

氦离子辐照非晶态合金的两种表面腐蚀方式*

刘 杰 侯明东 马 峰

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 80—120keV $^4\text{He}^+$ 以剂量范围为 $1.0 \times 10^{18} - 4.0 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$ 辐照 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 和 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 等多种非晶态合金, 利用扫描电镜观察到表面出现两种腐蚀方式——发泡和层离。实验结果表明, 腐蚀方式依赖辐照剂量率大小, 层离厚度略小于射程, 发泡厚度等于射程。分别用气压驱动模型和横向应力驱动模型对发泡和层离的机制进行了解释。

关键词 非晶态合金, 辐照, 发泡, 层离

核聚变反应堆逃逸出等离子体区域的 α 粒子轰击壁材料不仅会破坏和改变材料的性能, 而且是等离子体杂质的主要来源。研究氦在材料中的行为以及氦诱导材料性能退化等问题已受到人们的广泛关注, 已有多项工作研究氦辐照晶态和非晶态合金引起的表面腐蚀问题^[1-3]。研究结果表明, 氦离子辐照材料会出现发泡或层离两种表面腐蚀方式, 但对发泡或层离腐蚀出现的条件尚缺乏一致的见解。本文通过实验结果对发泡和层离腐蚀方式进行一些探讨。

1 实验方法

实验用的几种非晶态合金分别是 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 、 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 、 $(\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25})_{80}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Fe}_{54.6}\text{Ni}_{36.4}\text{P}_{7.9}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.5}$, 样品从带状非晶态合金上剪下, 大小为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$, 对表面进行机械抛磨, 超声波清洗。通过X射线衍射测量证实了合金的非晶属性后, 在真空条件下对样品进行 $^4\text{He}^+$ 注入。注入过程中, 靶托用水进行冷却, 用热电偶监测样品温度。结果表明, 注入过程中样品温度不高于 50°C 。注入 He^+ 能量分别为 80、100、120keV, 对应的注入剂量率分别为 10.0—13.8、2.5—5.6、17.5—25.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量范围为 $1.0 \times 10^{18} - 4.0 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$ 。

辐照后的样品用 JEM-1200EX/S 型电镜进行表面形貌观测。在 $2 \times 1.7\text{MV}$ 串列静电加速器上利用 2.5MeV 的质子对样品做质子弹性散射分析, 给出注入氦的深度分布和保存量。

2 实验结果

100keV He^+ 辐照非晶态合金时的剂量率较小, 通过 SEM 观测到 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 和 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 的表面形貌随剂量变化过程见图1。几种材料的表面形貌变化过程基本相似, 即低剂量辐照时表面光滑, 达到发泡临界剂量时表面发泡, 随着剂量的增加, 发泡大小和密度都增加, 最后发泡破裂剥落。不同材料的发泡临界剂量不同, 100keV He^+ 辐照 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$

* 国家自然科学基金资助项目: 北京中关村地区测试中心提供测试基金

收稿日期: 1993-12-03, 修回日期: 1994-05-03

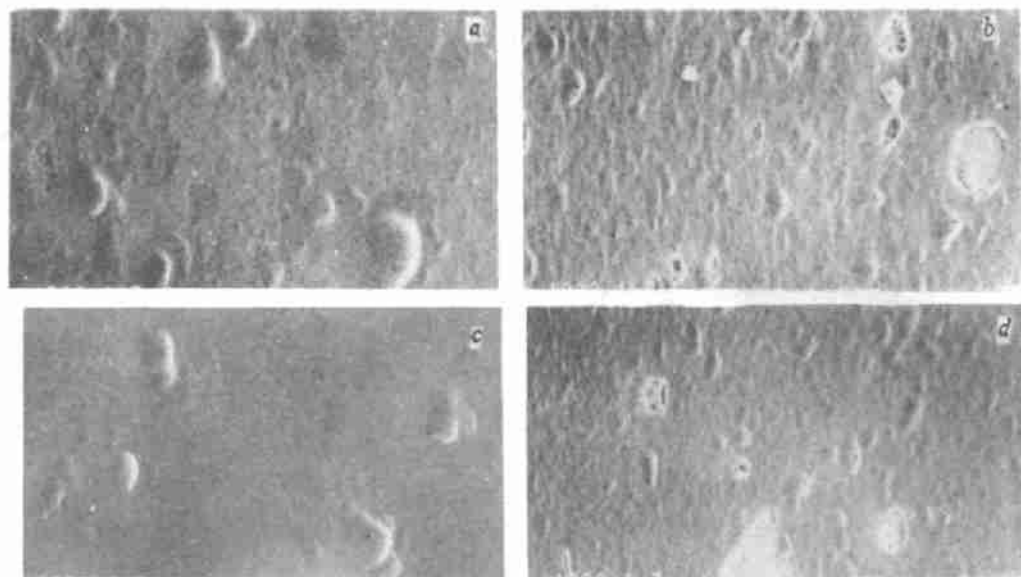


图1 100keV He^+ 辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ (a,b)和 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ (c,d)表面发泡的SEM照片
a. $D = 3 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$; b,d. $D = 4 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$; c. $D = 2 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$

