

## Zr 合金的几种 Nb 表面合金化工艺的耐蚀性能研究

陈志文<sup>1</sup>, 范洪远<sup>1,2</sup>, 周长春<sup>1</sup>, 陈道祺<sup>1</sup>, 王帅<sup>1</sup>, 应诗浩<sup>2</sup>

(1. 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065;

2. 中国核动力研究设计院核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041)

**[摘要]** 运用直流磁控溅射的方法在 Zr-4 合金表面预置 Nb 层, 然后对其表面运用激光束、电子束和离子注入 3 种工艺在 Zr-4 合金表面添加了 Nb 元素, 研究了相应的组织和性能, 发现合金化后样品中 Nb 元素分布不均匀。对表面改性后的合金作了相应的热处理后, 进行了极化曲线研究, 结果发现: 电子束合金化后形成的  $\beta$ -Zr 相阻碍了氧的扩散, 提高了合金耐蚀能力; Nb 离子注入合金后, 注入层中生成了  $ZrO_2$  和 NbN, 当注入剂量在  $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$  个/cm<sup>2</sup> 范围内时, 随着注入剂量的增加, 耐腐蚀能力增强。

**[关键词]** Zr 合金; 激光合金化; 电子束合金化; 离子注入; 耐腐蚀性能

**[中图分类号]** TG146.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)05-0024-04

## Study on the Corrosion Resistance of Zirconium Alloys with Some Nb Surface Alloying Technics

CHEN Zhi-wen<sup>1</sup>, FAN Hong-yuan<sup>1,2</sup>, ZHOU Chang-chun<sup>1</sup>,

CHEN Dao-qi<sup>1</sup>, WANG Shuai<sup>2</sup>, YING Shi-hao<sup>2</sup>

(1. Manufacturing Science and Engineering Collge, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. State Key Lab. of Nuclear Fuel and Matrial, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China )

**[Abstract]** Direct current magnetron sputtering method was used to initialize niobium layer on the surface of Zr-4. Then, laser alloying, electronic beam alloying and ion implantation methods were applied to add Nb in the surface of Zr-4. The microstructure and performance was studied, it was found that the distributing of niobium is nonuniform. After executing heat treatment, the polarization curves of the alloys have been studied. The results shown that the  $\beta$ -Zr's forming in the electronic beam alloying cumbered the diffusing of oxygen, and it improved the corrosion resistance of zirconium alloys. After the Nb ion implanted in Zr-4,  $ZrO_2$  and NbN were formed, at the range of  $1 \times 10^{17}$  to  $3 \times 10^{17}$  g/cm<sup>2</sup>, with the dose increasing, the capability of corrosion resistance was improved.

**[Key words]** Zirconium Alloys; Laser alloying; Electronic beam alloying; Ion implantation; Corrosion resistance

## 0 引言

锆合金被广泛应用于核工业。随着核工业的发展, 在提出进一步提高燃料燃耗的同时, 势必要求进一步改善锆合金的耐腐蚀性能。激光、电子束、离子束技术等新的高能束表面工程技术, 在表面改性技术领域显示了其独特的优越性和开创性。根据研究表明, Nb 元素的加入, 能够提高锆及合金的耐腐蚀性能<sup>[1]</sup>, 因此, 我们通过上述三种表面改性技术, 对锆合金表面进行 Nb 元素合金化, 以期能改善其耐腐蚀性能<sup>[2]</sup>。

## 1 试验方法

### 1.1 溅射工艺的制定

本试验中, 采用直流磁控溅射的方法在 Zr-4 合金表面预置

Nb 层, 为激光束和电子束合金化作准备。

1) 基体准备 试验基体为经去应力退火的 Zr-4 合金板材, 厚度 4.6mm, 各成分的质量分数分别为: 1.32% Sn; 0.21% Fe; 0.11% Cr; 0.122% O, 其余为 Zr 元素。样品经 200 号至 800 号的水砂纸磨光后, 用  $Al_2O_3$  粉机械抛光, 然后分别在丙酮、酒精溶液中用超声波清洗以除去油污; 最后用去离子水清洗、干燥。

