文章编号:1000-5773(2012)06-0693-07

AISI 304L 奥氏体不锈钢表面微孔结构的强流脉冲电子束快速制备与表征*

蔡　杰[1],邹　阳[1],万明珍[1],彭冬晋[1],
李　艳[1],顾倩倩[1],关庆丰[1,2]

(1.江苏大学材料科学与工程学院,江苏镇江　212013;
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春　130012)

摘要:利用强流脉冲(HCPEB)电子束技术,对 AISI 304L 奥氏体不锈钢进行了辐照处理,并利用透射电子显微镜对 HCPEB 诱发的空位簇缺陷进行了表征。实验结果表明,HCPEB 辐照金属可在辐照表层诱发大量的过饱和空位,并形成空位型位错圈和堆垛层错四面体(SFT)。利用金相显微镜、扫描电子显微镜和非接触式光学轮廓仪,对其表面形貌进行了详细的表征,发现电子束处理后的样品表面形成了高密度、弥散分布和尺寸细小的微孔,表面微孔是由于 HCPEB 轰击诱发的大量空位(簇)缺陷,以线或面等结构缺陷为路径,向表层迁移导致空位的累积而形成的。采用 HCPEB 技术,选择合适的材料和辐照工艺参数,可以成功地制备出表面多孔金属材料。

关键词:强流脉冲电子束;304L 不锈钢;微孔;多孔材料
中图分类号:O532.24;O347.5　　**文献标识码**:A

1　引　言

多孔材料的显著特征为内部具有大量的孔隙,因而使其具有诸多优异的特性,如渗透性好、比表面积大、比重小、能量吸收性能好,并拥有良好的制振效果、吸声性和电磁吸收特性等,广泛地应用于过滤器[1]、热交换器[2]、催化剂载体[3]、轴承[4]、减震缓冲器[5]、消声器[6]等器件,以及航空、航天、医用等领域。多孔材料的需求量与日俱增,极大地促进了多孔材料的发展。表面多孔材料作为多孔材料中的一种,有其独特的优点,由于只是在材料的表面形成孔洞,因而并未降低材料的整体强度。这种结构具有比表面积大、电磁波吸收性好、能量吸收性好、换热散热能力高等优良特性[1-3],因而在化学分离及过滤和催化等领域具有很大的应用前景和潜力。

强流脉冲电子束(HCPEB)作为近年来出现的一种新型材料载能束表面改性技术而备受关注[7-12]。在脉冲电子束轰击材料的瞬时过程中,较高的能量瞬间沉积到材料的表面,使材料表面经历瞬间的加热和冷却,往往会形成一些普通方法不可能获得的特殊结构,并诱发极为复杂而且幅值极大、应变速率极高的应力场,使材料表面发生快速而强烈的变形,进而造成特殊的改性效果[7-10]。但 HCPEB 表面改性总是伴随着一些副作用的产生,即形成表面熔坑(火山坑)和微孔洞等损伤结构,这些损伤结构明显地降

* **收稿日期**:2011-04-26;**修回日期**:2011-06-22
基金项目:国家自然科学基金(U1233111);超硬材料国家重点实验室开放基金(201205);江苏大学科技创新团队及高级人才基金(07JDG032)
作者简介:蔡　杰(1987—),女,硕士研究生,主要从事载能束表面改性研究. E- mail:caijie_lucky@163.com
通讯作者:关庆丰(1963—),男,教授,博士生导师,从事表面改性及微结构研究. E-mail:guanqf@ujs.edu.cn

低了材料的力学性能，成为影响 HCPEB 表面改性技术应用的一大技术瓶颈[7,9]。但从另一方面考虑，如果适当地控制 HCPEB 工艺参数和选择合适的材料，这项技术却有可能成为一种快速制备表面多孔材料的新方法[13]。

有鉴于此，本研究重点对 HCPEB 辐照在 AISI 304L 奥氏体不锈钢表面诱发的微孔结构进行详细的表征，并研究其形成机制，探讨利用 HCPEB 辐照金属表面制备表面多孔金属材料的可能性。

