

文章编号: 1007-4627(2015)S1-0084-05

# 强流脉冲离子束辐照对金属玻璃 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ 结构和性能的影响

赵晓云, 梅显秀, 刘小飞, 王英敏, 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:** 利用强流脉冲离子束 (High Intensity Pulsed Ion Beam, HIPIB) 模拟核聚变装置中的瞬态高热负荷环境, 离子束成分为  $C^{n+}$  (70%) 和  $H^+$  (30%), 加速电压为 250 kV, 研究金属玻璃  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  和金属 W 在不同参数的 HIPIB 辐照下结构和性能的变化规律以及损伤行为。XRD 显示辐照后金属玻璃均保持非晶相为主要结构, 金属 W 中有应力产生。SEM 观察在辐照次数为 3 和 10 次时金属玻璃和金属 W 表面都没有明显的辐照损伤现象; 当辐照次数增加到 100 和 300 次后, 金属玻璃表面出现了花瓣状形貌和小球, 金属 W 表面则出现了裂纹。纳米压痕仪测量辐照后金属玻璃的表面纳米硬度随辐照次数的增加逐渐降低。Zr 基金属玻璃具有较好的耐辐照性能, 对 HIPIB 辐照时产生强的热应力的缓冲能力比金属 W 好。

**关键词:** 金属玻璃; 强流脉冲离子束; 辐照损伤

**中图分类号:** TL67      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.S1.84

## 1 引言

金属玻璃又称非晶合金, 具有长程无序、短程有序的亚稳态结构特征, 并能在一定温度范围内保持这种结构的相对稳定<sup>[1]</sup>。大量研究结果表明, 金属玻璃具有许多卓越的实用性能, 如强度高、抗腐蚀性能强等<sup>[2]</sup>。其中锆基金属玻璃具有很强的非晶形成能力和宽大的过冷液相区, 能较容易地制备出块体非晶合金, 结合非晶优异的实用性能, 该系金属玻璃具有广阔的应用前景。Wang 等<sup>[3]</sup>用  $He^{2+}$  离子束辐照 Zr 基金属玻璃研究发现, Zr 基金属玻璃具有比金属 W 更好的耐离子束辐照性能, 然而采用  $He^{2+}$  离子束辐照时温度效应不明显, 靶材表面温度低于 100 °C。金属玻璃是一种对温度比较敏感的材料, 利用强流脉冲离子束 (High Intensity Pulsed Ion Beam, HIPIB) 辐照研究金属玻璃对强热效应的抵抗能力具有很大意义。

HIPIB 产生于 20 世纪 70 年代末, 随惯性约束核聚变研究的发展而发展起来的<sup>[4]</sup>。其与材料相互作用是快速加热和快速冷却的过程, 升温速率达  $10^8 \sim 10^{11}$  K/s, 冷凝速率为  $10^8 \sim 10^9$  K/s<sup>[5]</sup>。HIPIB 辐照晶体材料时会导致晶体材料表面快速融化和快速凝固, 使靶材表面汽化、烧蚀、产生非平衡态微观结构和形成非晶层

等<sup>[6]</sup>。由于靶材表面温度在时空上的高应变率, 产生了由靶材表面向内部传输的热应力波。该热应力波能作用于远大于离子注入射程深度的材料内部, 使其结构和性能发生显著变化<sup>[7]</sup>。目前关于 HIPIB 的辐照改性研究多采用晶体材料, 如高速钢、硬质合金、铝合金、镁合金等<sup>[8-9]</sup>, 很少用到金属玻璃。

本文利用 HIPIB 辐照  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃和金属 W。金属 W 是一种高熔点材料, 也是目前可控核聚变装置中面向等离子体的最有前途的材料。通过比较辐照后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃与金属 W 的表面损伤程度, 可探讨 Zr 基金属玻璃在耐辐照方面, 如航天领域中太空等离子体环境下和可控核聚变装置中面向等离子体的材料上的应用前景。

## 2 实验内容

本文选用纯度 99.99% 高纯金属 Zr, Al, Cu, Co 按原子配比, 用真空电弧炉制备。制备时将混合原料放入水冷铜坩埚内, 封闭炉体开始抽真空, 当真空度为  $9 \times 10^{-3}$  Pa 时向炉内冲入高纯度的 Ar 气, 开启电弧熔炼原料。再通过铜模吸铸法制备直径 3 mm 的  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃棒材。将金属