2) 溅射工艺及设备 采用国投南光真空设备公司生产的  $ZrB_2$  型溅射镀膜系统, 使用直流磁控溅射的方法在处理后的 Zr-4 合金表面沉积 Nb 层, Nb 靶纯度为 99.99%、溅射电压 250V、电流 10A, 靶基距 90mm, 本底真空度为  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 充氩后工作气压为 0.4Pa, 工作气体是氩气, 氩气纯度为 99.99%; 溅射时基底温度为 100℃, 处理后随炉冷却。试验过程是在控制除溅射时间外的其它工艺参数, 通过改变溅射时间, 在 Zr-4 合金基体上得到不同厚度的 Nb 层。

3) 组织和形貌 溅射后的铌层经 X 射线衍射 (XRD) 确定为纯铌。采用 OLYMPUS 光学显微镜和 SPI3800N 原子力显微镜 (AFM) 观察涂层表面形貌, 如图 1 所示。在涂层表面存在着凸起和凹陷, 说明 Nb 层生长不均匀, 采用溅射方法制备涂层时

**[收稿日期]** 2007-06-26

**[基金项目]** 核燃料及材料国家级重点实验室基金 (51481040105SC0101)

**[作者简介]** 陈志文 (1982-), 男, 江苏南京人, 在读硕士, 从事材料薄膜及表面改性等方面的研究。

沉积率很快,新增原子很难有足够的时间扩散到能量低的平衡位置上去,很快的沉积率还使成核密度很大,因此即使二维生长的热力学条件得到满足,在热力学粗糙化现象作用的影响下涂层生长也表现为三维岛状生长。随着沉积过程的进行,逐渐长大的小岛相连成网络状,只留下少量孤立的空白区,继续沉积的原子填补空白区使涂层连成一片表面粗糙的涂层。

同时采用 JSM-5700LV (JEOL 公司, JAPAN) SEM 测定 Nb 层厚度:1<sup>#</sup> 为 4.4 $\mu$ m; 2<sup>#</sup> 为 7 $\mu$ m; 3<sup>#</sup> 为 10 $\mu$ m, 研究结果表明:涂层越厚,其表面粗糙度越大。

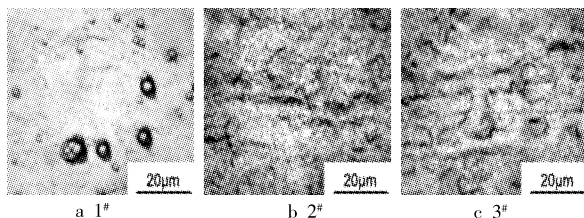


图 1 Nb 层表面形貌

Figure 1 Surface morphology of Nb-coatings

沉积后涂层组织为柱状晶,且在沉积过程中 Nb 层的生长不是致密的,存在着大量空隙,并且发生了择优取向,见图 2。

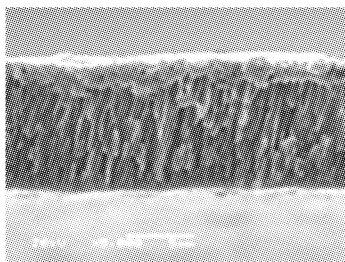


图 2 Nb 层横截面形貌

Figure 2 Cross-section morphology of Nb-coating

## 1.2 激光合金化

1) 设备选择及工艺制定 对预涂 Nb 的样品进行激光束合金化是在中国工程物理研究院进行,所用激光器为德国 Rofin-Sinar 公司生产的 2000SM 型快速轴流 CO<sub>2</sub> 激光器,采用直流激励方式进行激励。样品基体厚 4.6mm, 铌层厚 10 $\mu$ m; 光斑直径 0.4mm, 每道间距 0.8mm, 焦距 175mm; 合金化前把样品预热到 300 $^{\circ}$ C, 目的是减小激光加热过程中产生裂纹的倾向, 激光加热过程中采用 Ar 气保护, 采取的工艺如表 1。

表 1 激光束合金化工艺参数

Table 1 Parameters of laser beam alloying.