2 实验方法

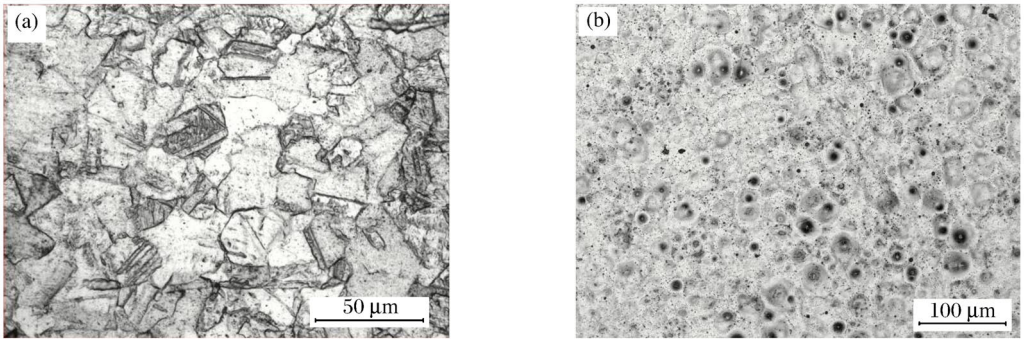
实验材料为退火态的 AISI 304L 奥氏体不锈钢(0Cr18Ni9Ti)。使用电火花线切割将不锈钢切割成尺寸为 10 mm×10 mm×6 mm 的样品，表面用砂纸打磨、抛光后放在丙酮溶液中进行超声清洗、吹干；再将样品放在“Nadezhda-2”型强流脉冲电子束(HCPEB)装置中，对抛光表面进行辐照处理。实验参数为：能量密度 4 J/cm^2，脉冲时间 1.5 μs，真空度 1.333 mPa，束斑直径 60 mm，脉冲次数分别为 1、5 和 10 次。

轰击后的样品表面直接在光学显微镜、NT1100 型轮廓仪和扫描电镜(SEM)上进行观察，利用 JEM-2100 F 透射电子显微镜(TEM)对辐照前后材料表层的微结构进行观察。用于 TEM 观察的轰击表层的薄膜样品制备过程如下：用线切割机床沿辐照表面方向将样品切割成 1 mm 薄片，从辐照表面背面机械研磨至 70～80 μm，再用 980 型半自动精密凹坑研磨仪继续研磨至 30 μm，最后双喷电解减薄至电子透明的程度。

3 实验结果与分析

3.1 表面结构

图 1(a)为未经处理样品腐蚀后的金相形貌，辐照前晶粒尺寸约为 10～40 μm，晶粒内部比较干净，有少许退火孪晶。图 1(b)为 5 次脉冲轰击后样品的表面形貌，可以看出 HCPEB 轰击后表面形成了大量的火山状熔坑，尺寸从几微米到几十微米不等，呈弥散状分布。表面形成火山坑形貌是脉冲载能束轰击后材料表面出现的一种较为普遍的现象[7,14]，许多研究者都曾对这种火山状熔坑进行了研究，广为接受的观点是秦颖等人提出的喷发机制[14]，即样品由于成分和结构的微观不均匀性，次表层某些区域先于表层达到熔点，内部融化导致体积的迅速膨胀，使得在材料表面产生类似于火山似的喷发，经过快速冷却后而形成火山状熔坑。



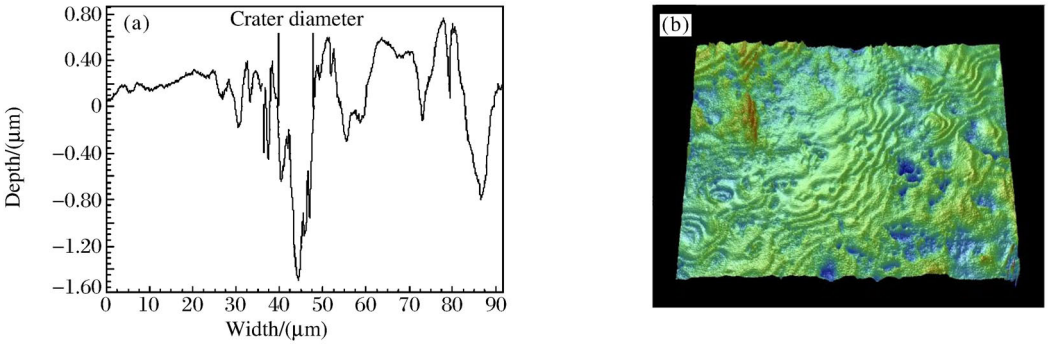
(a) Before irradiation (b) After 5 pulses

