

锆离子轰击对纯锆腐蚀行为的影响*

彭德全 白新德

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

陈宝山

(建中化工总公司, 宜宾 644000)

摘要 为了研究自离子轰击对纯锆耐蚀性的影响, 用 MEVVA 源对纯锆样品进行了 1×10^{15} 至 2×10^{17} ions/cm² 的自离子轰击, 注入温度为 170 ℃, 加速电压为 50 kV. 用 X 射线光电子谱 (XPS) 对注入表面各元素进行价态分析; 用 Auger 电子能谱 (AES) 分析氧化膜厚度. 三次极化测量用来评价轰击样品在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性. 用掠射 X 射线衍射 (GAXRD) 分析自离子轰击造成的氧化膜相转变. 研究表明: 5×10^{16} Zr ions/cm² 自离子轰击样品的耐蚀性最好. 对自离子轰击纯锆的腐蚀行为机理进行了讨论.

关键词 纯锆, 耐蚀性, 自离子轰击, 动电位极化, 相转变

中图分类号 TG146.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)02-0185-06

INFLUENCE OF Zr-ION IMPLANTATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF ZIRCONIUM

PENG Dequan, BAI Xinde

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

CHEN Baoshan

Jianzhong Chemical Cooperation, Yibin 644000

Correspondent: PENG Dequan, Tel: (010)62772856, E-mail: pdq01@mails.tsinghua.edu.cn

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G2000067207-1)

Manuscript received 2004-02-23, in revised form 2004-06-08

ABSTRACT In order to investigate the affect of self-ion bombardment on the aqueous corrosion behavior of zirconium, the specimens were implanted by zirconium ions with a fluence range from 1×10^{15} to 2×10^{17} ions/cm² at about 170 ℃, using a MEVVA source at an extractation voltage of 50 kV. The valence of the surface layer was analyzed by X-ray photoemission spectroscopy (XPS); the thickness of the oxide film was measured by Auger electron spectroscopy (AES). Three-sweep potentiodynamic polarization measurement was used to value the aqueous corrosion resistance of implanted zirconium in 1 mol/L H₂SO₄ solution. Glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) was employed to determine the phase transformation due to the self-ion implantation in the oxide films. It was found that the aqueous corrosion resistance of zirconium implanted with 5×10^{16} Zr ions/cm² is the best in all the samples. Finally, the mechanism of the corrosion behavior of the self-ion implanted zirconium is discussed.

KEY WORDS Zr, corrosion resistance, self-ion implantation, potentiodynamic polarization, phase transformation

由于低的热中子截面、足够的机械强度和好的耐蚀性, 纯锆及锆合金在核工业中有着特殊的应用. 例如, 锆及锆合金可以用作核燃料包壳材料和结构材料.

离子辐照对材料造成的损伤与中子辐照对材料造成的损伤相比具有相似性. 用离子辐照模拟中子辐照对材料

的损伤自从 20 世纪 60 年代就开始了^[1], 主要关心的是核材料的机械及物理性能的改变, 然而对辐照造成的材料腐蚀性能的改变研究较少.

离子轰击与中子辐照相比具有以下优势: (1) 在短时间内可以产生大量的离位; (2) 几乎不发生核反应; (3) 精确控制轰击条件; (4) 与中子辐照相比成本低廉.

近年来人们开始越来越关注辐照对锆合金结构和腐蚀性能的影响. 据报道: 中子辐照^[2,3]和惰性气体离子辐照^[4,5]可以使锆合金中间沉积相由晶态变为非晶态, 这种转变是由于缺陷累积. 一些研究者^[6,7]发现中子和

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G2000067207-1

收到初稿日期: 2004-02-23, 收到修改稿日期: 2004-06-08

作者简介: 彭德全, 男, 1971 年生, 博士

离子辐照能极大地影响锆合金的腐蚀特性.

自离子轰击被认为是最适合模拟中子辐照损伤的, 因为自离子轰击不会产生亚合金化现象, 并且对靶材产生的是纯损伤. 惰性气体离子注入也可以产生纯损伤, 然而轰击过程中容易使靶材产生气泡, 特别是当剂量较高时. 其它离子轰击会产生掺杂作用.

