

非晶合金的离子辐照效应

卞西磊 王刚

Ion irradiation of metallic glasses

Bian Xi-Lei Wang Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 178101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.178101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶纤维的制备和力学行为

Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers

物理学报.2017, 66(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究

Study of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation

物理学报.2014, 63(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101>

通过 AC-HVAF 方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析

Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray

物理学报.2014, 63(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101>

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系

Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses

物理学报.2014, 63(5): 058101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101>

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金的离子辐照效应*

卞西磊 王刚†

(上海大学材料研究所, 微结构重点实验室, 上海 200444)

(2017年5月31日收到; 2017年6月26日收到修改稿)

非晶合金作为一种快速凝固形成的新型合金材料, 引起了材料研究者的极大兴趣. 微观结构上长程无序、短程有序的特征使其具有独特的物理、化学和力学性能, 在许多领域展现出良好的应用前景, 尤其是有望成为核反应堆、航空航天等强辐照环境下的备选结构材料. 本文深入探讨非晶合金的辐照效应, 主要讨论离子辐照对非晶合金微观结构、宏观力学性能以及其他物理化学性能的影响, 可为进一步理解非晶合金的微观结构和宏观力学性能之间的关系提供有效的实验和理论基础, 也可为非晶合金在强辐照环境下的服役性能预测提供实验依据, 对推进非晶合金这一先进材料的工程化应用具有重要的理论与实际意义.

关键词: 非晶合金, 离子辐照, 微观结构, 力学性能

PACS: 81.05.kf, 61.43.Dq, 62.20.F-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.66.178101

1 引言

在核反应堆运行中, 其结构材料长期处在高温高压强中子辐照环境下, 对材料的结构和性能造成损伤. 强烈的辐射还能分解腐蚀性介质, 营造含有多种自由基的侵蚀环境, 提高了应力腐蚀的敏感性, 加快了材料的腐蚀. 因此, 材料的抗辐照性能直接决定着反应堆的安全运行和使用寿命^[1]. 此外, 航天器长期在空间环境的运行过程中, 诸如电子、离子、 γ 射线等太空辐射会对航天器材料以及电子设备等产生重要的影响, 甚至导致零部件失效而发生灾难性事故^[2]. 因此寻找高性能的金属材料, 使之能够长久地安全应用于核反应堆、外太空等恶劣环境中, 是结构材料研究领域的最基础的问题之一.

自20世纪90年代初多组元成分非晶合金成功开发至今, 对非晶合金在成分体系、玻璃形成能力、

微观结构、力学性能以及物理性能等方面的研究获得了巨大进展. 非晶合金是指结构类似于玻璃的无固定形态的金属或合金, 通过快速凝固技术而得到的一种新型金属合金材料^[3-5]. 金属熔体来不及结晶形核, 固态合金保持了熔体状态下原子杂乱无序排列的结构, 故非晶合金又被人们形象地称为“被冻结的液体”^[4]. 相对于传统金属材料, 非晶合金由于不含晶体缺陷, 表现出了较高的硬度、断裂韧度和屈服强度^[6-8]. 因此, 非晶合金有望成为应用于强辐照环境下的备选材料.

为了拓宽非晶合金在核反应堆、航空航天等领域的应用, 开展非晶合金的辐照效应相关研究至关重要. 基于此, 本文深入探讨非晶合金的辐照效应, 主要讨论离子辐照对非晶合金的微观结构、宏观力学性能以及其他物理化学性能的影响, 从而进一步理解非晶合金的微观结构和力学性能之间的关系, 为推动非晶合金在离子辐照环境下的应用提供实验依据和理论基础.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB856800)和国家自然科学基金(批准号: 51671120)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: g.wang@i.shu.edu.cn

2 非晶合金的离子辐照效应

非晶合金的离子辐照效应是指离子与非晶合金的相互作用而引起非晶合金的微观结构、物理化学和力学性能的变化. 从热力学角度讲, 单个离子所涉及的能量仅为几个电子伏, 然而高能离子的能量为 keV 数量级, 甚至达到 GeV 级别. 当高能离子与固体材料相互作用时, 入射离子与原子发生碰撞而造成能量损失, 其能量损失主要是电子能量损失和核能量损失^[1]. 电子能量损失是指入射离子与原子发生非弹性碰撞, 原子被激活并使得核外电子发生电离, 入射离子的部分能量转换为原子的内能. 电子能量损失可能造成绝缘体和半导体中空位和电子密度的改变, 从而影响材料的性能. 当入射离子与原子核发生弹性碰撞时, 会把部分能量传递给原子核, 因此而造成的能量损失称为核能量损失^[1]. 对于非晶合金而言, 主要以核能量损失造成的结构缺陷和辐照损伤为主. 即入射离子与非晶合金中靶原子发生碰撞, 造成靶原子的离位, 产生大量的空位和间隙原子, 空位和间隙原子分离形成离位峰, 而离位峰周围的间隙原子动能较小, 会把自身的能量转换成热能, 大量间隙原子共同产生的热能形成热峰, 使得材料局部区域发生熔化, 热峰的温度快速下降导致非晶合金凝固, 其非晶相的结构发生改变, 从而影响了非晶合金的物理、化学和力学性能^[1,9-11].

2.1 离子辐照对非晶合金微观结构的影响

由于没有晶界、位错等晶体缺陷, 非晶合金经离子辐照后, 其微观结构最明显的变化就是非晶相发生晶化转变. Klaumunzer 等^[12]研究了 O, Ar, Ke 离子辐照对 Pd₈₀Si₂₀ 非晶合金的影响, 认为离子辐照对非晶合金具有剧烈的损伤, 能够表现出类似于传统晶体合金的缺陷、空位、团簇和辐照肿胀等行为. 最近 Luo 等^[13]研究了 300 keV Ar⁺ 辐照对热稳定较好的 Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe₅Al₁₂ 非晶合金的影响, 结果如图 1(a) 所示. 离子通量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 高分辨透射电镜 (high resolution transmission electron micrograph, HRTEM) 图片显示有直径约为 5 nm 的纳米晶体析出, 通过傅里叶变换 (Fourier transformation, FT) 和逆傅里叶变换 (inverse Fourier transformation, IFT) 发现

