第 46 卷 第 2 期 1997 年 2 月
1000-3290/97/46(2)/0406-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.46, No.2, February, 1997

镍中氢与缺陷互作用的正电子寿命和多普勒展宽研究

吴奕初 朱梓英
(中山大学物理系,广州 510275)
伊东芳子
(日本理化学研究所,琦玉,和光 351-01)
伊藤泰男
(日本东京大学核科学与技术研究中心,茨城,东海 319-11)
(1996 年 1 月 22 日收到;1996 年 3 月 20 日收到修改稿)

采用正电子寿命和多普勒展宽技术研究了退火、回复及冷轧镍中氢与缺陷的互作用.结果表明:冷轧镍充氢后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数上升,并且寿命谱的两成分拟合出现一个 390 ps 的长寿命分量;而退火及回复镍充氢后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数均不改变.因此认为冷轧镍充氢后正电子参数(平均寿命和 S 参数)的上升取决于氢和空位的互作用,与氢和位错的互作用无关;氢-空位对也可以作为聚集空位的核心.

PACC: 7870B; 6180F; 6220M

1 引 言

金属与合金中的氢脆是几十年来人们一直广泛研究的课题;对于氢致开裂机理,有不同的观点.一个普遍被接受的观点就是金属脆化的陷阱效应,即金属的脆化是由于氢和缺陷的互作用引起的[1].氢一般是通过高压充氢或电解充氢引入.氢进入金属内部后,处于间隙位置还是形成氢化物取决于金属本身及充氢的条件.间隙氢在金属中有高的迁移率,室温时氢在晶格中的固溶度通常很小,但金属内部如存在缺陷(空位、位错及空位团等)氢可填充缺陷而导致表观固溶度的增加.氢的有限固溶度、高迁移率以及和缺陷的互作用引起了金属许多性能的变化.

自从 1976 年 Alex 等[2]发表了用正电子寿命研究氢脆问题的报道以来,一些作者用正电子湮没技术(PAT)研究了氢-金属系统,其中最感兴趣的是研究与缺陷有关的问题,例如,氢填充空位和位错[3].目前理论和实验上都证实了氢填充缺陷以后,其正电子寿命减少、角关联及多普勒展宽曲线加宽[4,5].Kao 等[6]用多普勒展宽方法详细研究了形变镍中阴极充氢对 S 参数的影响.他们认为,氢进入试样内部,一方面可产生缺陷(位错);另一方面可填充已存在的缺陷.随充氢时间变化,S 参数的变化出现循环特征,对应于缺陷的产生,氢占据部分陷阱位置,新的正电子陷阱产生等一系列变化过程.随后,

Sundar 等[7]、Smith 等[8]用正电子寿命研究发现，电子辐照、冷加工镍中充氢可产生比位错寿命更长的陷阱，他们认为这种新的正电子陷阱是氢鼓泡.

Pajak 等[9]研究了镍中氢与缺陷的互作用，他们认为氢原子能作为空位聚集的核心，这种效应在氢可动温度(如 473 K)消失. Rajainmaki 等[10]的研究指出：形变镍中 295 K 电解充氢或 20 K 离子注入氢将被空位俘获，氢-空位对在 305 K 分离. Chabik 的研究[11]发现有许多因素影响充氢镍样品的正电子参数，例如，β-Ni-H 化合物的分解、温度及其他的缺陷.

形变可产生空位和位错，充氢产生何类缺陷，以及氢与空位、位错如何作用是目前特别关心的问题. 本文采用低温回复消除空位的办法，设法将氢与空位、氢与位错作用分离，使用正电子寿命和多普勒展宽技术研究了退火、回复及冷轧镍中氢与缺陷的互作用.

2　实验过程

纯度为 99.95% 的镍板，厚度为 1 mm，首先在 1173 K 下真空退火 1 h，炉冷至室温；然后不同状态试样分别进行如下处理：1) 退火态，即为完全退火试样，由于消除了大量非平衡的空位，并大幅度地降低了位错密度，因而可近似认为样品内含很少位错及空位. 2) 冷轧态，退火试样冷轧至不同的变形量，作为冷轧态试样，其内部含有大量的位错和空位. 3) 回复态，不同变形量的冷轧试样在 473 K 下回复 10 h，消除形变过程中所产生的空位，而位错密度的影响很小.

不同状态的试样经机械、电解抛光后，采用电解充氢方式将氢引入样品内部. 充氢时以铂丝为阳极，双片样品为阴极，介质为 1 N H_2SO_4 + 250 mg/1 As_2O_3，电流密度为 10 mA/cm^2，时间为 3 h. 然后，采用正电子寿命和多普勒展宽方法测量三种不同状态(退火态、冷轧态和回复态)充氢前后正电子寿命和 S 参数的变化.

实验中采用正电子寿命和多普勒展宽联合谱仪(日本理化学研究所)，3.6×10^5 Bq ^{22}Na 作为正电子源. 正电子寿命测量使用快-快符合电路，时间分辨率为 210 ps；寿命谱采用国际通用的 POSITRONFIT 程序[12]拟合分析. 多普勒展宽测量使用高纯锗探头，对 ^{106}Ru中 512 keV γ 射线的能量分辨率为 1.07 keV；实验结果依据线型参数 S 表示，它定义为 511 keV 能量曲线的峰翼之比.

