

Ti 及 Ti 合金中氦泡形貌的透射电镜研究

刘本良, 刘 实, 王隆保

(中国科学院 金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:利用磁控溅射方法在 Ti、TiZr 和 TiMo 合金膜中引入氦并进行热处理后,用透射电镜观察膜材中的氦泡。所观察到的氦泡可为多面体形或球形,或多数为球形化的多面体形。在 800 °C 热处理后的 Ti 和 TiZr 合金中均观察到规则的六边形和八边形氦泡,对应基体材料单晶平衡外形多面体的投影。720 °C 热处理 40 min 后, TiZr 合金膜中的氦泡比同样温度热处理 130 min 后的接近球形。在 600 ~ 650 °C 热处理 30~60 min 后,合金中的氦泡比纯 Ti 中的氦泡更接近球形,生长受到的阻碍更大。除热处理温度、时间和合金成分外,晶界和其他氦泡也会影响氦泡形貌。在三叉晶界处的氦泡比晶界处的氦泡圆滑。氦泡在与其他氦泡邻近的部分会变得圆滑,促使自身向对方运动,促进氦泡的合并、长大。

关键词:氦泡;磁控溅射;Ti;TiZr 合金;TiMo 合金;晶界;球形化多面体

中图分类号:O779 文献标志码:A 文章编号:1000-6931(2008)09-0799-05

Investigation on Helium Bubbles Shape in Ti and Ti Alloy by Transmission Electron Microscopy

LIU Ben-liang, LIU Shi, WANG Long-bao

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Helium was introduced into Ti, TiZr alloy and TiMo alloy films during magnetron sputtering. After annealing at several conditions, helium bubbles were found in the films via observations by a JEOL transmission electron microscopy. The shapes of bubbles are polyhedrons, spheres and are most spherized polyhedrons. In the Ti film and the TiZr alloy film annealed at 800 °C, there are a lot of regular hexahedron or octahedron bubbles, which are the same as the projections of equilibrium shape of their matrix crystal. With annealing temperature of 720 °C, the bubbles in TiZr alloy annealed for 40 min are more round than those annealed for 130 min. When annealing for 30-60 min at 600-650 °C, the bubbles in alloy are more round than those in pure Ti, and are prohibited more from growth. Besides annealing temperature, annealing time and alloy composition, grain boundaries and other bubbles also affect the bubble shape. Bubbles on triple boundary junctions are more round than those on normal boundaries. And the parts of two neighbor bubbles nearest each other are usually round, which leads

move towards the other and finally enhance the bubble growth.

Key words: helium bubbles; magnetron sputtering; Ti; TiZr alloy; TiMo alloy; grain boundary; spherized polyhedron

氦是最稳定的化学元素,不与任何元素生成化合物。在金属中,氦原子与金属原子的作用主要为排斥作用,这一特点导致氦在金属中溶解度非常小,金属中的氦会析出聚集成为氦泡。大量氦的聚集会导致氦脆及氦的释放,因而氦泡在材料中的行为一直受到关注^[1-2]。氦泡能够在材料中通过基体原子在表面扩散的方式运动,这就决定了氦泡的运动与氦泡形貌有密切关系^[3];同时,氦泡内部的压力与材料的表面能综合作用形成氦泡界面结构,决定氦泡的形貌。因此,研究氦泡形貌有利于促进对氦泡存在和演变过程的了解。本工作拟在氦气和氩气混合气氛中磁控溅射制备含氦膜^[4]的基础上进行氦泡形貌研究。

1 实验方法

1.1 膜的制备及热处理

实验所用含氦 Ti、TiZr 合金和 TiMo 合金膜采用磁控溅射方法制备。镀膜衬底为载玻片。镀膜工艺如下:本底真空度约为 10^{-5} Pa, He/Ar 气体流量比调节范围为 0.125~1.15 (两种气体的纯度均为 99.999%),工作时真空度约为 0.7 Pa,溅射电流为 1 A,电压为 180 V,溅射时间为 30 min,膜厚约为 10 μm 。镀膜时,衬底未经预热,镀膜过程中衬底自然升温可达 280 $^{\circ}\text{C}$ 。将制备的含氦膜从玻璃衬底上剥离下来,置入丙酮中进行超声清洗,风干后进行退火处理,样品退火在高于 0.5×10^{-3} Pa 真空度下进行。