晶体为完美的面心立方单晶体 (图 1(b) 和图 1(c)). 当离子通量增大到 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 晶化现象更明显且晶粒尺寸变大 (见图 1(d)), 然而 FT 和 IFT 表明晶体中含有缺陷 (图 1(e) 和图 1(f)), 这说明离子辐照不仅能够诱导非晶转变成纳米晶, 还能造成析出的纳米晶产生晶格畸变^[13]. 尽管从 HRTEM 结果发现了纳米晶的析出, 但是由于纳米晶的数量非常少, 故无法从 X 射线衍射图谱中探测到晶体相. Shao 等^[14]利用 1 MeV Cu⁺ 对 Cu₅₀Zr₄₅Ti₅ 非晶合金进行辐照, 认为离子辐照可以引入更多的自由体积, 加快了原子的运动能力, 从而造成了 Cu₁₀Zr₇ 和 CuZr₂ 纳米晶的析出 (图 1(g)). 当 Cu₅₀Zr₄₅Ti₅ 非晶合金被能量为 140 keV, 束流为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 He⁺ 辐照时, 纳米晶弥散分布在非晶相中, 晶化伴随着氦泡的产生, 氦泡之间较强的相互吸引作用和较高的运动能力促进了原子间发生弹性碰撞, 从而有利于晶化的发生^[15,16]. 然而, 利用能量为 170 keV 的 N⁺ 辐照 Ti₄₅Cu₄₀Zr₅Ni₅Sn₅ 非晶合金时, 非晶合金的结构在束流 $5 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 之间均保持非晶态, 没有出现任何晶化现象^[17].

最近, Bian 等^[18]研究了 7 MeV 的 Xe²⁶⁺ 辐照对 Zr 基非晶合金结构的影响. 如图 2(a) 所示, 微区 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 结果表明, 在 0—5 dpa 范围内, 样品保持着完全非晶结构, 但是衍射峰峰位和半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 发生了变化. 在 0—1 dpa, 半高宽随辐照剂量的增加而增加, 表明非晶结构更加无序化, 5 dpa 的半高宽稍微有点减小, 说明非晶相结构可能发生了无序到有序的转变. 衍射峰峰位随辐照剂量的增加而减小, 表明非晶相的平均原子间距变得越来越大, 即辐照造成了非晶合金的膨胀, 结果如图 2(b) 所示. 根据 Mayr 等^[9-11]的模型, 剧烈的原子核原子核碰撞产生位移级联和热峰, 级联中心就会形成富空位区域, 进而吸收足够多的能量使得局部发生熔化. 因此, 非晶合金在 0.5 dpa 离子辐照作用下, 能够在样品表面产生黏性流动, 从而在级联中心产生大量的缺陷, 比如自由体积, 因此结构更加无序^[18]. 辐照剂量增加到 1 dpa 或 5 dpa 时, 尽管样品表面的黏性流动加强, 但是 Xe²⁶⁺ 的热效应大幅提高, 造成非晶结构的破坏, 从而导致无序到有序的结构转变 (见图 2(b)). 由此可见, 非晶相结构是否发生晶化强烈地依赖于入射离子的能量和非晶合金成分^[13-25], 具体结果列于表 1.

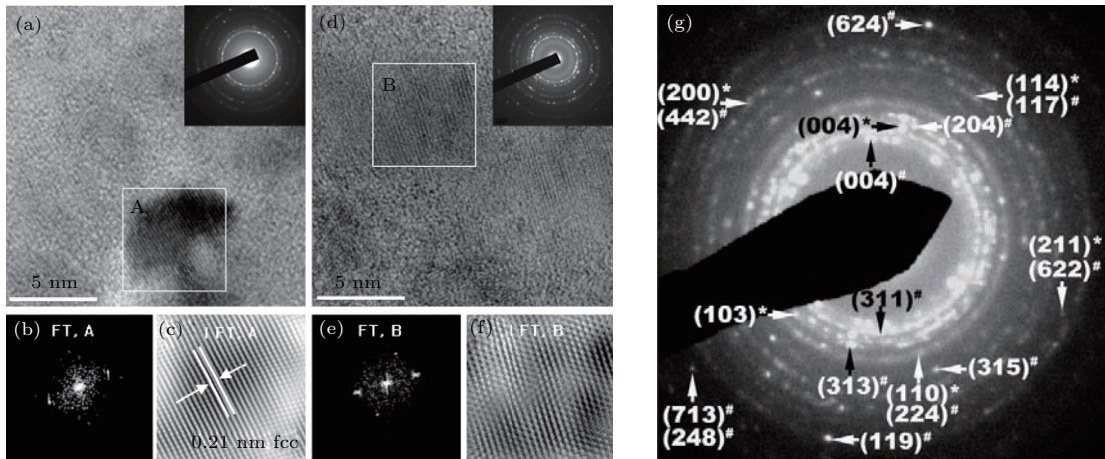


图1 (a)–(f) Ar⁺ 辐照 Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe₅Al₁₂ 非晶合金的高分辨透射结果^[13] (a) 辐射流量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时样品的 HRTEM 图像; (b), (c) A 区域的 FT 和 IFT 图像; (d) 辐射流量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时样品的 HRTEM 图像; (e), (f) B 区域的 FT 和 IFT 图像. (g) Cu⁺ 辐照 Cu₅₀Zr₄₅Ti₅ 非晶合金的选区电子衍射花样, Cu₁₀Zr₇ (#), CuZr₂ (*)^[14]

Fig. 1. (a)–(f) HRTEM images of Ar ionirradiated Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe₅Al₁₂ glass^[13]: (a) HRTEM image of the sample irradiated with a flux of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; (b), (c) FT and IFT patterns indexed by A in (a); (d) HRTEM image of the sample irradiated with a flux of $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; (e), (f) FT and IFT patterns indexed by B in (d); (g) the selected area diffraction pattern of Cu ion irradiated Cu₅₀Zr₄₅Ti₅ glass, the Miller indices correspond to crystalline Cu₁₀Zr₇ (#) and CuZr₂ (*) phases^[14].

