

离子注入碳对铀抗腐蚀性能影响的研究

王茜¹, 蒙大桥², 刘柯钊², 张厚亮², 郎定木², 王晓红²

(1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 利用离子注入技术, 分别采用单能量和多能量叠加注入方式在铀表面注入碳形成表面改性层, 并对改性层的形貌、注入元素的分布和相结构分别进行扫描电镜(SEM)、俄歇电子能谱(AES)及表面相结构衍射谱(XRD)分析, 利用电化学极化法测试注入样品的抗腐蚀性能。结果表明: 离子注入碳能够提高铀表面抗腐蚀的能力。

关键词: 离子注入; 贫铀; 抗蚀性

中图分类号: TG407

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)02-0223-05

Study on Corrosion Resistance of Depleted Uranium With Implantation of C Ion

WANG Qian¹, MENG Da-qiao², LIU Ke-zhao², ZHANG Hou-liang²,
LANG Ding-mu², WANG Xiao-hong²

(1. *Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy
of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;*

2. *China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Using single energy or overlapped energy ion-implantation technology, a modified layer was formed after C ions implanted into uranium. The surface morphology, the structure of modified layer and depth distribution of elements in the surface layer of the uranium samples were analyzed by SEM, XRD and AES, respectively. The corrosion properties of the uranium samples were investigated by electrochemical polarization. The results indicate that anti-corrosive properties of the implanted uranium samples can be improved apparently.

Key words: ion-implantation; depleted uranium; corrosion resistance

金属铀在空气中极易发生腐蚀, 导致其性能发生变化, 给铀的贮存和使用带来危害。因铀具有高度的化学活性和放射性, 用一般的涂层难以解决其防护问题。离子注入技术具有许

多独特的优点^[1-5], 它能解决一些传统的表面处理工艺所不能解决的问题, 因此, 在材料表面改性上得到了广泛应用^[6,7]。

R. Arkush 等^[8,9]用离子注入法将 N_2^+ 和 C^+

注入铀表面来降低铀表面的活性。罗文华等^[10]研究了离子注入铀后铀及铀铌合金的抗蚀性能。铀的碳化物、碳氧化物以及氧化物的抗腐蚀性性能远优于贫铀^[11]。因此,本工作用离子注入技术将碳离子以不同能量方式注入铀表面,研究离子注入碳对铀表面抗腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 样品

用低碳铀加工成两种样品, $\phi 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 、 $\phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 分别用于离子注入实验、扫描电镜观察、表面分析、相结构分析以及电化学极化测试。低碳铀成分列于表 1。

表 1 低碳铀的化学成分

Table 1 Chemical composition of uranium

元素	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	元素	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
C	220	Mn	<10
N	24	Fe	25
Al	76	Ni	11
Si	100	Cu	22
Ca	14		

1.2 离子注入

离子注入实验在 LZD-800 型多功能离子注入机上完成。用水砂纸逐级打磨贫铀样品至 1000[#] 砂纸, 清洗晾干后, 放入真空室, 待本底真空达到约 $7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时开始离子注入。选用纯度大于 99.9% 的德国进口石墨作为离子源靶材。注入前, 用低能量、大束流氦离子清洗表面 30 min, 以获得洁净的铀表面, 然后, 在贫铀表面注入 C 离子。注入方式采用单能量注入和多能量叠加注入两种, 单能量注入能量为 50 keV, 注入剂量为 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; 多能量叠加是将 50、45、40、30 keV 4 个能量从高到低依次注入样品表面, 总注入剂量为 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。注入工艺参数列于表 2。

1.3 离子注入参数计算

用 TRIM98 程序^[12] 对多能量叠加注入元素的深度分布进行模拟计算。首先分别计算出能量为 30、40、45、50 keV 时注入元素的深度分布, 作图找出合适的放大因子, 将 45 和 50 keV 的计算结果分别放大 4 倍和 8 倍。然后, 将 4 组能量的结果叠加作图, 结果示于图 1。

