPEP 轰击后辐照表层内缺陷簇结构的 TEM 图像. 可以看出 10 次辐照样品中的缺陷簇主要为三角形的 SFT 结构, 位错圈结构则比较少见. 图 5 显示在变形程度比较强烈的区域 SFT 或空位缺陷簇的尺寸较大, 在稠密位错墙边界区域的 SFT(图 5(a) 圆圈) 以及孪晶界上的空位缺陷簇(图 5(b) 箭头) 的尺寸达到 30 nm 左右.

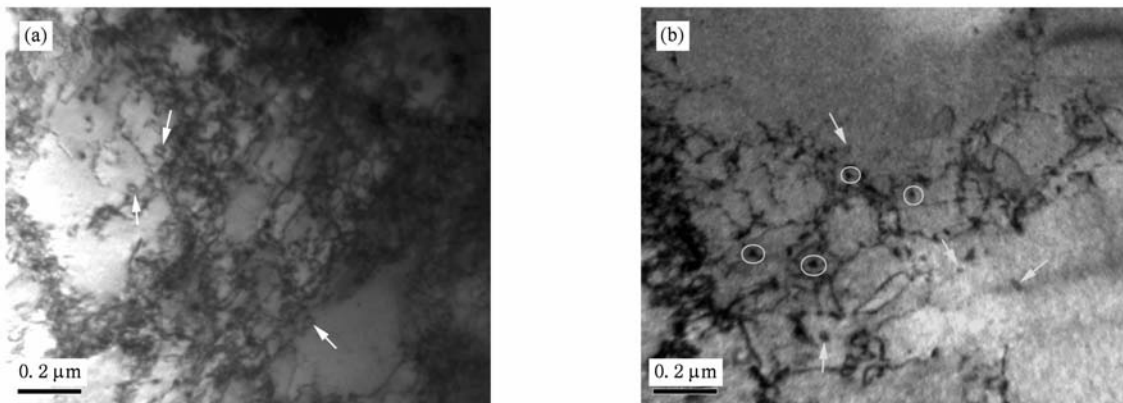


图 3 HCPEP 辐照后 Cu 样品中的位错圈和 SFTs (a) 1 次轰击, (b) 5 次轰击

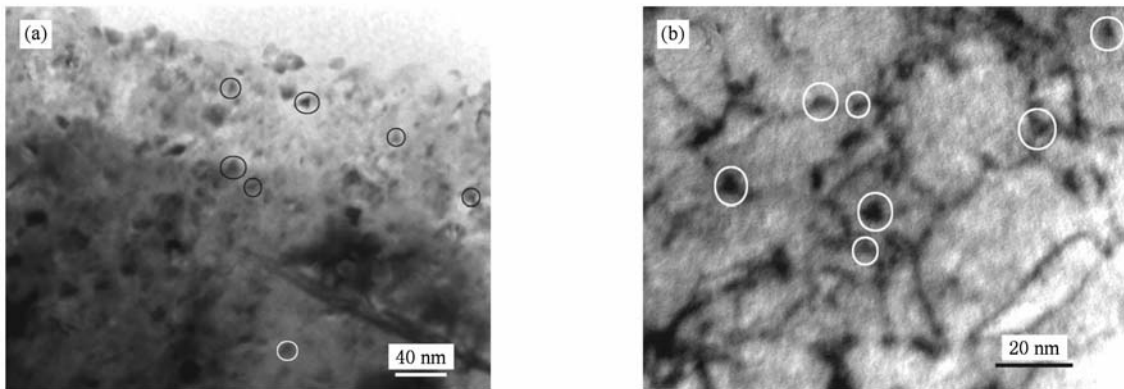


图 4 10 次 HCPEP 辐照后 Cu 样品中 SFTs 结构的 TEM 图像

SFT 是面心立方金属中一种典型的空位簇缺陷. 到目前为止, 除一篇报道认为 SFT 可能为间隙型缺陷簇之外^[18], 其余研究均认为 SFT 为空位型缺陷簇结构^[19, 20], 而关于可形成间隙型 SFT 的结论在随后的研究中也证明是错误的^[21], 因此 SFT 从本质上来讲属于空位型缺陷簇结构. 这表明 HCPEP 辐照后在材料表层中形成了大量的过饱和空位.