3　实验结果及讨论

图 1 给出冷轧镍充氢前后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数的变化. 实验发现退火态和冷轧态寿命谱拟合都是单指数的，退火态为(123±1)ps，充氢后正电子平均寿命不变. 实验测得寿命值比文献公认的镍中完全退火态寿命值(约 110 ps)大，主要原因是样品的纯度(99.95%)不高，样品内部含有少量的杂质. 我们的测量值与文献[7]报道的有类似纯度(99.98%)退火镍结果(126±2)ps 相近. 因此，可以认为退火态寿命值偏高不影响随后实验结果的讨论. 冷轧变形后正电子平均寿命增加，形变量达到 9% 以后寿命出现饱和，饱和值为(179±1)ps(图 1(a))，接近镍中单空位的寿命(τ_{1v} = 180 ps[13]). 然而，冷轧

镍充氢后正电子平均寿命进一步增加，事实上，冷轧镍充氢的寿命谱可分解为两指数寿命；即 $\tau_1=(179\pm1)$ps, $\tau_2=(390\pm20)$ps, 强度为 $I_2=(5\pm1)\%$. 早期的工作也观察到类似的结果[7,14]. 多普勒展宽 S 参数的变化规律类似于平均寿命的变化(图 1(b))，即退火镍充氢后 S 参数不变，而冷轧镍充氢后多普勒展宽 S 参数上升.

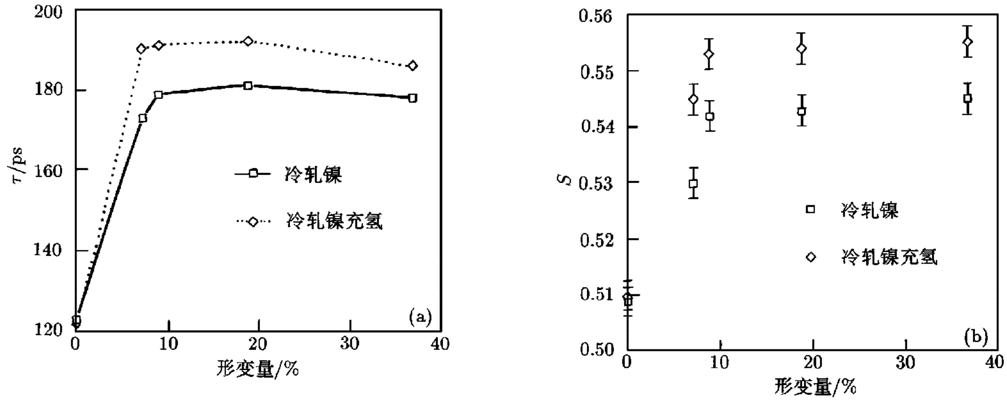

图 1 冷轧镍充氢前后正电子平均寿命(a)和多普勒展宽 S 参数(b)随形变量的变化

图 2 给出回复镍充氢前后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数的变化，回复镍平均寿命为(177±2)ps，稍小于冷轧镍的平均寿命(179 ps)，减小的原因归结于形变产生的缺陷(空位)的消除；一个重要的结果就是回复镍充氢后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数均不改变，并且，回复镍充氢的寿命谱的两成分拟合也是不成功的.

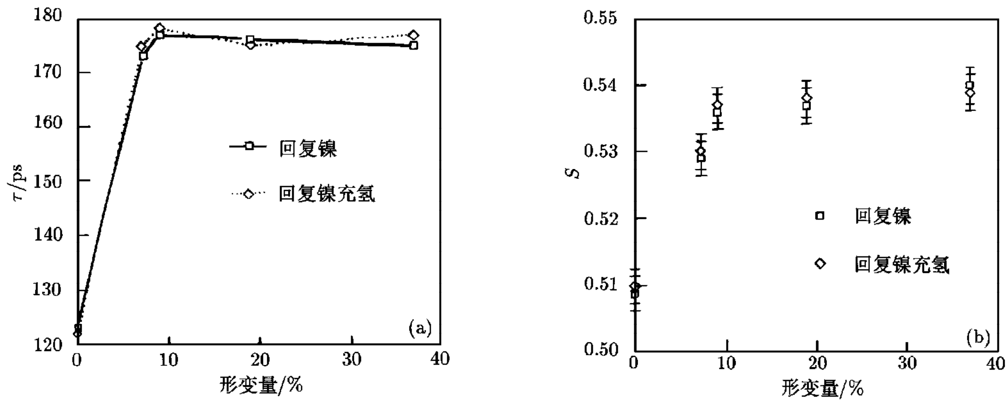

图 2 回复镍充氢前后正电子平均寿命(a)和多普勒展宽 S 参数(b)随形变量的变化

冷轧镍中充氢引起平均寿命和多普勒展宽 S 参数显著上升，表明氢进入试样内部引起了新缺陷的产生或缺陷的增殖. 许多实验表明[1—4,6—8]，镍中充氢可产生各种氢致缺陷，如空位、位错、空位团、微空洞、氢鼓泡和氢化物. 从前人的工作[15]来看，因我们实验中使用的充氢电流密度较小，故充氢时试样内不产生微空洞和氢鼓泡. 另外，我们早期工作

表明[16]:X 射线衍射证实镍中充氢引起 β 相氢化物的产生,并且室温时效将发生分解,但氢化物分解前后多普勒展宽 S 参数保持不变,这说明氢化物本身对正电子不敏感.因此,我们认为氢与空位型缺陷的互作用是导致平均寿命和多普勒展宽 S 参数上升的主要原因.

