

# 非晶态合金的辐照损伤

侯明东

(中国科学院近代物理研究所)

非晶态合金也称之为金属玻璃。采用这个有点矛盾的名称,是因为它们在微观上具有类似于玻璃的无规则排列的原子结构,而在宏观上又具有良好的机械强度和光泽等金属特性。非晶态合金通常是熔融状态的金属或合金通过高冷却速率的淬火而制成。在这一淬火过程中冷却速率大于晶核形成和生长的速度,使它们来不及结晶便凝固,而继续保留了类似液体的结构。基于这种无定型结构,一些非晶态合金具有通常的物理特性,显示了它们在技术上潜在的重要性,因而日益受到人们的重视。

人们正以各种手段从各个方面致力于研究非晶态的结构,研究微观结构与宏观特性的关系,并探索新的应用的可能性。粒子辐照是其中的一种手段,与其他传统的手段相比有它独特的优点。高能粒子辐照是原子的碰撞和位移过程,因而整个机制相对简化而易于理解,均匀度以及剂量等辐照条件易于控制,入射粒子也可随意选择。至今已用高能电子、离子、裂变碎片和中子等各种粒子来辐照非晶态合金,获得了大量的信息。但在粒子辐照非晶态合金这一领域中,公开发表的工作是很不系统的,有些结果混乱以致矛盾。所以如此,原因是多方面的,即材料的制备条件、预处理条件、辐照条件以及所应用的方法等诸方面的不同是其一。更主要的是非晶态的研究还处在一个初级的阶段,人们的认识还相当肤浅,要建立晶态那样完整的理论,还需要在这个领域内做深入的工作,积累大量的实验数据。我所的重离子加速器建成之后,能加速从碳到氩的多种离子,辐照终端相应的设备能较好地控制辐照参数,这将为非晶态合金的研究提供有利的

实验条件。过去本人曾在西柏林的 VICKSI 加速器上接触过一些这方面的实验工作,或许能作为我们将来工作的一个参考。

## 一、问题的提出

某些晶态合金在高能离子辐照到足够高的剂量时会呈现一个从晶态到非晶态的转变过程<sup>[1-5]</sup>。一般认为,这一相变是由于辐照在晶体中引起的离子峰和热峰所造成的,这些峰的形成和崩坍过程使晶体中的原子受到强烈的扰动,发生混合,并形成大量的缺陷,从而使原子的排列变成无序状态。这一事实启发人们设想,金属玻璃可能是一种抗辐射材料<sup>[6-8]</sup>,从而在反应堆技术上得到应用。金属玻璃具有熔体的无规则的原子排列,因此最后原子停在什么地方是完全互不相干的,辐照后所呈现的原子排列与原来的排列在统计平均上是没有多大差别的,也即辐照所引起的无序很容易淹没在金属玻璃自身严重的无序结构之中。

但是实验的结果是令人意外的。非晶态金属在粒子轰击下,部分地观察到与晶态金属类似的辐照效应,如肿胀、电阻率改变、正电子湮灭寿命改变、超导特性改变等。特别是用 Ar、Kr 离子,在低温下辐照金属玻璃 Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> 的实验中,发现了一种不期望的各向异性的生长<sup>[9,10]</sup>。这种生长引起了样品线度的宏观可见的改变,在垂直于束流方向上样品线度增加,平行于束流方向上样品线度减小,而体积和微观结构没有明显的改变。在晶态金属中这是一种前所未有的新的生长现象,用对晶态金属所提出的生长机制不能解释这种现象。

## 二、基本的实验结果

### 1. 生长与辐照剂量和温度的关系<sup>[11]</sup>

图1给出了以360MeV的Xe离子在不同辐照温度下辐照金属玻璃Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>所得到的样品宽度的相对改变 $\frac{\Delta b}{b_0}$ 与辐照剂量 $\phi t$ 之间