样品编号	激光功率/W	扫描速度/(mm $\cdot$ min <sup>-1</sup> )	备注
L1 <sup>#</sup>	1100	1500	连续 CO <sub>2</sub> 激光
L2 <sup>#</sup>	1300	600	连续 CO <sub>2</sub> 激光
L3 <sup>#</sup>	800	400	脉冲 CO <sub>2</sub> 激光(30Hz) 占空比 50%
L4 <sup>#</sup>	1800	400	连续 CO <sub>2</sub> 激光
L5 <sup>#</sup>	1700	600	连续 CO <sub>2</sub> 激光

使用 10% HF + 45% HNO<sub>3</sub> + 45% H<sub>2</sub>O 混合溶液对合金化后的样品进行腐蚀, 用 OLYMPUS 光学显微镜 (OM) 进行组织观察, 同时以腐蚀后合金化层与基体之间存在明显的分界线确定合金化层厚度, 使用与扫描电子显微镜相连的 OXFORD-7324 型

能谱仪 (EDS) 测定合金化层在 100 $\mu$ m 深度处的成分。

2) 组织和形貌 激光束合金化后, 样品表面呈黑色鱼鳞状, 且凹凸不平, 无裂纹出现。合金成分主要由激光束功率决定, 随着激光束能量的增加, 熔化层变深和变大, 含 Nb 量也随着降低, 合金化层由  $\alpha$ -Zr 和  $\beta$ -Zr 混合相组成, 并且随着 Nb 含量的增加,  $\beta$ -Zr 相所占的比例增加。

图 3a、图 3b、图 3c 中分别是 Zr-4 样品 L1<sup>#</sup>、L4<sup>#</sup>、L5<sup>#</sup> 合金化层的显微组织。合金化层的组织为树枝晶, 且在枝晶中间存在少量的析出物, 并且随着冷却速度的增加, 枝晶间距变小, 析出物的尺寸变小。当激光加热结束后, 结晶首先在固液界面上未熔化的晶体上发生, 并且通过基体的迅速冷却, 结晶以枝晶方式从固液界面向熔池内部迅速延伸, 形成明显的外延生长特征的枝晶组织, 即枝晶生长具有取向性, 总是从固液界面指向表面。在如此迅速的冷却条件下, 试样的相发生马氏体转变, 如图 3b、图 3c, 马氏体呈现板条状和鱼骨状。

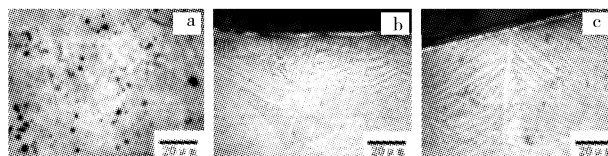


图 3 Zr-4 合金激光表面 Nb 合金化后的横截面组织

Figure 3 Cross-section structure of as-received Zr-4 and Nb-alloying Zr-4

用带有能谱仪的扫描电镜对合金化层进行分析后得知, 合金化层 Nb 的分布比较不均匀, 由于 Nb 的密度大于 Zr-4 合金中的其它合金元素, 熔化层在重力和黏度梯度的作用下, 发生对流; 但是又由于凝固时间太短, 对流不能充分进行, 造成 Nb 元素在合金化层分布不均匀。合金化层距离表面 100 $\mu$ m 深度处的成分如表 2 所示, 可以看出对于相同的扫描速度 (L2<sup>#</sup> 和 L5<sup>#</sup>), 输入功率越大, Nb 元素的烧损量越大; L3<sup>#</sup> 和 L4<sup>#</sup> 与此相反, 可能与脉冲激光有关; 对于功率相似, 而扫描速度不同 L1<sup>#</sup> 和 L2<sup>#</sup>、L4<sup>#</sup> 和 L5<sup>#</sup>, 扫描速度对 Nb 分布无明显的影响, 可能的原因是 Nb 具有较高的熔点, 长时间加热所引起的烧损率与其他合金元素相似。

表 2 距表面 100 $\mu$ m 深处合金元素的质量分数

Table 2 Content of the main elements in 100 $\mu$ m depth from the surface.

