

Окисление циркония после облучения ионами аргона

С.М. Дуванов, В.А. Батурин, А.Ю. Карпенко

Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, 40030 Сумы, Украина

(Получено 03.12.2014; опубликовано online 15.03.2015)

В работе обнаружено окисление приповерхностных слоёв образцов чистого циркония в результате облучения ионами аргона в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры. Облучение реализовано ионами Ar^+ с энергией 100 кэВ, флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, температура образцов не превышала 150 °С. Элементный анализ модифицированных слоёв выполнен с использованием спектрометрии резерфордского (РОР) и резонансного упругого обратного рассеяния (РезОР) ионов гелия-4 (резонанс в рассеянии $^{16}O(^4He, ^4He)^{16}O$ при энергии около 3,045 МэВ). Стехиометрический состав оксидной плёнки на поверхности обнаружен близким к ZrO_2 . Плёнки имели фиолетовый окрас. Толщина оксидного слоя найдена равной около 660 нм, что почти на порядок превышает величину расчётного проективного пробега ионов аргона в цирконии ($R_p = 69,3 \text{ нм}$, SRIM2008). Предполагается, что окисление носило линейный (или разрушительный) характер. Полученные результаты позволяют предложить альтернативный механизм увеличения коррозионной стойкости U, Zr и его сплавов после облучения ионами He, Ar, Kr, Xe, обнаруженного ранее экспериментально в литературе. Обсуждается возможный механизм быстрой диффузии атомов кислорода и формирования протяжённого оксидного слоя.

Ключевые слова: Цирконий, Ионное облучение, Окисление, Проективный пробег.

PACS numbers: 68.47.De, 25.55.Ci, 68.49. – h,
81.16.Pr, 66.30. – h

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения радиационно-стимулированной диффузии кислорода и окисления чистых металлов (Ti, Zr и других) и сплавов на их основе при повышенных температурах в настоящий момент представляется весьма актуальной как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных исследований [1-7]. Так в работах [2, 3] изучалось влияние удельных ядерных и электронных тормозных потерь при энергии ионов Ar^+ в диапазоне 1-9 МэВ на окисление поверхностей чистых металлов (Ti, Zr) при повышенных температурах в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры. В частности установлено, что баллистические столкновения на больших глубинах вносят определяющий вклад в окисление поверхности Ti при облучении ионами Ar с максимальным эффектом при энергии около 3 МэВ.

В другой работе [4] изучалось радиационно-индуцированное окисление поверхности тонких плёнок железа при облучении их тяжёлыми быстрыми ионами в диапазоне энергий нескольких МэВ/а.е.м. в условиях рабочего вакуума. Обнаружено два различных процесса окисления поверхности вблизи граничного значения электронных потерь ионов, при котором наблюдается образование треков. Установлено, что значения эффективных коэффициентов диффузии кислорода в железе в 100-1000 раз превышают значения для случая термически активируемой диффузии кислорода в расплавах железа. Авторы отмечают, что для установления точного механизма окисления и диффузии требуются дополнительные экспериментальные и теоретические работы.

В работе [7] наблюдалось замедление скорости коррозии чистого Zr и его сплавов с Nb после облучения поверхности ионами He^+ и Ar^+ с энергией 150 кэВ при комнатной температуре. Коррозионные испытания проводились в дистилляционной воде при температуре 300 °С. Наибольший эффект

наблюдался при облучении ионами аргона и при дозе облучения $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В другой работе [6] наблюдалось замедление коррозии урана и сплава Zr + 1 % Nb после облучения ионами Ar^+ с энергиями в диапазоне 5...25 кэВ при повышенных температурах. Зависимость коррозионной стойкости (КС) от дозы ионного облучения при повышенных давлениях и температурах в дистилляционной воде имела экстремальный характер. При прочих равных условиях облучение ионами He^+ и Kr^+ заметного влияния на изменение КС не оказывало. Одной из возможных причин повышения коррозионной стойкости чистого циркония и других материалов, обнаруженных в работах [6, 7], после облучения ионами аргона может быть формирование защитной оксидной плёнки ещё на стадии ионной имплантации при различных дозах.