本文利用自离子轰击来模拟纯锆中子辐照损伤, 轰击样品随后在 1 mol/L 硫酸溶液中进行动电位极化测量以评估其耐蚀性. 用 X 射线光电能谱 (XPS) 来分析锆元素和吸附碳的价态, 用德国产 IM6e 恒电位仪来研究自离子轰击纯锆后样品的耐蚀性. 最后对自离子轰击后导致的腐蚀行为机理进行了讨论.

1 实验步骤

冷加工后纯锆板材经过完全退火, 然后线切割成 10 mm×10 mm 的方块. 样品的厚度为 1.5 mm. 切割后的样品依次用 200 至 800 号的水砂纸打磨, 接着用丙酮和酒精脱脂, 在 HF, HNO₃ 和 H₂O 体积比为 1 : 3 : 6 的溶液中进行化学抛光, 用自来水冲洗三次以上, 最后用去离子水冲洗.

干燥后的纯锆样品放在一个铝制的样品台上, 样品台直径为 12 cm, MEVVA 源注入机腔室的真空度为 1.3×10^{-3} Pa. 由于注入机没有磁分析器, 因而离子化后的锆离子由 1% Zr⁺, 47% Zr²⁺, 45% Zr³⁺ 和 7% Zr⁴⁺ 组成; 加速电压为 50 kV, 对于一价、二价、三价、四价锆离子的注入能量分别为 50, 100, 150 和 200 keV. 注入过程中的束流密度为 10 μ A/cm², 样品的最大升温为 170 $^{\circ}$ C.

X 射线光电子谱 (XPS) 用来分析锆元素和表面吸附碳的价态. 掠角 X 射线衍射 (GAXRD) 用来检验氧化膜中由于自离子轰击造成的相转移. 三次极化测量用来研究自离子轰击样品的耐蚀行为. 腐蚀介质为 1 mol/L H₂SO₄, 温度为室温 25 $^{\circ}$ C, 测试面积为 1 cm², 极化扫描速度为 2 mV/s, 所有的电化学电位都是相对于饱和甘汞电极电位 (SCE), 测量按如下步骤: 阴极极化从 -0.4 V 开始, 阳极极化至 +2.0 V 结束.

2 结果与讨论

2.1 注入表面层锆的价态

空白纯锆表面的锆以 ZrO₂ 形式存在. 自离子轰击没有引入其它元素, 因此只需关心注入层中锆元素的价态.

由于 XPS 测量中存在着系统误差, 通过表面吸附碳元素的能量位置与标准碳元素结合能 285 eV 相比来得到能量调整值. 图 1 给出了注入样品表面吸附碳调整后的结合能为 285 eV. 图 2 示出了注入样品表面氧 1s 的调整谱, 调整后的 Zr 3d_{5/2} 的结合能为 182.3 eV (图 3), 此值与标准的 ZrO₂ 结合能十分吻合, 因而注入样品表面锆是以 ZrO₂ 形式存在的. 氧来自注入真空腔中残余的氧.

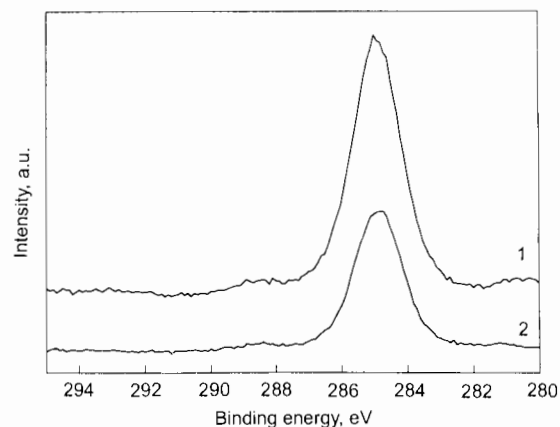


图 1 注入样品表面吸附碳元素 1s 的 XPS 谱

Fig.1 XPS of absorbed C atom 1s peak in the Zr surface implanted with doses of 1×10^{15} Zr/cm² (1) and 5×10^{16} Zr/cm² (2)