样品编号	Zr	Nb	Sn
L1 <sup>#</sup>	96.81	2.31	1.08
L2 <sup>#</sup>	95.78	2.67	1.55
L3 <sup>#</sup>	97.43	1.86	1.70
L4 <sup>#</sup>	95.96	2.34	1.70
L5 <sup>#</sup>	96.60	1.84	1.56

## 1.3 电子束合金化

1) 工艺制定 通过计算确定电子束合金化的工艺参数如下: 束流密度为 11 ~ 12mA/cm<sup>2</sup>, 电压为 50kV; 扫描速度为 350mm/min。

2) 组织和形貌 通过观测合金化层的横截面, 可以测出合金化层的厚度约为 1.200mm, 与激光合金化层相比, 电子束合金化层较深, 这与其亚表面加热和吸收效率较高有关。电子束合金化样品表面形貌如图 4, 组织如图 5, 合金化层在 100 $\mu$ m 深度处主要元素的含量为:  $w$ (Zr) = 96.21%;  $w$ (Nb) = 2.29%;  $w$ (Sn) = 1.50%。



Figure 4 Photograph of electron beam alloyed layer

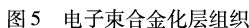


Figure 5 Optical micrograph of electron beam alloted layer

经过后续热处理和轧制后,合金化层的组织如图 6。由图 6a 可见马氏体结构不再明显,图 6b 显示合金化层中出现  $\beta$ -Nb 相,且析出相明显增多。合金化层的相由  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb 组成。

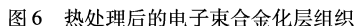


Figure 6 Optical micrograph of electron beam alloyed layer after heat-treatment

### 1.4 Nb 离子注入

1) 设备选择及工艺制定 离子注入是在中国工程物理研究院的多功能离子注入机上完成,采取的参数见表 3 和表 4<sup>[3-4]</sup>。

表 3 Nb 离子注入参数

Table 3 Parameters of Nb ion implantation.

样品编号	注入剂量/(个·cm <sup>-2</sup> )	加速电压/kV
i1 <sup>#</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	40
i2 <sup>#</sup>	2 × 10 <sup>17</sup>	40
i3 <sup>#</sup>	3 × 10 <sup>17</sup>	40

2) 组织和形貌 离子注入后样品的表面状态如图 7。图 7a、图 7b、图 7c 分别是样品 i1<sup>#</sup>、i2<sup>#</sup>、i3<sup>#</sup> 的显微组织。观察金相照片可以发现随着注入剂量的增加, 表面缺陷逐渐减少。缺陷多的, 表面粗糙; 缺陷少的, 表面平滑。

对 Nb 离子注入后的样品进行小角度 X 光掠影检测 (GAXRD), 如图 8, 发现注入层中生成了  $ZrO_2$  和 NbN。

**表 4 注入 Nb 离子价态组成和平均价态**  
**Table 4 The composition of Nb charge state in extracted ions and average charge stage.**

价态	质量分数/%	平均价态
Nb <sup>1+</sup>	3	
Nb <sup>2+</sup>	40	
Nb <sup>3+</sup>	39	Nb <sup>2.7+</sup>
Nb <sup>4+</sup>	16	
Nb <sup>5+</sup>	2	



Figure 7 Optical micrograph of surface in the ion-implanted layers.