Главной целью настоящей работы являлось изучение возможного влияния облучения ионами аргона образцов чистого циркония на формирование оксидной плёнки на поверхности в условиях рабочего вакуума.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались образцы чистого циркония (Zr). Образцы вырезались из прутка вакуумной переплавки диаметром около 20 мм и толщиной около 3 мм и шлифовались до зеркального блеска. Имплантацию однозарядных ионов аргона (Ar^+) проводили на модернизированном сильноточном промышленном имплантере «Везувий» ИПФ НАН Украины при энергии ионов в 100 кэВ и плотности тока на поверхности образца около 4 мкА/см^2 . Флюенс ионов аргона составлял около $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Температура образцов не превышала 150 °С. Облучаемые образцы размещались в приемной камере имплантера с остаточным вакуумом около $3 \times 10^{-4} \text{ Па}$. Для анализа элементного состава образцов использовали методы

резерфордовского (РОР) и резонансного упругого обратного рассеяния (РезОР) ионов гелия (резонанс в рассеянии $^{16}\text{O}(^4\text{He}, ^4\text{He})^{16}\text{O}$ при энергии около 3,045 МэВ), реализованные в группе ЭГ-5 Лаборатории нейтронной физики ЛНФ ОИЯИ. Окрас поверхности исходных образцов и покрытий, образованных после облучения, оценивался визуально.

На рис. 1 представлены энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия-4 с различными начальными энергиями в районе 3,045 МэВ, полученные от образцов облученного циркония. Анализирующий пучок падал под углом в 10° к нормали к поверхности образцов. Обратное рассеянные частицы регистрировались под углом рассеяния в 170° . Для регистрации спектров использовались стандартные детектор и аппаратура. Обработка спектров осуществлялась с использованием программ SIMNRA и DVBS, позволяющих извлекать из спектров концентрацию того или иного элемента и глубину его залегания в матрице.

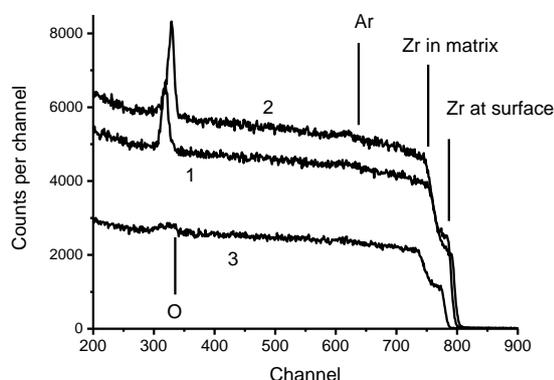


Рис. 1 – Спектры РОР и РезОР ионов гелия от образца циркония, облученного ионами аргона. Энергия первичного анализирующего пучка ионов гелия-4 составляла: 1 – 3,067; 2 – 3,045; 3 – 3,022 МэВ. Вертикальными линиями указаны кинематические границы от парциальных спектров различных элементов

Как видно из спектров, наблюдается существенное «выедание» сигнала от Zr в виде двух ступенек в районе 800 канала. Пики в районе 350 канала обусловлены резонансным выходом альфа-частиц (рис. 1), обратно рассеянных на ядрах кислорода-16, распределённых в образованной оксидной пленке. Спектр, измеренный при энергии 3,022 МэВ (рис. 1), показывает, что ширины парциальных спектров от кислорода и цирконий-дефицитного слоя примерно совпадают, что напрямую указывает на образование тонкой оксидной плёнки. Толщина этой пленки найдена равной 1300×10^{15} ат./см² с точностью около 4%. Примем плотность пленки равной 5,85 г/см³ (плотность моноклинной модификации ZrO₂ с параметрами решетки: $a = 0,5169$ нм; $b = 0,5232$ нм; $c = 0,5141$ нм; $\beta = 80,75^\circ$). Исходя из этих допущений, линейная толщина пленки оценена равной около 660 нм.