冷轧镍中含有大量的空位和位错;而且 473 K 回复镍中形变产生的空位被消除,仅含有大量的位错.比较图 1 和图 2 的结果,我们得到:冷轧镍充氢后正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数的上升取决于氢和空位的互作用,与氢和位错的互作用无关.进一步,冷轧充氢镍中的寿命谱的两成分拟合出现一个 390 ps 的长寿命分量,这个结果表明:氢-空位对也可以进一步作为聚集空位的核心。这个推论与 Johnston 等[17]的研究结果一致,他们观察到淬火的金中空位-杂质原子互作用将促进四空位的形成,在氢气中淬火,由于氢的引入将产生高的四面体堆垛层错密度,氢能导致双空位的结合.Pajak 等[9]也观察到类似的结果.

4 结　　论

1) 冷轧及回复镍中充氢实验表明:正电子平均寿命和多普勒展宽 S 参数的上升主要取决于氢和空位的互作用,与氢和位错的互作用无关.

2) 冷轧充氢镍中的寿命谱分析表明:氢-空位对也可以作为聚集空位的核心.

[1] G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, *Met. Trans.*, **9A**(1978), 1571.

[2] F. Alex, T. D. Hadnagy, D. G. Lynn *et al.*, Int. Conf. on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials (The Metallurgical Society AIME, 1975), p. 642.

[3] S. Mantl, Positron Annihilation, eds. P. C. Jain and R. M. Singru (South Asian Publisher, New Delhi, 1980), p. 97.

[4] B. Lengeler, S. Mantl and W. Triftshauser, *J. Phys. F*, **8**(1978), 1691.

[5] P. Jena, M. J. Ponnambalam and M. Manninen, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2884.

[6] Po-We Kao, R. W. Ure, Jr. and J. G. Byrne, *Phil. Mag.*, **A39**(1979), 571.

[7] C. S. Sundar, A. Bharathi and K. P. Gopinathan, *Phil. Mag.*, **A50**(1984), 635.

[8] F. A. Smith, C. F. Coleman and A. E. Hughes, Report No. AERE-R-10038, (1981).

[9] J. Pajak and B. Rozenfeld, Positron Annihilation, eds. P. C. Jain, R. M. Singru and K. P. Gopinathan (World Scientific Publishing Co., Singapore, 1985), p. 558.

[10] H. Rajainmaki, S. Linderoth, H. E. Hansen *et al.*, *J. Phys. F*, **18**(1988), 1109.

[11] S. Chabik, *Phys. Stat. Sol.*, **120**(1990), K125.

[12] P. Kirkegaard and M. Eldrup, *Computer Communication*, **7**(1974), 401.

[13] G. Dlubek, O. Brummer, N. Meyendorf *et al.*, *J. Phys. F*, **9**(1979), 1961.

[14] Cs. Szeles, Gy. Lang, Zs. Kajcsos, *Mat. Sci. Forum*, **105—110**(1992), 1261.

[15] S. X. Xie and J. P. Hirth, *Mater. Sci. Eng.*, **60**(1983), 207.

[16] 吴奕初、田中卓、常香荣、肖纪美,物理学报,**40**(1991),1883.

[17] I. A. Johnston, P. S. Dobson and R. E. Smallman, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **315**(1970), 231.

POSITRON LIFETIME AND DOPPLER BROADENING TECHNIQUES STUDIES ON THE INTERACTION BETWEEN HYDROGEN AND DEFECTS IN NICKEL

WU YI-CHU ZHU ZHI-YING
(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou* 510275)
YOSHIKO ITOH
(*Nuclear Chemistry Laboratory, The Research Institute for Physics and Chemistry, Wako-Shi, Saitama, Japan* 351-01)
YASUO ITO
(RCNST, *The University of Tokyo, Tokai, Ibaraki, Japan* 319-11)
(Received 22 January 1996; revised manuscript received 20 March 1996)

ABSTRACT

The interaction between hydrogen and defects in annealed, 473 K tempered and cold-rolled nickel samples has been investigated by positron lifetime and Doppler broadening measurements. Experimental results show that there has been no effect of hydrogen-charging on the nickel samples containing only dislocations, while in the samples containing vacancies the effect was evident. A long-lifetime component appeared for the latter, which may indicate that the hydrogen-vacancy composite is also the center of vacancy agglomeration.

PACC: 7870B; 6180F; 6220M