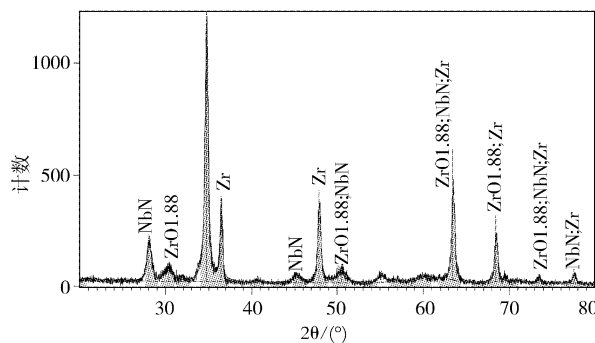


图8 样品 GAXRD

Figure 8 GAXRD

## 2 耐腐蚀性能测试

### 2.1 激光合金化样品阳极极化曲线

对热处理后的合金化层在  $1\text{mol/L}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行极化曲线测试,测试结果如图 9。可以看出经过激光合金化及其随后的热处理,合金化层在酸性溶液中的耐腐蚀性能有一定的改善。在极化曲线测试过程中,稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的锆合金表面形成一层致密的氧化膜,但是由于  $\text{ZrO}_2$  属于金属过剩型半导体,具有空孔型的晶格缺陷。氧通过阴离子空位进行扩散,而发生腐蚀。而加入的 Nb 元素比 Zr 具有更大的离子化势能,固溶在  $\text{ZrO}_2$  间的 Nb 使空孔的移动速率降低,提高耐腐蚀性,这正好就满足了阴极活性元素促进阳极钝化的耐蚀合金化原理。另一方面,激光表面合金化利用激光迅速加热、迅速冷却的特点,在添加新的耐蚀性元素 Nb 的同时使材料表面结构、成分和应力等均匀化,减小表面自由能差异,降低局部原电池的电动势,最终起到了减缓腐蚀的目的。

## 2.2 电子束合金化样品阳极极化曲线

对热处理后的合金化层在 1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液中进行极化曲线测试,测试结果如图 10。可以看出经过合金化及其随后的热处理,合金化层在酸性溶液中的耐腐蚀性能有一定的改善。

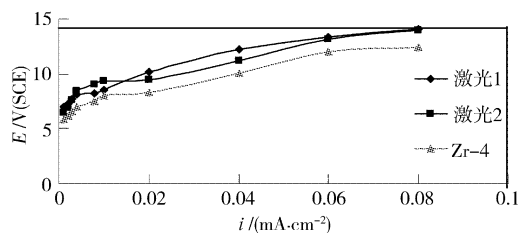


图9 经热处理激光合金化样品阳极极化曲线  
Figure 9 The polarization curves of the as-received zircaloy-4 and laser-alloyed layers after heat-treatment

据分析合金耐腐蚀能力改善可能是由于合金化及其随后的热处理在 Zr-4 合金中添加了 Nb 元素,同时,在近 Zr-4 合金表面处形成了富 Sn 的  $\beta$ -Zr 相,它也起到了阻止氧元素向 Zr-4 合金内部扩散的作用,且 Nb 元素可能达到了平衡浓度,致使合金化层组织细密,阻碍了氧的扩散。

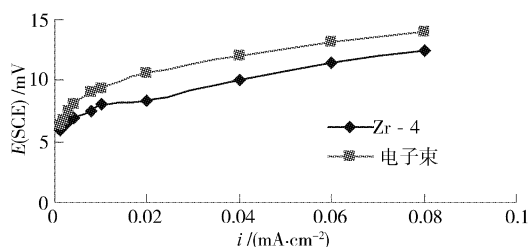


图10 电子束合金化层热处理后的极化曲线  
Figure 10 The polarization curves of zircaloy-4 and electron beam alloyed layer

### 2.3 Nb 离子注入样品阳极极化曲线

从图 11 可以看出 Nb 离子注入 Zr-4 合金能够明显改善合金耐酸性溶液腐蚀的能力,这与生成的 NbN 具有很强的抗腐蚀性有关;同时,由于注入剂量  $< 1 \times 10^{18}$  个/cm<sup>2</sup>,且 Nb 离子半径与 Zr 离子半径相差不大,所以注入后能够改善注入层表面氧化膜的塑性,使其在氧化时不易开裂和剥落,从而降低其腐蚀速度<sup>[5]</sup>。当注入剂量在  $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$  个/cm<sup>2</sup> 范围内时,随着注入剂量的增加,耐腐蚀能力增强。

