

非晶合金的离子辐照效应

陈 峰

(江苏科技大学, 江苏 镇江 212100)

摘 要 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。随着非晶态成分的发展,非晶态合金在成分体系、玻璃形成能力、微观结构、机械性能和物性等方面取得了长足的进步。由于其微结构的长程无序和短程有序特性,使得它在物理、化学、机械等方面的特殊性能得到了广泛的应用,特别是在核反应堆、航天等高辐射环境中,作为替代材料。

关键词 非晶合金 离子辐照 力学性能

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)10-0001-03

由于核反应堆的结构材料长期处于高温、高压、强中子辐射的环境中,会对其结构和性能产生一定的影响。强辐射还可以溶解腐蚀介质,创造包含各种自由基的腐蚀环境,增加应力腐蚀灵敏度,加速腐蚀。因此,材料的抗辐射能力将直接影响到反应堆的安全工作和使用寿命。另外,由于航天器在长时间的太空环境下,电子、离子、 γ 射线等都会对飞行器的材料和电子产品造成重大影响,从而造成严重的故障。所以,如何找到一种可以长期在核反应堆、太空等恶劣环境下使用的高性能金属材料,是目前结构材料研究的一个重要课题。

非晶合金是一种新的合金材料,它具有与玻璃相似的形状。由于金属熔体没有时间进行晶化,所以固体合金在熔化过程中仍然存在着混乱的原子,因此,非晶合金被称作“凝固的液态”。与常规的金属相比,非晶合金的硬度、断裂韧性、屈服强度均有所提高。因此,在强辐射条件下,非晶态合金可能是替代材料。

1 非晶合金及其发展史

非晶合金是一种特殊的长程、短程有序的结构,属于热力学的亚稳态。该材料是用各种成分比例不同的金属原料进行均匀的冶炼,其结构呈玻璃状,又称金属玻璃或玻璃金属。在相同的冷却速度下,熔化的金属合金会在冷却时形成结晶状,而物质内部的原子也会被按一定的规律排列。在此基础上,我们可以看到一些常见的晶体材料,比如:镁铝合金、航空钛合金、钢铁厂生产的钢材。但是,在快速固化的情况下,由于金属熔体的固化,原子没有足够的时间来完成特殊的有序的结晶结构。也就是说,抑制了晶相的形成,一般在迅速冷却时(达到106千克/秒或更高的冷却速

度)下形成无定形合金。熔融的金属原子被凝固,并且仍然是无序的。非晶合金在微观结构上也被称为“冷冻熔体”,近年来,人们对其进行了大量的研究,结果表明:非晶态合金没有晶界、位错、层错等晶界缺陷。非晶合金因其特殊的结构,在力学、物理、化学、磁能等方面表现出了许多优异的性能。因此,非晶合金在电子、机械、化学、防护等领域的发展和應用,以及在军用和民用领域的发展和應用,都需要进一步的研究和发展。非晶合金的晶体结构不含位错、晶界等高能,其组织和组成都是统一的,所以不会产生组分的偏析。在氧化条件下,非晶合金表面能形成一层均匀的钝化薄膜,而损伤后新暴露的金属表面则能快速地生成一层钝化膜。所以,这种非晶态合金的抗腐蚀性能非常好。结果表明:Zr基非晶合金在中性和酸性介质中具有较好的抗腐蚀性能。美国的劳伦斯利弗莫尔国家实验室利用热喷涂技术对铁基非晶态合金进行处理,制成了一个完整的核废料处理机。与普通辐照、热酸环境下服役的普通材料相比,Fe非晶态合金的B含量比普通高硼钢高出数十、数百倍,中子吸收截面也大大增加,安全使用寿命大大延长,为核材料的应用奠定了基础^[1]。

在核反应堆中,一层材料的开发是一个不断发展的过程,而非晶材料在辐射环境下的结构与损伤方面的研究尚不够深入,因此,要深入探讨其结构与功能材料的潜力。结果表明,与常规抗辐射性相比,大块状非晶态合金对离子束的抵抗能力更强,热稳定性更好,力学、物理化学性能优良,抗辐照能力也更强。目前,大块状非晶态合金是一种极具发展前景的新型应用材料。它在航空、航天、精密机械、通讯等方面得到了

广泛的应用。

2 非晶合金的性能特点

2.1 软磁性能

软磁性能的研究是指非晶态合金对磁场分布和磁通量密度效应等物理化学过程所表现出的敏感程度,一般用它来表示。软磁性材料中,在铁素体、镍基或稀土含量较高时应考虑其退火后产生了大量热及应力集中现象;当温度变化较大时则可采用软磁铁氧化物硬化处理或者冷固化工艺。非晶合金由于具有良好的磁通性和力学性能而被广泛用于各种工业领域,如电子工业、生物医学以及航空航天等。软磁合金的应用范围十分广泛,包括电镀和电热加工。