图 1 HCPEB 辐照后 304L 表面熔坑形貌

Fig. 1 The surface craters of 304L produced after HCPEB irradiation

图 2 为一组 5 次轰击后熔坑的轮廓仪分析结果。图 2(a)显示，典型的熔坑深度约为 1.5 μm，直径为 10 μm 左右。图 2(b)显示 HCPEB 轰击后，样品表面由轰击前的镜面变得粗糙不平，测量结果显示轰击后表面的平均粗糙度约为 R_a=250 nm。这与 Proskurovsky 等[1]的实验结果大体上是一致的，他们的研究结果表明，表面熔坑的形成增加了表面的粗糙度，并且导致辐照表层区域处于非均匀的应力-

应变状态,这将严重削弱材料的强度和抗腐蚀能力。但最近的研究结果表明[15],随着脉冲次数的增加(10 次以上),由于表面熔化程度的加剧,使轰击表面成分及结构的微观不均匀性得到缓解,造成表面熔坑的形核几率大大降低,而先形成的表面熔坑则在随后的脉冲过程中能够得以修复或清除,从而降低了表面熔坑的密度。

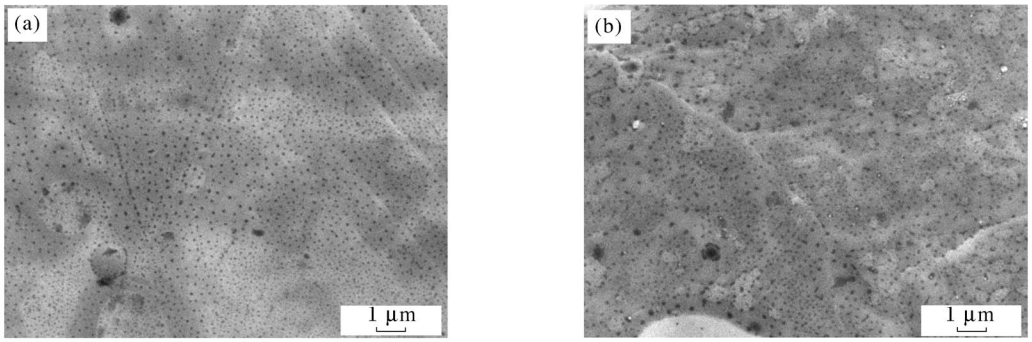


(a) The chart of voids distribution (b) Three-dimensional image of surface voids

图 2 表面孔洞分布的激光轮廓仪曲线及三维图像

Fig. 2 Laser scanning profilometer curve and three-dimensional image of surface voids distribution

我们注意到,在图 2(b)中熔坑密度较低的区域,轰击表面还形成了尺寸更小的微孔结构。图 3 为这些微孔洞放大的 SEM 照片,可以看出这些微孔的尺寸极小,直径大约在 100～300 nm 之间,密度也很高,达到 10^6～10^7 mm^{-2} 量级;微孔彼此之间相互孤立,分布较均匀。图 3 显示微孔所处位置并没有明显的熔化痕迹,似乎说明这些微孔不是由于表面熔化所致。此外,微孔与 HCPEB 诱发的表面变形结构关系密切,图 3(a)清晰地显示,微孔通常都是沿滑移线排成一列,表明微孔在变形滑移带上优先形成。尽管在图 3(b)中不能清楚地观察到变形滑移线的痕迹,但经过仔细观察,发现图 3(b)中的微孔洞似乎也是近似地按照直线方式有序排列的,表明 HCPEB 诱发的变形结构对微孔洞的形成与分布具有重要的影响。