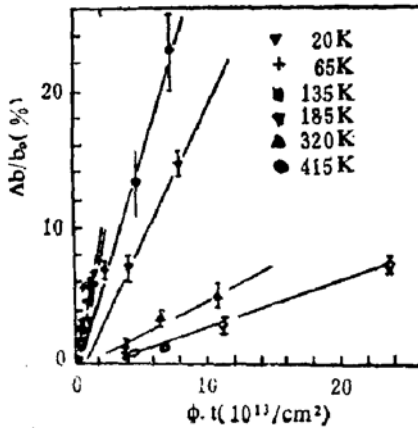


图1. 360MeVXe照射金属玻璃Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>不同温度下生长与剂量的关系。

的关系，其中 $\Delta b$ 为样品宽度辐射后的增量， $b_0$ 为照射之前的样品宽度。在整个实验剂量范围内，这个关系可以表达为：

$$\frac{\Delta b}{b_0} = A(T)(\phi t - B) \quad (1)$$

(1)式说明，这种生长存在一个阈剂量B。在阈剂量以下生长是很小或完全消失的，在阈剂量以上生长与辐照剂量 $\phi t$ 有直线关系，没有观察到饱和现象，即非晶态结构对于进一步的生长永远是敏感的，对于金属玻璃Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub>在 $5.3 \times 10^{13}$ Xe/cm<sup>2</sup>的剂量下曾经观查过直到74%的生长而没有出现饱和。

A(T)是单位剂量下宽度的相对改变称为生长速率，它强烈的依赖于辐照温度和入射粒子，而与剂量率无关。在70K以下生长速率很少依赖于温度，在100K至300K之间生长速率很快的减小，而在300K以上因生长速率已很小故对温度的依赖又变得很弱。

在70K以下生长速率几乎与温度无关，因此在这个温度范围内也可以做样品的长度

测量。结果表明，在误差范围内有

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (2)$$

其中 $l_0$ 为未照射样品长度， $\Delta l$ 为照射后增量。

### 2. 生长与入射离子的关系

图2表示了不同入射离子时生长速率与辐照温度的关系。可见金属玻璃中所出现的

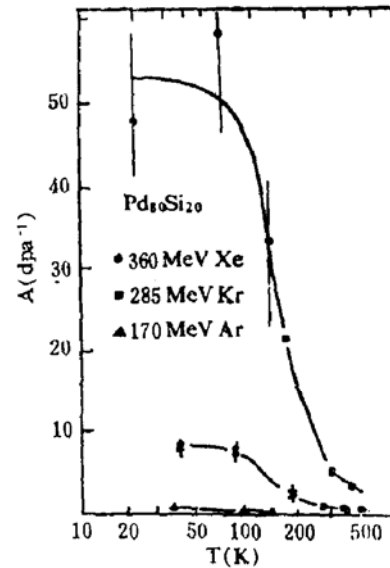


图2. 不同入射离子时非晶态Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>的生长速率A与辐照温度T的关系。

各向异性的生长有强烈的入射离子效应。对金属玻璃Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>而言，用Xe离子辐照其生长速率要比Kr离子大约高6倍，而比Ar离子要高二个数量级，对其他金属玻璃也有类似的定性关系。

### 3. 辐照生长是金属玻璃所共有的特性<sup>[12]</sup>

这种各向异性的生长是否起源于非晶态的结构？是否所有的金属玻璃都具有这一效应？为此需要对各种金属玻璃做实际的考查。在手头可能得到的34种金属玻璃中，有不同的组元，不同的成分，既有简单的二元金属玻璃，也有多元的复杂的金属玻璃。它们的来源、制备方法、制备日期也各不相同，可以说这些金属玻璃具有一定的代表性。

实验结果表明，34种金属玻璃被Xe离

子辐照后都毫无例外地现出生长现象。生长与辐照剂量都有线性关系，但不同金属玻璃的生长速率有很大的不同。在所研究的金属玻璃中，生长速率最大的是  $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ ， $A = (1.30 \pm 0.07) \times 10^{-14} \text{cm}^2$ 。最小的是  $\text{Pd}_{68}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{17}$ ， $A = (0.15 \pm 0.05) 10^{-14} \text{cm}^2$ 。

