

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0967 - 06

铀表面 Ti/Al 复合镀层在腐蚀气体中的腐蚀行为^①

白 彬, 杨江荣, 陆 雷, 鲜晓斌, 郎定木, 董 平

(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘 要: 研究了铀表面磁控溅射离子镀 Ti/Al 复合镀层在 200~ 500 ℃温度范围, 分别在 0.05 MPa 的 O₂、H₂O 和 HCl 气体中的腐蚀失效形式。采用俄歇电子能谱(AES)分析了腐蚀后腐蚀介质元素在复合镀层中的深度分布, 并采用有限元分析方法计算了在腐蚀加热和冷却过程中复合镀层的应力变化。结果表明: O₂、H₂O、HCl 引起铀表面 Ti/Al 复合镀层的反应腐蚀温度依次降低, 界面分离是 Ti/Al 复合镀层抗气体加热腐蚀的主要失效形式, Al/U 和 Ti/Al 界面分别成为 Ti/Al 复合镀层在含 O 气氛和 HCl 气体中加热腐蚀的薄弱环节; 镀层从界面剥离主要是腐蚀气体从镀层缺陷渗透到界面, 降低界面的结合力, 从而产生应力引起的。

关键词: Ti/Al 复合镀层; 铀; 腐蚀; 界面; 应力

中图分类号: TG 172.3; TG 174.3⁺ 1

文献标识码: A

Corrosion behavior of Ti/Al dual coating on uranium in corrosive gas

BAI Bin, YANG Jiang-rong, LU Lei, XIAN Xiao-bin, LANG Ding-mu, DONG Ping

(Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The corrosive behavior of Ti/Al dual coating on uranium prepared by magnet-sputtering ion plating technique was investigated under the condition of 0.05 MPa O₂, H₂O or HCl atmosphere at 200 - 500 ℃. The depth profile of corrosive elements in Ti coating was analyzed by Auger Electron Spectroscopy(AES). The stress distribution in the dual coatings was evaluated by the finite element method during rising and cooling processes. The reaction temperature of the Ti/Al dual coating with O₂, H₂O and HCl gases was found to be decreased. The Ti/Al dual coating on uranium was spalled at Al/U interface after hot corrosion in O₂ and H₂O atmosphere, and Ti coating was separated from Ti/Al interface in HCl atmosphere. Both Al/U and Ti/Al interfaces of the Ti/Al dual coating on uranium are the worst anti-corrosion region against O₂, H₂O and HCl gases. The stress leads to failure of the dual coating at the interface after O or Cl element diffuses into the interface and reacts with the metal.

Key words: Ti/Al dual coating; uranium; corrosion; interface; stress

金属铀抗腐蚀性能极差, 其腐蚀已成为重要的工程问题^[1]。早在 20 世纪 50、60 年代就有人开展了对铀的防腐蚀问题的研究。从早期的电镀到物理气相沉积, 直到近年来的离子束技术均已尝试用来防止铀及其合金的腐蚀。离子镀技术是制备表面镀层的较好技术, 美国在 20 世纪 70 年代已将该技术应用到铀的防腐蚀上。磁控溅射离子镀技术制备的

涂层在膜基结合力、组织致密性上均得到较大的改善^[2], 目前该技术已广泛应用于材料防腐蚀处理。在防止铀腐蚀的镀层中, Al 镀层是国内外的研究重点之一^[3], 但是, Al 镀层太软, 容易损伤, 而且容易受到 HCl 气体的腐蚀^[5]。Ti 膜已成为广泛研究的薄膜^[6~8], 其强度适中且耐 Cl⁻ 腐蚀。鉴于此, 作者研究了 Ti/Al 金属复合镀层体系。本文作者针对铀可

① 收稿日期: 2003 - 10 - 21; 修订日期: 2004 - 01 - 30

作者简介: 白 彬(1968 -), 男, 高级工程师。

通讯作者: 白 彬, 电话: 0816 - 3625967; E-mail: baibin0706@163.com

能受到的 O_2 、 H_2O 、 Cl^- 等气氛的腐蚀, 探讨了铀表面磁控溅射离子镀 Ti/Al 复合镀层在这些气氛中的腐蚀失效形式。

1 实验

铀试样经 $1.5\ \mu m$ 粒度机械抛光后在 LJT-0700 型磁控溅射离子镀膜机上先实施镀 Al, 再镀 Ti。然后将试样放入腐蚀容器中, 用机械泵将系统抽真空至约 3 Pa, 并用反应气体清洗管道及容器, 之后分别通入压力为 0.05 MPa 的 HCl 、 O_2 、 H_2O 气体, 关闭进气阀和抽气阀, 加热到 200、300、500 $^{\circ}C$, 保温腐蚀 1 h, 随炉冷却。

用 KYKY 1010B 型扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪进行了腐蚀前后试样表面的形貌观察和成分分析, 并用 PHI 650 SAM 型俄歇电子能谱仪分析腐蚀后的 Ti 镀层表层元素深度分布。