收稿日期: 2014-10-28; 修改日期: 2015-05-13

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: 赵晓云(1989-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 从事等离子体物理研究; E-mail: 1192996108@qq.com

通信作者: 梅显秀, E-mail: xxmei@dlut.edu.cn。

玻璃切割成厚 2 mm 的圆片。纯度 99.95% 的金属钨切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的小片。所有样品经磨平抛光、丙酮和酒精超声清洗后进行 HIPIB 辐照处理。辐照实验在俄罗斯 Tomsk Polytechnic University 的 TEMP-4M 型 HIPIB 装置 (离子二极管以石墨和低氢聚合物做阳极、不锈钢做阴极) 上完成, 离子束成分包括  $C^{n+}$  (70%) 和  $H^+$  (30%), 加速电压为 250 kV, 脉冲宽度为 70 ns, 脉冲间隔时间 10 s。选择能量密度为  $0.25 J\cdot cm^{-2}$ , 脉冲次数分别为 3, 10, 100, 300 次; 利用 D8 Discover 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析辐照前后 Zr 基金属玻璃和金属 W 的相结构变化。用 JSM-5600LV 型扫描电镜 (SEM) 观察辐照前后 Zr 基金属玻璃和金属 W 表面形貌变化。用 MTS Nano Indenter XP 型纳米压痕仪测试辐照前后 Zr 基金属玻璃的纳米硬度变化。

### 3 实验结果和讨论

图 1 是 HIPIB 辐照前后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃的掠入射 XRD 衍射谱。从图上看到原始样品 (图 1(a)) 是非晶衍射包形状, 没有出现晶体衍射峰。

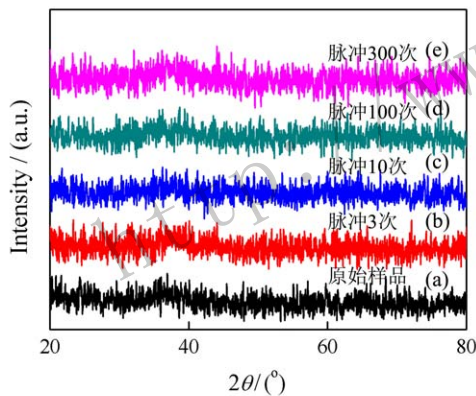


图 1 (在线彩图) HIPIB 辐照前后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃的 XRD 谱

经不同次数的 HIPIB 辐照后, Zr 基金属玻璃的 XRD 谱线都呈现与原始样品相似的漫散衍射包, 没有出现明显的晶体衍射峰, 说明 Zr 基金属玻璃经 HIPIB 辐照不同次数后均保持非晶状态, 没有出现明显的晶化现象。 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃具有较宽的过冷液相区, 非晶稳定性较好; 同时 HIPIB 辐照过程中冷却速率高达  $10^8 \sim 10^9 K/s$ , 在极快的冷却速度下 Zr 基金属玻璃依然保持非晶状态。

图 2 是 HIPIB 辐照不同次数前后金属 W 的  $\alpha$  相 (体心立方) (110) 面的 XRD 谱。图 2(a) 是原始样品的衍射峰。从图中看到经不同次数的 HIPIB 辐照后金属 W 的衍射峰相对于原始样品均向高角度偏移, 表明经过辐照后金属 W 的晶面间距  $d$  变小, 证明 HIPIB 辐照后 W 样品表面有应力产生, 应力的产生不利于保持金属 W 的性能<sup>[10-11]</sup>。

