

文章编号: 1007-4627(2015)S1-0074-05

大块金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的耐 Ar^{12+} 离子辐照性能研究

张小楠, 梅显秀, 马雪, 王友年

(大连理工大学物理与光电工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用能量为 3 MeV 的 Ar^{12+} 离子辐照金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和金属 W, 研究了金属玻璃的 Ar 离子辐照损伤, 辐照剂量分别为 1×10^{14} , 1×10^{15} 和 1×10^{16} ions/cm²。XRD 分析发现在不同剂量辐照下 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 均保持非晶为主要结构。不同剂量辐照后的金属玻璃样品表面没有明显的辐照损伤, 而金属 W 在剂量为 1×10^{16} ions/cm² 时表面出现大面积不规则的裂纹和孔洞。AFM 分析显示 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的表面均方根粗糙度随辐照剂量的增大而增大; 辐照后金属玻璃的表面硬度略有降低, 而金属 W 的硬度有所升高。在低于金属玻璃的玻璃化转变温度时, 金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的耐 Ar^{12+} 溅射能力好于金属 W。

关键词: 金属玻璃; 离子束辐照损伤; 金属 W

中图分类号: TL67 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.S1.74

1 引言

Ar^{12+} 作为高电荷态离子, 是一种高能载能离子, 入射到固体中时, 在非常短的时间内, 可以将其绝大部分能量沉积到固体表面非常小的区域, 达到很高的能量沉积密度, 能够在短时间内产生辐照损伤。高电荷态离子广泛存在于宇宙中, 会对飞行器表面产生一定的辐照损伤, 同时聚变堆中也存在高电荷态离子辐照, 因此研究高电荷态离子辐照材料的损伤状况受到广泛关注^[1-3]。Ar 离子作为惰性气体离子, 在一般环境下不与材料表面发生化学反应, 有利于观察单纯的辐照效应^[4]。且 Ar^{12+} 辐照参数易控制、辐照损伤速率高, 能在较短周期和较少花费下完成对宇宙和聚变反应堆环境的模拟。

金属玻璃作为新型合金材料, 具有短程有序、长程无序的亚稳态结构特征, 因此具有很高的强度、良好的耐腐蚀性和抗溅射的能力^[5-7]。其中 Zr 基金属玻璃具有较强的玻璃形成能力和很宽的过冷液相区, 显示出良好的力学性能^[8]。由于 Zr 基大块非晶合金在过冷温度区间内具有良好的超塑性流变特性, 可以直接做出高精度形状复杂的微小部件, 如精密齿轮和轴承^[9]; $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 是一种典型的块体非晶合金, 临界尺寸可达 30 mm, 且不含有贵金属和有毒元素^[10], 具有

广泛的应用前景。

本文采用能量为 3 MeV 的高电荷态 Ar^{12+} 离子辐照金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和目前认为最有可能面向等离子的材料多晶金属 W^[11], 研究 Ar 离子辐照对 Zr 基金属玻璃和金属 W 的结构和性能的影响, 比较金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和 W 的耐 Ar 离子辐照能力。

2 实验方法

实验中使用的金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 是通过成分重量百分比计算出所需样品的实际质量, 然后配置好合金成分锻造而成的, 其尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$; 而多晶金属 W 的尺寸为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。辐照实验前, 需要对样品进行手工预磨、抛光。辐照实验是在中国科学院近代物理研究所的 320 kV 高电荷态离子综合研究平台上完成的, 在室温下采用 3 MeV 的 Ar^{12+} 对样品进行辐照, 辐照剂量分别为 1×10^{14} , 1×10^{15} 和 1×10^{16} ions/cm²。辐照离子束流强度为 1.12 μA , 束斑大小为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$; 样品室的真空度保持在 10^{-6} Pa 量级。

辐照前后 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的晶相结构通过薄膜 X 射线衍射仪 (D8 Discover XRD) 来获得, 使

收稿日期: 2014-10-28; 修改日期: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(11375037); 国家自然科学基金大装置联合基金资助项目(11079012)

作者简介: 张小楠(1992-), 女, 辽宁大连人, 研究生, 从事等离子体物理研究; E-mail: 15042445092@163.com

通信作者: 梅显秀, E-mail: xxmei@dlut.edu.cn.

