

锆离子注入锆-4 合金缺陷的慢正电子研究*

郝小鹏^{1,2)} 王宝义¹⁾ 于润升¹⁾ 魏 龙¹⁾

1) 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2006 年 10 月 30 日收到, 2007 年 4 月 6 日收到修改稿)

采用慢正电子束多普勒展宽谱研究了 Zr 离子注入 Zr-4 合金产生的缺陷及其退火回复行为, 发现经过大于离子注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的样品所产生的缺陷在注入过程中已经回复, 而对剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品做 300°C 退火处理, 其缺陷基本回复, 得出合金缺陷回复能较低的结论. 考虑到材料的缺陷含量越高, 其抗腐蚀性能越差, 在辐照环境下通过给材料保持一定温度, 即可使其缺陷得到较好回复, 从而提高材料的抗腐蚀性能.

关键词: 锆离子注入, 慢正电子束, 缺陷

PACC: 6170T, 6780M, 7870B

1. 引 言

锆-4 (Zr-4) 合金低热中子俘获截面大, 抗腐蚀性能好, 机械强度高, 等优点, 在核工业中常被用作反应堆覆盖层材料^[1]. 在中子特别是快中子的长期辐照下, 合金的微观结构以及物理性能会发生改变^[2,3]. 研究表明, 中子和离子辐照能极大的影响锆合金的性能^[4]. 离子注入可以在短时间内产生大量的离位原子, 而不发生核反应, 同时可以精确控制注入条件, 因而能够用来模拟锆合金在中子辐照条件下的辐照损伤情况.

本文采用慢正电子束流技术^[5]研究了不同 Zr 离子注入剂量下 Zr-4 合金中产生的缺陷构型及其回复行为, 讨论了注入剂量对样品中缺陷和氧化物的影响.

2. 样品制备

实验制备了 Zr-4 合金样品, 其合金成分为 1.4wt% Sn, 0.23wt% Fe, 0.1wt% Cr, $60 \times 10^{-6} \text{ wt% Ni}$, 其余为 Zr; 四个 Zr-4 合金样品的注入剂量分别为 1×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. 样品经打磨、清洗及化学抛光后, 在金属蒸气真空弧

(MEVVA) 源注入机进行离子注入, 注入室本底真空为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. 由于注入机没有磁分析器, 因此离子化后的锆离子由 1% Zr^+ , 47% Zr^{2+} , 45% Zr^{3+} 和 7% Zr^{4+} 组成. 当加速电压为 50 kV 时, 一价锆离子的注入能量为 50 keV, 二价锆离子的注入能量为 100 keV, 三价锆离子的注入能量为 150 keV, 四价锆离子的注入能量为 200 keV. $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入剂量样品注入过程中的束流密度为 $3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 样品升温低于 50°C, 其他注入剂量样品注入过程中的束流密度为 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 样品的温度升高约为 170°C.

本实验中的慢正电子束流装置采用了 ^{22}Na 慢正电子束流系统^[6]. 慢正电子束流能量范围在 0.1—30 keV, 湮没 γ 射线多普勒展宽采用 S 和 W 参数表征, S 参数定义为湮没峰的中心区域 (510.56—511.44 keV) 的计数与整个谱线的总计数之比, W 参数定义为高动量区域 (505.05—508.5, 513.5—516.95 keV) 的计数与总计数的比值.

一般而言, 当正电子在样品中发生缺陷捕获湮没时, 由于正电子被局域在缺陷处, 使其与核心电子的湮没概率减小, 多普勒展宽谱变窄, S 参数增大, 反映核心电子湮没信息的 W 参数减小. 对应每一个正电子入射能量, 测量计数为 5×10^5 , 以保证足够的统计精度. 不同能量正电子的平均入射深度 \bar{Z} (nm) 可以表示为方程^[7]

* 国家自然科学基金(批准号: 10275076, 10275077, 10475096) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangboy@mail.ihep.ac.cn

$$\bar{Z} = (40/\rho)E^{1.6}, \quad (1)$$

其中 ρ 是样品的密度(单位: g/cm^3), E 是正电子入射能量(单位: keV).

3. 实验结果与分析

图 1 为经过不同剂量 Zr 离子注入的样品 S 参数与入射正电子能量的关系曲线. 对于未注入样品, 其 S 参数随着注入正电子能量的增加而不断增大, 最后达到 Zr-4 合金基体的 S 参数值(基体的 S 参数值归一化后为 1). 对于注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的样品, S 参数随着正电子能量的增加而迅速的增大, 约在正电子能量为 6 keV 左右时达到最大, 然后逐步减小, 最后达到合金基体的 S 参数值. Zr 离子注入使合金样品产生大量的微观缺陷, 正电子进入材料内部被注入产生的缺陷俘获, 并发生湮没, 从而导致 S 参数增大. 从图中可以发现, 在约 150 nm 的深度(根据方程(1)计算得到正电子的入射深度)注入缺陷的有效浓度最大. 而对于注入剂量分别为 1×10^{16} , 5×10^{16} 和 1×10^{17} 的三个样品, 其 S 参数的变化与 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 剂量注入样品明显不同. 可以看到, 随着正电子注入能量的增加, S 参数先减小后增大, 并逐渐趋于基体 S 参数值. 对于低剂量注入样品($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 剂量注入样品), 离子束流密度为 $3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 样品升温低于 50°C . 而对于高剂量注入样品(其他三个注入样品), 注入实验的离子束流密度为 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 由于束流密度以及注入剂量的增加, 在离子束注入过程中, 样品温度升高非常显著, 实测样品的最大升温约为 170°C . 以上结果表