合金的成分明显的影响生长速率和阈值量，在Pd-Si玻璃体中少量的Fe、Co、Ni明显降低了生长的敏感性。对生长而言， $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 要比 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 灵敏得多，但从Fe和Ni与入射离子相互作用来看两者并没有多大差别，所以单纯的动力学观点不能解释生长速度的差异。此外，生长速率与金属玻璃其他已知的物理性质之间的关系也尚不清楚。

#### 4. 密度改变的精确测量

为了判断辐照生长的同时是否伴有密度的改变，对辐照前后的样品在室温下进行了密度的精确测量<sup>[13]</sup>。密度测量的精度可达0.2%。

测量结果表明，金属玻璃  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ， $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ，和 $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{18}\text{B}_{14}$ 辐照后密度分别减小0.6—0.9%。由此可知密度的改变与几何形变相比较是很小的，这完全不同于晶态金属在高温离子辐照时的肿胀。所观察到的生长必然是高度各向异性的，样品沿束流方向的收缩已为实验所证实。

#### 5. 电子能损的贡献

高能离子 (~1MeV/核子) 在固体中是通过与靶核以及靶的电子的相互作用而损失它的能量。在晶态金属中只有核的能损才贡献于原子的位移，而电子能损只使原子电离或激发，然后很快的转换成原子振动的热能，所以电子能损一般是不贡献于原子位移的。但在很多绝缘体中，电离和激发可以使原子重新排布，形成所谓潜在的核径迹，产生的机制尚有争论，或归为热峰或归为离子爆炸峰的形成。在金属玻璃中电子能损是否贡献于导致各向异性生长的原子重新排布？

实验是选取能量为  $E_0 = 1.34 \text{MeV/核子}$  的  $\text{Xe}^{129}$  离子轰击不同厚度的金属玻璃  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  样品。在这个能区中，电子能损  $\langle Se \rangle$  近似正比于  $\sqrt{E}$ 。离子在靶中的路程越长，能量降得越低， $\langle Se \rangle$  也就越小，即按厚度平均的电子能损  $\langle Se \rangle$ ，随样品厚度  $d$  的增加而减小，而只考虑核能损的总位移截面  $P$  粗略的正比于  $E^{-1} \ln E$ ，即当样品厚度  $d$  增加时， $\langle P \rangle$  也增加。

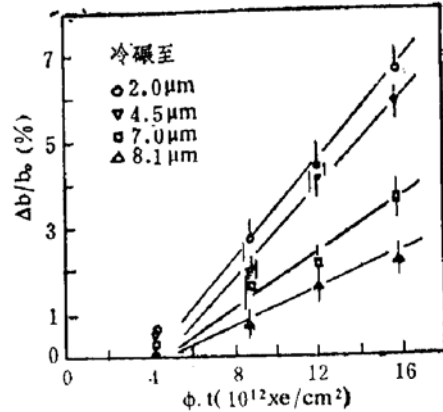


图3. 不同样品厚度时所得到的宽度相对增加与剂量的关系。

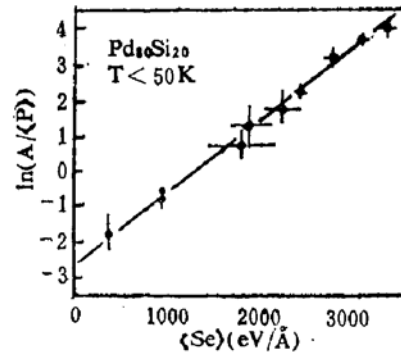


图4.  $\ln(A/\langle P \rangle)$  与平均电子能损  $\langle Se \rangle$  的关系。

图3表示了不同样品厚度所得到的宽度相对增加随剂量的变化关系。很显然，厚度增加生长速率减小，这意味着生长速率是由快的入射离子的电子能损所支配。

综合其他文献可利用的数据，得出经验公式

$$A = \alpha \langle P \rangle \exp(\beta \langle Se \rangle) \quad (3)$$

而  $\alpha(T < 50\text{K}) = 0.077 \pm 0.01$ ， $\beta = (1.81 \pm 0.06) \text{Å/keV}$ ，这一关系式很好的符合实