2.2 力学性能

通过对复合材料进行的研究,发现其在不同工况下,力学性能均有一定程度上的提高。当非晶合金中加入了非晶合金时使得基体金属间产生结合力而增强强度;同时也会使基体内部奥氏体质之间相互影响。固溶强化机理:由于离子注入引起了界面处位和体积密度效应等现象从而导致材料内部组织发生变化,进而改变其力学性能,在一定程度上可以说是一种固溶硬化的过程^[2]。

2.3 化学性能

2.3.1 耐蚀性

非晶态合金因无晶界、沉淀相相界、位错等易发生局部腐蚀,且无晶态合金易产生的组分偏析现象,故其结构与组成均优于晶态合金,且抗腐蚀性较强。非晶态合金不但在正常条件下不会发生腐蚀,还可以抑制某些特定条件下产生的裂缝和点蚀。非晶合金因其优良的耐腐蚀性能而被广泛应用于电池电极、海底电缆屏蔽、防腐管道和磁性分离介质等。

2.3.2 催化性能

非晶合金具有较高的表面能量,能够不断变化组分,催化活性显著。该产品广泛用于催化剂的加氢、催化脱氢、催化氧化和电催化等领域。

2.3.3 储氢性能

一些非晶态的合金能通过化学反应来吸附并放出氢气,因此可以作为一种储存氢气的物质。随着氢原子占据的位置和容易生成氢化物的元素的数量,非晶合金的氢气吸收能力增大。所以,如果将金属原子填充到氢气原子中,就无法储存氢气。加入硼和硅可以降低 TiNi 形状记忆合金的吸氢能力。

2.4 光学性能

金属材料的光学性能取决于它的电子结构。因此,可以使用一些非结晶物质来制作高效的太阳能吸收装

置。非晶合金具有良好的中子和 γ 射线的抗辐照能力,在火箭、航天、核反应堆和受控热核反应等领域得到了广泛的应用^[3]。

3 非晶合金的应用

3.1 磁性领域

Fe、Ni、Co基非晶合金因其高磁性饱和、高磁导、低矫顽力、低饱和磁致伸缩性,可加工成各种形状复杂的微铁心,并可用于计算机、网络、通讯、工业自动化等领域。温区较宽、温度较低、使用寿命较长的非晶态合金是一种新型的蓄冷材料。非晶电动机在无人机、机器人等行业中也有应用。

3.2 生物医用领域

Ca基、Mg基的非晶态合金由于其生物相容性、可降解性、无致敏性,因此可应用于医疗器械的移植及生产,例如外科手术刀、人工骨骼、人体电磁感应材料、人工牙齿等。镁基非晶合金因其可降解性、强度高、弹性模量与骨相似,有可能作为新型的人体支架材料。金属玻璃具有良好的耐腐蚀性能,可用于骨折的夹板和螺钉。非晶合金的导电性能优良,耐热性好,抗菌性能好,弹性好,是一种极具发展前景的仿生材料^[4]。

3.3 3C行业

非晶合金的最大优点是强度高、硬度高、耐磨性高、重量轻、厚度适中,正好符合3C的核心特性。非晶合金注塑成型,压铸成型,能满足外形追求时尚美观的外形要求。液体金属在工艺上与“净成形”相近,且不需进行后期处理,能有效地减少后处理费用。还可以通过改变表面的组织而改变色彩,使后期的装饰工艺更加丰富,色彩更加天然,而且耐磨、不易划伤、褪色。

3.4 汽车行业

非晶态合金具有高硬度和高耐磨性能,可用于汽车引擎的液压缸、活塞等耐磨零件,大大延长其使用寿命;在车辆使用中,主要的性能包括:精度、抗腐蚀、表面处理和弹性。非晶合金的收缩率几乎为零,通过模具注塑的零件往往能达到最精确的CNC加工工艺,不需要打磨,也不需要打磨,就能达到近乎光学的光洁度。铁基非晶合金作为电子变压器、电感器、电抗器的核心,其能量转换效率高,在新能源汽车充电领域有着很好的应用前景。

3.5 其他技术领域

由于非晶合金具有较高的强度、较高的刚度和较好的抗磨损性能,因此可以用于航天飞机的主要结构材料,如主框架、轴承等,从而大大减轻了它们的重量,相当于增加了引擎的推进比;由于非晶合金中的原子

不存在通道效应,因此可以很好地捕获太阳风中的高能粒子。

钴基非晶是一种新型的军用穿甲弹的原材料。Fe基非晶合金具有高硬度、高耐磨、无磁性、无腐蚀等优良特性,可用于航空母舰等舰艇的防腐、隐身、耐磨、轻量化、抗腐蚀、电子设备等领域^[5]。