1.2 电镜样品制备及观察

由于薄膜样品易碎裂,在制备 TEM 样品时需用直径 3 mm 的双联铜环夹持,采用双喷电解抛光方法减薄。电解液由 10 mL 高氯酸、70 mL 正丁醇、120 mL 甲醇组成,减薄电压 25 V,电解液温度为 $-30 \sim -40$ $^{\circ}\text{C}$ 。部分透射电镜样品用 Gatan 离子减薄仪处理,对于 10 μm 厚的膜材样品,可在氩气气氛中 30 min 内完成制样,样品温度不超过 150 $^{\circ}\text{C}$ 。减薄后的样品在 JEOL 2010 高分辨电镜上观测,操作电压为 200 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 热处理温度、时间对氦泡形貌的影响

实验已证实,He、Ar 混合气氛磁控溅射方法可在制成的膜材中引入大量均匀分布的氦^[4],且磁控溅射时的 He/Ar 流量比越高,膜材中氦浓度则越高。在小 He/Ar 流量比下制备的膜材中未观察到通常文献报道的典型的“白底+黑边”的氦泡形貌,只在大 He/Ar 流量比时才能观察到如图 1a 所示“白底+黑边”的结构,故认为这些结构为氦泡。

由于氦泡所处环境和氦元素的特殊性,对于高压氦泡内氦原子的状态表征一直较为困难。由于氦泡形貌由氦泡的界面自由能控制^[5],与界面结构有关,反映了氦泡状态和基体材料综合作用,因此,可通过对氦泡形貌的研究间接了解不同热处理条件下泡内氦状态的变化。可发现 TiZr 合金膜有六边形(图 1a)和八边形(图 1b)氦泡;在 Ti 膜中也存在有接近正六边形的氦泡(图 1c)。

当晶体处于表面自由能最低的热力学平衡态时,构成表面的各晶面的面积分配使晶体的形貌成为多面体。晶体内部的空洞也如此,欲使材料内部空洞表面能最低,空洞的形貌需与晶体的热力学平衡形貌相同。因而,利用 Eric Dowty 编制的软件 SHAPE^[6] 计算得到了 Ti 晶体的平衡态形貌(图 1d)。将 Ti 晶体 HP 平衡形貌与图 1a、b、c 中六边形、八边形氦泡进行对比,发现它们与 Ti 晶体的平衡形貌在不同方向的投影相一致。由于该软件采用 Hartman-Perdock(HP)晶体平衡形貌计算理论^[7],该理论假定晶体的平衡形貌只与晶体结构的空间群、晶格常数有关,由 X 射线衍射实验表明, Ti、TiZr 合金膜均为密排六方结构,晶格常数近似相等,因而, Ti 与 TiZr 合金的 HP 平衡形貌相同。因此,经高温退火后,氦泡倾向于成为与基体平衡形貌相同的多面体,氦泡的界面能等价于基体材料的表面自由能。需注意的是,由于氦泡的直径仅为几 nm,热力学涨落对氦泡形貌的影响不能忽略,加之氦泡实际所处环