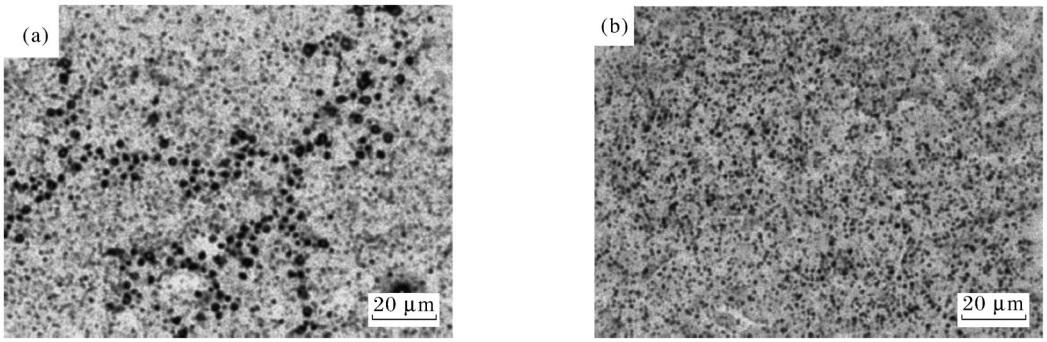
(a) After 5 pulses (b) After 10 pulses

图 3 HCPEB 辐照诱发表面微孔的 SEM 像

Fig. 3 SEM images showing surface micropores after HCPEB irradiation

图 4 显示,在某些变形结构不明显的区域,依然能够观察到微孔结构的出现。图 4(a)显示局部区域的微孔尺寸较大,达到 1.5 μm 左右。根据我们以往的研究结果[8-14]和从构成这些较大微孔尺寸的区域形状来看,可以确定这些尺寸较大的微孔是 HCPEB 轰击后在原始的晶界区域上形成的;而图 4(b)中的晶内区域形成的微孔尺寸较小,约在 100～300 nm 之间。图 5(a)为原始晶界区域和晶内区域的微孔洞直径的分布曲线,原始晶界处微孔直径近似呈高斯分布,孔洞直径主要集中在 1.5 μm,其它尺寸的微孔洞较少;而图 5(b)显示,在晶内区域处的微孔尺寸的分布范围较宽,主要集中在 100～300 nm 之间,且晶内区域微孔密度明显高于原始晶界区域。图 6 为不同 HCPEB 轰击次数下微孔的平均数量密

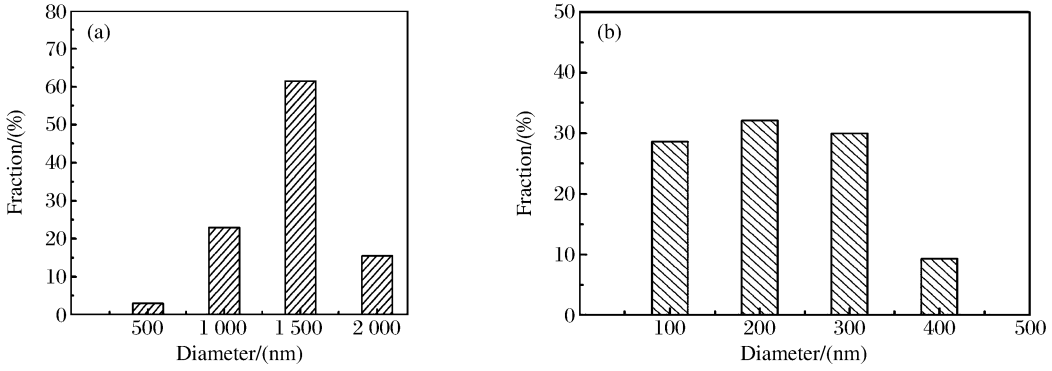
度曲线。在实验范围内,1 次轰击后表面微孔的数量密度较低,为 6.14×10^{6} mm^{-2},5 次轰击后表面微孔的数量密度最高,达到 1.45×10^{7} mm^{-2},10 次轰击后表面微孔的数量密度又有所下降,为 9.95×10^{6} mm^{-2}。即微孔密度先随轰击次数增加(1～5 次)而增加,然后随轰击次数增加(5～10 次)而减少。