实际上, fcc 金属在经高温淬火、大塑性变形以及载能束辐照等处理后都能形成空位簇缺陷. 空位

型 Frenkel 位错圈是由于过饱和空位沿 $\{111\}$ 晶面凝聚结成足够大空位盘并造成崩塌后形成的. SFT 的形成过程则比较复杂, 一种普遍的观点是 Frank 偏位错沿三个 $\langle 110 \rangle$ 晶向扩展, 直到三个 Shockley 位错相遇并在它们的滑移面的交线上合并为压杆位错为止, 最后的结果是形成一个四面体, 四面体的棱边是压杆位错, 沿着它的四个面上是堆垛层错. 由于 SFT 的形成涉及到偏位错的扩展, 所以, 在层错能较高的 fcc 金属中很少形成 SFT, Al 由于是

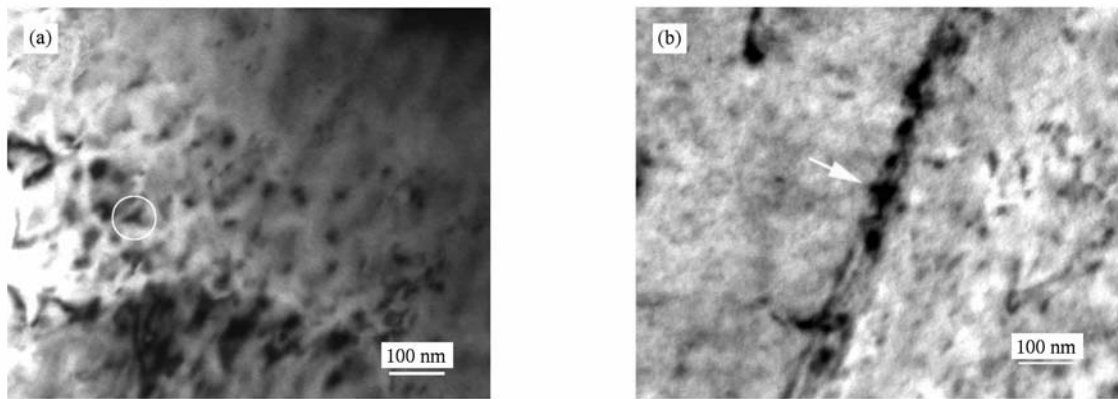


图5 HCPEB 辐照后 Cu 样品中强烈变形区域中 SFTs 的 TEM 图像 (a) 稠密位错墙边界, (b) 孪晶界

层错能最高的单质金属而被认为是不能形成 SFT 的典型金属. Cu 的层错能较低, 因此在许多条件下均观察到过 SFT 形成的实验证据. 本实验中所观察到的 SFT 形成机理当然也可以用这一普通的机理进行解释. 但我们的前期实验却表明, HCPEB 辐照同样能够在层错能较高的 fcc 金属 Ni, Al 中诱发形成 SFT 缺陷^[12, 13, 22], 而按照上述机理, 层错能最高的 Al 是不可能形成 SFT 缺陷的^[17].

Kiritani 等在研究 fcc 金属超高速机械变形时首先在纯 Al 中发现了 SFT 缺陷, 并提出了无位错塑性变形机理^[23], 以此来解释 Al 中 SFT 缺陷簇的形成过程, 即如果超载载荷在早期的弹性变形阶段诱发足够大的内应力, 以至于超过 $\{111\}$ 晶面的理论剪切极限, 则有可能造成原子面的整体位移. 原子面位移过程中一定会丢下一些原子, 这样就会形成大量的点缺陷, 这些点缺陷通过聚集就可以形成包括 SFT 在内的各种空位簇缺陷, 这一机理可以很好地解释 Al 中形成 SFT 的实验现象. 鉴于我们几乎是在同样的 HCPEB 辐照条件下在 Al 和 Cu 中获得了 SFT 结构, 因此本实验结果倾向于支持 Kiritani 等提出的模型.