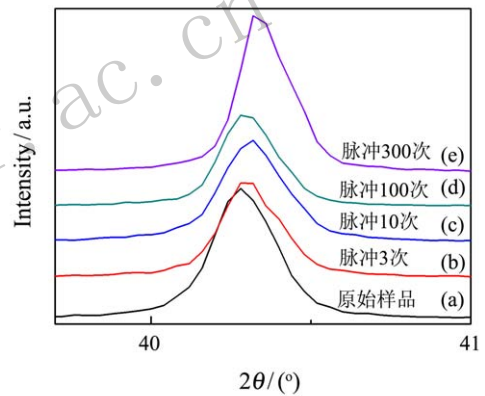


图 2 (在线彩图) HIPIB 辐照不同次数前后金属 W  $\alpha$ -相 (110) 面的 XRD 谱

图 3 是 HIPIB 辐照不同次数前后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃和金属 W 的表面形貌 SEM 照片。从图 3(a) 上看出金属玻璃原始样品表面有少量划痕。辐照 3 次后 (图 3(b)) 金属玻璃表面的划痕基本消失, 样品



图 3 HIPIB 辐照不同次数前后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃和金属 W 的 SEM 表面形貌图

表面经重熔后变得比较平整。辐照 10 次后金属玻璃的表面仍然比较平整, 没有出现明显的辐照损伤现象。辐照 100 (图 3(d)) 和 300 次 (图 3(e)) 后金属玻璃的表面形貌发生较大变化, 出现了“凸点”, 随着辐照次数的增加“凸点”增多且变大。从图 3(f) 上看出金属 W 原始样品也有少量划痕。辐照 3 和 10 次后 W 表面没有出现明显的辐照损伤现象。辐照 100 (图 3(i)) 和 300 次 (图 3(j)) 后金属 W 表面出现了“凸点”以及裂纹等辐照损伤现象。HIPIB 辐照金属 W 时会在表面产生极高的温度梯度, 由于温度梯度形成的拉伸—压缩作用会导致金属 W 内部缺陷处发生能量积累<sup>[12]</sup>。当辐照次数增加到 100 或 300 次后, 积累的能量就超过了金属 W 某些缺陷处的极限, 使该处发生应力释放, 出现了如图 3(i) 和 3(j) 沿晶界方向分布的裂纹。随着辐照次数增多金属 W 表面的“凸点”也增多且变大。

图 4 是辐照 100 和 300 次 Zr 基金属玻璃更大倍数

的 SEM 图像, 并对辐照 300 次样品的“凸点”和无“凸点”处进行能谱分析。从图 4(a) 中看到辐照 100 次后金属玻璃表面出现了“凸点”和“花瓣”状形貌。辐照 300 次 (图 4(b)) 后“凸点”增多。图 4(c) 和图 4(d) 分别是图 4(b) 中 1 区域 (无“凸点”处) 和 2 区域 (“凸点”处) 的能谱。从图中看出无“凸点”处金属玻璃表面主要是由金属玻璃的组成成分 Zr, Al, Cu 和 Co 元素组成。“凸点”处元素成分除了金属玻璃的组成元素外, 还包括 Fe 和 Cr 元素, 二者来自于不锈钢制备的离子二极管的阴极 (由于烧蚀造成的)。HIPIB 束流密度不均匀, 束流强的区域材料表面温度相对较高, 材料表面熔融较充分, 杂质成分 Fe 和 Cr 元素也较多, 在多次辐照累积后, 重熔的材料又重新快速凝固形成圆球状的“凸点”。样品表面花瓣状形貌的形成与金属玻璃自身的结构和特性有关, 形成机理还需要进一步的研究。

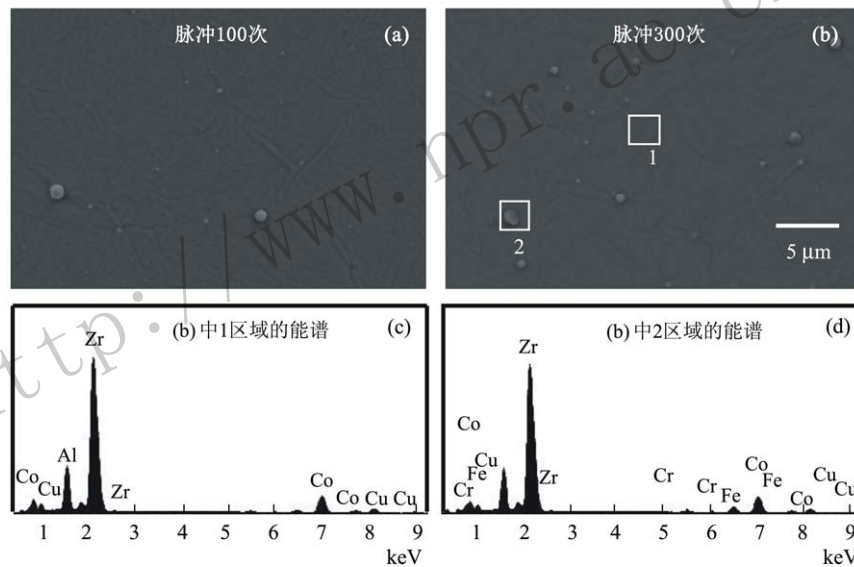


图 4 5 000 倍下辐照 100 和 300 次的  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃的 SEM 表面形貌图