(a) At the region of original grain boundaries (b) In the regions with intense deformation

图 4 10 次 HCPEB 辐照后不同区域微孔的 SEM 像

Fig. 4 SEM images showing different surface micropores after 10 pulses HCPEB irradiation



(a) Near grain boundary area (b) In the regions with intense deformation

图 5 10 次 HCPEB 辐照后不同区域微孔的尺寸分布

Fig. 5 The size distribution of different surface micropores after 10 pulses HCPEB irradiation

3.2 表层空位簇缺陷和微孔形成机制

我们前期的研究工作表明[11,16],304L 奥氏体不锈钢经 HCPEB 轰击后,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尺寸较小的堆垛层错为主;多次轰击后稠密的位错缠结结构和较大尺寸的堆垛层错及相互交叉的孪晶结构,是轰击表层的主要变形结构,其中 5 次轰击具有相对较高的位错密度,而 10 次轰击则孪晶结构的密度更高。

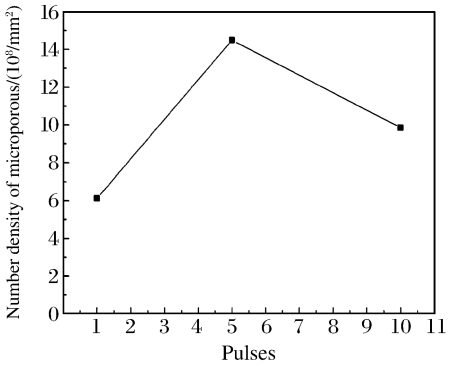
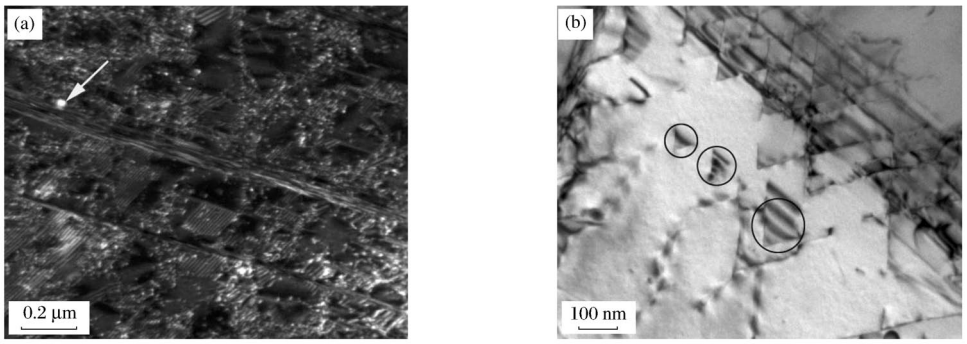


图 6 不同 HCPEB 辐照次数下微孔的数量密度

Fig. 6 The number density of micropores after HCPEB irradiation

除了上述微观结构外,HCPEB 轰击还能诱发丰富的由于空位凝聚而形成的空位簇缺陷,图 7 为 HCPEB 轰击后辐照表层内的 TEM 像。图 7(a)显示,HCPEB 辐照后样品表层内形成密度很高的点缺陷簇结构(图 7(a)中的小亮点)。通常情况下这些缺陷簇的尺寸极小,约在 2～10 nm 范围内,但在孪晶和堆垛层错等面缺陷附近的缺陷簇的尺寸却较大,如图 7(a)中的箭头所示;另外晶体缺陷密度较高的区域缺陷簇的密度也较大。从这些尺寸较大的

缺陷簇的形状可以确定,缺陷簇主要为 Frenkel 位错圈,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[17]。图 7(b)显示,在有些区域可形成一些尺寸较大的三角形缺陷(50～80 nm),其内部包含堆垛层错条纹,这是典型的堆垛层错四面体(SFT)结构特征[18],到目前为止还没有出现过间隙型 SFT 的任何实验证据,因此 SFT 从本质上来讲属于空位型缺陷簇结构。表明 HCPEB 辐照后,在材料表层中形成了大量的过饱和空位。