用Cu的 K_{α} 线照射;使用扫描电子显微镜(JSM-5600LV SEM)分析 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和W的表面形貌损伤情况;而 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 均方根粗糙度(ρ_{rms})的变化则通过原子力显微镜(Agilent Olympus Ix7AFM)的测量结果计算获得;运用纳米硬度仪(MTS Nano Indenter XP)测试金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和金属W硬度随深度的变化,压入深度均为 $2\ \mu\text{m}$ 。

3 实验结果与讨论

本文利用SRIM程序计算了最大辐照剂量(1×10^{16} ions/ cm^2)条件下金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和金属W的dpa值。采用公式:

$$\text{dpa} = \frac{0.8}{2E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \frac{\phi_t}{\rho}, \quad (1)$$

计算dpa值,其中 E_d 是原子的平均离位阈能; $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 表示碰撞过程中每个入射离子转换给靶原子的线能量,由SRIM输出的空位分布,空位结合能和声子能损分布计算得到; ϕ_t 是辐照剂量; ρ 为原子密度^[12]。得到Zr基金属玻璃的dpa峰值为26,而金属W的dpa峰值为9.7。可见3 MeV的Ar离子辐照后,在Zr基金属玻璃中产生的dpa值大于在金属W中的。这是由于金属W的原子序数大,其靶密度小于Zr基金属玻璃并且金属W的离位阈值为90 eV,远大于Zr基金属玻璃的离位阈值(37 eV)。

金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 辐照前后的XRD图谱如图1所示。从图中可以看出,经剂量为 1×10^{14} 和 1×10^{15} ions/ cm^2 的 Ar^{12+} 离子辐照后,金属玻璃仍然保持非晶结构。当 Ar^{12+} 离子辐照剂量增加到 1×10^{16} ions/ cm^2 时,金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的XRD

图谱中虽然还是只能观察到非晶包,但较低剂量辐照的样品非晶包出现了一定的移位,此时金属玻璃仍然是非晶为主要结构,也可能有少量晶化相产生。由于辐照实验是在室温下进行的,实验时温度没有达到金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的玻璃化转变温度($658\ ^{\circ}\text{C}$);并且金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 具有较宽的过冷液相区(超过107 K),这使得金属玻璃在辐照过程中没有发生明显的相结构变化,在辐照过程中仍保持其固有的非晶结构。

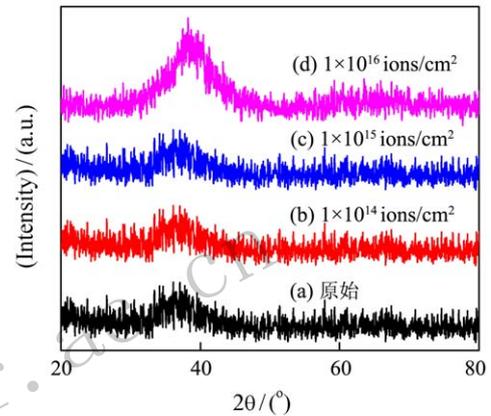


图1 (在线彩图) Ar^{12+} 离子辐照前后 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 金属玻璃掠入射XRD图谱

图2为金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ (a-d)和金属W(e-h)辐照前后的SEM表面形貌照片。图2(a)和(e)分别是未辐照的金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 和金属W,从图中可以看到,未辐照的Zr基金属玻璃和金属W表面平整,在图(a)中能看到少量抛磨时留下的划痕。图2(b和c)中, Ar^{12+} 离子辐照剂量为 1×10^{14} 和 1×10^{15} ions/ cm^2 时,Zr基金属玻璃的表面形貌保持平整,没有明显的辐照损伤生成;当辐照剂量增大到