4 非晶合金的离子辐照效应

非晶态合金的离子辐照效应是由离子体与非晶态合金的交互作用引起的微观结构、物理化学及机械性能的改变。从热力学的观点来看,单一的离子只包含了几个电子伏特,而高能离子的能量可以达到千伏特,甚至可以达到 GeV。在离子与固体的相互作用中,会产生与原子的碰撞,从而导致能量的损耗。电子能损耗是指进入的离子与原子的非弹性碰撞,激发了原子并使其电离,使其进入的离子的一部分能转化成原子的内部能。由于电子能量的损耗,会导致绝缘体、半导体内部的空位和电子密度发生变化,进而对材料的性质产生一定的影响。由于进入的离子和原子核的弹性碰撞,会将一部分的能量转移到原子核上,由此产生的能量损耗叫做核能损耗。在非晶态合金中,以核能损耗引起的结构缺陷和辐射损害为主要特征。在非晶合金中,由于进入的离子与靶原子的碰撞,引起了靶体的离位,产生了大量的空位和空位,并将空位和间隙的原子分开,形成了离位峰,而离位峰附近的原子动能很低,会将自己的能量转化为热能,大量的间隙原子的热能会形成一个热峰,引起材料的局部融化,使非晶合金的结晶和结晶的结晶相组织发生变化,从而影响到非晶合金的物理、化学和机械性能。

5 离子辐照对非晶合金微观结构的影响

非晶合金在高温下会产生较大的变形,而且由于其本身的特性,其结构也会随之改变。一般认为,当离子被注入基质时,固溶体的结构会发生变化。但实践证明,与传统方法相比,由于离子的表面功能基团更强,界面能(例如非晶)更大,形成了高熔点的合金层,并且在某种程度上提高了材料的导热系数,这都会引起其显著的变形;同时,在离子注入基质中,由于其表面官能团的存在,可以使非晶合金中的原子排列更加紧凑,结构更加致密。在负压作用下,非结晶粒子和基质中的固体溶液发生了交互作用。而这股力量,也可以通过改变其外形来达到。一般在温度超过零度或低于临界点时,反应就会发生;然而此时,由于离子被注入物质,其内部的原子会紧密地排列在一起,而外界的离子则不能渗透到基底,从而导致了非晶合金材料的固溶。而在负压作用下,非晶合金中的原子

会被压缩,并产生形变。这个现象也可以通过在物质中注入离子的时间来进行^[6]。

此外,在离子照射下,非晶态合金的表面形貌也会发生变化。当离子束增大时,粘滞的流动会导致 Zr65Al7.5Cu27.5 膜的表面粗糙程度逐渐降低,而 Fe40Ni38Mo8B14 非晶膜的粗糙程度随离子束的增加而增加。结果表明:非晶合金的表面粗糙程度不仅取决于入射光的能量,而且还取决于入射光和非晶态合金的角度。离子辐照在非晶膜上形成了大量的空穴,这些空穴是由离子体中心迅速加热、膨胀所引起的外向振荡波所致,而空穴的大小与 Ge 固液相间的密度差异有关。离子辐照确实可以使非晶合金的非晶态结构发生改变,使其结构从无序向有序转变,即晶化,也有可能使无序结构变得更加无序,从而增加结构缺陷,如自由体积。可见,非晶态的形态改变与辐照离子能量、辐照剂量和化学成分有关。但是,对于无序-有序转换的成因,至今尚无统一的认识^[7]。

6 结语

在非晶态合金中,放射性损伤是由于核能损失导致的结构和辐射破坏;由于离子辐射会产生大量的自由体积等结构缺陷,从而使原子的运动特性发生变化,进而使非晶态结构发生无序和结晶。非晶态材料的自由体积增大,使其塑性变形模式由不均匀向均匀方向发展,从而使其塑性变形性能得到改善。与晶态合金比较,无位错环和层错等结构缺陷,具有很好的抗辐射能力。虽然从理论和实验两方面都有了一些新的突破,但由于非晶合金的微观结构、力学性能以及其他物理、化学性能等方面的变化,目前尚无统一的理论来解释。非晶合金在核反应堆、航天等强辐射环境中的实际应用还需要进一步的研究。

参考文献:

- [1] 卞西磊,王刚.非晶合金的离子辐照效应[J].物理学报,2017,66(17):330-339.
- [2] 王昱.铝基非晶合金的离子辐照效应[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [3] 李凤江.非晶合金的离子辐照效应[D].合肥:中国科学院大学,2016.
- [4] 闫占峰,郑健,周韦,等.6061-Al合金的自离子辐照损伤效应[J].强激光与粒子束,2022,34(05):60-67.
- [5] 卫宇航.非晶合金以及复合材料的离子辐照效应[D].太原:中北大学,2018.
- [6] 同[5].
- [7] 王洋.高熵和非晶合金的离子辐照效应和力学行为研究[D].合肥:中国科学院大学,2020.