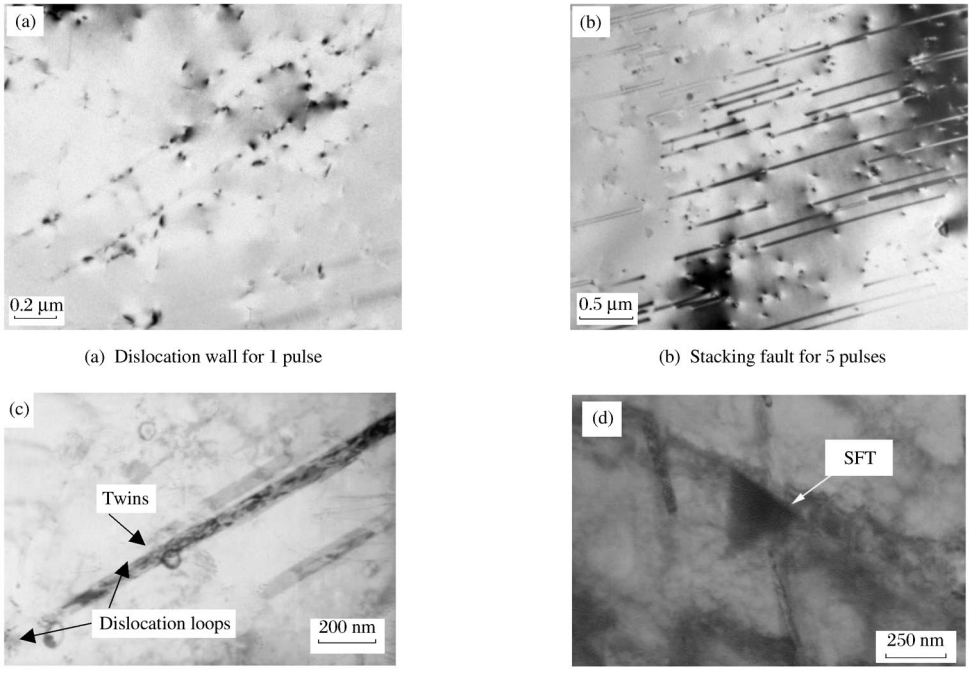


(a) Point defect clusters for 20 pulses　　(b) Stacking fault tetrahedral for 10 pulses

图 7　HCPEB 辐照诱发样品中的空位簇缺陷

Fig. 7　Vacancy cluster defects of specimen after HCPEB irradiation

图 8 为在变形程度比较强烈的区域空位簇缺陷的 TEM 像,在位错墙边界上,空位更加容易凝聚而形成空位簇缺陷(图 8(a));在堆垛层错密度较高的区域,空位簇缺陷的密度更高,尺寸也相对较大(图 8(b));图 8(c)显示位于孪晶片前沿或孪晶界附近的位错圈的尺寸可达到 50 nm 左右;尺寸较大的 SFT 也与孪晶片关系密切;在图 8(d)中位于孪晶片附近的 SFT 尺寸甚至达到 200 nm。上述实验结果说明,位错、堆垛层错及孪晶界等线、面晶体缺陷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,形成尺寸较大的空位簇缺陷。



(a) Dislocation wall for 1 pulse　　(b) Stacking fault for 5 pulses

(c) Dislocation loops near twin boundary for 10 pulses　　(d) SFT near twin boundary for 10 pulses