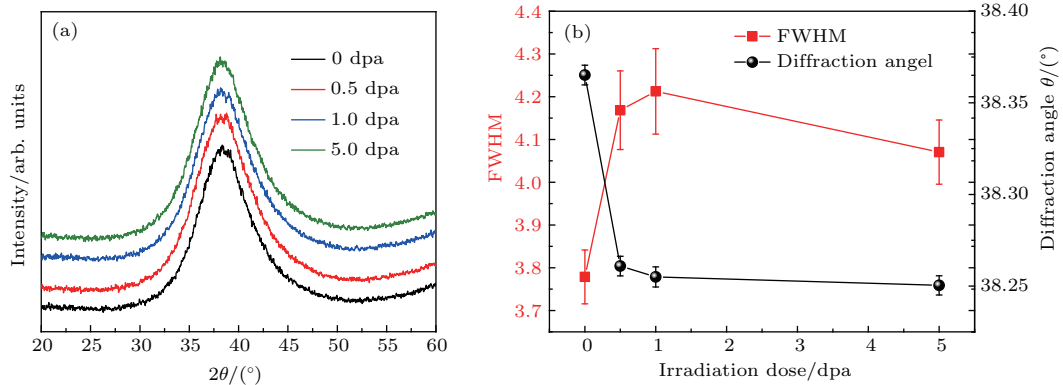


图2 (a) 不同辐照剂量下 Xe²⁶⁺ 辐照 Zr_{50.7}Cu₂₈Ni₉Al_{12.3} 非晶合金的微区 XRD 图谱; (b) 半高宽和峰位随辐照剂量的变化^[18]

Fig. 2. (a) Micro-area XRD patterns of the Zr_{50.7}Cu₂₈Ni₉Al_{12.3} metallic glass irradiated by Xe²⁶⁺ at different dosages; (b) FWHM and peak position as a function of the irradiation dosage^[18].

表1 非晶合金离子辐照研究的汇总

Table 1. Summary of ion irradiation studies in bulk metallic glass.

非晶合金	离子类型	离子能量/keV	离子束流/cm ⁻²	晶化 (Y/N)
Zr _{61.5} Cu _{21.5} Fe ₅ Al ₁₂ ^[13]	Ar ⁺	300	$3 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16}$	Y
Ti ₄₅ Cu ₄₀ Zr ₅ Ni ₅ Sn ₅ ^[17]	N ⁺	170	$5 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16}$	N
Zr _{50.7} Cu ₂₈ Ni ₉ Al _{12.3} ^[18]	Xe ²⁶⁺	7000	1.65×10^{15}	Y
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Ti ₅ ^[15,16]	He ⁺	140	2×10^{17}	Y
Zr _{52.5} Cu _{17.9} Ni _{14.6} Al ₁₀ Ti ₅ ^[19]	Ni ⁺	3000	$4.2 \times 10^{13} - 2 \times 10^{14}$	N
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Ti ₅ ^[14]	Cu ⁺	1000	1×10^{16}	Y
Ni _{52.5} Nb ₁₀ Zr ₁₅ Ti ₁₅ Pt _{7.5} ^[20]	Ni ⁺	1000	1×10^{16}	Y
Ni _{52.5} Nb ₁₀ Zr ₁₅ Ti ₁₅ Pt _{7.5} ^[21]	Xe ⁵⁺	18000	5×10^9	Y
Fe _{73.5} Nb _{4.5} Cr ₅ Cu ₁ B ₁₆ /Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ ^[22]	Pb ⁺	5000000	$1 \times 10^{11} - 2.3 \times 10^{13}$	Y
Zr _{50.7} Al _{12.3} Cu ₂₈ Ni ₉ ^[23]	Ar ⁺	70	$2 \times 10^{15} - 1.43 \times 10^{16}$	Y
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅ ^[24]	Ga ⁺	30	$7 \times 10^{14} - 2 \times 10^{15}$	N
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀ ^[25]	Co ⁺	40	7×10^{16}	Y

关于非晶合金受到离子辐照产生晶化的原因, 目前还没有统一的定论. 人们首先想到的可能是在离子辐照下, 入射离子的动能转换成热能, 使得非晶合金的局域温度上升而熔化, 假以足够时间, 结构有序化而形成晶体. 室温下, 熔融合金要想形成非晶, 前提条件是冷却速率必须超过临界值^[3-5]. 如图3所示, Myers等^[20]通过数值模拟方法研究了1 MeV的Ni⁺对Ni_{52.5}Nb₁₀Zr₁₅Ti₁₅Pt_{7.5}非晶合金的影响, 发现距离样品表面420 nm处, 局域范围(20 nm)温度达到950 K, 这个温度高于非晶合金的熔点. 然而在12 ps内温度会降到玻璃转变温度以下, 其冷却速率远远高于该非晶合金的临界冷却速率. 因此, 他们认为非晶合金发生晶化的原因不是由入射离子能量损失引起温度上升造成的, 而是因为原子离位使得非晶合金局域密度产生波动, 增强了原子的运动能力^[20].

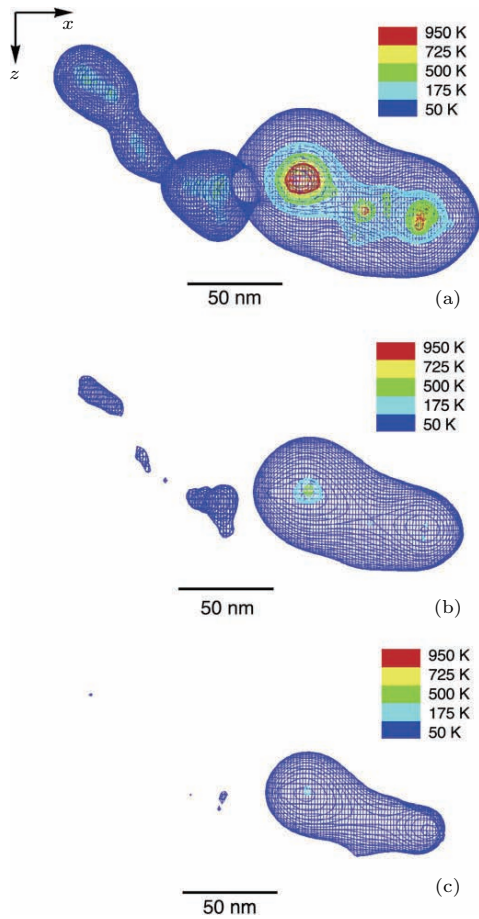


图3 1 MeV Ni⁺辐照Ni_{52.5}Nb₁₀Zr₁₅Ti₁₅Pt_{7.5}非晶合金后温度随时间的变化^[20] (a) 辐照后1 ps; (b) 辐照后6 ps; (c) 辐照后12 ps

Fig. 3. Temperature profile of Ni_{52.5}Nb₁₀Zr₁₅Ti₁₅Pt_{7.5} experiencing 1 MeV Ni⁺ ion bombardment after (a) 1 ps, (b) 6 ps, and (c) 12 ps^[20].