境的复杂性,也有许多形貌特别的氦泡,与晶体平衡外形投影有明显差别。

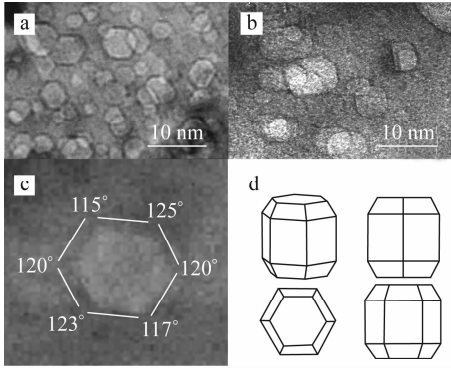


图 1 氦泡在高温热处理下的形貌及 Ti 晶体平衡形貌

Fig. 1 Morphology of helium bubbles after annealing at high temperature and equilibrium shape of Ti crystal

a, b——800 °C 40 min TiZr 合金膜;
c——800 °C 90 min 纯 Ti 膜;

d——SHAPE 软件^[6]计算的 Ti 晶体 HP 平衡外形

对在 720 °C 热处理 40 min (图 2a) 和 130 min (图 2b) 后的 TiZr 合金膜中的典型氦泡观察发现,经 40 min 热处理后的氦泡边界圆滑部分更多,直边之间角度更大,氦泡几何形状更接近球形,而热处理 130 min 后的氦泡更接近正多边形,氦泡的几何形状更接近多面体。这表明,短时间热处理后的氦泡界面自由能与长时间热处理后的不同,短时间热处理后的界面自由能各向异性倾向更小,而长时间热处理后的氦泡界面能更接近基体材料各向异性的表面自由能。这意味着泡内氦原子能够对氦泡的表面自由能产生影响。当氦泡处于高压状态时,平衡内部压力所需的曲率大,氦泡较为圆滑,即高压氦原子会降低氦泡界面自由能的各向异性,使氦泡成为球状。因此,低温短时间热处理后的氦泡成圆形,高温长时间热处理后的氦泡成多边形。

2.2 合金成分对氦泡形貌的影响

合金化能极大改变材料结构,进而显著改变氦在材料中的演化行为,对 Ti 及 Ti 合金中氦泡形貌的研究可促进了解合金化对氦泡演化行为的影响。用透射电镜观察了在相近条件下热处理(600~650 °C 热处理 30~60 min)后纯

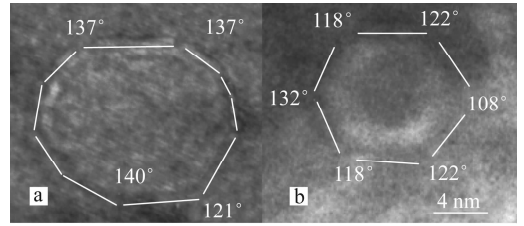


图 2 720 °C 热处理后 TiZr 合金膜中典型氦泡形貌
Fig. 2 Typical helium bubbles in TiZr alloy film annealed at 720 °C
退火时间: a——40 min; b——130 min
两图的标尺相同

Ti 膜、TiZr 合金膜和 TiMo 合金膜中的氦泡。发现在纯 Ti 中多边形氦泡的边数少,边角角度较为均匀(图 3a)。而 TiZr 合金(图 3b)和 TiMo 合金(图 3c)中氦泡的多边形形状更为复杂。在与 Ti 中的氦泡投影方向相同时(图 3a、c),合金中氦泡多边形角度更大,边数更多,更趋近球形。这可能是因为 TiZr 合金和 TiMo 合金中的氦泡在长大时需克服的阻力更大,即伴随氦泡长大产生的位错环在材料中运动需克服更大的阻力,使合金中氦泡的压力较大。固溶合金成分的不均匀分布也可能使氦泡界面各部分的自由能不均匀,使氦泡形状更复杂,倾向于球形化。还发现在一些晶界处的氦泡周围存在有环状区域(图 3d),晶界在环状区域外截断,因此,这是与基体结构不同的新相。这可能