Совместная обработка спектров РОР и РезОР позволила установить, что стехиометрия плёнки близка к ZrO₂ с точностью около 5%. Ко всему прочему пленка имела фиолетовый окрас, что, в частности, характерно и для монокристаллов фианита (ZrO₂). Полученные данные указывают на то, что на поверхности образцов формируется тонкая плёнка диоксида циркония.

3. РАСЧЕТ ПРОЕКТИВНЫХ ПРОБЕГОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАКАНСИЙ ИОНОВ В МИШЕНИ

Проективный пробег ионов аргона и распределение вакансий по глубине образцов циркония оценивались с использованием программы SRIM2008 [8].

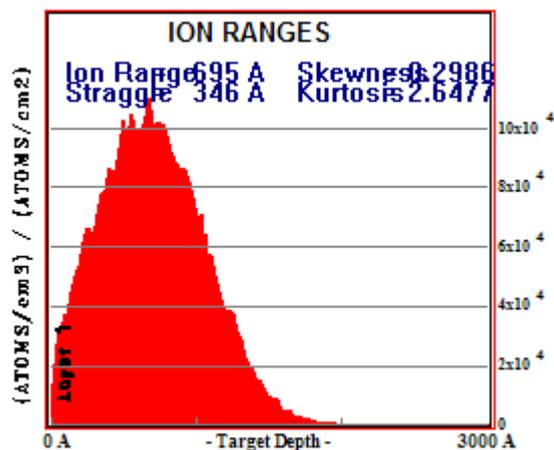


Рис. 2 – Распределение пробега ионов аргона с начальной энергией 100 кэВ при нормальном падении на мишень из циркония

Распределения пробега ионов аргона и вакансий, генерируемых при облучении в матрице циркония, вычисленных при помощи программы SRIM2008, показаны рис. 2 и 3, соответственно.

Сравнивая величины расчётного пробега ионов аргона и глубину распределения генерируемых облучением вакансий (SRIM2008) в матрице Zr с толщиной сформировавшейся на поверхности оксидной пленки (из рис. 1) установлено, что реальная толщина пленки почти на порядок превышает величину проективного пробега (тем более и глубину распределения генерируемых облучением вакансий). Нам не известно ни одной опубликованной работы, в которой бы наблюдалось окисление облученной ионами Ar поверхности чистого Zr на столь значительные глубины в условиях рабочего вакуума.

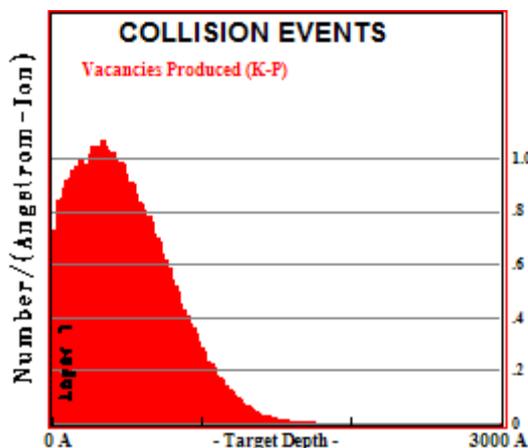


Рис. 3 – Распределение вакансий, генерируемых 100 кэВ ионами аргона, по глубине матрицы циркония

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для понимания механизма окисления поверхности Zr, обнаруженного в данной работе, прибегнем к анализу данных из литературы.

Так в работе [9] были исследованы процессы дефектообразования и изменение нестехиометрии в оксидных пленках на чистом Zr и сплаве Zr + 2,5 % Nb при термоокислении на воздухе при температуре 875 °С. Установлена связь этих процессов с коррозионным поведением металлов на стадии параболического защитного окисления и при переходе к линейному разрушительному. Исследованы способы расширения во времени стадии защитного окисления и факторы, провоцирующие разрушительное окисление. Показано, что расширить стадию защитного окисления циркония и сплава можно путем поддержания кислородного дефицита в оксидной пленке при ее модифицировании ионами лития. Пластическая деформация (5...10 %) сокращает стадию защитного окисления сплава Zr + 2,5 % Nb.

