

中子辐照对 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 与 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶态合金结构的影响*

吴自强 吴国安¹⁾ 肖克勤 董远达 何怡贞

中国科学院固体物理研究所, 合肥, 230031

1990年9月7日收到

本工作用X射线衍射技术示差扫描量热法(DSC)和内耗测量等手段研究金属-类金属非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$, 中子辐照前后的微观结构变化。结果表明, 辐照在两种样品的对关联函数 $g(r)$ 以及径向分布函数 $RDF(r)$ 上都引起明显的变化; 辐照后样品的晶化温度和晶化热有所提高, 结构变得更加无序, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶态合金的内耗在 $T < T_g$ 的温度范围内增加。应用密度涨落型 p 缺陷和切变型 τ 缺陷的概念对其进行讨论。

PACC: 6180H; 6110; 6590; 6170L

一、引 言

中子辐照可使晶体材料出现离位原子并形成空位及间隙原子等缺陷, 从而改变材料的物理、化学等性能。一般认为, 具有亚稳无序结构的非晶态材料对于辐照是不敏感的。但是, 近年来的研究表明, 辐照也可以引起非晶态合金的某些结构和性能的变化, 而且不同的材料其辐照效应是不同的, 有的甚至相反。例如: 中子辐照使超导非晶态合金 $(\text{Mo}, \text{Ru})_{82}\text{B}_{18}$ ^[1] 的结构不均匀性减小, 而使 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ^[2] 的结构不均匀性增加; $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ^[3] 辐照后的晶化温度降低, 热稳定性减小, 而 $\text{Ti}_{30}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{30}$ ^[4] 的 T_g 却不受辐照的影响, 对于这些实验结果的解释还有一些困难, 因此, 非晶态合金辐照效应的研究还有待于进一步深入。本文用X射线衍射技术、热分析和内耗等测量手段, 对非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 辐照前后的结构变化进行比较研究, 讨论两种材料辐照后稳定性和无序程度与辐照所生成的缺陷之间的关系。

二、实 验

本实验所用试样均用单辊法制备, 厚度为 0.05—0.06mm, 原始态样品的非晶态结构为X射线衍射所证实。中子辐照实验是在西南反应堆工程研究设计院的高通量工程试验堆上进行的。将试样密封在铝罐中, 置于反应堆的辐照实验孔道中, 经过一星期的辐照后, 试样所受的累积快中子通量约为 $2.5 \times 10^{19}\text{n/cm}^2$ ($E > 1\text{MeV}$), 此时试样所受的辐

* 国家自然科学基金资助的课题。

¹⁾ 西南反应堆工程研究设计院, 成都, 610005。

照损伤约为 0.02dPa 的水平, 整个辐照过程中温度不超过 320K。

X 射线衍射实验是在 Rigaku D/max- γ A 型 X 射线衍射仪上进行的。选用 MoK_α 辐射, 电压和电流分别为 45kV 和 120mA, $S(=4\pi \sin \theta / \lambda)$ 的测量上限为 $16.8 \text{ \AA}^{-1}$, 散射几何为对称反射法, 石墨单色器置于散射束中, 散射强度的接收用闪烁计数器, 并应用了波高分析器, 所有原始数据均经过五点三次平滑, 整个数据处理工作是在 IBM-PC 机上进行的。DSC 测量是在 Perkin-Elmer DSC-2C 卡计上进行的, 升温速率为 5—80 K/min。用正扭摆测量内耗, 升温速度为 10K/min。

三、实验结果与讨论

由实验测定的散射强度值可计算得干涉函数 $I(S)$ 为

$$I(S) = \frac{I_a(S) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1,$$

式中 f 为原子散射因数, $I_a(S)$ 为平均每个原子的相干散射强度, 由傅里叶变换可得原子径向分布函数

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_m} S[I(S) - 1] \sin Sr \cdot e^{-\alpha^2 \cdot S^2} dS,$$

