

应用正电子湮没技术研究多晶形变 镍中氢和缺陷的相互作用*

吴奕初 田中卓 常香荣 肖纪美

北京科技大学材料物理系, 北京, 100083

1989 年 12 月 25 日收到; 1991 年 3 月 25 日收到修改稿

本文采用正电子湮没的多普勒展宽方法, 研究冷轧形变镍中阴极充氢后氢与缺陷的相互作用行为。实验结果表明: 冷轧镍电解充氢以后其 S 参数显著上升, S 参数上升量的大小取决于试样内部的空位浓度, 与位错密度的大小关系不大。由此提出氢与空位互作用形成以氢为核心的空位团的机制, 解释了实验中观察到的现象。

PACC: 7870B; 6180F; 6220M

一、引 言

正电子湮没技术应用于研究氢-金属系统一般分为两类, 一类是使用角关联方法研究氢化物的电子结构; 另一类是研究与缺陷有关的问题, 例如氢填充空位和位错^[1]。目前, 理论和实验上都已证实氢填充缺陷以后, 其正电子寿命减小, 角关联及多普勒展宽曲线加宽^[2-4]。

Po-We Kao 等人^[5]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。不同时间充氢时, S 参数的变化出现循环特征, 对应于缺陷的产生, 氢占据部份缺陷位置, 新的缺陷产生等一系列变化过程。随后, Sundar 等人^[6,7], Smith 等人^[8]用正电子寿命研究发现, 镍中充氢可产生比位错寿命更大的缺陷, 他们认为这种新的正电子陷阱是氢鼓泡。

形变可产生位错及空位, 充氢以后产生何类缺陷, 以及氢与位错、空位如何作用是目下大家特别关注的问题。本文采用冷轧镍低温回复去除空位的办法, 设法将形变镍中氢与位错, 氢与空位的相互作用分离, 提出氢与空位互作用的一种机制。

二、实 验 过 程

纯度为 99.98% 的镍板, 厚度为 1mm, 首先在 1173K 下真空退火 1h, 缓冷至室温, 然

* 国家自然科学基金资助的课题。

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, 近似认为样品内不含非平衡空位及位错。2) 冷轧态 退火试样冷轧变形 80%, 作为冷轧态试样, 其内部含有大量的空位和位错。3) 回复态 部份冷轧试样分别在 323, 373, 423 和 473K 下回复 24h, 消除形变过程中所产生的空位, 前三种回复态试样空位部份被消除, 473K 回复态试样空位全部被消除, 不同温度回复过程中位错密度不受影响。

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, 充氢时以白金丝为阳极, 双片样品为阴极, 介质为 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 250\text{mg/lAs}_2\text{O}_3$, 电流密度为 10mA/cm^2 , 时间为 3h。然后, 采用多普勒展宽测量充氢前后 S 参数的变化, 对于冷轧态试样同时测量。从室温到 473K 的回复曲线, 也研究了充氢条件改变对 S 参数的影响。

多普勒展宽测量采用 $10\mu\text{Ci}$ 的 ^{22}Na 作为正电子源, 高纯锗探头, 对 ^{88}Sr 的 514keV γ 射线的能量分辨 (FWHM) 为 1.06keV 。实验结果采用线型参数 S 表示, 它定义为 511keV 能量曲线的峰翼之比。峰区计数反映正电子与低动量电子(金属中的导电电子)湮没情况, 能峰两翼反映正电子与高动量电子(金属中为实电子)湮没情况。因此, S 参数综合反映导电电子和实电子湮没率的变化。在缺陷研究中, S 参数与缺陷浓度有关, 也与缺陷的类型有关。实验中单次测量累积计数 $\approx 7 \times 10^5$ 。每对样品重复测量 3—5 次, 取平均值作为实验结果。 S 参数测量的相对误差小于 1.0%。

三、实验结果与讨论

冷轧镍在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 250\text{mg/lAs}_2\text{O}_3$ 溶液中电解充氢后, S 参数随充氢条件的变化如图 1 所示。从图 1 中可看出, 只要满足一定的条件 ($i \geq 2\text{mA/cm}^2$, $t \geq 3\text{h}$), S 参数比充氢前增加约 4.0%, 不随充氢时间和充氢电流密度而变。