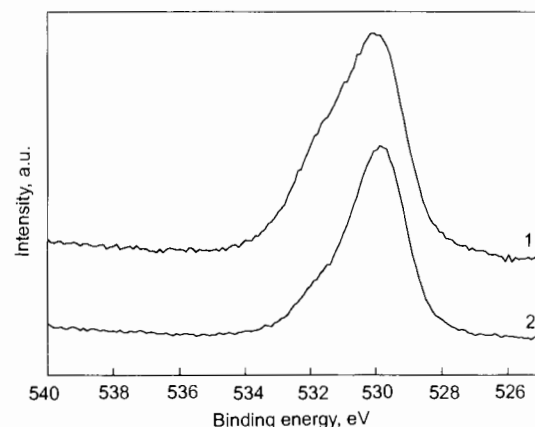


图 2 注入样品表面氧 1s 的 XPS 谱

Fig.2 XPS of O1s peak in the Zr surface with doses of 1×10^{15} Zr/cm² (1) and 5×10^{16} Zr/cm² (2)

由于 MEVVA 源注入机靶室中的真空度不是很高, Auger 能谱 (AES) 也表明: 注入剂量越大, 则氧元素的进入深度越大.

2.2 氧化膜的深度分布

用 PHI-610/SAM Auger 能谱仪分析氧化膜的深度分布. 图 4a—d 分别示出了不同剂量的自离子轰击纯锆后的氧化膜厚度分布. 在 AES 测量中, 氦枪的溅射速度为 40 nm/min. 根据速度 (V)、溅射时间 (t) 和溅射深度 (D) 三者之间的关系: $D = Vt$, 可以算出氧化膜的深度分布. 从图 4a—d 可计算出轰击剂量从 1×10^{16} 至 2×10^{17} ions/cm² 对应的氧化膜厚度依次为 40, 180, 240 和 240 nm. 自然可以推出空白纯锆和 1×10^{15} Zr/cm² 轰击样品的氧化膜厚度要小于 40 nm. 二氧化锆氧化膜

的厚度主要决定于轰击剂量和能量. 尽管注入过程中的最大升温为 170 °C, 但自离子轰击还是会对纯锆样品表面的微观结构造成影响.

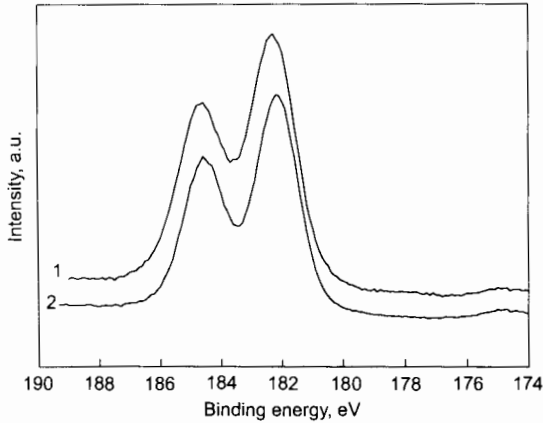


图 3 注入样品表面 Zr 3d_{5/2} 的 XPS 谱

Fig.3 XPS of Zr 3d_{5/2} peak in the Zr surface with doses of 1×10¹⁵ Zr/cm² (1) and 5×10¹⁶ Zr/cm² (2)

2.3 自离子轰击纯锆样品的电化学行为研究

由 AES 谱可知: 注入样品表面存在大量的氧, 为了消除样品表面吸附氧的影响, 对注入样品进行三次动电位极化.

图 5 为空白纯锆样品的三次动电位极化测量曲线. 因为溶液不停地用纯氮搅拌, 经过三次极化测量, 注入样品表面吸附氧的影响能够被消除. 此结果与别人的吻合 [8,9].

为了相互比较, 图 6 综合了剂量从 0 至 2×10¹⁷ ions/cm² 样品的三次极化测量曲线. 图 7 给出了钝化电流密度和注入剂量之间的关系, 测试电位为 0.75 V. 图 6 和图 7 曲线是 3 个测试样品的平均值, 分散性较小.