图 5 是 HIPIB 辐照不同次数前后  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃表面纳米硬度随深度的变化关系。测试中, 每个样品随机选取 9 个点, 相邻两点间距 100  $\mu\text{m}$ , 选择压入深度为 2  $\mu\text{m}$ , 每个样品的测试结果均为 9 个压入点的测试结果的平均值, 测试温度为室温。从图上看在深度小于 1  $\mu\text{m}$  的近表面, 原始金属玻璃的纳米硬度最高, 辐照后金属玻璃的纳米硬度降低, 这主要是由于 HIPIB 辐照过程产生的退火效应所致。在距表面 500 nm 内辐照 100 和 300 次  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  金属玻璃的纳米硬度误差比原始样品、辐照 3 及 10 次的都大, 这与辐照 100 和 300 次金属玻璃样品表面的形

貌有关。从图 3(d) 和图 3(e) 上看到, 辐照 100 和 300 次金属玻璃表面出现了“花瓣”状形貌, 导致其表面凹凸不平, 从而增大其纳米硬度误差。从图 5 中还可发现, 随着深度逐渐接近到 2  $\mu\text{m}$  时, 辐照前后金属玻璃样品的表面纳米硬度基本趋于一致, 这表明 HIPIB 辐照对金属玻璃近表面的力学性能影响较大。

HIPIB 与靶材相互作用时, 会在靶材表面产生极高的温度梯度, 进而在靶材内部形成压缩和拉伸两种方向相反的应力。当 HIPIB 辐照金属 W 时, 由于金属 W 内部存在缺陷 (如晶界), 辐照时形成的拉伸—压缩作用会导致在金属 W 内部缺陷处发生能量积累。多次辐照

后积累的能量就超过了金属W某些缺陷处的极限,使该处发生应力释放,出现沿晶界方向分布的裂纹<sup>[13]</sup>。而HIPIB辐照Zr基金属玻璃时,由于金属玻璃中无晶界存在且各向同性,能量积累在金属玻璃表面均匀分布,使得金属玻璃表面没有产生明显的辐照损伤。Zr基非晶合金对HIPIB辐照时产生强的热应力的缓冲能力比金属W好。

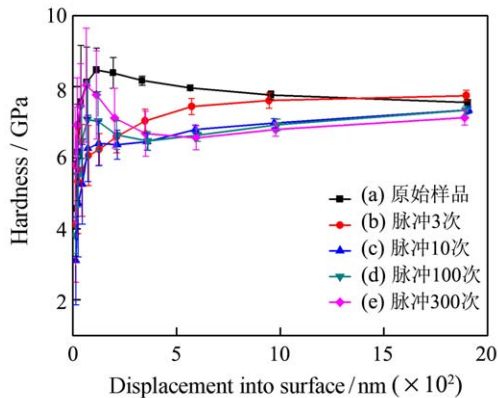


图5 (在线彩图) HIPIB辐照不同次数前后 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ 金属玻璃表面纳米硬度随深度的变化关系

#### 4 结论

本文讨论了HIPIB的辐照次数对 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ 金属玻璃和金属W的结构和性能的影响。发现在具有强热效应的HIPIB辐照下 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ 金属玻璃稳定性较好,不同辐照次数后均未出现明显的晶化现象。HIPIB辐照时在金属玻璃表面产生的高温会使金属玻璃表面发生退火效应,导致辐照后金属玻璃的纳米硬度降低。辐照次数较多时,离子束中的杂质成分Fe和Cr离子会导致金属玻璃表面出现“花瓣”状形貌,除此之外,金属玻璃表面未出现明显的开裂、脱落等辐照损伤现象。而在辐照次数较多