为了限制离子辐照造成样品温度的升高, Rizza等^[22]选用5 GeV Pb⁺对Fe基非晶合金进行辐照, 辐照温度始终维持在90 K以下. 然后对辐照样进行HRTEM观察, 发现离子辐照形成直径10 nm的轨道中心, 其衍射衬度明显高于周围基体, 结果见图4. 他们认为激发电子的能量弛豫造成了离子轰击的区域密度减小、样品厚度变薄^[22], 进而使得离子辐照区域的衬度较高. 离子辐照的区域尽管出现白色斑点, 但是其结构仍为非晶相, 而在其周围有纳米晶析出(图4). 其原因是离子轰击的附近区域出现应力波动, 导致非晶相结构的稳定性降低, 从而造成纳米晶的析出.

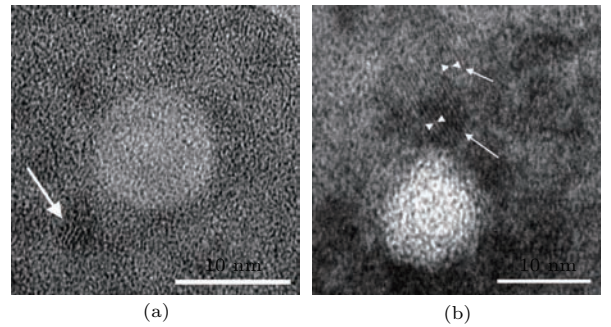


图4 温度90 K下非晶合金经5 GeV Pb⁺辐照后的高分辨透射电镜图片 (a) Fe_{73.5}Nb_{4.5}Cr₅Cu₁B₁₆; (b) Fe₉₀Zr₇B₃^[22]

Fig. 4. HRTEM images of isolated regions irradiated at 90 K with 5 GeV Pb ions in (a) Fe_{73.5}Nb_{4.5}Cr₅Cu₁B₁₆ and (b) Fe₉₀Zr₇B₃ glasses^[22].

此外, Qin等^[26]还从系统能量和熵的角度解释了非晶合金在辐照条件下晶化的原因. 他们认为在辐照过程中, 辐照区域和周围基体非晶合金之间存在着能量交换关系, 并给出了能量流动路径示意图, 如图5(a)所示. 入射离子的能量 ΔE_n 分为两部分, 一部分能量(ΔE_{dis})用来原子重排, 另一部分能量(ΔE_{sto})则储存在辐照造成的点缺陷(空位、间隙原子)当中. 相比于高能量亚稳态的原始非晶结构, 原子重排容易形成一个较低的能量状态(如晶体结构), 从而出现原子的局域有序化转变(见图5(b)). 因此, 释放的能量 ΔE_r 包括 ΔE_{dis} 和原子重排前后的自由能差 ΔE_{rea} . 由于辐照区域是一个开放的非平衡系统, 经典热力学平衡系统的最小Gibbs自由能理论不再适用. 在远离平衡的系统中, 只有当输出熵 ΔS_{exp} 大于自身生成熵 ΔS_{pro} 时, 有序化才有可能发生. 因此, 系统熵的改变量 ΔS 可表达为^[26]

$$\Delta S = -\Delta S_{exp} + \Delta S_{pro} = -\frac{\Delta E_r}{T_0} + \frac{\Delta E_n}{T_e}, \quad (1)$$

式中, T_e 表示辐照区域的温度, T_0 表示周围非晶基体的温度. 从 (1) 式可以看出, 当 $\Delta S < 0$ 时, 非晶合金的结构就会发生无序到有序的转变. 此外, 通过改变入射离子的能量 ΔE_n , 就可以改变 ΔS 的值, 从而控制非晶合金的晶化过程. 因此也就不难理解, 非晶合金的晶化强烈依赖于入射离子的能量 [24,25]. 同时, 如果入射离子的能量非常高, 使得 $\Delta S > 0$, 非晶合金就难以发生晶化, 甚至会出现晶体到非晶的转变.

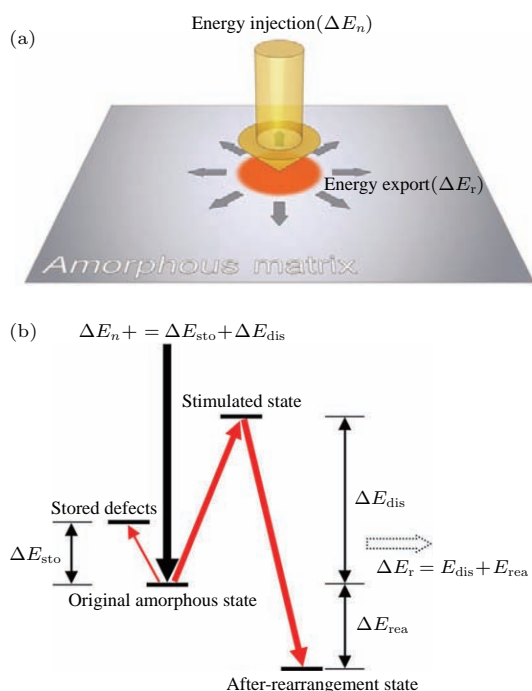


图5 (a) 辐照诱导晶化过程中能量流动路径示意图; (b) 辐照区域能量储存和耗散过程 [26]
 Fig. 5. (a) Schematic illustration of energy flow pathway during irradiation-induced crystallization; (b) the process of energy storage and dissipation in the irradiated region [26].

离子辐照还会造成非晶合金的表面形态发生改变 [10,27-29]. 随着离子束流的增加, 黏性流动使得 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 薄膜的表面粗糙度越来越小 [10], 而 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_8B_{14}$ 非晶薄膜的粗糙度随着离子束流的增大而增大 [27]. 非晶合金表面的粗糙度除了与入射离子能量有关, 还与入射离子和非晶合金之间的夹角有关 [28]. 离子辐照造成非晶 Ge 形成许多孔洞, 孔洞的形成起源于离子轨道中心快速升温 and 膨胀产生的外向振动波, 而孔洞的形状和尺寸取决于 Ge 的固-液相之间的密度差 [29].