式中 $\rho(r)$ 为原子密度分布函数, ρ_0 为平均原子密度, r 为两原子间的相对位置, $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 其中 θ 为衍射角, λ 为波长, S_m 为 S 值的测量上限, α 为衰减指数。通常定义 $\rho(r)$ 和 ρ_0 的比值为对关联函数 $g(r)$, 即

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0.$$

图 1 和图 2 分别给出两种试样的 $\text{RDF}(r)$ 和 $g(r)$ 函数辐照前后的图形。

在图 1 和图 2 中, 看到辐照使两种试样的对关联函数 $g(r)$ 曲线和径向分布函数

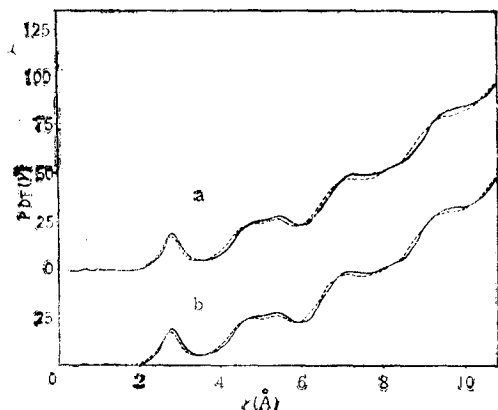


图 1 非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (a) 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (b) 辐照前后的 $\text{RDF}(r)$ 函数曲线
——为辐照前; -----为辐照后

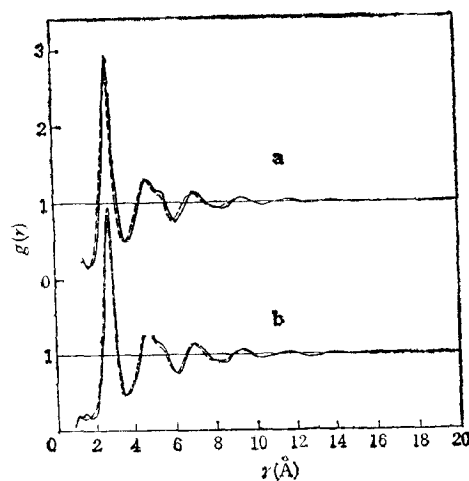


图 2 非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (a) 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (b) 辐照前后的对关联函数 $g(r)$ 曲线
——为辐照前; -----为辐照后

RDF(r) 曲线都有明显的变化,为了便于进行数值上的比较,表 1 列出两种试样辐照前后的 $g(r)$ 函数中几个主要峰的位置和有关的结构参数。

非晶态合金条带在急冷制备过程中,其内部存在着大量的微观缺陷。为了描述非晶态金属的局域结构, Egami 等人^[9]引入了原子尺度的密度涨落型 p 缺陷和切变型 τ 缺陷,静应力 (p) 与原子的局域体积密切相关,因而它描述局域密度涨落,切应力 (τ) 是从球对称出发来描述原子周围的局部变形,它们的分布可以从系统的对关联函数中得到反映,即随着静应力的增加, $g(r)$ 峰宽亦增加,而切应力 (τ) 的改变将使峰位发生变化^[6]。

表 1 两种非晶态合金辐照前后的结构参数

结构参数 \ 样品	Pd ₈₀ Si ₂₀ (未辐照)	Pd ₈₀ Si ₂₀ (辐照)	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5} (未辐照)	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5} (辐照)
$g(r)$ 第一峰 r_1 (Å)	2.79±0.01	2.76±0.01	2.76±0.01	2.74±0.01
$g(r)$ 第二峰 r_2 (Å)	4.70±0.01	4.63±0.01	4.66±0.01	4.63±0.01
$g(r)$ 第三峰(次峰) r_3 (Å)	5.35±0.01	5.28±0.01	5.39±0.01	5.36±0.01
第一峰半高宽	0.56±0.01	0.59±0.01	0.56±0.01	0.59±0.01
峰位比 r_2/r_1	1.685	1.678	1.688	1.690
峰位比 r_3/r_1	1.918	1.913	1.953	1.956
短程有序度 r_s (Å)	15.3±0.1	13.7±0.1	16.0±0.1	14.9±0.1
最近邻配位数 N	12.6	13.3	13.1	13.8
辐照后 r_1 的变化	减小~1%		减小~0.7%	
辐照后半高宽的变化	增加~5%		增加~5%	