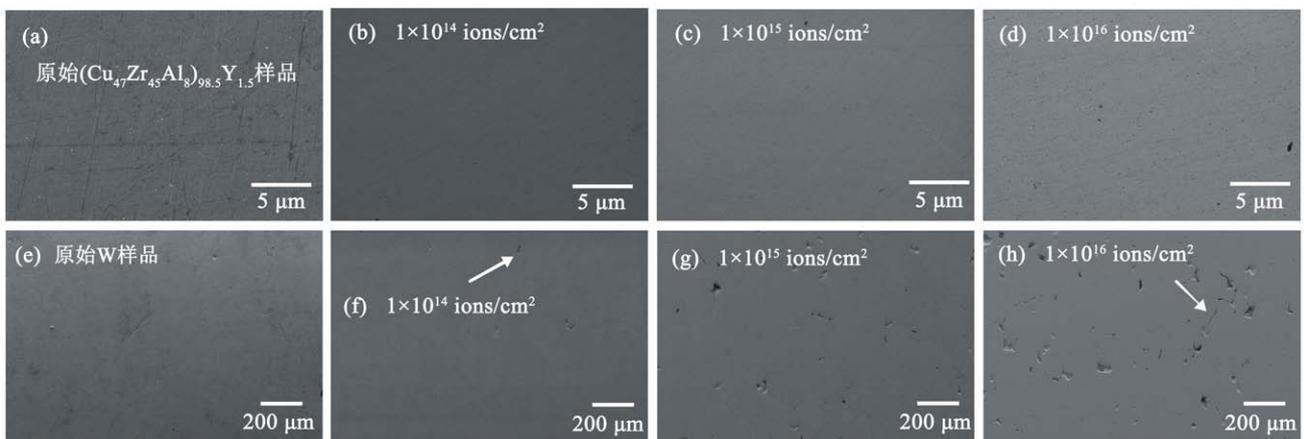


图2 Ar^{12+} 辐照各种靶材前后SEM平面形貌照片

1×10^{16} ions/cm² (图 2(d)) 时, Zr 基金属玻璃表面产生了少量的小黑孔。金属 W 在不同剂量 Ar¹²⁺ 辐照后的 SEM 表面形貌照片中可以看出, 当辐照剂量为 1×10^{14} ions/cm² (图 2(f)) 时, 金属 W 的表面开始有不规则孔洞生成, 随着辐照剂量增大, 孔洞数量逐渐增多, 且孔洞的面积与尺寸也逐渐增大; 当剂量增大到 1×10^{16} ions/cm² (图 2(h)) 时, 金属 W 的表面已经出现大面积不规则的孔洞和裂坑。

入射的高能 Ar¹²⁺ 与 W 原子相互作用时, 会形成许多初级离位原子 (PKA), PKA 又会激起碰撞级联在 W 内部形成大量缺陷; 且金属 W 中存在晶界等缺陷, 容易产生损伤, 所以金属 W 会产生大面积不规则的孔洞和裂坑。与 Ar¹²⁺ 入射到金属 W 中的机制不同, Ar¹²⁺ 入射到 Zr 基金属玻璃中时, 使其局部熔融造成体积改变, 从而在热扩散的过程中会产生柱状的离子径迹, 而这一过程中产生的应力会通过其表面的粘滞流得以释放^[13], 在金属玻璃的表面就不容易出现明显的孔洞等辐照损伤现象。

尽管由 SRIM 程序计算得出的 dpa 结果中, Zr 基金属玻璃的 dpa 峰值 (26) 要大于金属 W 的 dpa (9.7), 但是从表面形貌照片来看, Zr 基金属玻璃的耐辐照损伤性能要好于金属 W。

使用原子力显微镜来观察金属玻璃 Al_{7.5}Cu_{17.8}-Ni_{10.7}Zr₆₄ 的表面特征。不同剂量的 Ar¹²⁺ 辐照 Zr 基金属玻璃的表面形貌 AFM 三维图像如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看到, 经过手工抛磨的 Zr 基金属玻璃原始样品表面存在少量划痕, 其均方根粗糙度为 2.14 nm。当 Ar¹²⁺ 辐照剂量为 1×10^{14} ions/cm² 时 (图 3(b)), AFM 图像显示样品表面仍然相对平整, 较之辐照前的样品, 其表面均方根粗糙度增加较小; 当剂量增加到 1×10^{15} ions/cm² 时, 可以看到图 3(c) 的表面出现波浪形的沟壑, 表面均方根粗糙度增加到 6.54 nm。当 Ar¹²⁺ 辐照达到最大剂量 1×10^{16} ions/cm² 时 [图 3(d)], 金属玻璃的表面出现了均匀的峰状的细小凸起, 表面均方根粗糙度也增加到 6.87 nm。随着 Ar¹²⁺ 辐照剂量的增加, Zr 基金属玻璃表面溅射增强,