时,金属W的辐照损伤情况比同参数下的Zr基金属玻璃要严重得多。 $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ 金属玻璃对HIPIB辐照时产生的强热应力具有较好的缓冲能力及辐照抵抗能力。在航天领域中太空等离子体环境下和可控核聚变装置中面向等离子体的材料上有一定的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] RIDGWAY M C, GLOVER C J, YU K M, *et al.* Phys. Rev. B, 2000, **61**(19): 12586.
- [2] ASHBY M F, GREER A L. ScriptaMaterialia, 2006, **54**(3): 321.
- [3] WANG B, MEI X X, DONG Chuang, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2013, **307**: 11.
- [4] REMNEV G E, ISAKOV I F, TARBOKOV V A, *et al.* Surface and Coatings Technology, 1999, **114**(2-3): 206.
- [5] ZHAO Weijiang, YA Sha, HAN Bao xi, *et al.* Nuclear Physics Review, June, 1998, **15**(2): 97. (in Chinese) (赵渭江, 颜莎, 韩宝玺, 等. 原子核物理评论, 1998, **15**(2): 97.)
- [6] SHULOV V A, NOCHOVNAYA N A, REMNEV G E, *et al.* Surface and Coatings Technology, 1998, **99**(1-2): 74.
- [7] PIEKOSZEWSKI J, WERNER Z, SZYMCZYK W. Vacuum, 2001, **63**(4): 475.
- [8] MEI X X, SUN W F, HAO, S Z, *et al.* Surface & Coatings Technology, 2007, **201**(9-11): 5072.
- [9] SHULOV V A, NOVIKOV A S, PAIKIN A G, *et al.* Surface & Coatings Technology, 2007, **201**(19-20): 8654.
- [10] CUI Minghuan, WANG Zhiguang, YAO Cunfeng *et al.* Nuclear Physics Review, June, 2013, **30**(2): 206. (in Chinese) (崔明焕, 王志光, 姚存峰, 等. 原子核物理评论, 2013, **30**(2): 206.)
- [11] ZHENG Yongnan, ZUO Yi, ZHOU Dongmei, *et al.* Nuclear Physics Review, June, 2006, **23**(2): 207. (in Chinese) (郑永男, 左翼, 周冬梅, 等. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 207.)
- [12] HAO S Z, QIN Y, MEI X X, *et al.* Surface and Coatings Technology, 2007, **201**(19-20): 8588.
- [13] LIU Xiaofei, MEI Xianxiu, QIANG Jianbing, *et al.* Applied Surface Science 2014, **313**: 911.

## Effects on Structure and Properties of $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$ Metallic Glass Irradiated by High Intensity Pulsed Ion Beam

ZHAO Xiaoyun, MEI Xianxiu, LIU Xiaofei, WANG Yingmin, 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:** High intensity pulsed ion beam(HIPIB) technology was used for simulating the transient heat load conditions of fusion reactor. The ion beam was mainly composed of  $C^{n+}$  (70%) and  $H^+$  (30%) at an acceleration voltage of 250 kV. We investigated the changing rule of the structure and performance and damaged behavior of metallic glass  $Zr_{53}Al_{23.5}Cu_{5.9}Co_{17.6}$  and W metal under different number of pulses. XRD analysis showed that the metallic glass remained making amorphous phase as its main structure after HIPIB irradiation, while stress were produced in W metal. SEM analysis concluded that there was no apparent irradiation damage on the surface of metallic glass and W metal when the irradiation frequency was 3 and 10 times. While the irradiation frequency increased to 100 and 300 times, “petal”-shaped and balls appeared on the surface of metallic glass, and cracks appeared on the surface of W. Nanoindentor showed that nano-hardness for the surface of metallic glass after irradiation reduced gradually with the increase of the frequency of irradiation. Zr-based metallic glass had a better resistance under HIPIB irradiation. The buffering capacity of Zr-based metallic glass in connection with HIPIB irradiation-induced thermal stress is superior to W metal.

**Key words:** metallic glass; high intensity pulsed ion beam; irradiation damage

<http://www.npr.ac.cn>

**Received date:** 28 Oct. 2014; **Revised date:** 13 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.