由以上研究结果可知, 离子辐照确实能够引起非晶合金的非晶相结构发生改变, 可能会发生无序

到有序的结构转变, 即晶化, 也可能会使得无序化的结构更加无序, 从而增加自由体积等结构缺陷. 因此, 非晶相结构的变化主要取决于辐照离子的能量、辐照剂量以及非晶合金的化学组成. 然而, 关于无序-有序转变的原因, 目前还没有共识.

2.2 离子辐照对非晶合金力学性能的影响

离子辐照引入外界能量, 使得非晶合金的结构发生改变, 而结构上的改变势必带来力学性能的变化. 研究人员通过模拟研究了离子辐照对非晶合金的力学性能的影响, 发现在不改变非晶结构的前提下, 离子辐照能够造成非晶合金结构发生细微而稳定的变化, 却能对其力学性能产生重要影响 [9,30,31]. 与弛豫的样品相比, Mayr [9] 观察到离子辐照样品的自由体积增加, 屈服强度降低. Shi 等 [30] 发现随着辐照剂量的增加, 非晶合金微米柱压缩下的塑性变形方式从局域化的剪切带形式转变为均匀剪切流变, 其原因是离子辐照诱导非晶结构无序化, 二十面体团簇含量降低, 起到软化作用, 塑性变形非局域化, 从而提高了塑性变形能力. Avchaciov 等 [31] 也观察到了同样的结果, 离子辐照破坏了 $Cu_{64}Zr_{36}$ 非晶合金的拓扑短程有序和化学短程有序结构, 进而破坏了其支撑骨架 (Cu-centered 二十面体单元) 形成软化区域, 促进产生更多的剪切转变区, 从而获得更好的拉伸塑性. 最近的实验研究也证实了上述模拟结果 [32-34]. 通过微米柱压缩实验, Raghavan 等 [32] 明确指出高剂量的离子辐照产生更多的自由体积, 使得非晶合金变形软化, 辐照样品的屈服强度低于未辐照样品的 30%, 辐照样品的应力-应变曲线如图 6 (a) 所示. 他们认为辐照后的样品以均匀变形的方式耗散大部分应变能, 从而表现出显著的塑性 [32]. Liu 等 [33] 研究了聚焦离子束在加工小尺寸样品时对非晶薄膜力学性能的影响, 压痕实验表明未辐照样品的变形方式为非均匀变形, 而 Ga^+ 辐照能够有效抑制剪切带的形成, 硬度降低, 而且其变形方式转变为均匀变形. 如图 6 (b) 所示, Raghavan 等 [34] 对 Ni^+ 离子辐照的 Zr 基非晶合金进行纳米压痕试验, 他们发现随着辐照剂量的增加, 塑性变形方式也发生了非均匀变形到均匀变形的转变, 具体表现为载荷位移曲线的锯齿流变消失. 然而关于力学性能发生变化的原因, 目前还不明确. 比如, 随着离子束流的增大, $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ 非晶合

金的结构发生非晶-纳米晶转化, 纳米晶的析出对剪切带起到阻碍作用, 造成了硬度和弹性模量增加^[13]. 而Huang等^[17]发现, 随着离子束流的增大, $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Sn}_5$ 非晶合金的结构保持非晶态, 但是由于短程序结构的原子间距变小, 变形能垒增加, 导致硬度、弹性模量增大.

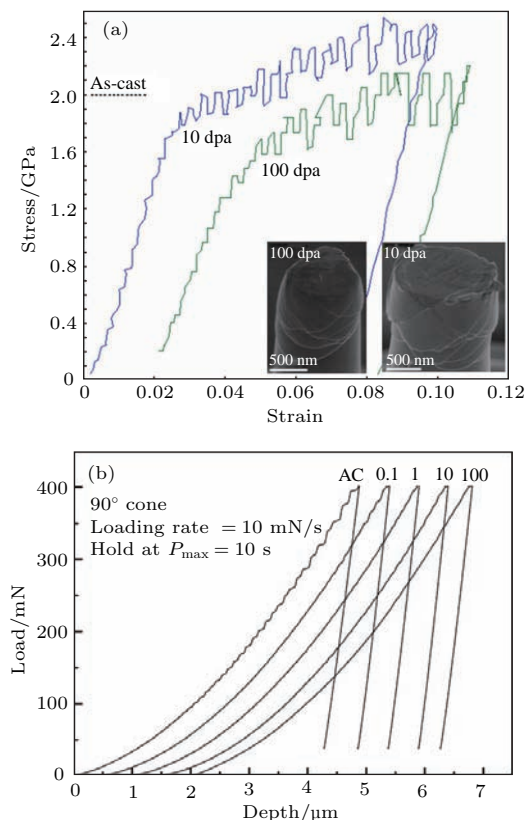


图6 (a) 辐照剂量为10和100 dpa的微米柱压缩应力-应变曲线, 插图为压缩后的剪切带形貌^[32]; (b) 不同辐照剂量下的载荷-位移曲线^[34]

Fig. 6. (a) Representative stress-strain curves obtained by compression of micropillars in the irradiated regions, inset images shows morphology of shear bands in compressed metallic glass pillars irradiated at dosages of 10 and 100 dpa, respectively^[32]; (b) load-displacement curves of metallic glass sample irradiated at different dosages^[34].

美国宾夕法尼亚大学的Gianola研究组^[35,36]对非晶纳米线的辐照效应进行了系统研究. 他们选取脆性 $\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$ 非晶纳米线作为研究对象, 利用 Ga^+ 进行辐照实验, 观察辐照后非晶纳米线的结构和力学性能变化. 如图7(a)所示, 经过 Ga^+ 辐照后, 纳米线表现出准均匀塑性流变, 具有较大的拉伸塑性. 扫描电镜图片显示变形区域明显颈缩(图7(c)), 完全不同于剪切带主导的非均匀剪切断裂(图7(b)). 他们认为拉伸塑性来

源于离子辐照的作用, 离子辐照诱导非晶纳米线的结构演变成另一种更加无序的非晶态(图7(d)), 而不是源于尺寸效应. 对辐照后的纳米线进行退火处理, 然后进行拉伸实验, 拉伸行为又回到脆性状态(图7(a)), 这表明非晶的力学响应是可控的^[35,36]. 他们还发现当离子束流和辐照的体积分数超过某一临界值时, 变形区域准均匀流变, 塑性更好, 同时屈服强度也会显著降低^[36].