在图 6 与图 7 中比较自离子轰击纯锆样品的腐蚀特性, 可看出剂量为 5×10¹⁶ Zr/cm² 时样品耐蚀性最好. 轰击剂量小 (1×10¹⁵ Zr/cm²) 或者大 (1×10¹⁷ Zr/cm², 2×10¹⁷ Zr/cm²) 时, 注入样品的耐蚀性都比空白样品的耐蚀性差. 当注入样品的剂量达到最大 2×10¹⁷ Zr/cm² 时, 其耐蚀性反而比剂量为 1×10¹⁷ Zr/cm² 样品的耐蚀性要好.

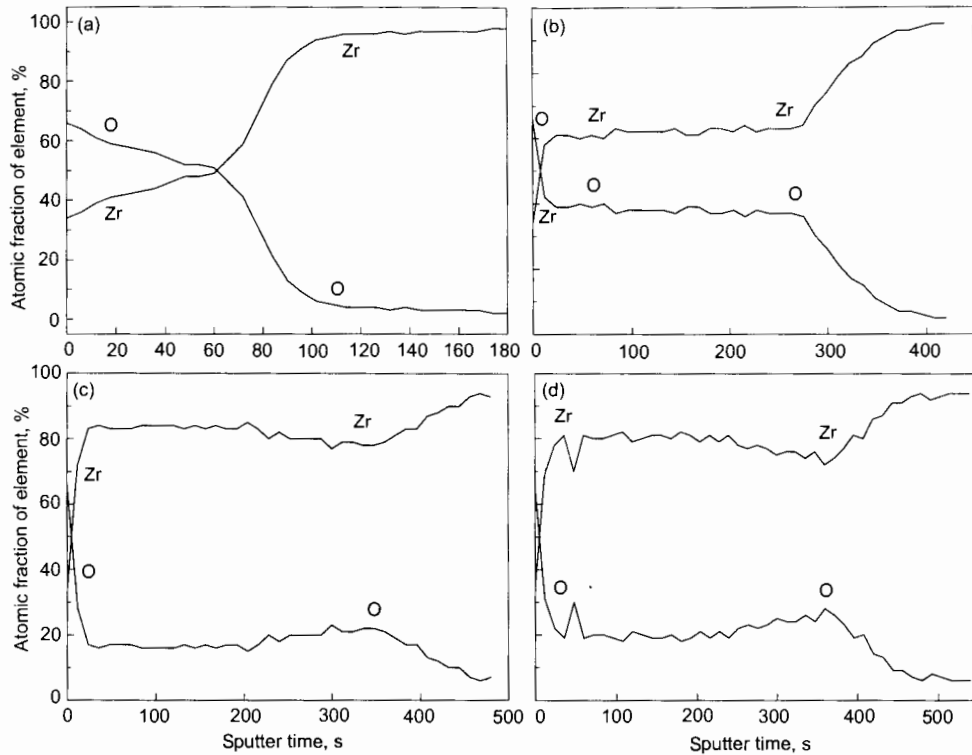


图 4 自离子轰击纯锆的 Auger 能谱

Fig.4 AES spectra of zirconium implanted by self-ions at 1×10¹⁶ Zr/cm² (a), 5×10¹⁶ Zr/cm² (b), 1×10¹⁷ Zr/cm² (c) and 2×10¹⁷ Zr/cm² (d)

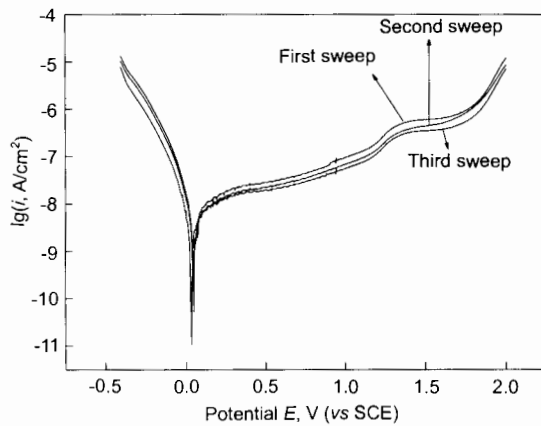


图5 空白纯锆在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的三次极化测量曲线

Fig.5 Curves of three-sweep potentiodynamic polarization of the as-received zirconium in 1 mol/L H₂SO₄ aqueous solution at 25 °C