Fig.1 Scanning electron micrographs images of helium blisters on amorphous alloys
 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ and $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ after 100keV He^+ implantation

和 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 的表面发泡临界剂量分别为 2.5×10^{18} 和 $2.0 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$ 。在SEM观测过程中

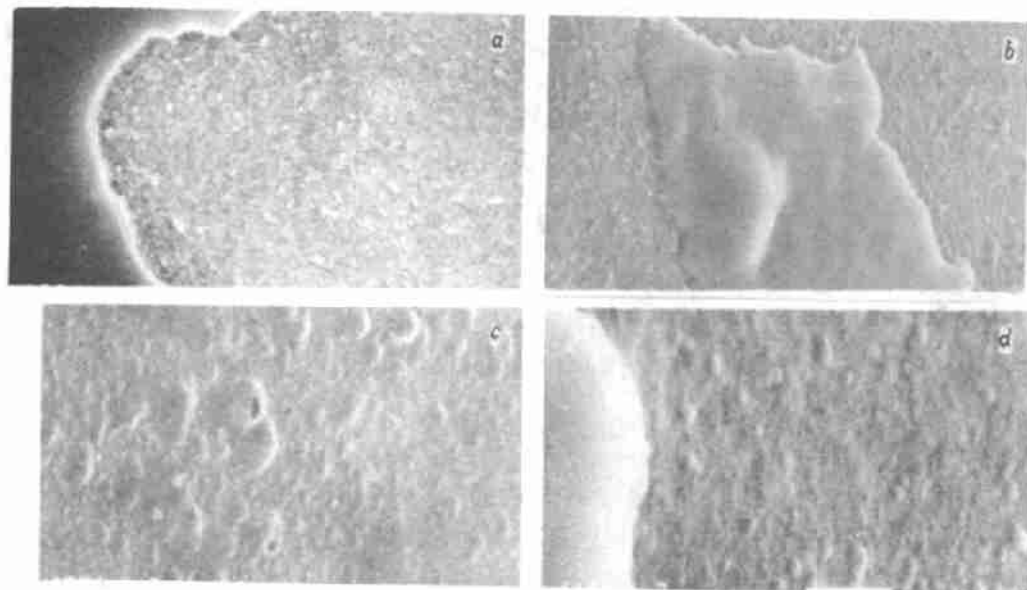


图2 80keV和120keV He^+ 辐照非晶态合金 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 表面发生层离SEM照片

a. $E = 80\text{keV}$, $D = 1.5 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$; b. $E = 80\text{keV}$, $D = 2.0 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$;

c. $E = 80\text{keV}$, $D = 2.5 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$; d. $E = 120\text{keV}$, $D = 2.0 \times 10^{18} \text{He}^+/\text{cm}^2$

Fig.2 Scanning electron micrographs of flaking surfaces of $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ bombarded
with 80keV and 120keV helium ions

对发泡皮厚度进行测量,如 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 发泡厚度测量结果为 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 。由于这种方法测到的厚度包括辐照产生的肿胀^[4],经过修正后的发泡厚度为 $0.31\text{ }\mu\text{m}$,与理论计算的射程 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 符合,故可以认为发泡厚度与射程相等。

80keV和120keV He^+ 以较高的剂量率辐照 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 样品后的表面形貌见图2。从图2中明显看出其表面腐蚀方式与100keV辐照时不同,剂量较低时,如 $1.5\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$ 辐照时,表面没有经过发泡先大片脱落,即发生层离腐蚀,但层离并不彻底,仍然有部分光滑的样品表面没有层离掉,层离后的面粗糙不平;当剂量 $\geq 2.0\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$ 时,层离面和残存面上都出现氦发泡,但层离面的发泡直径比残存面小很多。我们以 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 为例,剂量为 $2.5\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$ 时,残存面上发泡的平均直径为 $2.6\text{ }\mu\text{m}$,层离面只有 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 。不同非晶态合金在不同能量辐照时,层离发生的临界剂量不同。辐照能量越高,层离临界剂量也越高,但层离临界剂量小于发泡临界剂量。测量到的120keV He^+ 辐照 $(\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25})_{80}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Fe}_{54.6}\text{Ni}_{36.4}\text{P}_{7.9}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.5}$ 的层离厚度经过肿胀修正后分别为 0.33 和 $0.29\text{ }\mu\text{m}$,理论计算的射程分别为 0.38 和 $0.36\text{ }\mu\text{m}$,所以层离厚度小于射程。