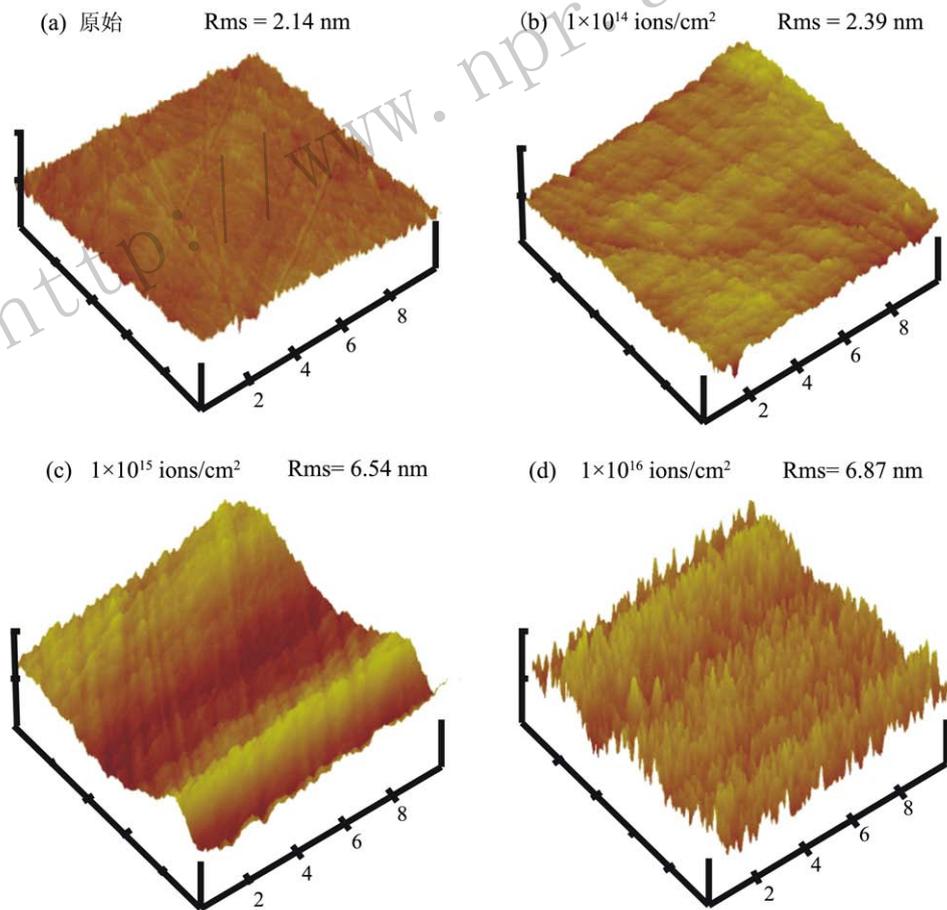


图 3 (在线彩图) 不同剂量 Ar¹²⁺ 离子辐照 Al_{7.5}Cu_{17.8}Ni_{10.7}Zr₆₄ 金属玻璃的 AFM 表面形貌图 (a): 原始; (b): 1×10^{14} ions/cm²; (c): 1×10^{15} ions/cm²; (d): 1×10^{16} ions/cm²。x, y scale 2 μm/division, z scale 30 nm/division