在 Pd₈₀Si₂₀ 和 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 辐照前后的对关联函数 $g(r)$ 曲线中(图 2)可以看到,辐照后,第一峰的峰位 r_1 都向低 r 方向移动,由于 r_1 表示非晶态金属中相邻原子的平均距离,它和样品中主要组成元素的 Goldschmidt 原子直径相当,在本实验中 r_1 与金属 Pd 原子直径(为 2.75 Å)相当,辐照后,两种样品的 r_1 分别减小了约 1% 和 0.7%,最近邻原子的配位数也有不同程度的增加,说明辐照后原子间距减小,原子发生重排,原子间的致密性增加,自由体积减小,也就是说两种合金的结构发生了改变。由于辐照温度较低,这种结构变化不太可能由热激活所引起,因而可以认为辐照诱导了 Pd₈₀Si₂₀ 和 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 非晶态合金的这种结构变化。

从观察到的 Pd₈₀Si₂₀ 和 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 非晶态合金结构的变化,可以得到辐照引起的缺陷变化的信息。由前所述,在未辐照的两种非晶态合金中,存在着原子尺度的静应力 (p) 和切应力 (τ),辐照后,对关联函数 $g(r)$ 第一峰的高度都有所减小,峰宽增加了约 5%,峰位向小 r 方向分别移动了 1% 和 0.7% 左右,这说明原子由于辐照在原子尺度的局域内发生重排,辐照产生的损伤使得静应力 (p) 和切应力 (τ) 进一步加强,这一结果在 Pd₈₀Si₂₀ 合金辐照前后的内耗测量中进一步得到证实,图 3 是以 10K/min 升温速率测量 Pd₈₀Si₂₀ 辐照前后的内耗和模量变化曲线。由图 3 可见,辐照后, Pd₈₀Si₂₀ 内耗的变化趋

势与辐照前的相似,两个内耗峰的峰位几乎没有变化,在 300—600K 的温度区域内,辐照后的内耗值明显高于辐照前,这说明辐照使 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶态合金的原子集团的可动性增加,切应力(τ)增加^[7].

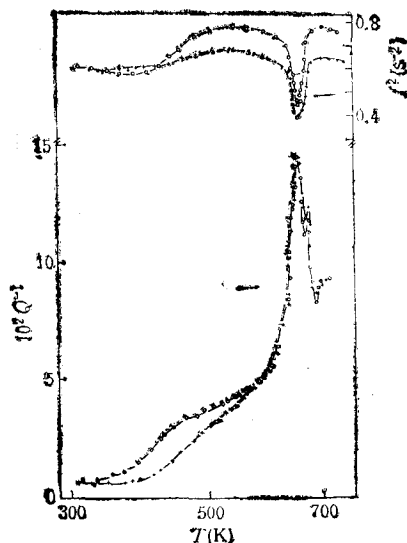


图3 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶态合金辐照前后内耗和重量变化曲线 (10K/min) +, — 为辐照前; o, — 为辐照后

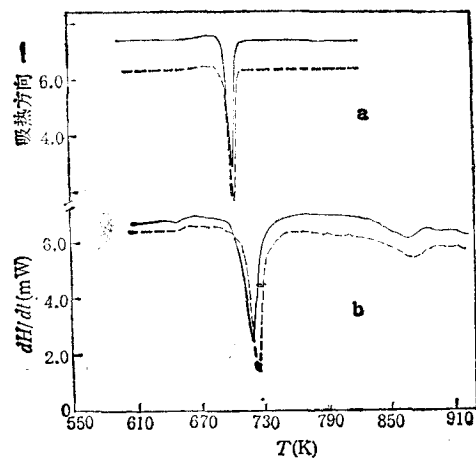


图4 非晶态合金 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (a) 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (b) 辐照前后的(DSC)热分析曲线 (40K/min) — 为辐照前; ---- 为辐照后