综上所述, HCPEB 轰击在材料表层形成了大量的过饱和空位(簇), 一旦这些过饱和空位(簇)向表面扩散, 那么势必会造成表面局部区域局部密度降低, 就有可能在辐照表面形成微孔结构. 图 6 为经 5 次 HCPEB 辐照后样品表面的 SEM 照片. 观察表明 HCPEB 辐照后辐照表面局部区域形成了大量的微孔, 微孔尺寸大约在 50—80 nm 之间, 大部分微孔彼此之间相互孤立, 分布比较均匀.

HCPEB 辐照材料时会产生两种不同的相互作用, 即弹性散射和非弹性散射. 晶粒内部的完整晶

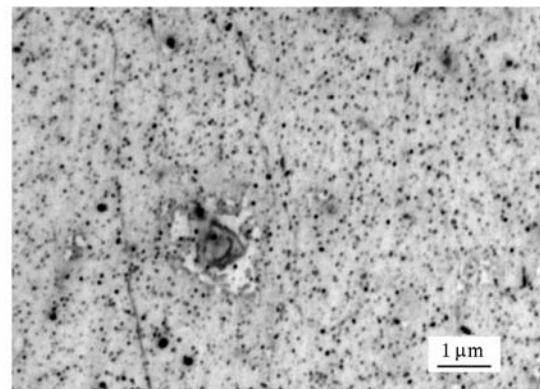


图6 10 次 HCPEB 辐照后 Cu 表面微孔结构的 SEM 图像

体中原子的排列具有周期性结构, 当入射的脉冲电子束辐照材料表面时, 如果电子束波长和入射角遵循 Bragg 定律时将发生相干散射, 即弹性散射, 在这种情况下, 脉冲电子束的弹性散射将射入辐照表面更深的区域. 而晶界和位错附近区域内含有大量的无序原子, 就好像非晶结构一样, 电子束与这些晶体缺陷的相互作用当以非弹性散射为主, 脉冲电子束辐照这些区域时更容易发生能量损耗, 损耗的能量将主要转变成热能, 从而使表层的温度场分布发生重排, 并导致表层晶界和位错等区域的温度迅速升高. 由于在温度梯度的影响下样品表层温度的增加速率比样品内部温度的降低速率高^[24], 因此大部分非平衡空位很可能会沿着晶界和位错等晶体缺陷迁移至材料表面, 在这种情况下, 那些一维(位错线)和二维缺陷(晶界等面缺陷)有可能成为空位(簇)迁移的择优路径. 只要空位迁移至辐照表面, 则会产生空位的积聚, 造成晶界、位错滑移线等缺陷附近材料局部密度降低, 进而在辐照表面形成微孔.