Принимая во внимание результаты работы [9], можно провести следующие аналогии с наблюдениями в нашем эксперименте. На разрушительное окисление в нашем случае указывает стехиометричность оксида и его фиолетовый окрас. Обычно защитные пленки нестехиометричны и имеют темный окрас – темный защитный оксид с нарушенной стехиометрией в сторону недостатка кислорода. Такой оксид переходит в стехиометричный светлый отслаивающийся оксид, не способный защитить металл.

Что интересно, в нашем случае боковые поверхности образцов Zr, которые не подвергались механической полировке и ионной имплантации, а также исходная отполированная поверхность имели темный окрас, характерный для защитных пленок. Последние наблюдения является косвенным доводом в пользу предложенного ниже сценария формирования стехиометричной оксидной пленки. Ещё одной возможной причиной разрушительного окисления поверхности может быть образование деформированного (наклёпанного) поверхностного слоя после механической полировки исходного образца циркония, а также образование ударных волн при имплантации, которые, в свою очередь, могут вызвать холодную пластическую деформацию приповерхностных, модифицированных ионным облучением слоёв матрицы.

Авторы работы [6] связывают эффект влияния облучения ионами аргона при повышенных температурах на повышение коррозионной стойкости урана и сплава циркония с образованием на облучаемой поверхности блистеров и их вскрытием при длительной ионной бомбардировке. Между тем наши данные показывают, что при облучении ионами аргона в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры возможно образование достаточно протяженного слоя двуокиси циркония.

Следует еще раз отметить, что образование оксидных слоев на поверхности чистых металлов и тонких пленок из металла в условиях рабочего вакуума наблюдалось также и в работах [1-4]. Параметры облучения варьировались в широких пределах, например, как по типу ионов, используемых для облучения, так и по энергии облучения в диапазоне от сотни кэВ, единиц МэВ до сотен МэВ. Общих закономерностей,

при которых наблюдается формирование таких пленок, пока не установлено в силу ограниченного числа известных в литературе работ.

Можно предположить, что в данной работе на поверхности Zr на начальном этапе ионного облучения достаточно быстро формируется оксидная пленка вследствие защитного параболического окисления. Источником кислорода скорее всего служит остаточная атмосфера вакуумной камеры. Преимущественное распыление атомов O из этой пленки при длительном облучении также может способствовать формированию в её составе кислород дефицитной, более пластичной двуокиси циркония, как установлено, например в [9]. В свою очередь, также в соответствии с результатами работы [9], дефицит кислорода в плёнке расширяет стадию защитного окисления Zr и его сплавов. При росте толщины плёнки с увеличением дозы имплантации и достижении некоторого критического значения может произойти, к примеру, её растрескивание и дальнейшее линейное (разрушительное) окисление поверхности Zr.

В пользу описанного выше сценария окисления можно привести ещё и данные работы [7], где чистый Zr и его сплавы облучались ионами Ar с параметрами облучения и условиями остаточного вакуума приемной камеры, близкими по значению к таковым данной работы. Максимальный эффект в [7] наблюдался при облучении дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, причем в районе этой дозы происходит резкое возрастание и спад эффекта повышения коррозионной стойкости (КС). Примечательным также является ещё и медленное, незначительное уменьшение эффекта с ростом дозы вплоть до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Не противоречит нашим данным и ещё один результат работы [7]. А именно, максимальный эффект повышения КС наблюдался для случая облучения ионами Ar, а не ионами He.