Bian等^[18]利用 Xe^{26+} 辐照Zr基非晶合金, 然后对辐照样品的力学性能进行表征, 发现0.5 dpa辐照样样品与未辐照样样品相比, 其屈服强度和硬度明显降低, 再增加辐照剂量, 屈服强度和硬度反而增大. 如图8所示, 原位拉伸实验表明四个辐照剂量下的样品均呈现出颈缩现象, 均会在颈缩区域发生剪切断裂. 辐照剂量为0.5 dpa时, 初始延伸率为23%, 随着应力的逐渐增大, 颈缩区不断地向外扩展, 最后达到56%的最大延伸率(图8(b)). 而图8(a)中未辐照的样品, 初始延伸率为14%, 最大延伸率为27% (非常接近文献^[37]报道的25%的塑性应变). 辐照剂量1和5 dpa的最大延伸率分别为34%和36%, 均小于0.5 dpa(图8(c)和图8(d)). 这表明低剂量的离子辐照可以大幅地增加非晶合金的塑性变形能力, 进一步增加辐照剂量反而会使塑性变形能力降低, 但是辐照后均比未辐照的塑性变形能力强^[18]. 他们认为, 低剂量的离子辐照引入了比未辐照样样品更多的自由体积(0.79%), 并且辐照诱发非晶合金表面产生黏性流动, 使得自由体积增加且分布更加均匀, 因此硬度和屈服强度降低, 而塑性变形能力显著提高. 对于高剂量的离子辐照, 尽管自由体积分数增加了, 但是由于纳米晶的出现, 阻止了剪切带的扩展, 其硬度和屈服强度增大, 然而纳米晶也降低了非晶结构的均匀性, 因此拉伸塑性降低^[18]. Greer等^[38]利用 He^+ 辐照 $\text{Ni}_{73}\text{P}_{27}$ 非晶合金后, 有2 nm左右的氦泡形成且均匀分布在非晶基体内, 没有出现晶化现象. 原位拉伸结果表明, 氦泡的产生没有损坏非晶合金的力学性能, 反而使得屈服强度、最大抗拉强度和拉伸塑性显著提高.

由此可见, 通过控制离子辐照的能量和辐照剂量等参数, 可以选择性地调控非晶合金的结构, 从而获得综合性能优异的非晶合金. 这也说明了离子辐照调控非晶合金性能具有简单易行、可控性强的特性, 为材料的设计提供了一种有效可行的手段.

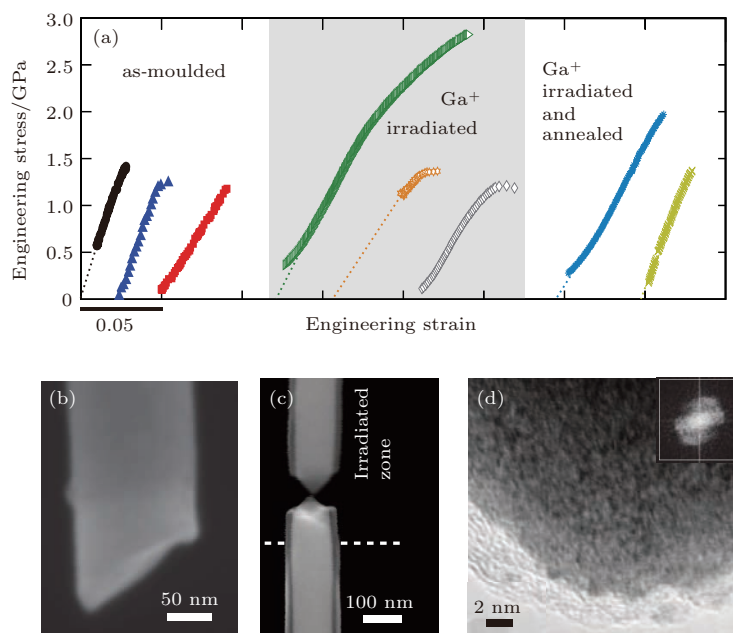


图7 (a) 初始样品、Ga⁺ 辐照样品和辐照后退火样品的拉伸应力应变曲线; (b) 和 (c) 分别为初始样品和 Ga⁺ 辐照样品断裂后的扫描电镜图片; (d) 塑性变形区域断裂面的高分辨电镜图片, 插图为 FT 变换, 显示没有纳米晶出现 [35]

Fig. 7. (a) Stress-strain curves obtained from *in-situ* tensile testing of as-moulded, focused Ga⁺ ion irradiated, and irradiated and annealed ($T = 0.96T_g$) nanowires with diameters ranging from 100–150 nm; (b) and (c) SEM images of the fracture surfaces of as-moulded and ion-irradiated nanowires, respectively; (d) HRTEM image showing heavily deformed ductile zone of fracture surface. No crystallization is observed, as confirmed by the FT of the image (inset) [35].

2.3 离子辐照对非晶合金其他性能的影响

离子辐照对非晶合金的影响除了强度和塑性之外, 还对其他性能有着重要影响. Yang 等 [25] 发现 Co⁺ 注入 Zr 基非晶合金内, 其摩擦系数降低了

52%, 因此离子辐照能够改善非晶合金的耐摩擦性能. 离子注入 Zr 基非晶合金之后, 玻璃转化温度和晶化温度提高, 这说明离子辐照可以提高非晶合金的热稳定性 [25,39]. 但是, 也有实验表明随着离子辐照剂量的增加, 非晶合金的玻璃转变温度降低而过