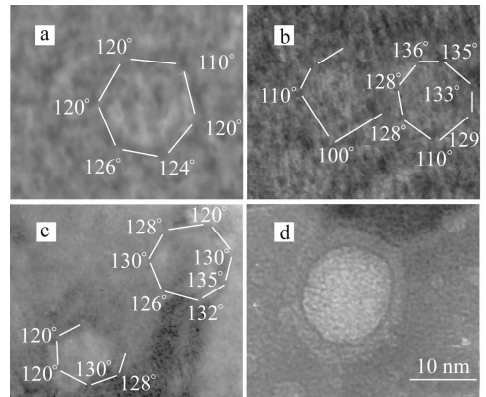


图 3 不同材料中的氦泡

Fig. 3 Helium bubbles in different materials
a——600 °C 30 min Ti 膜;
b——650 °C 30 min TiZr 合金膜;
c——600 °C 60 min TiMo 合金膜;
d——800 °C 40 min TiZr 合金膜
a, b 标尺相同

是由氦泡的长大过程中会引发合金成分的偏析造成的。新相造成了氦泡被一层壳层封装,阻碍氦泡的长大,引起氦泡内部压力升高并导致氦泡球形化。因此,合金中的氦泡比纯钛中的氦泡形貌更加复杂,更接近球形。合金成分可通过改变氦泡的界面自由能、阻碍氦泡生长产生的位错环运动、引发合金成分偏析的方式使氦泡的形貌更圆滑,阻碍氦泡长大。

2.3 晶界对氦泡形貌的影响

晶界是 Ti 及 Ti 合金的脆弱部位,也是氦泡易存在的部位,大量氦泡在晶界处会使材料的断裂方式转变为沿晶断裂,晶界还会成为氦释放的通道。对晶界氦泡形貌的研究可促进了了解晶界对氦泡行为的影响。

图 4 所示为 800 °C 热处理 40 min 后 TiZr 合金膜中不同类型晶界上氦泡的形貌。可看到,氦泡界面在晶界部位的曲率比在非晶界部位的曲率更大,氦泡在沿晶界方向尺度更长。氦泡界面在晶界部位的曲率大表明氦泡界面在晶界部位界面自由能低。这意味着氦泡在晶界存在使其总界面自由能更低,有利于氦泡占据。氦泡沿晶界方向较长是因为沿着晶界原子的排布疏松,氦原子的占据更有利。晶界原子排布的疏松也可能导致晶界成为氦的释放通道,但观察发现,晶界氦泡仍有较大部分伸入晶粒内部,倾向成为表面积较小的几何体,这说明晶界有一定的稳定氦存在的能力。

从图 4 还可看到,三叉晶界氦泡在晶界部位的曲率比小角晶界氦泡和大角晶界氦泡在晶界部位的曲率更小,这表明在三叉晶界处氦泡内部压力相对更小,这也与三叉晶界原子排布更疏松相一致。三叉晶界氦泡压力低,意味着三叉晶界的氦泡自由能低,是氦泡的势能低位。因此,晶界处氦泡沿晶界更为狭长,三叉晶界氦泡更接近球形,晶界氦泡的单位数目氦原子的自由能更低。