图 8　面缺陷附近区域空位簇缺陷的 TEM 像

Fig. 8　TEM imaged showing vacancy cluster defects near planar defects area

由于固体材料没有流动性，完整晶体中的点阵位置都被各类原子所占据，原子的迁移需克服晶体的周期势能位垒才能得以完成，因此原子的扩散或迁移十分困难。HCPEB 轰击材料表层诱发的过饱和空位，可为原子(空位)的扩散提供很大的方便，使得空位凝聚的几率大大提高，进而可以在 HCPEB 轰击表层中形成大量的空位簇缺陷 (图 7、图 8)。在此之前，HCPEB 轰击已经在表层诱发了如位错、堆垛层错及孪晶界等各种缺陷，过饱和空位(可能也包括空位簇)会很容易沿着这些缺陷迁移并凝聚。数值模拟结果表明[14]，在 HCPEB 轰击过程中，在轰击表层形成一个陡峭的温度梯度，且轰击表面的温度高于靶材内部的温度，在这种情况下，过饱和空位(簇)将沿着晶体缺陷向辐照表面方向扩散，也就是说这些晶体缺陷是空位迁移的择优路径。只要空位(簇)迁移至辐照表面，就会产生空位的积聚，造成晶界、位错、滑移线等缺陷附近的材料局部密度降低，进而在辐照表面形成微孔(图 5、图 6)。这或许就是受 HCPEB 轰击后，在材料表层诱发大量微孔结构的原因所在。

4 结 论

(1) HCPEB 辐照金属可在 AISI 304L 奥氏体不锈钢表层诱发大量的过饱和空位，并形成空位型位错圈和 SFT 空位簇缺陷，HCPEB 瞬间的加热和冷却诱发的幅值极大、应变速率极高的表面应力，是空位簇缺陷形成的主要原因。

(2) HCPEB 辐照工艺可以在 AISI 304L 奥氏体不锈钢表面形成高密度、弥散分布和尺寸细小的微孔，微孔沿晶界、滑移带等结构缺陷位置处择优形成。

(3) 表面微孔是由于 HCPEB 轰击诱发的大量空位(簇)缺陷以线、面结构缺陷为路径，向表层迁移导致空位的累积而形成的。

References:

[1] Yadroitsev I, Shishkovsky P, Bertrand I. Manufacturing of fine-structured 3D porous filter elements by selective laser melting [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(10): 5523-5527.

[2] Tomimura K, Hamano Y, Honda R. Experimental study on multi-layered type of gas-to-gas heat exchanger using porous media [J]. Int J Heat Mass Tran, 2004, 47(21): 4615-4623.

[3] Wang J, Yu R J. Preparation of middle-hollow round catalysis carrier [J]. Shandong Chemical Industry, 2009, 38(6): 1-2. (in Chinese)
王 捷，于如军. 球形中空催化剂载体的制备 [J]. 山东化工，2009，38(6)：1-2.

[4] Kumar, Vinay. Load-carrying capacity of plain finite partial journal bearings in the turbulent regime [J]. Wear, 1980, 58(2): 261-273.

[5] Fan L B, Cong P L. A design of shock absorption buffer [J]. Technology for Earthquake Disaster Prevention, 2009, 4(3): 347-354. (in Chinese)
范雷彪，丛陪历. 减震缓冲器的设计构想 [J]. 赈灾防御技术，2009，4(3)：347-354.

[6] Mehdizadeh O Z, Paraschivoiu M. A three-dimensional finite element approach for predicting the transmission loss in mufflers and silencers with no mean flow [J]. Appl Acoust, 2005, 66(8): 902-918.

[7] Zhang K M, Zou J X, Grosdidier T, et al. Formation and evolution of craters in carbon steels during low-energy high-current pulsed electron-beam treatment [J]. J Vac Sci Tech A, 2009, 27: 1217-1226.

[8] Li Y, Gu Q Q, Qiu D H, et al. Texture and structural defect evolution of pure nickel subjected to high-current pulse electron beam irradiation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(6): 461-466. (in Chinese)
李 艳，顾倩倩，邱冬华，等. 强流脉冲电子束作用下纯镍表层中组织及结构缺陷的演化行为 [J]. 高压物理学报，2010，24(6)：461-466.

[9] Qiu D H, Cheng D Q, Guan Q F, et al. Surface stress characteristics in pure nickel after high-current pulsed electron beam irradiation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(5): 321-326. (in Chinese)
邱冬华，程笃庆，关庆丰，等. 强流脉冲电子束作用下纯镍表面应力特征 [J]. 高压物理学报，2009，23(5)：321-326.

[10] Hao S Z, Wu P S, Zhang X D, et al. Surface modification by high current pulsed electron beam [J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(1): 77-81. (in Chinese)

郝胜智,吴平生,张向东,等. 强流脉冲电子束表面处理 [J]. 金属热处理,2008,33(1):77-81.