表 2 多能量叠加离子注入参数

Table 2 Ion-implanted parameters of overlapped energy

离子能量/keV	注入剂量/ cm^{-2}	时间/s
30	1×10^{17}	600
40	1×10^{17}	600
45	4×10^{17}	2 400
50	8×10^{17}	4 800
	(1.4×10^{18})	(8 400)

注: 括号内为加和值

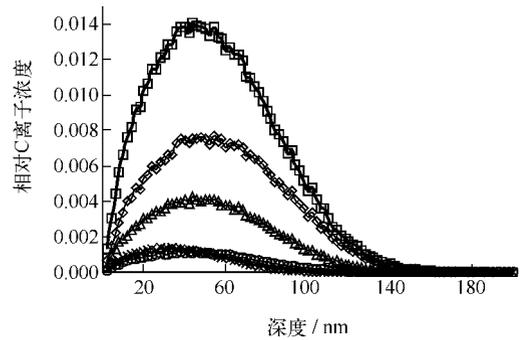


图 1 TRIM 模拟计算结果

Fig. 1 Profiles of TRIM calculation

能量及放大倍数: ○——30 keV, 1.0; ×——40 keV, 1.0; △——45 keV, 4.0; ◇——50 keV, 8.0; □——多能量叠加, 1.4

从图 1 可看出, 单能量(30、40、45、50 keV)注入的 C^+ 基本呈对称高斯型分布, C^+ 的分布不均匀, 表层(20 nm) C^+ 浓度较低, 中心(50 nm) C^+ 浓度较高。从多能量叠加计算曲线可见, 从表层(20 nm)到中心(50 nm), C^+ 浓度较为接近, 出现平坦区, 说明多能量叠加注入使得 C^+ 在铀表层的分布较为均匀。

用模拟结果与式(1) 计算单能量和多能量叠加离子注入的参数, 计算结果同列于表 2。

$$D = Ie/t \quad (1)$$

式中: D 为离子注入剂量(cm^{-2}); I 为束流密度(A/cm^2), 有效束流密度为 $26.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; t 为时间(s); e 为电子电荷($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)。

1.4 样品表面分析方法

样品表面用 KYKY-1010B 型扫描电子显微镜观察, 电子束的加速电压为 25 kV。

利用小角度 X'Pert 衍射仪对注入样品表面相结构进行分析, X 光入射角 θ 固定, 可让 X 光穿越更深的膜层区域。测量条件为: Cu 靶 (K_α); 扫描步长为 $0.06^\circ/\text{步}$; $\theta = 5^\circ$ 。

样品表面的 AES 分析在 PHI650SAM/3600SIMS 型多功能扫描俄歇谱仪上进行,用同轴镜筒分析器。样品室的本底真空度为 5×10^{-8} Pa。分析时,扫描俄歇电子探针(SAM)的电子枪发射电子束能量为 3 keV,束流强度为 100 nA,入射角为 60° 。氩离子枪溅射时,样品室的真空度为 8×10^{-6} Pa,溅射氩离子枪的离子束能量为 4 keV,束流强度为 $2 \mu\text{A}$ 。

1.5 样品表面改性层耐蚀性测试

样品的耐蚀实验在 HZ-1A 型全自动化学综合测试仪上进行。实验选择自腐蚀电位 E_{corr} 在 20 s 内变化不超过 1 mV 作为稳定值记录,实验极化电位范围($-100 \sim 800$ mV)内仪器的分辨率为 $(1/32)$ mV。实验在室温下进行,介质为 $50 \mu\text{g/g Cl}^-$ 溶液,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨棒,扫描速度为 2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图 2 为单能量离子注碳铀样品和多能量叠加离子注碳铀样品的扫描电镜图。从图 2a 可看出,单能量离子注碳铀样表面存在一些细小孔洞,这可能是由高能碳离子轰击样品表面而产生的,也可能是碳离子在表面不断累积的结果。从图 2b 可看出,多能量叠加离子注碳样品表面有缺陷生成,缺陷的产生将影响样品表面抗腐蚀的能力。同时多能量叠加注入在样品表面可获得较均匀且厚的改性层,这有利于提高样品表面抗腐蚀的能力。因此,多能量叠加注碳样品的抗腐蚀能力取决于上述两种因素哪种占主导地位。