使得其表面粗糙度增大。

采用纳米硬度仪测量了样品在辐照前后硬度的变化, 实验中在每个样品表面选取9个点进行测量。图4是 Ar^{12+} 辐照金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 纳米硬度随离子入射深度变化的曲线。在图中可以看到样品的硬度在近表面区域存在尺寸效应。从图4(a)可以看出, 原始金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 的硬度随深度增加而逐渐降低, 并在1000 nm处趋于稳定值(6.8 GPa)。经过不同剂量的 Ar^{12+} 离子辐照后, 金属玻璃表面的纳米硬度均有约2%~4%的降低; 并且硬度随着辐照剂量的增加而减小。在最大辐照剂量(1×10^{16} ions/cm²)时, 样品的硬度在800 nm处达到稳定值为6.5 GPa。通过SRIM程序计算可得, 3 MeV的Ar离子射入金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 中, 其射程为1.29 μm , 可见Zr基金属玻璃硬度降低的区域对应的离子入射深度与3 MeV的Ar离子在其中的射程相一致, 在深度大于射程的区域, 辐照前后硬度基本不变。在辐照后, Zr基金属玻璃硬度的降低是由于辐照使得金属玻璃局部区域的结构更加无序造成的, 并且这种硬度的降低也可能与金属玻璃中自由体积的改变有关^[14]。

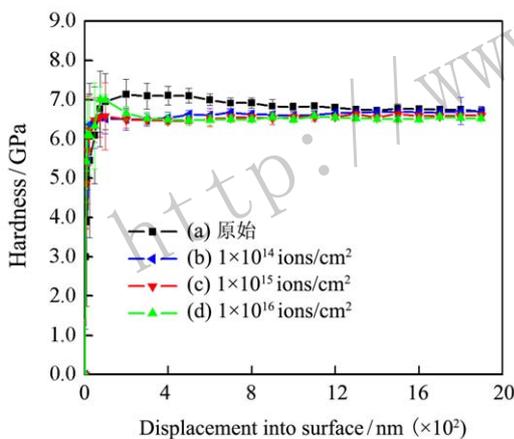


图4 (在线彩图) 不同剂量 Ar^{12+} 离子辐照后 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 纳米硬度变化曲线

图5为不同剂量 Ar^{12+} 辐照金属W的纳米硬度随深度变化的函数曲线。各剂量下金属W的硬度在近表面区域存在尺寸效应。原始金属W的硬度[图5(a)]随深度增加而逐渐降低并在1000 nm处趋于稳定值(6.1 GPa)。从图中可以看到: 在2 μm 的测量范围之内, 3个剂量的 Ar^{12+} 辐照后金属W的硬度与原始样品相比, 均有所升高, 其中辐照剂量为 1×10^{16} ions/cm²时, 样品硬度值在1 μm 处为6.9 GPa, 约比原始样品升高13%。这表明3 MeV的 Ar^{12+} 辐照导致金属W的硬度变大。 Ar^{12+} 辐照使得金属W产生缺陷, 形成畴

区域, 即其晶格间存在应力, 使得其硬度提高。

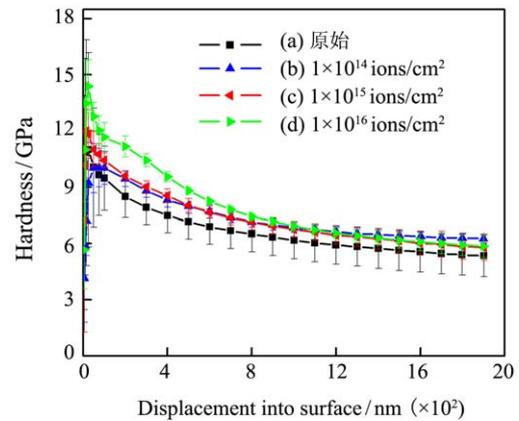


图5 (在线彩图) 不同剂量 Ar^{12+} 离子辐照后金属W纳米硬度变化曲线

4 结论

3 MeV的 Ar^{12+} 辐照后, 金属玻璃 $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ 保持非晶为主要的相结构, 但其表面均方根粗糙度随着辐照剂量的增大而增大。辐照剂量较小时, Zr基金属玻璃的表面形貌保持平整, 当辐照剂量增大到 1×10^{16} ions/cm²时, 其表面出现了少量的小黑洞; 而金属W在经 Ar^{12+} 辐照后, 表面出现大面积不规则的裂纹和孔洞, 并且随着辐照剂量的增加, 孔洞数量增加, 尺寸增大。经过不同剂量的 Ar^{12+} 离子辐照后, 金属玻璃表面的纳米硬度均有约2%~4%的降低, 并且硬度随着辐照剂量的增加而减小, 而辐照后, 金属W的硬度增大。在本文的辐照条件下, 相较于金属W, Zr基金属玻璃有更好的耐辐照性能。