验数据(见图4)。 $\alpha$ 和 $\beta$ 依赖于材料的性质和温度 $T$ 。

### 三、质量运输机制

宏观上离子束在金属玻璃中引起的生长相当于一个在垂直于束流的径向应力作用下的均匀的塑性形变。首先设想导致各向异性生长的微观的原子重新排布是一个剪切形变,它具有一个由有效剪切应力 $\tau$ 所产生的局部剪切应变 $\varepsilon$ 。因此生长速率 $A$ 应该直接正比于应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 。有文献表明,在低温下 $\dot{\varepsilon}$ 正比于剪切区稳态的体积份额 $f$ ,并且随应力 $\tau$ 指数增加。显然,剪切区的体积份额 $f$ 是由入射离子与靶原子的弹性碰撞所产生的自由体积所决定,即与 $\langle P \rangle$ 有关。而在较高的温度,剪切区的稳态体积份额由热激活自由体积的湮灭而降低。 $\dot{\varepsilon}$ 随 $\tau$ 指数增加,因此假若能证明有效剪切应力 $\tau$ 是正比于 $\langle Se \rangle$ 的话,就可以定性的理解公式(3)。

在离子爆炸峰中电离了的原子的运动会导致一个垂直于入射离子轨迹的局部应力。但这个剪切应力要能引起原子的重新排布必须要求离子爆炸峰有足够长的寿命 $t_c$ 。Fleischer等<sup>[15]</sup>曾假定静电应力必须超过一个临界值的切应力并且时间要大于一个原子振动的时间即 $t_c \approx 10^{-13}$ s。这样长的 $t_c$ 在金属中是不可能的。但是不应当把应力和时间孤立的加以比较。一个适当的物理量应该是静电应力的时间积分或者离子爆炸峰演化期间原子动能的增加。然后以这个量与一个相应的临界值比较。这样得到的 $t_c$ 要短得多,使得原子的重新排列成为可能。虽然计算机的模拟<sup>[16]</sup>已经再现了离子束引起生长的基本特点,但要证实这个机制,实验上寻找这些应力具有可测量效应的现象仍是有意义的。

### 参 考 文 献

1. D. G. Walker, J. Nucl. Mater. 37, 48 (1970)
2. J. Bloch, J. Nucl. Mater. 6, 203 (1962)
3. R. O. Elliott, D. A. Koss and B. C. Giessen, Scripta Metall. 14, 1061 (1980)
4. R. O. Elliott and D. A. Koss, J. Nucl. Mater. 97, 339 (1981)
5. W. A. Grant, J. Vac. Sci. Technol., 15(5), 1644 (1978)
6. E. A. Kramer, W. L. Johnson and C. Cline Appl. Phys. Lett. 35, 815 (1979)
7. H. Beck and H. J. Güntherodt, in Glassy Metals I, edited by H. J. Güntherodt and H. Beck
8. W. L. Johnson, *ibid.*, P. 191
9. S. Klaumünzer, G. Schumacher, S. Rentzsch, G. Vogl, L. Söldner and H. Bieger, Acta Metallurgica Vol 30 1493 (1982)
10. S. Klaumünzer and G. Schumacher, Phys. Rev. Lett. 51, 1987 (1983)
11. S. Klaumünzer, G. Schumacher, Ming-dong Hou and G. Vogl, Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, FRG (1984) eds., S. Steeb and H. Warlimont (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 895
12. Ming-dong Hou, S. Klaumünzer and G. Schumacher, Wissenschaftlicher Ergebnisbericht 1984 von Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Kern- und Strahlenphysik p. 132
13. 侯明东, 中国科学院近代物理所1986年年报
14. Ming-dong Hou, S. Klaumünzer and G. Schumacher, Nucl. Instr. and Methods B19/20, 16 (1987)
15. R. L. Fleischer, P. B. Price and R. M. Walker, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3645
16. E. H. Brandt, Cryst. Latt. Defects Amorph. Mat. 11, 171 (1985)