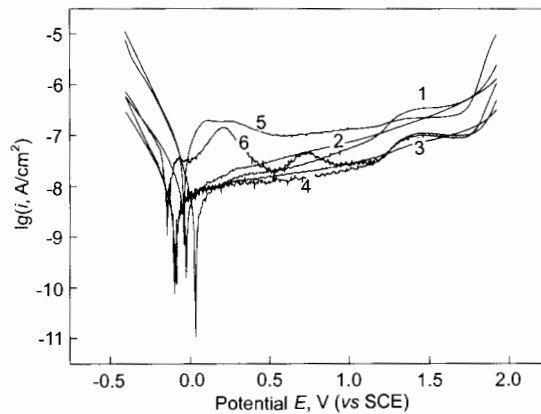


图6 空白纯锆及轰击样品的第三次极化测量曲线

Fig.6 Curves of three-sweep potentiodynamic polarization of the as-received zirconium (1) and zirconium implanted with zirconium ions at doses of 1×10^{15} (2), 1×10^{16} (3), 5×10^{16} (4), 1×10^{17} (5) and 2×10^{17} Zr/cm² (6)

2.4 自离子轰击样品腐蚀行为机理

当靶材受到离子辐照时, 表面层要被损伤, 损伤水平决定着腐蚀特性. 损伤水平即表面每个原子离位次数 (dpa), TRIM-96 计算机程序模拟计算了锆自离子轰击造成的 dpa. 最表层锆离子的损伤水平为 2.28 (number/ion/angstrom). 表 1 示出了不同剂量自离子轰击后的损伤水平 dpa, 实际上况条件下中子一年的辐照损伤水平约为几个 dpa. 图 7 曲线可以分为下列六个阶段:

(1) 第一阶段 (0—*a*), 随着剂量的增加 (从 0 到 1×10^{15} ions/cm²), 钝化电流密度增加. 这意味着辐照增强了腐蚀. 在此阶段损伤机理起主导作用. 此结果与前面

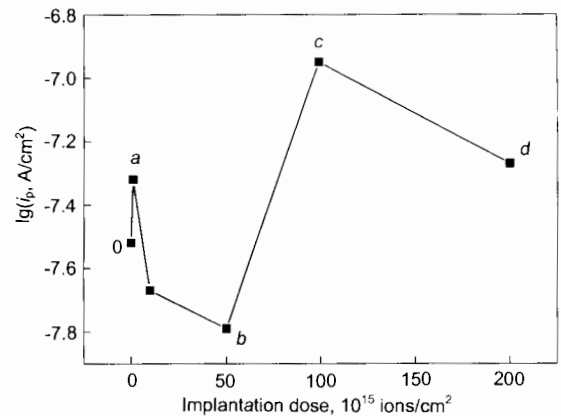


图7 钝化电流密度与轰击剂量之间的关系

Fig.7 Dependence of the passivation current density, i_p , on the implanted dose

表 1 不同自离子轰击剂量下原子离位次数和钝化电流密度
Table 1 Displacement per atom (dpa) and the passive current density of zirconium under Zr ion irradiation with different doses

Dose ions/cm ²	dpa number/ion/angstrom	Passive current density lg(i , A/cm ²)
0	0	-7.52
1×10^{15}	5.32	-7.32
1×10^{16}	53.2	7.67
5×10^{16}	266	-7.79
1×10^{17}	532	-6.95
2×10^{17}	1064	-7.27

的结果类似 [6,7]. 直到如今, 人们提出了许多辐照腐蚀机理, 例如辐照改变氧化膜的能带从而增强氧化膜的导电性 [10], 辐照改变氧化膜沉积相和它们分解产物的电导, 辐照增强了氧化膜的破裂等等. 辐照基本的效应是在氧化膜产生大量的原子离位, 改变了能带形状, 并且在氧化膜沿碰撞方向的禁带中增加一些局部导点状态. 剂量越大, 原子离位形式越严重, 氧化膜的导电性越强, 腐蚀越容易发生. 因而此阶段称为辐照增强腐蚀阶段.