参考文献:

- [1] ZHANG Chonghong. Nuclear Physics Review, 2006, **23**(2): 165. (in Chinese)
(张崇宏. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 165.)
- [2] WANG Zhiguang. Nuclear Physics Review, 2006, **23**(2): 155. (in Chinese)
(王志光. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 155.)
- [3] IQBAL M, QAYYUM A, AKHTER J I. Journal of Alloys and Compounds, 2011, **509**: 2780.
- [4] FARUQUE AHMED S K, RHO G H, LEE J Y, *et al.* Surface & Coatings Technology 2010, **205**: S104.
- [5] GREER A, M E. MRS Bulletin, 2007, **32**(8): 611.
- [6] JOHNSON W L, DEMETRIOU M D, HARMON J S, *et al.* MRS Bulletin, 2007, **32**(8): 644.
- [7] HU Z, ZHAO Z Q, WU Y D, *et al.* Vacuum, 2013, **89**: 142.
- [8] SPRIANO S, ANTONIONE C, DOGLIONE R, *et al.* Philosophical Magazine B, 1997, **76**(4): 529.

- [9] ZHANG Ling, ZHAN Zhaolin, LI Li. *Material & Heat Treatment*, 2008, **37**(16): 103. (in Chinese)
(张玲, 詹肇麟, 李莉. 材料热处理技术, 2008, **37**(16): 103.)
- [10] YAN Honghong, HU Yong, LIYongtang, *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*, 2014, **28**(6): 427. (in Chinese)
(闫红红, 胡勇, 李永堂, 等. 材料研究学报, 2014, **28**(6): 427.)
- [11] NORAJITRA P, BOCCACCINI L V, GERVASH A, *et al.* *Journal of Nuclear Materials* 2007, **1416**: 367.
- [12] PARAG A, VIVEKANAND K, MANU G, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **415**: 123.
- [13] AVERBACK R S, GHALY M. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**: 3908.
- [14] NAOTO O, AKITO I YUKA F, *et al.* *Nucl Instr Meth B*, 2012, **282**: 1.

Anti-radiation Performance Against Ar^{12+} Ions of Bulk Metallic Glass $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$

ZHANG Xiaonan, MEI Xianxiu, MA Xue, WANG Younian

(*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China*)

Abstract: Ar^{12+} ions with the energy of 3 MeV were used to irradiate the metallic glass $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ and metal tungsten, in order to study the irradiation damage of metallic glasses. The irradiation dose was 1×10^{14} , 1×10^{15} and 1×10^{16} ions/cm², respectively. The XRD analysis showed that $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ remained amorphous structure after irradiation exposure to different doses. After irradiation, there was no obvious irradiation damage on the surface of the metallic glass, while a large area of irregular cracks and holes were found on the surface of metal tungsten when the dose is up to 1×10^{16} ions/cm². The AFM result showed the surface root-mean-square roughness of $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ increased with the increase of irradiation doses. The surface hardness of the metallic glass decreased slightly, while the hardness of metal tungsten increased after irradiation. It is concluded that the anti-radiation performance against Ar^{12+} ions of metallic glass $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$ was better than metal tungsten when irradiated at temperatures below the glass-transition temperature of the metallic glass $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Zr}_{64}$.

Key words: metallic glass; ions beam irradiation damage; metal tungsten

Received date: 28 Oct. 2014; **Revised date:** 20 May. 2015

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11375037); National Natural Science Foundation of Large Mutual Funds (11079012)

Corresponding author: MEI Xianxiu, E-mail: xxmei@dlut.edu.cn.