## 3 结论

1) 采用直流磁控溅射的方法在 Zr-4 合金表面预置 Nb 层,

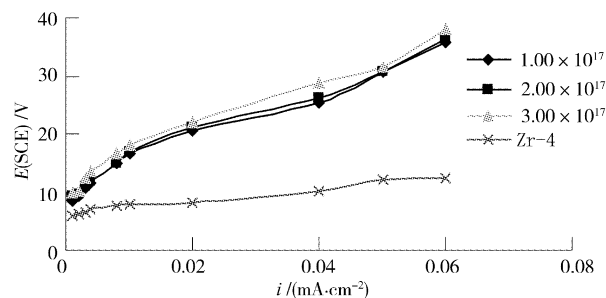


图11 未注入样品和3种注入不同剂量的 Nb 离子样品在 1mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线  
Figure 11 The polarization curves of the non-implanted sample and three sample implanted with different dose niobium ions in 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water solution

沉积后涂层组织为柱状晶,而且在沉积过程中 Nb 层的生长不致密,存在着大量的空隙,且发生了择优取向。

2) 激光合金化层 Nb 的分布比较不均匀,Nb 元素的加入减小了表面自由能差异,降低局部原电池的电动势,起到了减缓腐蚀的目的。

3) 电子束合金化层的厚度约为 1.200mm,由  $\alpha$ -Zr 和  $\beta$ -Nb 相组成,其合金表面处形成的富 Sn 的  $\beta$ -Zr 相阻碍了氧的扩散,提高了合金耐蚀能力。

4) Nb 离子注入后合金注入层中生成了 ZrO<sub>2</sub> 和 NbN,当注入剂量在  $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{17}$  个/cm<sup>2</sup> 范围内时,随着注入剂量的增加,耐腐蚀能力增强。

### [参考文献]

- [1] 吴华,范洪远,应诗浩,等. 表面处理对锆合金性能的影响[J]. 金属热处理,2006,31(1):17-19
- [2] 周长春,范洪远,张立杰,等. 改善锆合金点状腐蚀的措施[J]. 表面技术,2006,35(3):76-78
- [3] 彭德全,白新德,薛祥义,等. 钼离子注入对锆4合金耐腐蚀性的影响[J]. 核技术,2004,27(9):671-675
- [4] 陈小文,白新德,余任泓,等. 钇离子注入锆的动电位极化曲线研究[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(2):153-156
- [5] 陈勇军,史庆南,左孝青,等. 金属表面改性——离子注入技术的发展与应用[J]. 表面技术,2003,32(6):4-7

## 欢迎订阅 2008 年《中国表面工程》杂志

由中国科协主管、中国机械工程学会主办的《中国表面工程》杂志是工程类学术性科技期刊,办刊宗旨是促进表面工程学科发展、学术交流,促进表面工程研究成果转化为生产力,为机电产品提升性能、提高质量和解决高技术维修难题服务。其编委会由 81 位国内外知名专家学者组成。

综合报导国内外表面科学与工程发展方向、现状和我国表面工程理论研究和实际应用,尤以纳米工程、自修复技术、新能源及重大工程中的表面工程研究成果为主。办刊理念是“表面工程出效益出生产力”。读者对象是科研院所、高等院校和工矿企业中从事表面工程研究、教学、生产、管理的科技人员。

本刊为双月刊,大 16 开,54 页,国内外公开发售,邮发代号:82-916 单价 10 元/期 全年 60 元。全国各地邮局均可订阅,也可与本刊编辑部直接联系破订或零购,联系人:陈素珍。编辑部地址:北京丰台区杜家坎 21 号《中国表面工程》编辑部(100072)

电话:(010)66719325

传真:(010)66718873

E-mail: cse1988@263.net