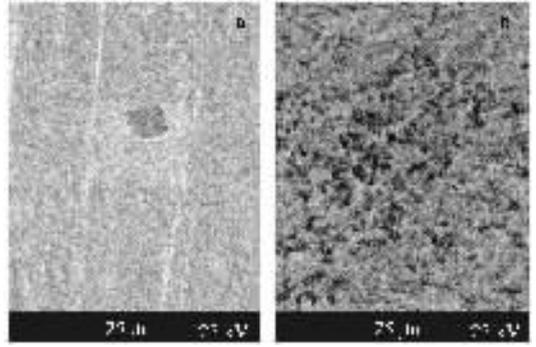


图 2 单能量(a)和多能量叠加(b)离子注碳样品的扫描电镜图
Fig. 2 SEM of single(a) and overlapped(b) energy ion-implanted samples

2.2 表面相结构分析

图 3 为多能量叠加离子注碳样品未注入面和注入面的 XRD 图。从图 3a 可看出,离子注碳铀样品未注入面的 U 峰很强,而 UO_2 峰较弱,这说明样品基体主要以金属铀为主;在 $2\theta = 44.8^\circ$ 时,检测到微弱的石墨 C 峰,这可能是注入过程中,真空气氛中的部分 C 离子沉积在未注入面的表面上,且由于注入过程的温升效应而扩散到铀基体内部。从图 3b 可看出,离子注碳铀样品注入面的 UO_2 峰强度较未注入面的明显增强,说明注入过程中铀表面有 UO_2 相生成;同样,在 $2\theta = 44.8^\circ$ 时也检测到石墨 C 峰,但此峰的强度明显增强,表明注入面 C 离子的含量增大,并可能有铀碳或铀碳氧化物生成,但未检测到相应碳化物的特征峰。

2.3 注入样品表面元素浓度分布曲线(AES)

图 4 为单能量及多能量叠加离子注碳铀样品中各元素的浓度分布。从图 4a 可看出,单能

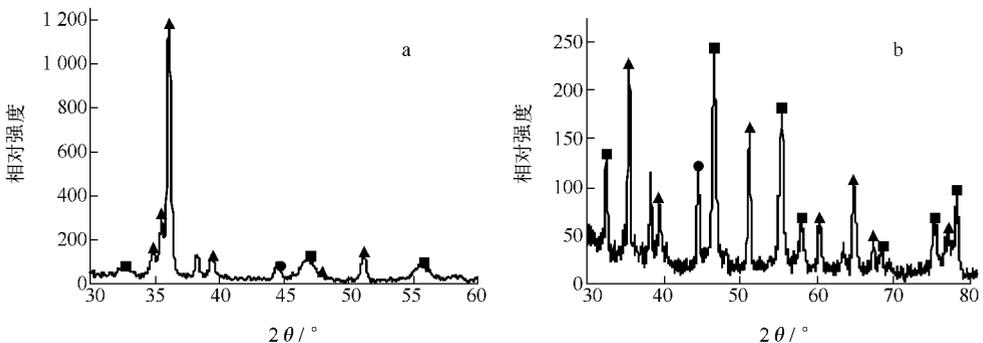


图 3 多能量叠加离子注碳样品未注入面(a)和注入面(b)的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of non-implanted samples(a) and C implanted samples(b)

■—— UO_2 ; ▲—— $\alpha\text{-U}$; ●——C(石墨)