分别以 5, 10, 40 和 80 K/min 四种升温速率对辐照前后的 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶态合金进行 DSC 测量, 其中 40K/min 的测量结果如图 4 所示。实验证明, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 有一个放热峰, 辐照后, 峰温向高温方向移动了 2K 左右, $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 有两个放热峰, 辐照后第一峰峰温提高 5K 左右, 第二个小峰的峰位也向高温方向稍许移动, 显然, 辐照使得两种非晶态合金的晶化温度提高, 这也说明辐照增加了非晶态合金内部的缺陷, 使晶化更困难。

在 40K/min 的升温速率下, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 辐照前后的晶化热分别为 43.63J/g 和 45.01J/g, $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 第一峰辐照前后的晶化热分别为 43.60J/g 和 47.70J/g。可见辐照后, 两种试样的晶化热提高, 说明辐照造成结构损伤, 使原子排列更加无序, 即辐照后非晶态合金向能量更高的无序状态转变, 这与 X 射线衍射的结果是一致的。在表 1 中可以看到, 辐照前后, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 的短程有序畴 r_s 是不同的, 辐照后, 两种试样的 r_s 都有一定的减小, 亦即拓扑短程序 (TSRO) 减小, 辐照引起了原子更无序的拓扑重排, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 在拓扑短程序上的这种变化造成了晶化热 (ΔH) 的提高。

四、结 论

对金属-类金属的 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶态合金的结构进行中子辐照效应的研究, 可以得到如下几点结论:

1. 辐照诱导了两种非晶态合金的结构变化,使其内部原子尺度的密度涨落型 ρ 缺陷和切变型 τ 缺陷进一步增加。
2. 辐照后,短程有序畴 r_s 减小,分布函数 $g(r)$ 的峰高降低,峰宽增加了 5%,原子发生了更无序的拓扑重排。
3. 辐照引起晶化温度的提高和晶化热的增加,表明两种非晶态合金辐照后结构无序程度增加,晶化成核更困难。

- [1] E. A. Kramer, W. L. Johnson and C. F. Cline, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 815.
 [2] A. Audouard, J. C. Jouselet and J. Duari, *Radiation Effects Lett.*, **50**(1979), 5.
 [3] R. Gerling and R. Wanger, in Proceeding of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, Sendai Aug. 24—28, (1981), Vol. 1, p. 755.
 [4] R. Caton *et al.*, *J. Non-Cryst.*, **40**(1980), 407.
 [5] T. Egami, K. Maeda and V. Vitek, *Phil. Mag.*, **A41**(1980), 883.
 [6] D. Scrolovitz, T. Egami, and V. Vitek, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 6936.
 [7] Tan Ming and He Yizhen, *J. Non-Cryst. Sol.*, **105**(1988), 155.

STRUCTURAL CHANGES IN AMORPHOUS $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ AND $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ ALLOYS CAUSED BY NEUTRON IRRADIATION

WU ZI-QIANG, WU GUO-AN¹⁾ XIAO KE-QIN, DONG YUAN-DA HE YI-ZHEN

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei, 230031

(Received 7 September 1993)

ABSTRACT

The present work is to study effects of neutron irradiation on the structure of amorphous $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ and $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ alloys by using X-ray diffraction techniques, differential scanning calorimetry (DSC) and internal friction measurements. The irradiation appeared to produce obvious changes in the pair correlation function $g(r)$ and radial distribution function RDF (r). The increases of crystallization temperature (T_x) and enthalpies of two specimens were found by DSC measurements after irradiation. The results of internal friction measurement show that the internal friction of the irradiated $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ alloy is higher than that of the unirradiated in the temperature range of $T < T_x$. The structure changes before and after neutron irradiation are discussed in terms of the concepts of density fluctuation defects (ρ) and shear stress fluctuation defects (τ).

PACC: 6180H; 6110; 6590; 6170L

¹⁾ Southwest Center of Reactor Engineering Research and Design, Chengdu, 610005