Авторы работы [6] не приводят точных количественных данных по дозам облучения образцов урана ионами Ar^+ , Xe^+ , Kr^+ с энергиями в диапазоне 5...25 кэВ при повышенных температурах. Наибольший эффект уменьшения скорости коррозии (в 2,5 раза) наблюдался для энергии ионов Ar^+ в 25 кэВ. Зависимость коррозионной стойкости (КС) от дозы облучения была подобна обнаруженной в работе [7]. При прочих равных условиях облучение ионами Xe^+ и Kr^+ заметного влияния на изменение КС не оказывало. Авторы объясняют экстремальную зависимость КС возникновением на облучаемой поверхности блистеров и разрушение поверхности вследствие длительной бомбардировки ионами аргона и вскрытия ранее образованных под поверхностью газовых пузырьков. Но объяснить отсутствие экстремальной зависимости для случая облучения U ионами Xe^+ и Kr^+ предложенный механизм не может.

Согласно данным настоящей работы и работы [9], можно предложить другой возможный механизм повышения КС U, Zr, его сплавов и других эффектов, обнаруженных в работах [6, 7]. Экстремальная зависимость эффекта повышения КС после облучения ионами He^+ , Ar^+ и отсутствием таковой зависимости для случаев облучения ионами Xe^+ и Kr^+ можно объяснить быстрым образованием тонкой защитной оксидной пленки на поверхности металла или сплава на начальной стадии облучения в вакууме. В случае использования при облучении ионов Xe^+ и Kr^+ такая

плівка не успеває сформуватися, наприклад, внаслідок більш високих значень коефіцієнтів іонного розпилення поверхні. Зменшення ефекта КС з увеличенням дози можна пояснити наступним руйнівним окисленням, описаним вище.

Прояснити точний механізм окислення облученого іонами аргону чистого цирконію допомог би доповнительний експеримент з видержкою образців в остаточній атмосфері газу $^{18}\text{O}_2$ при різних значеннях дози та температури облучення з визначенням значень енергій активації дифузії та росту оксидних плівок.

5. ВИВОДИ

Таким образом, в работе обнаружено окисление поверхностных слоев циркония на значительные глубины (около 0,7 мкм) после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ (расчетный пробег ионов аргона в цирконе – около 0,07 мкм) в условиях рабочего вакуума. Измеренный стехиометрический состав образованного покрытия и его окрас не противоречат выводу о том, что на поверхности образуется диоксид циркония (ZrO_2). Обзор литературы с учетом данных настоящей работы показывает, что возможна реализация

двух различных механизмов окисления: параболическое (защитное) и линейное (разрушительное) на стадии ионного облучения в вакууме. Требуются дополнительные эксперименты для выяснения точного механизма диффузии кислорода и окисления поверхности чистого циркония при облучении тяжелыми ионами с различными энергиями и дозами при повышенных температурах в атмосфере остаточных газов изотопов кислорода-18. Полученные данные могут быть напрямую использованы в технологиях по повышению коррозионной стойкости изделий из Zr, Ti и их сплавов в различных областях науки и техники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично поддержана в рамках двухстороннего международного проекта UKR10/064, поддержанного Агентством по инновациям МОНМС Украины и Международным бюро Федерального министерства образования и науки Германии при Немецком аэрокосмическом агентстве (IB BMBF at DLR). Авторы хотели бы поблагодарить проф. Х.-Д. Карстаньена за интерес к работе и полезные обсуждения и замечания.

Oxidation of Zirconium after Argon Ion Irradiation

S.M. Duvanov, V.A. Baturin, A.Yu. Karpenko

Institute of Applied Physics NAS Ukraine, 58, Petropavlovskaja Str., 40030 Sumy, Ukraine