(2) 辐照腐蚀的饱和阶段 (*a* 点), 当剂量为 1×10^{15} ions/cm² 时, 钝化电流密度达到饱和, 这种情况与两方面因素相关, 首先是氧化. Gonzalez 等 [11] 通过计算表明即使真空度达到 1.33×10^{-6} Pa, 在真空腔中还是存在这一层吸附氧. 在我们实验中的真空度为 1.3×10^{-6} Pa, 因而吸附氧始终存在. 第二个因素是辐照腐蚀, 在氧化保护和辐照辐照腐蚀之间存在一个平衡. 这个平衡点就是饱和阶段.

(3) 辐照腐蚀下降并进入保护阶段 (*a-b*). 在此阶段, 钝化电流密度下降并转入保护区域. 此辐照腐蚀下降也是由于氧化保护与辐照损伤之间达到平衡. 当氧化膜成

长得足够厚超过辐照范围时, 辐照原子不能进入氧化膜, 因而新生的氧化膜保护了整个样品免遭腐蚀. 因而氧化膜越厚, 钝化电流密度越小. 当氧化膜的保护效应超过了辐照损伤效应时, 钝化曲线进入保护区域. 还有另外一种解释: 如果剂量很高, 那么在基体金属表面会产生具有良好耐蚀性的非晶态结构, 从而保护了样品, 因此曲线进入保护区.

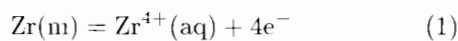
(4) 氧化保护的饱和阶段 (*b* 点). 当剂量达到 5×10^{16} ions/cm² 时, 钝化电流密度值最低. 这可能是氧化保护与辐照损伤的平衡点. 在此点膜的氧化保护性最好, 因而注入样品的耐蚀性最好.

(5) 辐照腐蚀上升直至第二个饱和阶段 (*b-c*). 当剂量超过 5×10^{16} ions/cm² 时, 辐照损伤效应将会超过氧化保护效应. 因而钝化电流密度上升. 当剂量达到 1×10^{17} ions/cm² (*c* 点) 时, 辐照损伤达到饱和值.

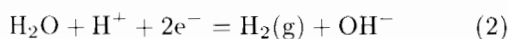
(6) 辐照腐蚀的第二次下降并进入保护阶段 (*c-d*). 当剂量超过 1×10^{17} ions/cm² 时, 钝化电流密度下降并进入保护阶段. 比较 1×10^{17} ions/cm² 剂量和 2×10^{17} ions/cm² 剂量, 它们的氧化膜厚度相同, 都为 240 nm. 因而它们的氧化保护效应可能相同, 由于离子注入总是产生各种各样的缺陷, 例如点缺陷和位错等. 这些缺陷的存在将会改变基体材料的特性. 如果是在液氮温度下注入, 大多数缺陷将会被保留. 在实验中, 注入温度为 170 °C, 自离子轰击所产生的大量缺陷会在此温度下回复. 2×10^{17} ions/cm² 剂量的注入时间要比 1×10^{17} ions/cm² 剂量的长得多. 也许 2×10^{17} ions/cm² 剂量样品的缺陷回复程度要好于 1×10^{17} ions/cm² 剂量样品, 因而钝化电流密度下降.

2.5 自离子轰击纯锆样品的掠角 X 射线衍射分析

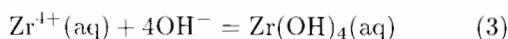
纯锆表面产生钝化膜是一个氧化过程. 根据文献 [12], 锆的阳极反应如下:



阴极反应如下:



当阳极大量的 Zr^{4+} 离子进入溶液中时, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 立即生成并达到饱和



根据以上事实, 氧化膜的生长部分地决定于锆离子的迁出. 如果 ZrO_2 膜是致密的, 那么锆离子的迁出将变得困难, 因而注入样品的耐蚀性变好. 如果 ZrO_2 膜是疏松的, 锆离子的迁移将很容易, 因而耐蚀性变差.