冷轧镍中充氢引起 S 参数显著上升, 表明氢进入试样内部引起新缺陷的产生或缺陷的增殖。许多实验表明^[5-7], 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。依据我们的实验条件, 充氢时试样内不产生微空洞和氢鼓泡, 因此, 可以排除由于微孔洞和氢鼓泡的产生引起 S 参数显著上升。另外, X 射线衍射证实镍中充氢

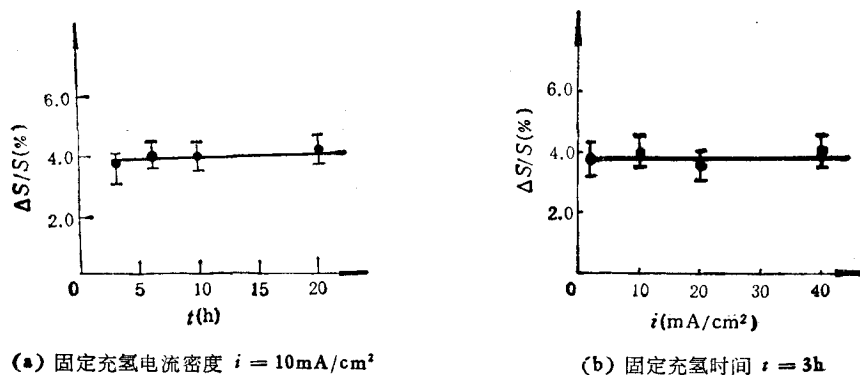


图 1 S 参数随充氢条件的变化

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 S 参数保持不变,这说明氢化物本身不是正电子的一种陷阱。为了分析导致 S 参数上升的原因,进一步研究不同状态试样充氢前后 S 参数的变化,表1给出实验结果。

表1 不同状态试样充氢 S 参数的变化

	冷轧态	473K 回复态	完全退火态
缺陷状态	位错+空位	位错	少量位错
充氢前 S	2.72	2.55	2.31
充氢后 S'	2.83	2.55	2.33
相对变化 $(S' - S/S) \times 100\%$	4.0	0	0.9

比较表1中冷轧态(含有大量的空位和位错)、473K 回复态(仅含有大量的位错)和完全退火态(只含少量的空位及位错,近似认为正电子全部在完整态中湮没)的结果,可得出:位错在试样内部是否存在,充氢前后对 S 参数无显著影响,仅当试样内含有空位时, S 参数才发生显著变化。这表明 S 参数的上升来源于氢与空位的相互作用,和氢与位错的相互作用关系不大。完全退火态试样充氢后 S 参数的少量上升来源于充氢引起的组态缺陷的增加,473K 回复态试样内部含有大量的位错,几乎所有的正电子都在位错中湮没,因此充氢后引起的组态缺陷增加对 S 参数无影响。

更进一步图2的冷轧充氢镍的回复实验表明,在473K内氢致缺陷已完全恢复。根据Clarebrough等人^[9]对形变镍的回复研究结果,473K以内的回复对应于空位的回复,因此,我们认为充氢以后产生的氢致缺陷是空位型的缺陷。图2还给出不同温度回复态试样充氢后 S 参数的变化,从图2中可看出,冷轧镍中充氢后的回复曲线与不同温度回复态试样充氢后的 S 参数和回复温度的变化关系一致。例如,冷轧镍充氢后373K回复,一部份氢致缺陷发生回复,还有一部份氢致缺陷未回复,而373K回复态试样充氢所产生的氢致缺陷即等于冷轧充氢镍中未回复的氢致缺陷。这个结果进一步表明,充氢所引起的 S 参数上升强烈依赖于试样内部的空位浓度,随着空位浓度降低, S 参数上升量下降,空位浓度达到平衡态(473K)时,充氢前后 S 参数不变。

综上所述,只有用氢与空位互作用形成空位型的缺陷才能解释实验中观察到的现象,我们认为氢进入样品内部以后,可以作为聚集空位的核心而形成空位团。冷轧镍中含有大量的空位,由于氢的进入极易形成以氢为核心的空位团,从而导致 S 参数显著上升。在本文实验条件($i \geq 2\text{mA/cm}^2$, $t \geq 3\text{h}$)下,进入的氢量可形成足够数量的空位团,使 S