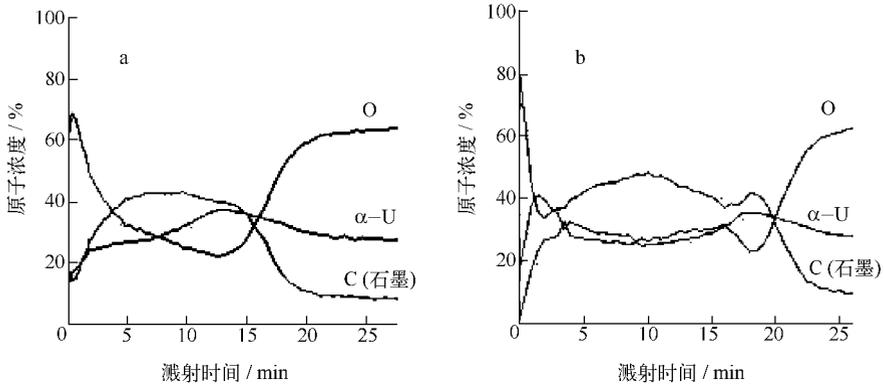


图4 单能量(a)和多能量叠加(b)离子注碳样品的俄歇深度剖析图

Fig. 4 Composition depth profiling of single(a) and overlapped(b) energy ion-implanted samples

量离子注碳铀样中的碳离子浓度分布基本呈对称高斯型。样品表面氧的含量高,说明其表层氧化程度较为严重。从图4b可看出,多能量叠加注入的碳离子浓度最大值的范围展宽,说明多能量叠加注入的碳离子在表层分布较为均匀。

比较图4a和b可知,多能量叠加注碳得到的改性层较厚。从C元素的AES分谱可看到,碳含量达到极大值时的碳并非以石墨碳形式存在,说明有碳的化合物生成。多能量叠加注入选择的能量范围及其所对应的注入剂量通过TRIM程序模拟计算获得,多能量叠加离子注入深度的估算值(根据实验经验获得的溅射速率乘以溅射时间等于离子注入的深度值,溅射速率为经验值,注入深度只能为估算值)。与TRIM模拟计算所得的注入深度值(120 nm)极其接近,因此,TRIM程序模拟计算方法是确定离子注入参数的有效手段。

2.4 电化学极化测试

图5为未注入铀样品、离子注碳铀样品及多能量叠加注碳铀样品的阳极极化曲线的测试图(图中电压是相对值,相对于标准值)。

用PowerCorr软件对极化曲线进行拟合,其结果列于表3。

从图5可看出,多能量叠加离子注碳样品与单能量离子注碳样品具有相似的极化特性,均存在“伪钝化”区和转折点。这表明,在极化过程中,多能量叠加离子注碳样品与单能量离子注碳样品均发生了点蚀。从图6a、b也可看出,单能量和叠加能量离子注碳样品的腐蚀以

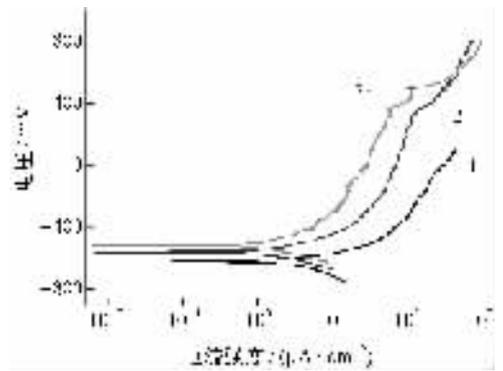


图5 样品的阳极极化曲线

Fig. 5 Curves of sample with positive pole polarization

1——贫铀; 2——多能量离子注碳铀样品;
3——单能量离子注碳铀样品

点蚀为主。叠加能量离子注碳样品表面的腐蚀区域的腐蚀坑较深。从图6b还可看出,腐蚀是从腐蚀点,即从缺陷存在区域向基体内腐蚀,但靠近腐蚀点的表层并未被腐蚀,这是因为注入碳离子后所形成的改性层具有良好的抗电化学腐蚀性能。电化学腐蚀易发生在缺陷较多的区域,这是因为缺陷使改性层与铀基体之间形成了局部电偶腐蚀而使得腐蚀加剧。

从图5还可见,金属铀在整个极化范围内的极化电流皆随极化电位的升高而增大,未出现“伪钝化”区,表明金属铀在整个极化范围内,电极化过程受电化学活化控制,耐腐蚀性能较差。