在实验中, 掠角 X 射线衍射 (GAXRD) 用来研究轰击纯锆样品表面的相结构, 进而研究自离子轰击样品的耐蚀行为. 掠角的度数为 0.3° . 该衍射角对应的理论进入

深度为 55 nm, 基本上反应的为基体表面的信息. 如果衍射角大于 0.3° , 则得到的大部分为纯锆基体信息, 而非表面信息. 另一方面, 如果衍射角小于 0.3° , 则信号将会很弱. 各种谱峰可能得不到, 得到的仅仅是噪音.

图 8 显示对于未注入空白纯锆, 存在两种氧化膜: 一种是六方 ZrO_2 (H- ZrO_2), 其晶胞密度为 36.4 atom/nm^3 ; 另一种为立方 ZrO_2 (C- ZrO_2), 其晶胞密度为 30.3 atom/nm^3 . 当纯锆样品轰击剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ Zr/cm}^2$ 时, 出现单斜 ZrO_2 (M1- ZrO_2), 晶胞密度 27.53 atom/nm^3 , 小于 H- ZrO_2 或者 C- ZrO_2 . 当注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ Zr/cm}^2$ 时, H- ZrO_2 , C- ZrO_2 和 M1- ZrO_2 依旧存在, 然而与 $1 \times 10^{15} \text{ Zr/cm}^2$ 剂量相比, 疏松的 M1- ZrO_2 强度下降很多, 并且产生了致密的四方相 ZrO_2 (T- ZrO_2), 其晶胞密度为 28.6 atom/nm^3 . 当注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ Zr/cm}^2$ 时, 前面的相依旧存在, 然而 M1- ZrO_2 消失了, 并且致密的 T- ZrO_2 的信号强度增加了. 当注入剂量达到 $1 \times 10^{17} \text{ Zr/cm}^2$ 时, 疏松的另一种单斜相 M2- ZrO_2 出现了, 其晶胞密度为 28.1 atom/nm^3 . 当注入剂量为 $2 \times 10^{17} \text{ Zr/cm}^2$ 时, 其谱峰形状与 $1 \times 10^{17} \text{ Zr/cm}^2$ 的相似.

从以上分析可知: 对于未注入纯锆表面存在致密的 H- ZrO_2 和 C- ZrO_2 , 锆离子的迁出比较困难, 因而耐蚀性较好. 当注入锆剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ Zr/cm}^2$ 时, M1- ZrO_2 出现, 氧化膜变得疏松, 锆离子的迁移变得容易, 因而注入样品的耐蚀性变差. 当轰击剂量达到 $1 \times 10^{16} \text{ Zr/cm}^2$