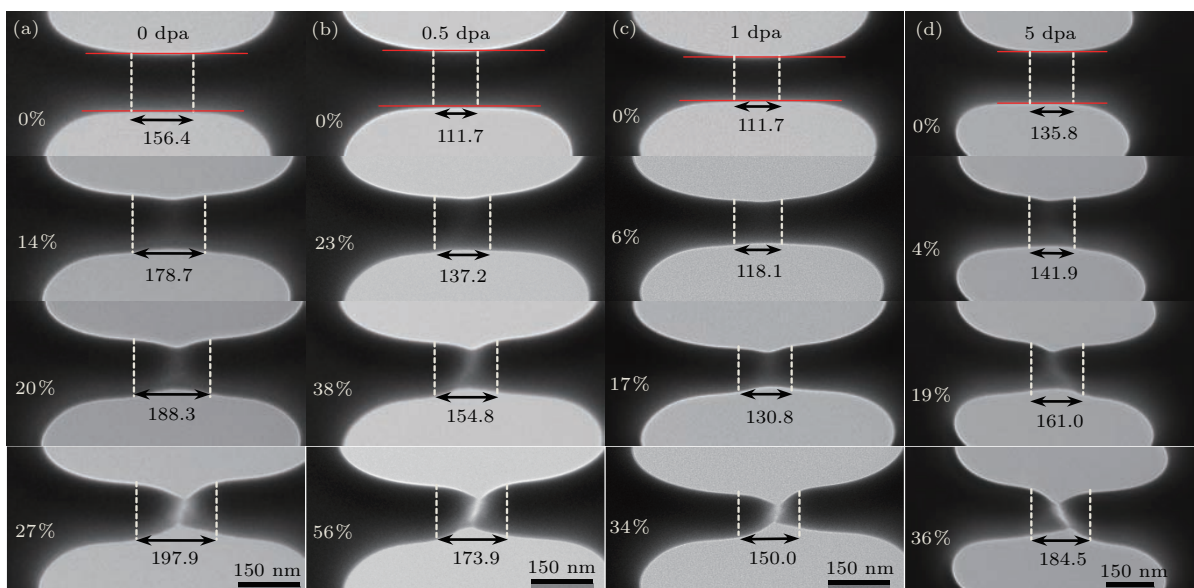


图8 不同辐照剂量下, 不同变形量的透射电镜原位拉伸图片 [18]

Fig. 8. Sequences of TEM images for the strained metallic glass irradiated at different doasges during *in-situ* tension tests [18].

冷液相区的宽度增大^[13]. Ar⁺和Ca⁺辐照后的非晶合金浸泡在磷酸盐生理盐水中,其耐腐蚀性能提高,其原因是离子注入改变了非晶合金的结构和化学组成,降低了表面自由体积的含量,减少了腐蚀的初始化位置^[39]. Nb⁺辐照La基非晶合金后,其表面形成的含Nb辐照层在酸性溶液中的钝化能力提高,因此增强了非晶合金的抗腐蚀能力^[40]. Sort等^[41]研究了Ar⁺辐照和辐照温度对Zr基和Ti基非晶合金物理化学性能的影响.他们发现,这两种非晶合金在620 K (小于 T_g)和298 K辐照后的润湿角没有明显改变,但是经620 K退火后,非晶合金的疏水性提高.同时也发现298 K下离子辐照对非晶合金的耐腐蚀性能几乎没有影响,而在620 K下离子辐照能够显著提高Ti基非晶合金的耐腐蚀性能^[41]. Ar⁺辐照诱导铁磁性非晶合金Fe₆₇Cr₁₈B₁₅内FeCr原子团簇的相分离,增强其超导能力^[42]. Fe₄₀Ni₃₈Mo₈B₁₄基非晶薄膜的矫顽力随着离子束流的增大而增大,这是因为离子辐照增加了薄膜表面的粗糙度,形成更多的钉扎位置,从而阻碍了磁畴壁的运动^[27].

3 结 论

综述了非晶合金的离子辐照效应,包括离子辐照对微观结构、力学性能和其他物理化学性能的影响.离子辐照对非晶合金微观结构和力学性能的影响取决于辐照离子的能量和非晶合金的成分;离子辐照在非晶合金中主要以核能量损失造成的结构缺陷和辐照损伤为主;离子辐照能够引入大量的自由体积等结构缺陷,增强原子的运动能力,从而使得非晶的结构更加无序或者发生晶化.自由体积的增加起到软化作用,导致非晶合金的塑性变形方式从非均匀变形转变到均匀变形,提高塑性变形能力.与晶态合金相比,非晶合金在辐照环境下不会产生位错环、层错等结构缺陷,是一种潜在的抗辐照材料.尽管关于非晶合金离子辐照效应的研究在实验和理论上取得了一定的进展,但是离子辐照对非晶合金微观结构、力学性能以及其他物理化学性能的影响众说纷纭,没有一个统一的理论来解释和说明造成这些现象的原因.因此,关于非晶合金离子辐照效应的研究仍需进一步深入,非晶合金真正应用于核反应堆、航空航天等强辐照环境仍有待进一步的研究.

参考文献

- [1] Was G S 2007 *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Berlin: Springer)
- [2] Williams J C, Starke E A 2003 *Acta Mater.* **51** 5775
- [3] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [4] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
- [5] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [6] Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 817
- [7] Sun B A, Wang W H 2015 *Prog. Mater. Sci.* **74** 211
- [8] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, Schramm J P, Hofmann D C, Johnson W L, Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 123
- [9] Mayr S G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144109
- [10] Mayr S G, Averback R S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 196106
- [11] Mayr S G, Ashkenazy Y, Albe K, Averback R S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055505
- [12] Klaumunzer S, Schumacher G, Rentzsch S, Vogl G 1982 *Acta Metall.* **30** 1493
- [13] Luo W D, Yang B, Chen G L 2011 *Scripta Mater.* **64** 625
- [14] Carter J, Fu E G, Martin M, Xie G Q, Zhang X, Wang Y Q, Wijesundera D, Wang X M, Chu W K, Shao L 2009 *Scripta Mater.* **61** 265
- [15] Shao L, Gorman B P, Aitkaliyeva A, Theodore N D, Xie G Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 041901
- [16] Carter J, Fu E G, Martin M, Xie G Q, Zhang X, Wang Y Q, Wijesundera D, Wang X M, Chu W K, McDevitt S M, Shao L 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 2827
- [17] Huang Y J, Fan H B, Zhou X Y, Xue P, Ning Z L, Daisenberger D, Sun J F, Shen J 2015 *Scripta Mater.* **103** 41
- [18] Bian X L, Wang G, Chen H C, Yan L, Wang J G, Wang Q, Hu P F, Ren J L, Chan K C, Zheng N, Teresiak A, Gao Y L, Zhai Q J, Eckert J, Beadsworth J, Dahmen K A, Liaw P K 2016 *Acta Mater.* **106** 66
- [19] Perez-Bergquist A G, Bei H B, Leonard K J, Zhang Y W, Zinkle S J 2014 *Intermetallics* **53** 62
- [20] Myers M, Fu E G, Myers M, Wang H, Xie G Q, Wang X, Chu W K, Shao L 2010 *Scripta Mater.* **63** 1045
- [21] Myers M, Charnvanichborikarn S, Wei C, Luo Z, Xie G, Kucheyev S, Lucca D, Shao L 2012 *Scripta Mater.* **67** 887
- [22] Rizza G, Dunlop A, Jaskierowicz G, Kopcewicz G 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **226** 609
- [23] Chen H C, Cao G Q, Liu R D, Wang G, Yan L, Zhou X T 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 035308
- [24] Kawasegia N, Morita N, Yamada N, Takano N, Oyama N, Ashida K, Taniguchi J, Miyamoto I, Momota S, Ofune H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143115
- [25] Yang Y Z, Tao P J, Li G Q, Mu Z X, Ru Q, Xie Z W, Chen X C 2009 *Intermetallics* **17** 722
- [26] Qin W, Szpunar J A, Umakoshi Y 2011 *Acta Mater.* **59** 2221
- [27] Thomas S, Thomas H, Avasthi D K, Tripathi A, Ramanujan R V, Anantharaman M R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033910