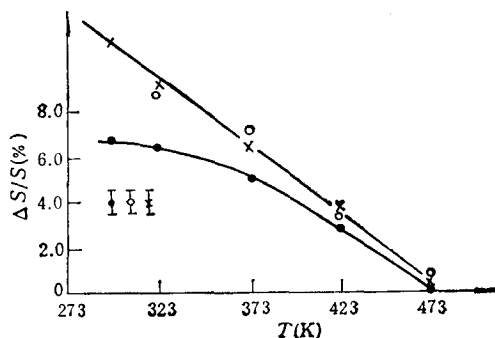


图2 冷轧镍的回复曲线(所有结果以473K 回复态试样为标准) ●表示未充氢试样的回复曲线; ×表示充氢试样的回复曲线; ○表示冷轧态试样分别经323, 373, 423 和473K 回复24h 后再充氢所引起 S 参数的变化

参数达到饱和,因此, S 参数不随充氢条件变化。类似地,形成以氢为核心的空位团的数,取决于试样内部的氢量和空位浓度,当进入试样内部的氢量足够大时, S 参数的增加只取决于样品内部空位的浓度,这与前面的实验观察结果一致。

Sundar 等人^[6]的结果表明,电子辐照纯镍充氢后其正电子参数显著上升,这实际上已暗示存在氢与空位互作用的过程。Johnston 等人^[10]研究表明,淬火的金中空位-杂质原子相互作用将促进四面体空位的形成,氢气气氛下淬火,由于氢的引入将产生高的四面体密度,氢能导致双空位的结合。这些实验结果在不同程度上证实了氢-空位团模型的推测。实际上氢-双空位及氢-四空位模型已被实验证实^[10]。

四、结 语

1. 冷轧镍在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 250\text{mg/l As}_2\text{O}_3$ 介质内电解充氢后, S 参数显著上升,上升的主要原因归结于氢与空位作用形成以氢为核心的空位团。

2. 不同温度回复态试样充氢结果表明, S 参数的上升量取决于样品内的空位浓度,与位错密度的大小关系不大。

- [1] S. mantl, Positron Annihilation, edited by P. C. Jain and R. M. Singru, (1980), p. 97.
- [2] P. Jena, M. J. Ponnambalam and M. Manninen, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2884.
- [3] B. Lengeler, S. Mantl and W. Triftshauser, *J. Phys. F*, **8**(1978), 1691.
- [4] Yong-ki Park, J. T. Waber and L. Snead, Jr., Proc. 7th Int. Conf. on Positron Annihilation, Ed. P. C. Jain, R. M. Singru and K. P. Gopinathan, New Delhi, India, (1985), p. 589.
- [5] Po-We Kao, R. W. Ure, Jr. and J. G. Byrne, *Phil. Mag.*, **A39**(1979), 571.
- [6] C. S. Sundar, A. Bharathi and K. P. Gopinathan, Proceedings of the Interdisciplinary Meeting on Hydrogen in Metals, (1980), p. 243.
- [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] L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, M. H. Loretto and G. W. West, *Acta Met.*, **8**(1960), 797.
- [10] I. A. Johnston, P. S. Dobson and R. E. Smallman, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **315**(1970), 231.

POSITRON ANNIHILATION STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN HYDROGEN ATOMS AND DEFECTS IN COLD-ROLLED NICKEL

WU YI-CHU TIAN ZHONG-ZHUO CHANG XIANG-RONG XIAO JI-MEI

Department of Materials Physics, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083

(Received 25 December 1989; revised manuscript received 25 March 1991)

ABSTRACT

The interaction between hydrogen atoms with defects in coldrolled nickel is investigated by Doppler broadening measurement. Experimental results show that the S -parameter in cold-rolled-hydrogen-charged nickel increases as compared with that of hydrogen-free cold-rolled nickel. And the increment of S -parameter depends on vacancy concentration, being almost independent of dislocation density. It is suggested that hydrogen atoms can act as centers of vacancy agglomeration, leading to the formation of vacancy cluster.

P ACC: 7870B; 6180F; 6220M