根据腐蚀热力学理论可知,腐蚀电位越高,样品的耐电化学腐蚀性能越好。从表3可看出,金属铀的腐蚀电位远低于单能量和多能量

表3 电化学极化实验结果

Table 3 Results of electrochemical polarization

样品	E_{corr}/mV	$i_{corr}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
贫铀	-652	7.855
单能量离子注碳样品	-517	5.942
多能量叠加离子注碳样品	-559	6.736

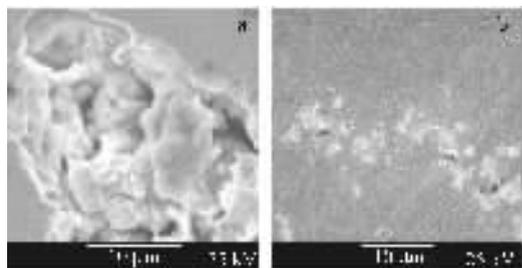


图6 单能量(a)及多能量叠加(b)

注碳样品的电化学腐蚀样品的扫描电镜图

Fig. 6 SEM microscopy of corrosive samples of single(a) and overlapped energy(b) ion-implanted samples

叠加离子注碳样品的腐蚀电位,说明离子注入碳能提高铀表面的抗电化学腐蚀的能力。多能量叠加离子注碳样品的腐蚀电位明显低于单能量离子注碳样品的,说明多能量叠加离子注碳样品的抗电化学腐蚀能力较差。从离子注入的结果看,多能量叠加注入的剂量高,形成的改性层较均匀且较厚,其抗电化学腐蚀的能力应比较强,但由于多能量叠加离子注碳样品同时又存在较多的缺陷,且占主导作用,缺陷使得改性层与铀基体间形成了局部电偶腐蚀而使得腐蚀加剧。缺陷的生成与离子注入的工艺密切相关,所以,需进一步探索并改进注入工艺,以提高离子注入样品表面的抗腐蚀能力。

3 结论

1) 离子注入碳在铀表面形成表面改性层,多能量叠加离子注入使注入的碳离子在表层的分布较为均匀,且能得到较厚的改性层。

2) 离子注入碳提高了铀表面的抗电化学腐蚀的能力。

参考文献:

- [1] RIVIERE J P. Surface treatments using ion beams[J]. Materials Science Forum, 1994, 163-165: 241-256.
- [2] TOWNSEND P D. Ion implantation: An introduction[J]. Contemp Phys, 1986, 27(3): 241-256.
- [3] JAMES H K. Current topics of ion beam R&D [J]. Surf Coat Tech, 1994, 65: 84-89.
- [4] DEAMALEY G. Historical perspective of mental implantation[J]. Surf Coat Tech, 1994, 65: 1-6.
- [5] OGALE S B. Ion implantation[J]. Indian Journal of Technology, 1990, 28: 486-499.
- [6] CRUSSET D, BERNMARD F, SCIORA E, et al. Modification of the hydriding kinetics of U-0.2wt% V alloy using ion implantation[J]. Journal of Alloy and Compound, 1994, 204: 71-77.
- [7] MUSKET R G. Modification of the hydriding of uranium using ion implantation, UCRL-89360 [R]. California, USA: UCRL, 1983.
- [8] ARKUSH R, MINTZ M H, SHAMIR N. Passivation of uranium towards air corrosion by N_2^+ and C^+ ion implantation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 281: 182-190.
- [9] ARKUSH R, ZALIKIND S, MINTZ M H. The role of the diffuse interface of implanted surface layers in preventing gas corrosion-Implantation of N_2^+ and C^+ in uranium[J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 208: 167-176.
- [10] 罗文化,倪然夫,武胜,等. 离子注入铈提高铀及铀铌合金的抗腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 1998,33(8): 6-8.
LUO Wenhua, NI Ranfu, WU Sheng, et al. Corrosion resistance improvement of U-Nb alloy by niobium ion implantation[J]. Materials Protection, 1998, 33(8): 6-8(in Chinese).
- [11] 科得芬克 E H P. 铀化学[M]. 北京:原子能出版社,1997: 25.
- [12] ZIEGLER J F, BIRSACK J P, LITTMAN U. The stopping and range of ions in solids[M]. New York: Pergmon Press, 1985.