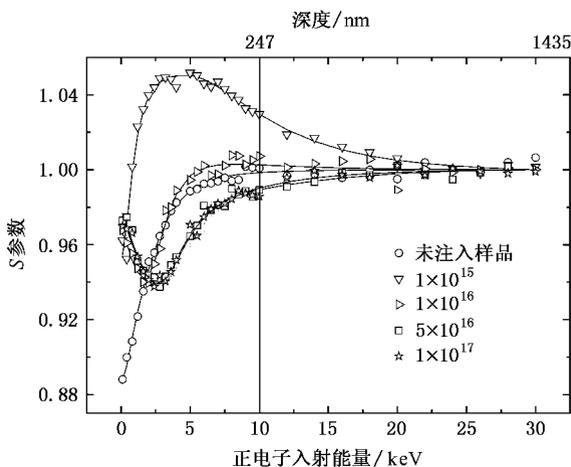


图 1 S 参数与入射正电子能量的实验测量结果(其中实线为 VEPFIT 拟合结果)

明, 随着离子束流强度和注入剂量的增加, 注入样品表面的温度大幅度升高, 而样品内部的温度可能远大于实测所得温度, 在这样的温度下已经足以使注入产生的缺陷发生回复.

为了进一步印证高剂量注入过程的温度升高导致样品缺陷发生回复的现象, 我们对低剂量注入的样品进行了真空退火处理, 退火温度为 300°C , 保温时间 1 h, 真空度高于 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 图 2(a) 给出了未注入样品、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 低剂量样品退火前及其经过 300°C 退火处理后的 S 参数与入射正电子能量的关系曲线.

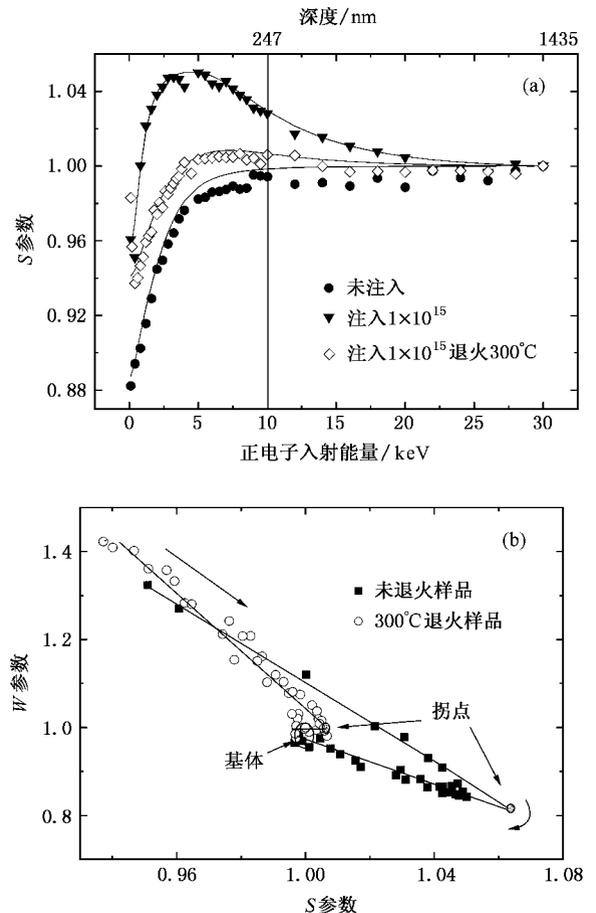


图 2 低剂量注入样品以及 300°C 退火处理后慢正电子束流测量结果(a)和对应的 S - W 曲线(b)

从图 2(a) 可以看出, 经过 300°C 退火处理, S 参数明显回落, 基本上与未注入样品的测量结果相近, 说明离子注入产生的缺陷发生了回复, 但是并没有完全消失. 图 2(b) 给出了对应的 S - W 曲线分析结果, 其中箭头的方向表示正电子入射能量增加的方向, 沿着曲线的缺陷部分和基体部分的直线做延长线有一交点, 即为拐点. 未退火样品的拐点远离 S -

W 曲线实验点, 而经过 300°C 退火样品的拐点则移动到 S - W 曲线上, 说明退火过程中注入缺陷的回复过程是下沉过程 (sink), 而非聚积过程。

上述实验结果表明, 低剂量离子束注入在样品中产生了大量的缺陷, 而由于注入过程中样品局部升温过高, 高束流密度、高剂量的辐照样品经注入产生的缺陷则发生回复。分析图 1 还可以看出, 高束流密度、高剂量辐照 (5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 样品在 2—15 keV 正电子入射能量范围内, 正电子湮没 S 参数比未注入样品的 S 参数还小。