An oxidation of the near surface layers of pure zirconium samples resulting from ion irradiation in residual gas atmosphere of vacuum chamber was observed in the work. The irradiation was performed with 100 keV Ar^+ ions at fluence of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, temperature of the samples did not exceed 150 °C. An element analysis of the modified layers was carried out using Rutherford (RBS) and Resonant Elastic Backscattering Spectrometry (ResBS) of ^4He ions (resonance in $^{16}\text{O}(^4\text{He},^4\text{He})^{16}\text{O}$ scattering at about 3,045 MeV). A stoichiometric composition of the surface oxide film was found out related to ZrO_2 . The films were coloured in violet. A thickness of the oxide layer was measured to be about 660 nm, which is by about an order of magnitude greater than a value of the calculated projected range of Ar ions in Zr ($R_p = 69,3 \text{ nm}$, SRIM2008 code). It is supposed that the oxidation has a linear (or destructive) character. The obtained results allow us to propose an alternative mechanism of the enhanced anticorrosion resistance of U, Zr, and its alloys after irradiation with He, Ar, Kr, Xe ions experimentally observed in the literary previously. A possible mechanism of the fast oxygen diffusion and formation of broad deep oxide layer was discussed.

Keywords: Zirconium, Ion irradiation, Oxidation, Projected range.

Окислення цирконію після опромінення іонами аргону

С.М. ДУВАНОВ, В.А. БАТУРИН, А.Ю. КАРПЕНКО

Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40030 Суми, Україна

У роботі виявлено окислення приповерхневих шарів зразків чистого цирконію внаслідок опромінення іонами у атмосфері залишкових газів вакуумної камери. Опромінення виконано з використанням іонів Ar^+ з енергією 100 кеВ, флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, температура зразків не перевищувала 150 °С. Елементний аналіз модифікованих шарів виконано з використанням спектроскопії резерфордівського (РЗР) та резонансного пружного зворотнього розсіювання (РезЗР) іонів гелію-4 (резонанс у розсіюванні $^{16}\text{O}(^4\text{He},^4\text{He})^{16}\text{O}$ при енергії близько 3,045 МеВ). Стехіометричний склад окисної плівки на поверхні спостережено близьким до ZrO_2 . Плівки мали фіолетовий колір. Товщина окисного шару дорівнює близько 660 нм, що майже на порядок перевищує величину обчисленого проективного пробігу іонів аргону у цирконії ($R_p = 69,3 \text{ нм}$, SRIM2008). Передбачається, що окислення мало лінійний (або руйнівний) характер. Отримані результати дозволяють запропонувати інший можливий механізм підвищення корозійної стійкості U, Zr та його сплавів після опромінення іонами He, Ar, Kr, Xe, спостереженого раніше експериментально у літературі. Обговорюється можливий механізм швидкої дифузії атомів кисню та формування глибокого окисного шару.

Ключові слова: Цирконій, Іонне опромінення, Окислення, Проективний пробіг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.R. Appleton, H. Naramoto, C.W. White, O.W. Holland, C.J. McHargue, G. Farlow, J. Narayan, and J.M. Williams, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **1**, 167 (1984).
2. N. Bererd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrezic, H. Faust, E. Balanzat, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **249**, 513 (2006).
3. D. Corse-Pomonti, N.-L. Do, N. Bererd, N. Moncoffre, G. Baldinozzi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1514**, No 11 (2013).
4. T. Roller, W. Bolse, *Phys. Rev. B* **75**, 054107 (2007).
5. H.H. Wu, D.R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045504 (2011).
6. В.А. Белоус, Г.И. Носов, Н.А. Азаренков, *Физическая инженерия поверхности* **8** № 2, 161 (2010) (V.A. Belous, G.I. Nosov, N.A. Azarenkov, *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti* **8** No 2, 161 (2010)).
7. В. Зеленский, И. Петельгузов, Л. Рекова, А. Родак, *Вопросы атомной науки и техники* **1** № 48, 47 (1989) (V. Zelenskiy, I. Petel'guzov, L. Reкова, A. Rodak, *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* **1** No 48, 47 (1989)).
8. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, <http://www.lulu.com/content/1524197>.
9. Е.К. Оше, Т.Ю. Зими́на, И.М. Крашенинникова, Р.Н. Оранская, *Коррозия: материалы, защита* **4**, 10 (2006) (E.K. Oshe, T.Yu. Zimina, I.M. Krasheninnikova, R.N. Oranskaya, *Korroziya: materialy, zashchita* **4**, 10 (2006)).