2.4 氦泡间相互作用对氦泡形貌的影响

著名的迁移合并机制是低温时氦泡长大的一种方式,由于氦泡形貌与氦泡运动关系密切,通过对氦泡形貌的观察可促进对这种长大方式的了解。

图 5 所示为 800 °C 热处理 40 min 后的 TiZr 合金膜中的两个氦泡,在氦泡相对的一侧

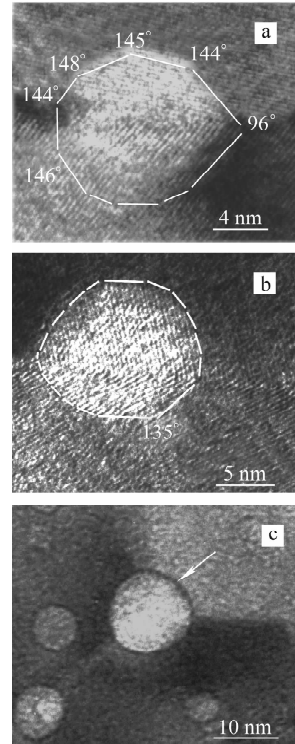


图 4 晶界处的氦泡

Fig. 4 Helium bubbles on boundaries
a——小角晶界; b——大角晶界; c——三叉晶界

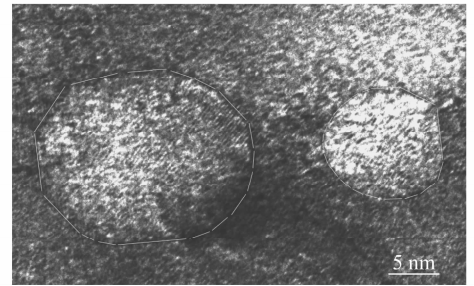


图 5 氦泡与氦泡的相互作用

Fig. 5 Interaction between two bubbles

氦泡边界圆滑,在另一侧氦泡则保持边角化。由于氦泡的圆滑部分表面原子的扩散比边角化部分扩散慢几个数量级^[8],因此,两个氦泡将朝向对方运动,这有利于氦泡的合并长大过程。两个氦泡相邻部分更加圆滑说明氦泡间存在能够改变其形貌的相互作用。分子动力学的研究表明,相邻氦泡间会存在位错链接通道^[8];氦泡间的弹性相互作用会形成超晶格结构^[9]。这些相互作用均以氦泡引起基体原子的偏离平衡位置为前提。改变形貌的氦泡间的相互作用也是

如此。当两个氦泡接近时,两个氦泡间的原子离位程度更大,此处原子的活性高于氦泡其他部位原子的活性,从而造成该部分氦泡形状变得圆滑。因此,可知道两个近邻氦泡的合并并不是随机的,而是具有导向性,当两个氦泡靠近到一定距离,氦泡间会相互影响改变各自的形貌,进而使氦泡朝对方做定向运动,达到合并。

3 结论

1) Ti及Ti合金中的氦泡可为多面体形、球形,多为球形化的多面体形。Ti及Ti合金膜中的氦经低温短时间演化倾向于成为球形氦泡。经高温长时间演化倾向于成为与其基体晶体平衡形状相同的多面体形氦泡。

2) 合金元素加入Ti中使氦泡有球形化倾向。合金成分可通过改变氦泡的表面能、阻碍位错运动和引起成分偏析阻碍氦泡多边形化。

3) 晶界结构对氦泡的形貌影响显著,氦泡在沿晶界方向较为狭长,在三叉晶界处的氦泡更趋近于球形。晶界处氦泡的界面自由能更低。

4) 氦泡相邻部分多为球形。促使氦泡相向运动,促进氦泡合并长大。

参考文献:

- [1] THOMAS G. Experimental studies of helium in metals[J]. *Radiation Effects*, 1983, 78: 37-51.
- [2] 张崇宏,陈克勤,王引书,等.金属材料中氦的扩散与氦泡的形成生长研究[J]. *原子核物理评论*,

2001,18(1):50-55.

ZHANG Chonghong, CHEN Keqin, WANG Yinshu, et al. Diffusion of helium and nucleation-growth of helium-bubbles in metallic materials[J]. *Nuclear Physics Review*, 2001, 18(1): 50-55(in Chinese).

- [3] GOODHEW P J, TYLER S K. Helium bubble behaviour in b. c. c metals below 0. 65 Tm[J]. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1981, 377: 151-184.
- [4] ZHENG H, LIU S, YU H, et al. Introduction of helium into metals by magnetron sputtering deposition method[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 1 071-1 075.
- [5] GOODHEW P J. The shape of an overpressurized bubble[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1981, 98(1-2): 221-222.
- [6] DOWTY E. Computing and drawing crystal shapes[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65: 465-471.
- [7] HARTMAN P. On the relations between structure and morphology of crystals[J]. *Acta Cryst.*, 1955, 8: 49-52.
- [8] FOILES S M, HOYT J J. Computer simulation of bubble growth in metals due to He, SAND2001-0661[R]. Albuquerque, United States; Sandia National Labs, 2001.
- [9] JOHNSON P B, MAZEY D J. Helium gas-bubble superlattice in copper and nickel [J]. *Nature*, 1979, 281: 359-360.