由于核力作用产生弹性散射,其截面比卢瑟福散射截面大很多倍,2.5MeV的质子与氮的弹散截面比卢瑟福散射截面约大300多倍,所以通过质子弹性散射法^[5]可以给出材料中氮的深度分布和浓度。测量结果表明,深度分布有单峰,也有双峰;与表面形貌观测结果结合起来发现,当样品表面没有形变或者表面发泡时,氮的深度分布均呈现单峰;而当表面发生层离时,深度分布为双峰。图3给出了120keV He^+ 以两种不同剂量辐照 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 后的深度分布。当辐照剂量为 $1.5\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$ 时,表面没有发生形变,氮的深度分布为单峰;剂量为 $2.0\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$ 时,表面层离,分布呈现双峰。双峰中后面的峰是由残存面内的氮及层离后层离面内新注入的氮贡献的结果,其峰位与理论计算出的射程相符。层离后层离面内残存的氮贡献双峰中前面的峰,这也说明表面发生层离后,其内部仍有氮存在,这部分较新注入的氮更接近表层。

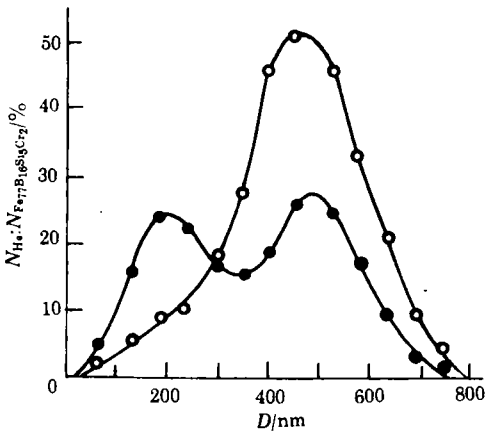


图3 120keV He^+ 以不同剂量辐照 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ 的深度分布
○ $1.5\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$, ● $2.0\times 10^{18}\text{He}^+/\text{cm}^2$
Fig.3 Depth profiles of helium in amorphous alloy $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$ after 120keV He^+ irradiation with different doses

3 讨 论

氦离子辐照非晶态合金后表面出现发泡和层离两种腐蚀方式,这两种方式是两个具有竞争性的表面腐蚀过程,不少研究者^[1,6,7]观察到了这两种腐蚀。Wilson等^[8]做了改变辐照温度的实验,结果在不同温区发泡和层离交替出现;Risch等^[9]做了改变辐照剂量率的实验,结果发现高剂量率辐照时,表面出现层离腐蚀;低剂量辐照时,表面出现发泡腐蚀。我们这项工

作也明显观察到剂量率的变化对非晶态合金表面腐蚀方式的影响,即低剂量率辐照时表面发泡,高剂量率辐照时表面层离。

对于发泡的解释人们曾先后提出了三个模型,即渗流网络模型^[10],气压驱动模型^[11]和横向应力驱动模型^[12]。由于透射电镜已观察到基体内氮泡的存在,所以渗流网络模型不能再用来解释发泡。气压驱动模型和横向应力驱动模型在解释发泡时有争议。通过实验,我们认为泡内气压和横向应力在表层形变过程中都起作用,关键是哪个起主要作用。氮离子辐照材料后,射程附近氮的浓度最大,氮聚集形成氮泡,当泡长到一定大小时,泡内气压满足 $P_c = 4\sigma_y t^2 / 3a^2$ (式中, σ_y 为材料的屈服强度, t 为泡盖厚度, a 为泡弦长一半的值) 时,表面形变,形成发泡,泡盖厚度与射程相等。