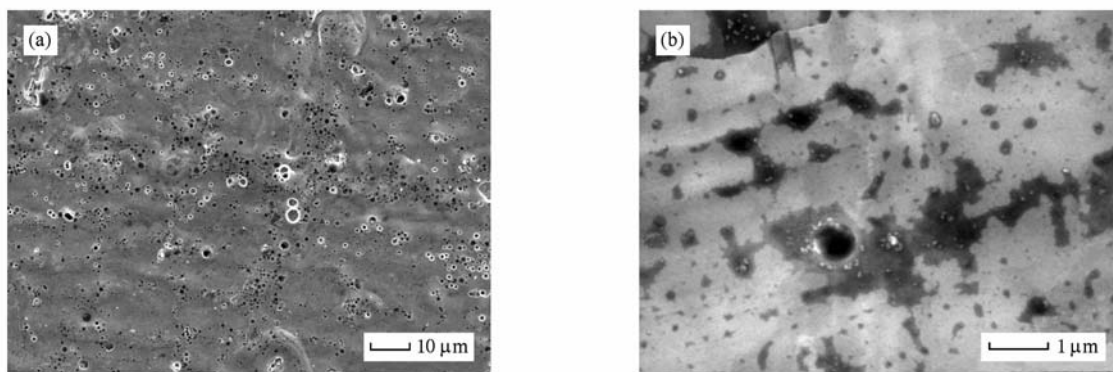


图7 HCPEB 10次辐照后 Cu表面晶体缺陷附近区域微孔的 SEM 图像 (a) 晶界附近区域,(b) 滑移条带边界

我们的实验结果能够为上述分析提供证据. 图5显示在变形程度比较强烈的区域空位簇缺陷的尺寸较大,说明晶体缺陷确实是空位迁移的择优路径,因而在这些晶体缺陷处更容易发生空位的凝聚而形成尺寸较大的空位簇缺陷. 图7为10次辐照后材料表面的 SEM 照片. 图7(a)显示在原始 Cu 晶界处微孔具有更大的密度和尺寸;图7(b)则显示微孔沿变形滑移线或变形条带边界上排成一列,表明微孔在变形滑移线或变形条带边界上优先形成,这些实验结果充分证明了上述分析的正确性.

由此可见,HCPEB 技术有可能成为一种制备金属表面多孔材料的有效方法,适当地选择 HCPEB 辐照工艺参数可以在纯 Cu 表面形成高密度、弥散分布和尺寸细小的微孔. 与一些低效率的生产多孔材料方法相比,HCPEB 辐照提供了一种快速制备表面多(微)孔材料的新工艺.

4. 结 论

1) HCPEB 辐照金属可在纯 Cu 表层诱发大量的过饱和空位,并形成四方空位胞及空位型位错圈和 SFT 空位簇缺陷,HCPEB 瞬间的加热和冷却诱发的幅值极大和应变速率极高的表面应力导致的整个原子平面的位移是空位簇缺陷形成的原因所在.

2) HCPEB 辐照工艺可以在纯 Cu 表面形成高密度、弥散分布和尺寸细小的微孔. HCPEB 辐照在材料表层诱发的过饱和空位或空位团簇沿晶界和位错等晶体缺陷向表面扩散、凝聚是表面微孔形成的根本原因.

3) HCPEB 技术有可能成为一种快速制备金属表面多孔材料的有效方法.

- [1] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E, Markov A B, Nazarov D S 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 2480
- [2] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E, Ivanov Y F, Markov A B 2000 *Surf. Coat. Technol.* **125** 49
- [3] Grosdidier T, Zou J X, Wu J, Zhang X D, Zhang K M, Wu A M, Hao S Z, Dong C 2009 *Adv. Mater. Sci. Technol.* **614** 99
- [4] Ivanov Y F, Gromov V E, Konovalov S V 2009 *Arab. J. Sci. Engng.* **34** 219
- [5] Hao S Z, Zhang X D, Mei X X, Grosdidier T, Dong C 2008 *Mater. Lett.* **62** 414
- [6] 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 物理学报 2005 **54** 3927]
- [7] Cheng D Q, Guan Q F, Zhu J, Qiu D H, Cheng X W, Wang X T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7300 (in Chinese) [程笃庆、关庆丰、朱健、邱东华、程秀围、王雪涛 2009 物理学报 **59** 7300]
- [8] Dong X J, Hu Y F, Wu Y Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013601
- [9] Ackley M W, Saxena S U R, Saxena H 2003 *Micropor. Mesopor. Mater.* **61** 25
- [10] Hasegawa Y, Sotowa K, Kusakabe K, Morooka S 2002 *Micropor. Mesopor. Mater.* **53** 37
- [11] Guan Q F, Pan L, Zou H, Zou G T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 6349
- [12] Guan Q F, Chen B, Zhang Q Y, Dong C, Zou G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **58** 392 (in Chinese) [关庆丰、陈波、张庆瑜、董闯、邹广田 2008 物理学报 **58** 392]
- [13] Guan Q F, Cheng D Q, Qiu D H, Zhu J, Wang X T, Cheng X