我们采用 PHI-6 1 0/SAM 俄歇能谱仪分析了各样品表面氧化膜的深度分布。根据氦离子枪的溅射速度 (V)、溅射时间 (T) 和溅射深度 (D) 三者之间的关系, 得出表面氧化膜的深度分布。注入剂量从 1×10^{16} 至 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 对应的氧化膜厚度依次为 56 nm, 200 nm, 256 nm。结果表明, 随着离子注入剂量的增大, 样品表面氧化物的厚度迅速增加。

在离子注入剂量增加, 即样品温度提高的情况下, 表面氧化锆和真空腔体中残余的氧气发生反应, 使样品表面氧化物的厚度增加, 从而使 S 参数谷的位置向样品内部移动。而其中 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 样品在经过 S 参数谷以后 S 参数明显高于其他两个更高剂量样品, 这主要是由于注入时间的缩短导致样品

升温不足, 从而使缺陷回复不够完全造成的。

材料的抗腐蚀性能表明^[8]: $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品的抗腐蚀性能最差, 而其他注入剂量样品的抗腐蚀性能较强。主要是因为, 在 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入剂量样品中存在着大量的缺陷, 由于注入过程中束流密度低、辐照时间短, 使得样品本身温度升高幅度小, 缺陷未能及时回复, 从而降低了材料的抗腐蚀性能。

实验结果表明材料的抗腐蚀性能与材料的微观缺陷有着直接的关系, 因此在实际应用中, 给材料加上适当的温度, 就能使其缺陷得到较好回复, 从而提高材料的抗腐蚀性能。

4. 结 论

本文通过慢正电子束多普勒展宽谱研究了 Zr 离子注入 Zr-4 合金产生的缺陷及其退火回复行为, 发现经过大于离子注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的样品所产生的缺陷在注入过程中已经回复, 而对注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的样品做 300°C 退火处理其缺陷基本回复, 得出合金缺陷回复能较低的结论。考虑到材料的缺陷含量越高, 其抗腐蚀性能越差, 本文认为, 在辐照环境下通过给材料保持一定温度, 即可使其缺陷得到较好回复, 从而提高材料的抗腐蚀性能。

- [1] Wilson P D 1996 *The Nuclear Fuel Cycle from Ore to Waste* (New York: Oxford University Press)
- [2] Knief R A 1997 *Nuclear Engineering: Theory and Technology of Commercial Nuclear Power* (New York: Hemisphere Publishing Corporation) p 74
- [3] Holt R A, Gilbert R W 1986 *J. Nucl. Mater* **137** 185
- [4] XU J, Bai X D, He F, Wang S G, He X Z, Fan Y D 1999 *J. Nucl. Mater* **265** 240
- [5] Hu Y F, Beling C D 2005 *Chin. Phys.* **14** 2293

- [6] Wei Q, Liu H, He S Y, Hao X P, Wei L 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 5521 (in Chinese) [魏强、刘海、何世禹、郝小鹏、魏龙 2006 物理学报 **55** 5521]
- [7] van Veen A, Schut H, de Vries J, Hakvoort P A, Ijpm M R 1990 *AIP Conf. Proc.* No. **218** (New York: AIP) p 29
- [8] Peng D Q, Bai X D, Chen X W, Zhou Q G, Liu X Y, Deng P Y 2004 *Nucl. Pow. Eng.* **25** 361 (in Chinese) [彭德全、白新德、陈小文、周庆刚、刘晓阳、邓平晔 2004 核动力工程 **25** 361]

Zirconium-ion implantation of zircaloy-4 investigated by slow positron beam^{*}

Hao Xiao-Peng^{1,2)} Wang Bao-Yi^{1)†} Yu Run-Sheng¹⁾ Wei Long¹⁾

¹⁾ *Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

²⁾ *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 30 October 2006 ; revised manuscript received 6 April 2007)

Abstract

The effect of Zr-ion implantation into zircaloy-4 and the defect recovery was investigated by slow positron beam. Specimens were implanted by zirconium ions with doses ranging from 1×10^{15} to 1×10^{17} ions/cm² using a MEVVA source at an extract voltage of 50 kV. It was found that defects in the samples irradiated with a dose above 1×10^{16} ions/cm² has been recovered during the implantation process, and the thickness of oxide layer increases as indicated by auger electron spectroscopy (AES) measurements. Meanwhile, the defects in the sample implanted with a dose of 1×10^{15} ions/cm² turns out to be recovered after annealing at 300°C in high vacuum for 1 hour, showing the corresponding the recovery energy of defects is very low. We propose the method of keeping the material at an appropriate temperature during implantation to improve the corrosion resistance of Zr-4 alloy, according to the relationship between the defect concentration and the corrosion resistance.

Keywords : zirconium-ion implantation, slow positron beam, defect

PACC : 6170T, 6780M, 7870B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275076, 10275077, 10475096).

[†] Corresponding author. E-mail : wangboy@mail.ihep.ac.cn