- [28] Gutzmann A, Klaumünzer S, Meier P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2256
- [29] Ridgway M C, Bierschenk T, Giulian R, Afra B, Rodriguez M D, Araujo L L, Byrne A P, Kirby N, Pakarinen O H, Djurabekova F, Nordlund K, Schleberger M, Osmani O, Medvedev N, Rethfeld B, Kluth P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 245502
- [30] Xiao Q, Huang L, Shi Y 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 083514
- [31] Avchaciov K A, Ritter Y, Djurabekova F, Nordlund K, Albe K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181910
- [32] Raghavan R, Boopathy K, Ghisleni R, Pouchon M A, Ramamurty U, Michler J 2010 *Scripta Mater.* **62** 462
- [33] Liu Y H, Zhao F, Li Y L, Chen M W 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 063504
- [34] Raghavan R, Kombaiah B, Döbeli M, Erni R, Ramamurty U, Michler J 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **532** 407
- [35] Magagnosc D J, Ehrbar R, Kumar G, He M R, Schroers J, Gianola D S 2013 *Sci. Rep.* **3** 1096
- [36] Magagnosc D J, Kumar G, Schroers J, Felfer P, Cairney J M, Gianola D S 2014 *Acta Mater.* **74** 165
- [37] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
- [38] Liontas R, Gu X W, Fu E, Wang Y, Li N, Mara N, Greer J R 2014 *Nano Lett.* **14** 5176
- [39] Jia H L, Muntele C I, Huang L, Li X, Li G, Zhang T, He W, Liaw P K 2013 *Intermetallics* **41** 35
- [40] Jiang Q K, Qin C L, Amiya K, Nagata S, Inoue A, Zheng R T, Cheng G A, Nie X P, Jiang J Z 2008 *Intermetallics* **16** 225
- [41] Menendez E, Hynowska A, Fornell J, Surinach S, Montserrat J, Temst K, Vantomme A, Baro M D, Garcia-Lecina E, Pellicer E, Sort J 2014 *J. Alloys Compd.* **610** 118
- [42] Okunev V D, Samoilenko Z A, Szewczyk A, Szymczak R, Szymczak H, Lewandowski S J, Aleshkevych P, Więckowski J, Khmelevskaya V S, Antoshina I A 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 415702

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Ion irradiation of metallic glasses*

Bian Xi-Lei Wang Gang[†]*(Laboratory for Microstructures, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)*

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 26 June 2017)

Abstract

Metallic glasses (MGs), as new disordered materials prepared by rapidly quenching melted alloys, have attracted tremendous attention in the material science community. Due to their long-ranged disorder and short-ranged ordered structures, MGs usually exhibit uniquely physical, chemical and mechanical properties, which give rise to promising applications in many fields, and especially they are expected to be potentially structural materials used in irradiation conditions, such as in nuclear reactors and aerospace.

In this paper, the effects of ion irradiation on the microstructure, mechanical properties, physical, and chemical properties of MGs are reviewed. It is found that the effects of ion irradiation on the microstructures and mechanical properties depend on the ion energy as well as the composition of MG. When high energy ions interact with a solid, the collisions take place between the incident ions and atoms of the solid, which are dominated by inelastic processes (electronic stopping) and elastic processes (nuclear stopping). The inelastic processes result in the excitation and ionization of substrate atoms. In contrast, the elastic processes lead to ballistic atomic displacements. Nuclear stopping can produce structure defects and irradiation damage in glassy phase. The collisions between the incident ions and the target atoms in MGs can cause the target atoms to deviate from their original positions, and leave a large number of vacancies and interstitial atoms behind. The separations between the vacancies and the interstitial atoms form displacement cascades. The interstitial atoms with a low kinetic energy can transfer self-energies to thermal energies, resulting in a thermal spike due to the accumulation of a large quantity of the thermal energies from interstitial atoms. Such a thermal spike will cause MGs to melt and resolidify, which therefore makes the structure of glassy phase changed. Furthermore, the ion irradiation can modify the structures of MGs by introducing excessive free volumes and promoting the mobilities of atoms, which leads to the dilatation of the glassy phase and nanocrystallization. The increase of free volumes softens the MGs, and then causes the plastic deformation mechanism to transform from a heterogeneous deformation to a homogeneous deformation, which significantly enhances the plastic deformation ability.

This review paper can not only improve the understanding of the relationship between microstructure evolution and macroscopic mechanical properties, and provide an experimental and fundamental basis to understand the deformation mechanism of MGs, but also summarize the performances of MGs under high dosage of ion irradiation. Moreover, it is of fundamental and practical importance for engineering applications of such advanced materials.

Keywords: metallic glasses, ion irradiation, microstructure, mechanical properties**PACS:** 81.05.kf, 61.43.Dq, 62.20.F-, 61.80.Jh**DOI:** [10.7498/aps.66.178101](https://doi.org/10.7498/aps.66.178101)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671120).

† Corresponding author. E-mail: g.wang@i.shu.edu.cn