对于层离形成机制的解释观点不一。在氮离子辐照晶态材料的研究中, Emmoth^[4] 测量发现层离厚度和发泡厚度都等于射程长度,认为发泡和层离具有相同的机制,即当氮泡之间发生破裂,使表层塑性形变时,表面发泡;当泡以脆性方式扩展时,表面层离。Greggi等^[7] 测量到发泡和层离厚度不同,认为两者具有不同的机制,并且发现这两种腐蚀方式的腐蚀速率不同,释放应力程度也不同。实验中我们观察到层离具有以下特点:(1)层离临界剂量小于发泡临界剂量;(2)层离厚度小于射程,发泡厚度等于射程;(3)只发生一次层离;(4)层离后的面与发泡剥落的面形貌不同,后者较前者更为粗糙。依据这些特点,说明发泡腐蚀和层离腐蚀的机制不同。由于层离厚度小于射程,故用横向应力驱动模型来解释层离现象。多槽状表面能够释放应力,从而有效地减小表面出现层离腐蚀的可能性^[13],这一结果支持层离腐蚀的横向应力驱动机制。

注入的每个氮原子局域肿胀引起表层膨胀,使注入层内产生应力。测量氮注入金属材料直到发泡剂量的积分横向应力^[12]的结果表明,低剂量时($<10^{15}\text{He}^+/\text{cm}^2$)应力随剂量线性增长,高剂量时则为非线性增长。线性区注入层内的积分横向应力为^[12]

$$S = -(AED)/[3(1-p)]$$

式中, E 是 Young's 模量, D 是剂量, p 是 Possino 比例, A 表示每个氮原子的体积膨胀 (cm^3/He)。当横向应力达到足够大值时,氮射程上应力最大值处出现断裂,发生层离腐蚀。

表面只出现一次层离腐蚀的原因是层离面内残留的那部分氮影响的结果。由于残留的氮是以氮泡的形式存在^[7],氮泡能够改变注入层内应力分布,即使改变量小也足以抑制层离继续发生,当满足发泡条件后,残存面和层离面都发泡。由于非晶态合金的结构特点,层离表现为大片不受限制的脱落过程,不象晶态材料观察到的层离在晶界处受到阻止,从而形成一个火山口状的层离形貌。

4 结 论

(1) 氮离子辐照非晶态合金会出现两种表面腐蚀方式,高剂量率辐照时,表面趋于层离腐蚀;低剂量率辐照时,表面趋于发泡腐蚀。

(2) 测量结果表明,发泡厚度等于射程,层离厚度小于射程,可分别用气压驱动模型和横向应力驱动模型来解释发泡和层离现象。

(3) 层离面内残存氮阻止了多次层离发生,层离只有一次,随着氮的继续注入,表面出现发泡腐蚀。

致谢 本工作辐照及质子弹散实验得到了中国科学院物理所离子束分析室杨峰、潘广炎、朱沛然和徐田冰同志的大力协助,电镜观测得到了中国科学院兰州化学物理所固体润滑实验室赵家政和徐洮同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Tyagi A K, Nandedkar R V, Krishan K. *J Nucl Mater*, 1983; 114:181
- 2 Wang Peixuan, Li Yupu, Liu Jiarui, *et al.* *J Nucl Mater*, 1989; 169:167
- 3 Thomas G J. *Radiat Effects*, 1983; 78:37
- 4 Emmoth B. *Radiat Effects*, 1983; 78:365
- 5 Bottiger J. *J Nucl Mater*, 1978; 78:161
- 6 Braun M, Emmoth B, Whitton J L. *J Nucl Mater*, 1980; 93/94:728
- 7 Gregg J, Tzeng C F, Townsend J R. *J Nucl Mater*, 1981; 98:281
- 8 Wilson K L, Thomas G J. *J Nucl Mater*, 1976; 63:266
- 9 Risch M, Both J, Scherzer B M U. *Proc int symp on plasma wall interaction*. Julich 1976. Pergamon Press 1977:391
- 10 Behnisch R, Bottiger J, Eckstein W, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1975; 27:199
- 11 Evans J H. *J Nucl Mater*, 1977; 68:129
- 12 Eernisse E P, Picraux S T. *J Appl Phys*, 1977; 48:9
- 13 Sone K. *J Nucl Mater*, 1978; 76/77:240

Two surface erosion modes of amorphous alloys after helium ions irradiation

Liu Jie Hou Mingdong Ma Feng

(*Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000*)

Abstract

Two surface deformation modes, i.e. blistering and flaking behaviour of amorphous alloys $\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{Cr}_2$, $\text{Ni}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$, etc. under helium ions bombardment have been investigated by scanning electron microscope. The results show a dependence of the surface erosion mode on dose rate. Thickness of blistering is equal to the mean projected range, while that of flaking is less than the range. The gas driven model and the lateral stress driven model were used to explain the mechanism of blistering and flaking, respectively.

Key words Amorphous alloy, Irradiation, Blistering, Flaking