[11] Guan Q F,An C X,Qin Y,et al. Microstructure induced by stress generated by high-current pulsed electron beam [J]. Acta Phys Sin,2005,54(8):3927-3933. (in Chinese)
关庆丰,安春香,秦　颖,等. 强流脉冲电子束应力诱发的微观结构 [J]. 物理学报,2005,54(8):3927-3933.

[12] Cheng D Q,Guan Q F,Zhu J,et al. Mechanism of surface nanocrystallization in pure nickel induced by high-current pulsed electron beam [J]. Acta Phys Sin,2009,58(10):7300-7306. (in Chinese)
程笃庆,关庆丰,朱　健,等. 强流脉冲电子束诱发纯镍表层纳米结构的形成机制 [J]. 物理学报,2009,58(10):7300-7306.

[13] Wang X T,Guan Q F,Qiu D H,et al. Defect microstructures in polycrystalline pure copper induced by high-current pulsed electron beam—The vacancy defect clusters and surface micropores [J]. Acta Phys Sin,2010,59(10):7252-7256. (in Chinese)
王雪涛,关庆丰,邱冬华,等. 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 [J]. 物理学报,2010,59(10):7252-7256.

[14] Qin Y,Dong C,Wang X G,et al. Temperature profile and crater formation induced in high current pulsed electron beam processing [J]. J Vac Sci Tech A,2003,21(6):1934-1938.

[15] Qin Y,Wang X G,Dong C,et al. Temperature field and formation of crater on the surface induced by high current pulsed electron beam bombardment [J]. Acta Phys Sin,2003,52(12):3043-3046. (in Chinese)
秦　颖,王晓钢,董　闯,等. 强流脉冲电子束诱发温度场及表面熔坑的形成 [J]. 物理学报,2003,52(12):3043-3046.

[16] Guan Q F,Zhang Q Y,Dong C. Physical model of stress and deformation microstructures in AISI 304L austenitic stainless steel induced by high-current pulsed electron beam surface irradiation [J]. ISIJ Int,2008,48:235-239.

[17] Cheng X W,Guan Q F,Fan X H,et al. Effect of vacancy defect clusters on the optical property of the aluminium filter used for the space solar telescope [J]. Chin Phys B,2010,19(1):6103.

[18] Kiritani M. Story of stacking fault tetrahedral [J]. Mater Chem Phys,1997,50(2):133-138.

Rapid Preparation and Characterization of the Surface Microstructures of AISI 304L Austenitic Stainless Steel by High-Current Pulsed Electron Beam

CAI Jie[1],ZOU Yang[1],WAN Ming-Zhen[1],PENG Dong-Jin[1],
LI Yan[1],GU Qian-Qian[1],GUAN Qing-Feng[1,2]

(1. *College of Material Science and Engineering,Jiangsu University,Zhenjiang* 212013,*China*;
2. *State Key Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,Changchun* 130012,*China*)

Abstract: High-current pulsed electron beam (HCPEB) technique was used to irradiate the AISI 304L austenitic stainless steel. The vacancy defect clusters of the irradiated surface layer were investigated by using transmission electron microscopy. The experimental results indicated that a large number of supersaturation vacancies involving vacancy dislocation loops and stacking fault tetrahedra (SFT) were induced on the irradiated surface layer after HCPEB irradiation. Additionally, surface morphologies of the irradiated samples were characterized by optical microscope, scanning electron microscope and non-contact optical profiler in detail. It was found that high density, fine and dispersed micropores were inevitably formed. The dominating formation mechanism of surface micropores should be attributed to the migration of large number of vacancies (clusters) defect along line and (or) surface structure defects towards the irradiated near-surface layer during HCPEB bombardment and cause vacancies accumulation. The present results indicate that HCPEB technique is a new method to successfully fabricate the surface porous metallic materials by selecting appropriate materials and adjusting HCPEB process parameters.

Key words: high-current pulsed electron beam (HCPEB); 304L stainless steel; micropore; porous material