- W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4846 (in Chinese) [关庆丰、程笃庆、邱冬华、朱 健、王雪涛、程秀围 2009 物理学报 **58** 4846]
- [14] Guan Q F, Wang S Q, Cui X H, Zhang Q Y, Dong C 2007 *ISIJ Int.* **47** 1375
- [15] Guan Q F, Qiu D H, Li Y, Peng D J, Gu Q Q, Wang X T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** in press (in Chinese) [关庆丰、邱冬华、李艳、彭冬晋、顾倩倩、王雪涛 2010 物理学报 **59** 待发表]
- [16] Cheng X W, Guan Q F, Fan X H, Chen B 2010 *Chin. Phys. B* **19** 016103
- [17] Kiritani M 1997 *Mater. Chem. Phys.* **50** 133
- [18] Hardy G J, Jenkins M L 1985 *Philos. Mag. A* **52** 19
- [19] Kiritani M 1997 *Mater. Chem. Phys.* **50** 133
- [20] Kojima S, Satoh Y, Taoka H, Ishida I, Yoshiie T, Kiritani M 1989 *Philos. Mag. A* **59** 519
- [21] Sigle W, Jenkins M L, Hutchison J L 1988 *Philos. Mag. Lett.* **57** 267
- [22] Zou H, Jing H Y, Wang Z P, Guan Q F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** in press (in Chinese) [邹 慧、荆洪阳、王志平、关庆丰 2009 物理学报 **59** 待发表]
- [23] Kiritani M, Satoh Y, Arakawa K, Ogasawara Y, Arai S, Shimomura Y 1999 *Philos. Mag. Lett.* **79** 797
- [24] Pogrebnjak A D, Mikhaliyov A D, Progrebnyak N A, Tsvintarnaya Y V, Lavrentiev V I, Iljashenko M, Valyaev A N, Bratushka S, Zecca A, Sandrik R 1998 *Phys. Lett. A* **241** 357

Defect microstructures in polycrystalline pure copper induced by high-current pulsed electron beam——the vacancy defect clusters and surface micropores^{*}

Wang Xue-Tao Guan Qing-Feng[†] Qiu Dong-Hua Cheng Xiu-Wei Li Yan Peng Dong-Jin Gu Qian-Qian
(College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(Received 1 April 2010; revised manuscript received 14 April 2010)

Abstract

In this paper, high-current pulsed electron beam (HCPEB) was used to irradiate the polycrystalline pure copper. The vacancy defect clusters of the irradiated surface layer have been investigated by using transmission electron microscopy. Very dense vacancy defect clusters involving square cells, vacancy dislocation loops and stacking fault tetrahedra were formed after HCPEB irradiation. It suggests that the very high stress and high strain rate induced by rapid heating and cooling due to HCPEB irradiation could cause the shifting of whole atomic planes synchronously, which is the probable mechanism of the formation of the vacancy defect clusters. Additionally, it was established by scanning electron microscopy investigations that dense, fine and dispersed micropores on the irradiated surface of pure copper can be successfully fabricated by using HCPEB irradiation. The dominating formation mechanism of surface micropores should be attributed to the formation of supersaturation vacancies within the near-surface introduced during HCPEB irradiation and vacancy migration along grain boundaries and (or) dislocations towards the irradiated surface. The present results indicate that HCPEB technique may become a new method for rapid synthesis of surface porous materials.

Keywords: high-current pulsed electron beam, copper, vacancy defect clusters, micropore

PACC: 6170P, 8140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671042), the Program for Innovative Research Team of Jiangsu University and Jiangsu University Science Foundation, China (Grant No. 07JDC032).

[†] Corresponding author. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn