

辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化

王铁山 张多飞 陈亮 律鹏 杜鑫 袁伟 杨迪

Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass

Wang Tie-Shan Zhang Duo-Fei Chen Liang Lü Peng Du Xin Yuan Wei Yang Di

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 026101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.026101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于分布式布拉格反射器结构的空三结砷化镓太阳能电池抗辐照研究

[Anti-radiation of space triple-junction solar cell based on distributed Bragg reflector structure](#)

物理学报.2016, 65(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.108801>

H,He 对 Ti_3SiC_2 材料力学性能影响的第一性原理研究

[Effect of H and He on the mechanical properties of \$\text{Ti}_3\text{SiC}_2\$: the first-principles calculation](#)

物理学报.2016, 65(2): 026202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.026202>

电子辐照下 GaAs/Ge 太阳能电池载流子输运机理研究

[Carrier transport mechanism of GaAs/Ge solar cells under electrons irradiation](#)

物理学报.2015, 64(10): 108802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108802>

离子束刻蚀碲镉汞晶体的电学特性研究

[Study on electrical properties of ion-beam-etched HgCdTe crystal](#)

物理学报.2015, 64(11): 116102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116102>

基于蒙特卡洛和器件仿真的单粒子翻转计算方法

[Calculation of single event upset based on Monte Carlo and device simulations](#)

物理学报.2014, 63(19): 196102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.196102>

辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化*

王铁山 张多飞 陈亮† 律鹏 杜鑫 袁伟 杨迪

(兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

(2016年6月19日收到; 2016年10月14日收到修改稿)

为了模拟研究高放废物玻璃固化体在处置过程中因辐照导致的机械性能变化, 本文采用 5 MeV Xe 离子和 1.2 MeV 电子辐照硼硅酸盐玻璃, 利用纳米压痕技术表征了辐照前后样品的硬度和模量, 并利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试, 研究了辐照导致玻璃机械性能变化的微观机理. 结果表明: 当能量沉积达到 6.6×10^{21} keV/cm³ 时, Xe 离子辐照样品的硬度和模量下降都达到饱和, 其中硬度下降约 24%, 模量下降约 7.4%; 电子辐照后样品的硬度和模量也有轻微下降, 但在实验所用剂量范围内硬度和模量下降未出现饱和现象, 当吸收剂量达到最大值 (1×10^9 Gy) 时, 硬度和模量分别下降约 4.7% 和 2.9%. 分析表明: Xe 离子辐照后样品的恢复阻力增大, 韧性提高, 整体机械性能提升, 而电子辐照后样品的机械性能无明显变化. 研究结果证明了离子辐照导致玻璃机械性能变化的主要因素是离子在样品中的核能量沉积.

关键词: 硼硅酸盐玻璃固化体, 辐照损伤, 机械性能**PACS:** 61.43.Fs, 61.80.Jh, 61.80.Fe, 62.20.-x**DOI:** 10.7498/aps.66.026101

1 引言

在高放废物长期深地质处置过程中, 玻璃固化体会受到很强的静载荷和动载荷作用, 当外应力较大, 超过玻璃固化体本身所能承受的限度时, 固化体会出现碎裂, 致使其表面积增大, 从而导致放射性核素的浸出. 因此, 研究辐照导致玻璃固化体机械性能的变化对高放废物的长期安全处置具有重要的意义.

Weber 等^[1]研究了 ²³⁸Pu 和 ²⁴⁴Cm 掺杂模拟高放废物玻璃固化体机械性能随辐照剂量的变化, 发现玻璃固化体硬度、模量以及断裂韧性的相对变化分别为 -25%, -30% 和 +45%. Abbas 等^[2]采用 1.0 MeV He⁺ 和 2.1 MeV Kr³⁺ 离子在室温下外辐照的方式, 研究发现 Kr 离子辐照后硼硅酸盐玻璃硬度下降了约 20%. 文献^[3—6]对离子辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能的变化做了一系列研究工作, 结果表明: He 离子辐照后样品的硬度无明

显变化, 重离子辐照导致硬度、模量及断裂韧性的相对变化分别为 30%, -15% 和 +50%, 认为玻璃机械性能的变化主要是由核能量沉积引起的. 然而, Gedeon 等^[7]利用 50 keV 电子辐照二元钾硅酸盐玻璃 (15 mol% K₂O+85 mol% SiO₂), 发现在高剂量情况下玻璃的硬度和弹性模量均会发生下降. Chen 等^[8]利用电子辐照钠铝硼硅酸盐玻璃, 发现硬度下降 6.6%, 模量下降 3.1%.

如上所述, 辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能的变化已经做了大量研究. 然而, 对于硼硅酸盐玻璃的辐照损伤机理尚未完全解释清楚, 如辐照对玻璃硬度和模量的具体影响; 离子在玻璃中的能量沉积形式, 即核碰撞与电离过程对硼硅酸盐玻璃机械性能的影响. 因此, 在这些方面仍需要更多的实验和理论研究.

本文分别利用 5 MeV Xe 离子和 1.2 MeV 电子辐照硼硅酸盐玻璃, 并对辐照前后样品进行纳米压痕测试. 为进一步研究离子辐照导致机械性能变化的微观机理, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱

* 国家自然科学基金 (批准号: 11505084) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: lzujbky-2016-37) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenl@lzu.edu.cn

测试, 研究了Xe离子辐照导致玻璃网络体结构的变化.

2 实验

2.1 实验样品准备

本实验所用硼硅酸盐玻璃样品的组分为: (70±5) wt.% SiO₂, (17±3) wt.% Na₂O, (5±1) wt.% Al₂O₃, (4±1) wt.% B₂O₃, (4±1) wt.% CeO₂及其他少量掺杂物. 样品切为10 mm × 10 mm × 1 mm大小的方块, 两面抛光, 并先后在丙酮和无水乙醇溶液中用超声波清洗仪清洗. 辐照实验分别采用5 MeV Xe离子和1.2 MeV电子辐照样品. Xe离子辐照在中国科学院近代物理研究所320 kV综合实验平台上完成, 离子注量为 5×10^{12} — 2×10^{16} ions/cm², 束流强度约为4.2 μA, 1.2 MeV电子辐照实验是在中科院近代物理研究所电子加速器实验室完成的, 剂量为 1×10^5 — 1×10^9 Gy, 较低剂量(1×10^5 — 1×10^7 Gy)辐照实验所用束流流强约为0.5 mA, 大剂量(1×10^7 — 1×10^9 Gy)辐照实验所用束流流强约为15 mA.

通过SRIM模拟计算^[9], 5 MeV Xe离子在硼硅酸盐玻璃中的射程约为1.89 μm. Xe离子在玻璃中能量沉积随入射深度的分布如图1所示. 从图中可以看到在射程前段以电离能量沉积为主, 核能量沉积在射程后端起主导作用. 实验中Xe离子辐照的能量沉积依据核能损与电子能损之和求出.

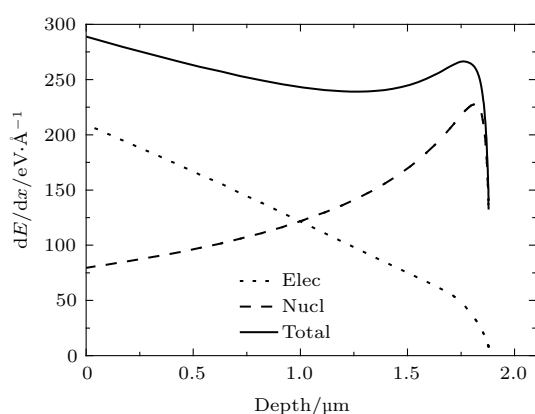


图1 5 MeV Xe离子在硼硅酸盐玻璃中的能量沉积随射程的分布

Fig. 1. Stopping power in the borosilicate glass versus depth for 5 MeV Xe ions irradiation.

1.2 MeV电子在玻璃中的射程约为1.94 mm^[10], 因此电子辐照可认为是通体均匀辐

照. 电子辐照剂量率的计算公式如下:

$$\Psi(\text{Gy/s}) = Y \frac{I(\text{mA}) \cdot E(\text{MeV})}{S(\text{cm}^3) \cdot \rho(\text{g/cm}^3) \cdot d(\text{cm})} \times \frac{dE}{E} \times 10^6(\text{Gy/s}),$$

其中Y为效率因子一般取 $Y = 0.8$; I为束流强度; E为电子能量; dE/E 为能量沉积率, 即玻璃中沉积的能量占总能量的份额, 它与电子能量以及样品厚度有关; S为辐照窗尺寸; ρ 为玻璃样品的密度; d为样品厚度. 实验通过控制辐照时间达到相应的电子辐照剂量.

2.2 测试方法

利用Nano Indenter G200型纳米压痕仪对辐照前后玻璃的硬度和模量值进行测试. 测试在室温环境下采用布氏金刚石压针(Berkovich tip)连续刚度测试 continuous stiffness measurement (CSM)模式, 对每个样品进行5次纳米压痕测试.

玻璃网络体结构的变化通过Perkin-Elmer傅里叶变换红外光谱仪表征. 采用镀金表面作为衬底的镜面反射红外光谱法. 测量波数范围为700—1800 cm⁻¹, 光谱分辨率为4 cm⁻¹.

3 实验结果

3.1 辐照导致硼硅酸盐玻璃硬度和模量的变化

硼硅酸盐玻璃辐照前后的硬度和模量曲线如图2所示. 从图2(a)中可以看出, 在测试深度小于200 nm的范围内, 样品硬度值随深度的增加而迅速增大, 这是由于测试使用的金刚石压针的针尖瑕疵造成的^[11], 这一范围内硬度不能反映样品真实硬度值, 因此分析时不考虑这一范围内硬度变化. 相比于未辐照样品, Xe离子辐照样品的硬度明显下降, 并且在400—900 nm范围内出现一个平台区, 此区域是由于辐照引起的塑性变形区域, 之后900—2500 nm范围内出现一个上升区, 这一区域内硬度值上升是由于受到深层未辐照玻璃样品的影响. 对于电子辐照后样品, 在距离表层400 nm以下范围, 硬度值相比未辐照样品稍有下降. 由图2(b)模量变化曲线可以看出, Xe离子辐照后样品在400—1000 nm范围内模量减小明显, 再深处

模量基本不变; 电子辐照后模量值在表层 400 nm 以下范围相比未辐照样品稍有下降.

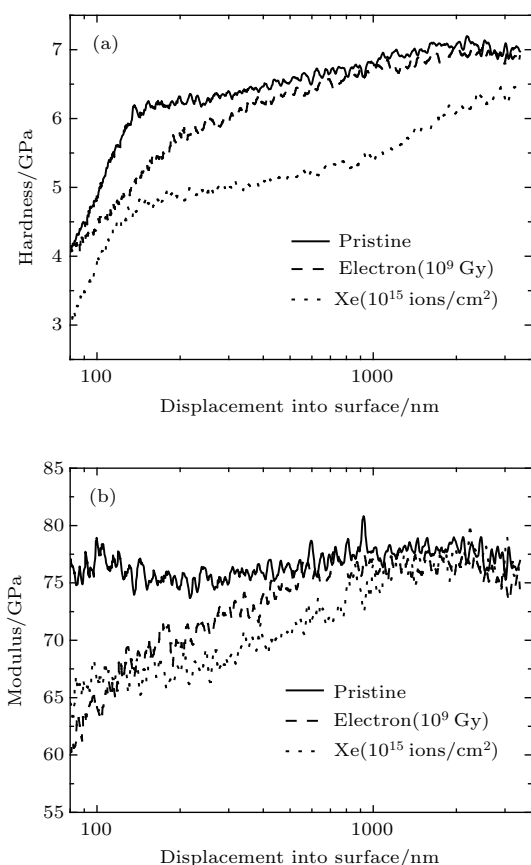


图2 Xe离子和电子辐照前后硼硅酸盐玻璃硬度和模量的变化曲线 (a) 硬度; (b) 模量

Fig. 2. Hardness and modulus curves of pristine and irradiated borosilicate glass: (a) Hardness; (b) modulus.

为真实反映玻璃样品硬度和模量随粒子能量沉积的变化情况, Xe离子辐照前后样品的硬度和模量值取400—900 nm范围内实验数据的平均值, 电子辐照前后样品的硬度和模量值取400—2000 nm范围内实验数据的平均值.

Xe离子和电子辐照导致硼硅酸盐玻璃样品硬度值随总能量沉积的变化曲线如图3所示. 从图3中可以看出样品硬度随Xe离子能量沉积的增大而明显降低. 当能量沉积在 6.6×10^{21} — 1.3×10^{23} keV/cm³之间时, 样品硬度在误差允许的范围内达到饱和, 此时样品硬度下降约24%. 从图中可以看到, 继续增大离子注量, 样品硬度会继续下降. 有研究表明初始压入位置和样品表面粗糙度都会对测量结果产生影响^[12]. 因此, 硬度在达到饱和后随着注量增大而继续下降, 可能是由于过高的重离子辐照剂量导致样品表面形貌发生了变化^[13], 压针与表面的接触面积偏小造成的^[14]. 分

析图3中电子辐照后样品硬度变化情况, 可以看出硬度随电子能量沉积的变化较小, 当能量沉积达到 1.4×10^{22} keV/cm³时样品硬度下降了约4.7%, 在实验辐照剂量范围内硬度随剂量的变化没有出现饱和趋势.

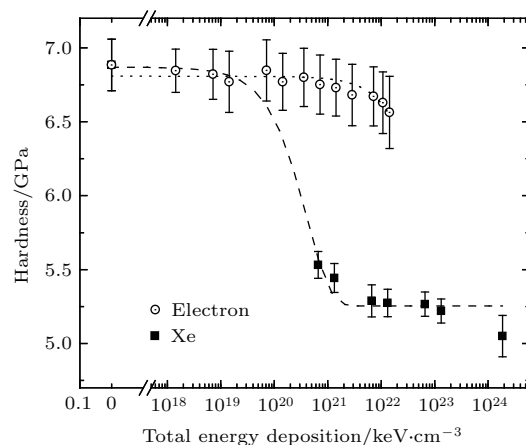


图3 硼硅酸盐玻璃硬度随Xe离子和电子在样品中能量沉积变化的关系

Fig. 3. The hardness of borosilicate glass versus Xe ion and electron energy deposition.

Xe离子和电子辐照导致硼硅酸盐玻璃模量随总能量沉积的变化如图4所示. 从图中可以看出, Xe离子辐照后样品的模量随能量沉积的增大而减小, 总能量沉积在 6.6×10^{21} — 1.3×10^{23} keV/cm³之间时样品模量在误差允许的范围内达到饱和, 样品模量下降约7.4%, 这一结果与Peuget等^[4]关于掺杂Cm放射性核素致使R7T7玻璃模量下降的研究结果一致. 但本文中硼硅酸盐玻璃模量下降的幅度较小, 这主要与样品组分和测试技术不同相关. 与Chen等^[8]利用Xe, Kr离子辐照钠铝硼硅酸盐玻璃样品模量增大的结果相反, 这是由于组分中SiO₂比例的不同而导致的^[5]: 对于钠铝硼硅酸盐玻璃, 离子辐照后玻璃发生致密化; 而对于本文中的硼硅酸盐玻璃, 由于Na元素含量较多, Xe离子辐照导致玻璃体内形成碱金属离子的富集区和贫乏区, 富集的碱金属离子占据间隙, 引起玻璃体积的肿胀, 导致了模量下降. 这与Weber等^[1]研究的碱金属含量较多的玻璃固化体辐照后体积增大模量减小的结果符合. 电子辐照后样品的模量随能量沉积的增大略有微小的减小, 在实验范围内样品模量随电子辐照剂量的变化未出现饱和现象, 实验中达到最大能量沉积时模量减小约2.9%.

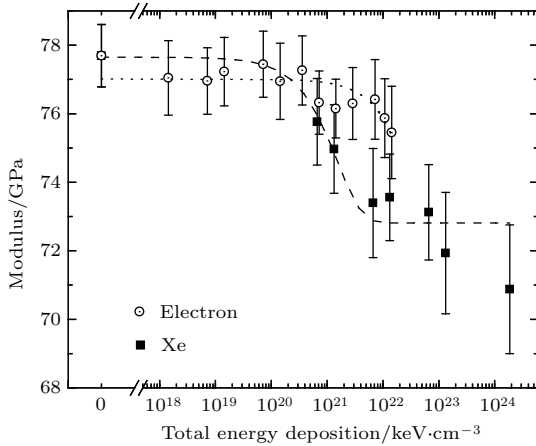


图4 硼硅酸盐玻璃模量随Xe离子和电子在样品中能量沉积变化的关系

Fig. 4. The Yong modulus of borosilicate glass versus Xe ion and electron energy deposition.

3.2 Xe离子辐照导致玻璃网络结构体的变化

从上文对辐照后样品机械性能变化的结果来看, 电子辐照后硼硅酸盐玻璃的硬度和模量下降幅度较小, 且电子辐照后此玻璃样品的网络体结构无明显变化^[15]. 因此, 为探索离子辐照导致硬度、模量变化的微观机理, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试, 表征了Xe离子辐照导致硼硅酸盐玻璃网络体结构的变化, 测试结果如图5所示. 由图可以看出, 随着Xe离子注量的增大, 位于 965 cm^{-1} 左右的峰向高波数方向偏移; 位于 1182 cm^{-1} 左右的峰强度减小; 位于 1390 cm^{-1} 左右的峰强增大. 由于 $750\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ 区间内不同峰相互之间的叠加, 峰位及强度受到周围峰的影响, 从图中得到的直观的结果不一定是准确的. 因此, 本文利用高斯拟合的方法对 $750\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ 区间内不同峰进行拟合, 得到不同峰强度随Xe离子注量的变化, 峰强度拟合误差小于10%. 未辐照样品红外光谱的高斯

拟合结果如图6所示. 高斯拟合得出的各个峰相对强度随Xe离子注量的变化结果如表1所示.

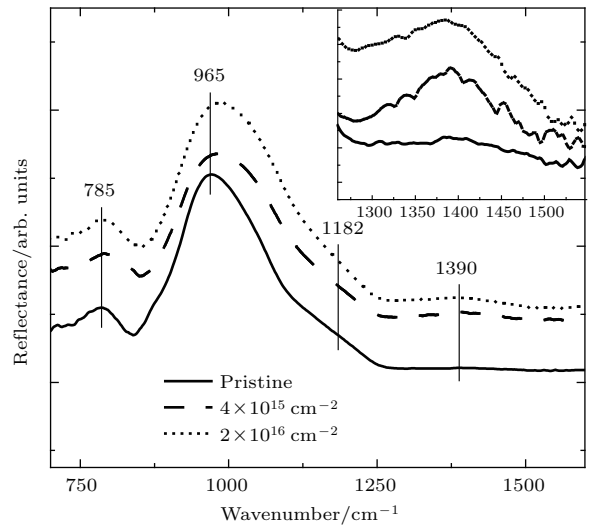


图5 硼硅酸盐玻璃镜面反射红外光谱随Xe离子注量的变化

Fig. 5. Infrared reflectance spectra of borosilicate glass versus Xe ion fluence.

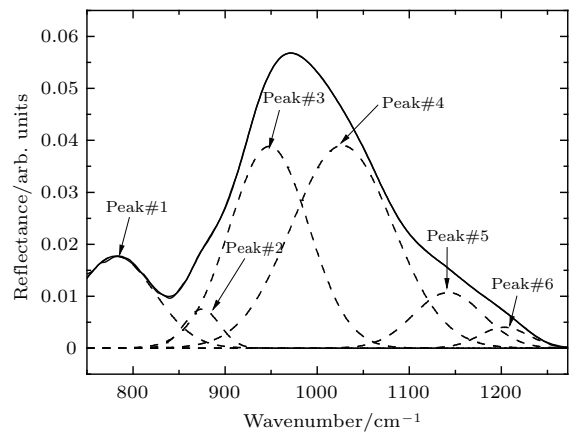


图6 硼硅酸盐玻璃反射红外光谱 $750\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ 区间的高斯拟合结果

Fig. 6. Gaussian fitting result of Infrared reflectance spectra ($750\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$) for borosilicate glass.

表1 高斯拟合所得的各峰的相对强度

Table 1. Relative intensity of Gaussian fitting result of infrared reflectance spectra.

Ion fluence/ ions·cm ⁻²	Peak #1	Peak #2	Peak #3	Peak #4	Peak #5	Peak #6
	785 cm ⁻¹	880 cm ⁻¹	945 cm ⁻¹	1030 cm ⁻¹	1150 cm ⁻¹	1200 cm ⁻¹
Pristine	7.72	2.30	34.33	44.40	8.32	2.24
4×10^{15}	14.18	0.78	20.66	55.98	7.21	1.20
2×10^{16}	12.82	0.37	26.05	54.76	4.86	1.13

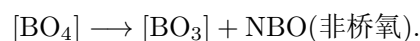
位于 785 cm^{-1} 左右的峰对应小环结构^[16], 其强度随着 Xe 离子注量的增大而增强, 说明网络体结构中大尺寸环结构向小尺寸环结构转化. 位于 880 cm^{-1} 左右的峰对应 O—Si—O 键的对称拉伸振动^[17], 它的强度随 Xe 离子注量的增大而减小, 说明 O—Si—O 键断裂数目减少. 位于 945 cm^{-1} 处的峰对应 B—O—Si 键的拉伸振动^[17], 它的强度随 Xe 离子注量增大而减小, 说明 $[\text{BO}_4]$ 结构单元减少. 位于 1030 cm^{-1} 左右处的峰对应 Q^3 结构单元中 Si—O—Si 键的拉伸振动^[18], 其强度随 Xe 离子注量的增大而增强, 位于 1150 cm^{-1} 左右处的峰对应 Q^4 结构单元中 Si—O—Si 键的拉伸振动^[17], 其强度随 Xe 离子注量的增大而降低, 即随着 Xe 离子注量的增多, Q^4 结构单元向 Q^3 结构单元转化, 说明玻璃网络体结构发生了明显转变. 位于 1200 cm^{-1} 左右的峰对应 $[\text{BO}_4]$ 结构单元中 B—O 键的拉伸振动^[19], 该峰强度随离子注量的增加而减小. 随着 Xe 离子注量的增大, 位于 $1260\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 区间对应 $[\text{BO}_3]$ 结构单元中 B—O 键拉伸振动的峰^[19] 强度明显增强. 这与 945 和 1200 cm^{-1} 两处峰强变化的结果一致, 说明 Xe 离子辐照导致硼硅酸盐玻璃网络体中 $[\text{BO}_4]$ 结构单元向 $[\text{BO}_3]$ 结构单元的转变.

4 讨 论

电子辐照硼硅酸盐玻璃的作用过程包括电子与核外电子的电离作用和电子与靶原子核的弹性碰撞. 其中电离过程几乎不会产生移位损伤; 而电子与玻璃中靶核碰撞产生离位原子的碰撞截面非常小^[20]. 依据电子与靶核发生弹性碰撞的离位碰撞截面计算公式^[20], 可估算出 1.2 MeV 电子与硅发生离位碰撞的截面约为 30 b ($1\text{ b} = 10^{-28}\text{ m}^2$), 远小于其电离作用截面^[21]. 由电子辐照后硼硅酸盐玻璃的结果可以看出, 电离能量沉积对硬度和模量变化的影响很小. 当 Xe 离子入射硼硅酸盐玻璃时, 其能量沉积方式主要包括电离能量沉积和核能量沉积. 对比实验结果图 3 和图 4 中 Xe 离子辐照与电子辐照后样品硬度和模量的变化, 发现在相等的能量沉积下, Xe 离子辐照造成的硬度下降远大于电子辐照造成的硬度下降. Peugeot 等^[3] 用电离作用较强的 He 离子辐照硼硅酸盐玻璃, 发现当 He 离子电离能量沉积低于 $3 \times 10^{22}\text{ keV/cm}^3$ 时, 硬度

基本没有发生变化; 而重离子辐照情况下硬度明显下降且当核能量沉积达到 $3 \times 10^{20}\text{ keV/cm}^3$ 后趋于稳定. 由此可以推断离子辐照导致硬度的下降主要是由于离子在玻璃中核能量沉积的贡献.

Xe 离子辐照硼硅酸盐玻璃, Xe 离子与玻璃体中原子核发生弹性碰撞, 靶原子获得反冲能量而发生移位, 会产生大量的缺陷结构, 如 Si—O 键断裂, 这会导致玻璃网络体结构发生变化, 无序度增大. 这与反射红外光谱结果中 Q^4 结构单元向 Q^3 结构单元转化的结果一致. 为了维持硅酸盐玻璃网络体的连续性, 部分相邻缺陷会发生重新结合, 进而导致小尺寸环结构的出现^[22]. 这与反射红外光谱中 785 cm^{-1} 左右对应于小环结构的峰的增强结果一致. 小环结构的增多对应 Si—O—Si 平均键角的减小, 也意味着玻璃无序度的增大^[23]. Chen 等^[24] 利用 Kr 离子辐照同样观察到了环尺寸的减小. 玻璃无序度增大会导致硬度下降^[23]. 此外, 硬度下降的另一个因素是 $[\text{BO}_4]$ 结构单元向 $[\text{BO}_3]$ 结构单元的转变^[8,23,25]. Bonfils 等^[25] 利用拉曼光谱研究 Au 离子辐照硼硅酸盐玻璃, 发现网络体中 $[\text{BO}_4]$ 结构向 $[\text{BO}_3]$ 结构转变主要是核能量沉积导致的. $[\text{BO}_3]$ 结构的增多也会造成模量的下降. $[\text{BO}_4]$ 结构向 $[\text{BO}_3]$ 结构转变的过程可以描述为



Xe 离子在硼硅酸盐玻璃中的核能量沉积作用使得以三维空间架状结构相连的硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 转变为三角体 $[\text{BO}_3]$ 结构单元, 即原来的三维空间网络结构会转变成二维空间层状结构, 进而导致硬度和模量的下降^[26]. 本工作中, 反射红外光谱的结果有力地证明了 Xe 离子辐照导致了 $[\text{BO}_4]$ 结构向 $[\text{BO}_3]$ 结构的转变.

模量和硬度的下降还与 Na 元素的迁移相关, 对于本文中的硼硅酸盐玻璃, 由于 Na 元素含量较多, 电子和 Xe 离子辐照都会导致 Na 元素迁移, 电离作用使得 Na 元素向玻璃表面迁移并通过解吸附过程逃逸出去, 同时在玻璃体表面附近产生氧分子^[27], 从而使得玻璃体内形成碱金属离子的富集区和贫乏区, 富集的碱金属离子占据间隙, 导致玻璃体积肿胀^[28], 从而使得玻璃模量和硬度下降. 尤其在玻璃表面附近氧分子较多^[27], 体积膨胀明显, 硬度和模量都有比较明显的下降. 这与 Ewing 等^[29] 研究的碱金属含量较多的玻璃固化体辐照后

体积增大模量减小的结果符合.

辐照前后玻璃整体机械性能的变化可以根据有效弹性模量和硬度之间的关系式确定^[14]:

$$E_{\text{eff}} = D \cdot \sqrt{H \cdot R_s},$$

其中, E_{eff} 为材料的有效弹性模量, H 为材料的硬度, D 是一个和纳米压痕仪压针指数有关的常数 (对于 Berkovich 或 Vickers 压头, D 为 0.6647), R_s 则被定义为材料的恢复阻力. R_s 越大意味着材料在遇到外部冲击或其他作用力时发生断裂需要的能量越大, 即材料越不容易发生断裂, 脆性越小. 根据图 3 和图 4 中给出的硬度、模量值, 可以得出: 当 Xe 离子辐照后样品硬度和模量值达到饱和时, R_s 增大了 $(15.8 \pm 0.69)\%$; 而对于电子辐照后的样品, 当达到最大剂量时, R_s 减小了 $(1.1 \pm 0.6)\%$. 这一结果表明硼硅酸盐玻璃经过 Xe 离子辐照后其恢复阻力变大, 玻璃脆性减小, 断裂韧度增加, 更不容易发生脆裂, 即玻璃的机械性能得到了提升; 而电子辐照后样品的机械性能无明显变化. 将未辐照样品和 Xe 离子辐照 (5×10^{14} ions/cm²) 样品的纳米压痕点光学显微镜图片进行对比, 如图 7 所示, 发现未辐照样品经过压痕测试后, 压痕处出现了明显的裂纹, 而辐照后样品的压痕处并没有脆裂现象, 这有力地证实了 Xe 离子辐照提升了玻璃机械性能.

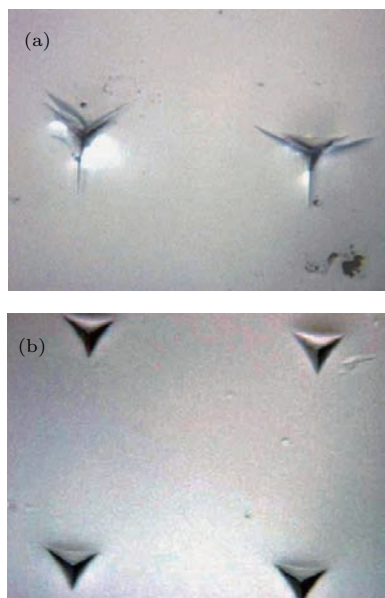


图 7 纳米压痕点光学显微镜图 (a) 原始样品; (b) Xe 离子辐照 (5×10^{14} ions/cm²) 样品

Fig. 7. Optical microscope images of indentations: (a) Pristine sample; (b) Xe ion irradiated (5×10^{14} ions/cm²) sample.

5 结 论

本文利用 5 MeV Xe 离子和 1.2 MeV 电子分别辐照硼硅酸盐玻璃, 研究了辐照前后硼硅酸盐玻璃机械性能的变化. 结果表明: 对于 Xe 离子辐照硼硅酸盐玻璃, 当能量沉积在 6.6×10^{21} — 1.3×10^{23} keV/cm³ 时, 样品硬度和模量在误差允许范围内达到饱和, 此时样品的硬度和模量分别下降约 24% 和 7.4%. 这主要是由于重离子在样品中的核能量沉积使大环结构向小环结构转化及 [BO₄] 向 [BO₃] 转化, 从而引起玻璃微观网络体结构变化和宏观体积膨胀而导致的. 通过计算辐照后样品的恢复阻力, 发现 Xe 离子辐照后样品的韧性增强, 机械性能提高. 电子辐照后样品硬度和模量也有轻微下降, 但未出现饱和, 当吸收剂量达到最大值时硬度和模量分别下降了 4.7% 和 2.9%, 然而电子辐照后样品机械性能的变化不明显. 本文工作对于理解辐照导致硼硅酸盐玻璃硬度和模量的变化以及高放废物处置过程中玻璃固化体机械性能的变化具有重要意义.

参考文献

- [1] Weber W J, Ewing R C, Angell C A, Arnold G W, Cormack A N, Delaye J M, Griscom D L, Hobbs L W, Navrotsky A, Price D L, Stoneham A M, Weinberg M C 1997 *J. Mater. Res.* **12** 1946
- [2] Abbas A, Serruys Y, Ghaleb D, Delaye J M, Boizot B, Reynard B, Calas G 2000 *Nucl. Instrum. Meth. B* **166–167** 445
- [3] Peugeot S, Noel P Y, Loubet J L, Pavan S, Nivet P, Chenet A 2006 *Nucl. Instrum. Meth. B* **246** 379
- [4] Peugeot S, Cachia J N, Jégou C, Deschanel X, Roudil D, Broudic V, Delaye J M, Bart J M 2006 *J. Nucl. Mater.* **354** 1
- [5] Peugeot S, Delaye J M, Jégou C 2014 *J. Nucl. Mater.* **444** 76
- [6] Deschanel X, Peugeot S, Cachia J N, Charpentier T 2007 *Prog. Nucl. Energy* **49** 623
- [7] Gedeon O, Lukeš J, Jurek K 2012 *Nucl. Instrum. Meth. B* **275** 7
- [8] Chen L, Yuan W, Nan S, Du X, Zhang D F, Lv P, Peng H B, Wang T S 2016 *Nucl. Instrum. Meth. B* **370** 42
- [9] <http://www.srim.org/> [2016-06-01]
- [10] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html> [2016-06-01]
- [11] Zhang T H, Yang Y M 2002 *Adv. Mech.* **32** 349 (in Chinese) [张泰华, 杨业敏 2002 力学进展 **32** 349]

- [12] Hu X J, Zheng B L, Yang B, Yu J G, He P F, Zhu Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 076201 (in Chinese) [胡兴健, 郑百林, 杨彪, 余金桂, 贺鹏飞, 岳珠峰 2015 物理学报 **64** 076201]
- [13] Battaglin G, Arnold G, Mattei W, Mazzoldi G, Dran P, Dran J C 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8040
- [14] Bao Y W, Wang W, Zhou Y C 2004 *Acta Mater.* **52** 5397
- [15] Chen L, Wang T S, Zhang G F, Yang K J, Peng H B, Zhang L M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 126101
- [16] Sidorov T A 1967 *J. Appl. Spectrosc.* **7** 258
- [17] Tenney A S, Wong J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 5516
- [18] Steven A, Donald M, Schardt C R, Masiello D J, Simmons J H 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **275** 72
- [19] Cormier L, Meneses D D S, Neuville D R, Echegut P 2006 *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **47** 430
- [20] Yu J N 2007 *Material Radiation Effect* (Beijing: Chemical Industry Press) p177 (in Chinese) [郁金南 2007 材料辐照效应 (北京: 化学工业出版社) 第 177 页]
- [21] Nan J, John S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2310
- [22] Yang T F, Gao Y, Huang X J, Zhang Y W, Toulemonde M, Xue J M, Yan S, Wang Y G 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 3245
- [23] Kieu L H, Kilymis D, Delaye J M, Peugeot S 2014 *Procedia Mater. Sci.* **7** 262
- [24] Chen L, Wang T S, Yang K J, Peng H B, Zhang G F, Zhang L M, Jiang H, Wang Q 2013 *Nucl. Instrum. Meth. B* **307** 566
- [25] Bonfils J D, Peugeot S, Panczer G, Ligny D D, Henry S, Noël P Y, Chenet A, Champagnon B 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 388
- [26] Kilymis D A, Delaye J M 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **401** 147
- [27] Chen L, Zhang D F, Lv P, Zhang J D, Du X, Yuan W, Nan S, Zhu Z H, Wang T S 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **448** 6
- [28] Arnold G W 1986 *Radiat. Eff. Defects Solids* **98** 55
- [29] Ewing R C, Weber W J, Clinard Jr F W 1995 *Prog. Nucl. Energy* **29** 63

Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass^{*}

Wang Tie-Shan Zhang Duo-Fei Chen Liang[†] Lü Peng Du Xin Yuan Wei Yang Di

(School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 19 June 2016; revised manuscript received 14 October 2016)

Abstract

Understanding the evolutions of the mechanical properties of borosilicate glasses under irradiation is crucial for evaluating their performances after long-term interaction with the irradiation environment in the disposal of high level nuclear waste. The variations of the mechanical properties of borosilicate glasses, induced by irradiation have been extensively studied. However, the mechanisms of variations in mechanical properties, induced by irradiation have not been clarified yet, especially when considering the effects of electronic and nuclear processes, respectively. To clarify this issue, a commercial borosilicate glass is investigated through an external irradiation of 5 MeV Xe ions and 1.2 MeV electrons in this paper. The nano-indentation test is used to study the changes of the hardness and modulus. The microstructure evolutions of Xe ion irradiated borosilicate glasses are characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to discuss the mechanisms in the evolutions of mechanical properties. The nano-indentation results indicate that the hardness is reduced by 24%, and the modulus is lessened by 7.4% after the glass has been irradiated by Xe ions. Both the hardness and modulus variations reach their stable states when the total deposited energy is around 6.6×10^{21} keV/cm³. Although hardness and modulus are also observed to decrease by about 4.7% and 2.9%, respectively, when the total deposited energy reaches approximately 1.4×10^{22} keV/cm³ after the glass has experienced the electron irradiation, the results still emphasize that the nuclear energy deposition is the major factor for the evolutions of the hardness and modulus of the borosilicate glass under ion irradiation. The decreases of hardness and modulus after the glass has experienced ion irradiation can be attributed to the deformation of glass network and volume expansion, which are induced by reducing the average ring size and transforming from [BO₄] to [BO₃] units. By considering the recovery resistance, it is found that the toughness of the borosilicate glass is significantly strengthened, and therefore the mechanical properties of the borosilicate glass are enhanced after the glass has been irradiated by Xe ions. Compared with the results after ion irradiation, the mechanical properties have negligible changes after electron irradiation. The present work is important for understanding both the irradiation effects on the hardness/modulus and the variations in the mechanical properties during the high level waste disposal.

Keywords: borosilicate glass waste form, radiation damage, mechanical properties

PACS: 61.43.Fs, 61.80.Jh, 61.80.Fe, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.66.026101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11505084) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. lzujbky-2016-37).

[†] Corresponding author. E-mail: chenl@lzu.edu.cn