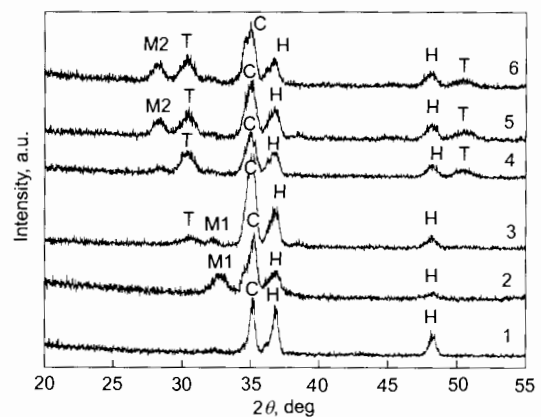


图 8 注入样品的掠角 X 射线衍射 (0.3°) 谱

Fig.8 GAXRD (0.3°) patterns of zirconium as-received (1) and implanted with $1 \times 10^{15} \text{ Zr/cm}^2$ (2), $1 \times 10^{16} \text{ Zr/cm}^2$ (3), $5 \times 10^{16} \text{ Zr/cm}^2$ (4), $1 \times 10^{17} \text{ Zr/cm}^2$ (5), $2 \times 10^{17} \text{ Zr/cm}^2$ (6) (C represents cubic ZrO_2 with 30.3 atom/nm^3 density; H represents hexagonal ZrO_2 with 36.4 atom/nm^3 density; T represents tetragonal ZrO_2 with 28.6 atom/nm^3 density; M1 represents monoclinic ZrO_2 with 27.53 atom/nm^3 density; M2 represents monoclinic ZrO_2 with 28.1 atom/nm^3 density)

时, M1-ZrO₂ 强度下降, 同时致密的 T-ZrO₂ 出现, 因而其耐蚀要好于 1×10^{15} Zr/cm² 轰击样品. 当注入剂量达到 5×10^{16} Zr/cm² 时, M1-ZrO₂ 消失, 同时 T-ZrO₂ 强度达到最大值, 此时氧化膜很致密, 因而其耐蚀性在所有的样品中最好. 当剂量为 1×10^{17} Zr/cm² 时, M2-ZrO₂ 出现, 氧化膜最疏松, 因而 1×10^{17} Zr/cm² 样品的耐蚀性最差. 当注入剂量为 2×10^{17} Zr/cm² 时, 其谱峰的形状与位置与 1×10^{17} Zr/cm² 时相似, 它们的耐蚀性均较差.

3 结论

对纯锆样品表面进行了自离子轰击实验. X 射线光电子谱显示注入样品表面 Zr 以 ZrO₂ 形式存在, Auger 能谱显示注入样品的氧化膜厚度随着注入剂量的加大而增加. 钝化电流密度随着轰击剂量先增加而后迅速降低. 当轰击剂量为 5×10^{16} Zr/cm² 时, 注入样品的耐蚀性最好. 随着注入剂量的进一步增加, 钝化电流密度增加然后下降. 其机理能够用辐照损伤、氧化保护和缺陷回复来解释. 0.3° 掠角 X 射线衍射显示, 对于未注入空白纯 Zr 样品, 其表面氧化膜存在六方 H-ZrO₂ 和立方 C-ZrO₂, 而注入 1×10^{16} Zr/cm² 和 5×10^{16} Zr/cm² 的样品还存在四方 T-ZrO₂, 这 3 种氧化膜是致密的, 因而其耐

蚀性较好. 对于注入 1×10^{15} Zr/cm², 1×10^{17} Zr/cm² 和 2×10^{17} Zr/cm² 的样品, 表面有疏松的单斜相 M1-ZrO₂ 和 M2-ZrO₂ 存在, 氧化膜是疏松的, 因而其耐蚀性较差.

参考文献

- [1] Adamson A B. *ASTM STP*, 1974; 551: 215
- [2] Etoh Y, Shimada S, Kikuchi K. *J Nucl Sci Technol*, 1992; 29(12): 1173
- [3] Yang W J S. *J Nucl Mater*, 1998; 158: 71
- [4] Lefebvre F, Lemaignan C. *J Nucl Mater*, 1990; 171: 223
- [5] Pecheur D, Lefebvre F, Motta A T, Lemaignan C. *J Nucl Mater*, 1993; 205: 445
- [6] Bai X D, Wang S G J, He F, Chen H M, Fan Y D. *Chin J Nucl Sci Eng*, 1996; 16(3): 243
- [7] He J H, Bai X D, Ma C L, Chen H M. *Nucl Instrum Methods B*, 1995; 100: 59
- [8] Tian W, Cai W P, Li J, Wu R. *Mater Sci Eng A*, 1989; 116: 5
- [9] Bai X D, Zhu D H, Liu B X. *Nucl Instrum Methods in Phys Res B*, 1995; 103: 440
- [10] Stimming U. *Electrochem Acta*, 1996; 31(4): 415
- [11] Gonzalez C O D, Garcia E A. *Surf Sci*, 1988; 193: 305
- [12] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. N.A.C.E., Houston, TX, 1974: 223