2 结果及讨论

2.1 Al/Ti 复合镀层的组织结构

图 1 示出了铀表面 Al/Ti 复合镀层断面和表面的 SEM 像。由图可见, Al 和 Ti 镀层的厚度分别为 11 和 $1.5\ \mu m$ 左右, Ti/Al 和 Al/U 界面结合较紧密; 涂层中晶粒较细小, 结晶状态较好。Ti 镀层主要由 hcp 结构的 α -Ti 组成; Ti 镀层沿 (002) 择优生长, 与镀层晶粒以柱状形式生长相吻合, 涂层表面的 X 射线衍射谱如图 2 所示。

2.2 Ti/Al 复合镀层在 O_2 中的加热氧化

在 200、300、500 $^{\circ}C$ 的 0.05 MPa O_2 环境中分别对铀表面 Ti/Al 复合镀层进行了腐蚀实验, 时间为 1 h。在 200 和 300 $^{\circ}C$ 的 O_2 环境中腐蚀后, 从试样表面形貌上观察不到腐蚀的发生, 图 3(a) 示出了在 300 $^{\circ}C$ 的腐蚀结果。但在 500 $^{\circ}C$ 腐蚀后, Ti/Al 镀层发生了整体剥落, 其 Ti 镀层表面已发生均匀鼓泡, 局部区域已产生了裂纹, 但进一步分析则发现未鼓泡区没有可见的腐蚀痕迹, 说明表层 Ti 膜氧化反应腐蚀不严重; 其 Al 镀层表面有大量的 U 均匀残留在膜上, 从 U 的俄歇电子能谱线形判断这些铀均已氧化。这些残留在 Al 表面的 U 的分布特征与 Eger^[3] 对铀表面 Al 离子镀层的失效方式和腐蚀机理的研究结果极为相似, 说明腐蚀产物形成的起始位置产生在 Al/U 界面, 镀层鼓泡是由镀

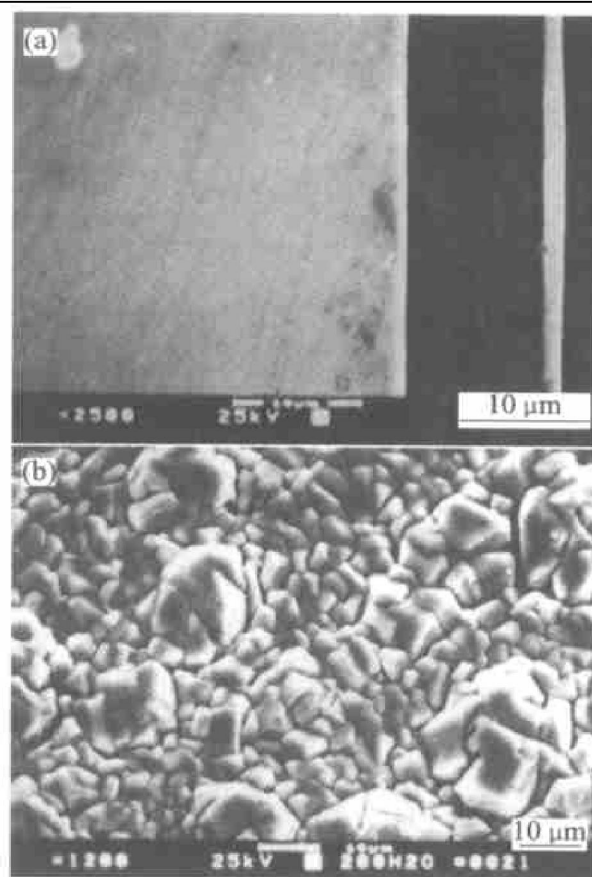


图 1 铀表面 Al/Ti 复合镀层的表面形貌

Fig. 1 Surficial morphologies of Al/Ti coating on uranium
(a) —Section; (b) —Surface

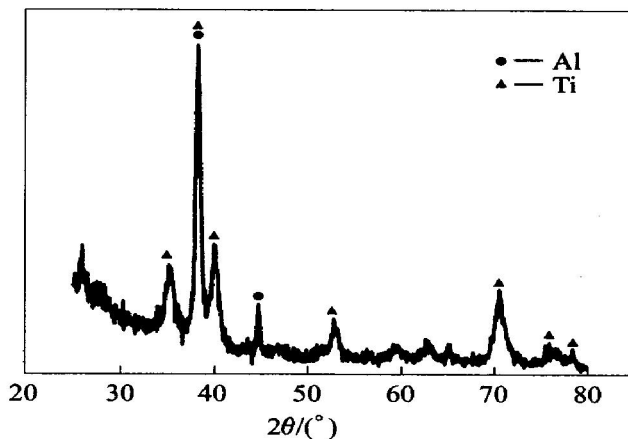


图 2 铀表面 Al/Ti 镀层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern for Al/Ti coating on uranium

层/基体界面的腐蚀产物肿胀所致。

用俄歇电子能谱仪进一步分析了氧化后 O 元素在 Ti 膜中的分布和 Ti 膜的表面化学结构。图 4 所示为相同条件下氧化后 O 在金属 Ti 和 Ti 膜中的俄歇电子能谱深度剖析结果, 由于 Ti 的活性较大和在镀层制备过程中真空室真空度较低, 制备的

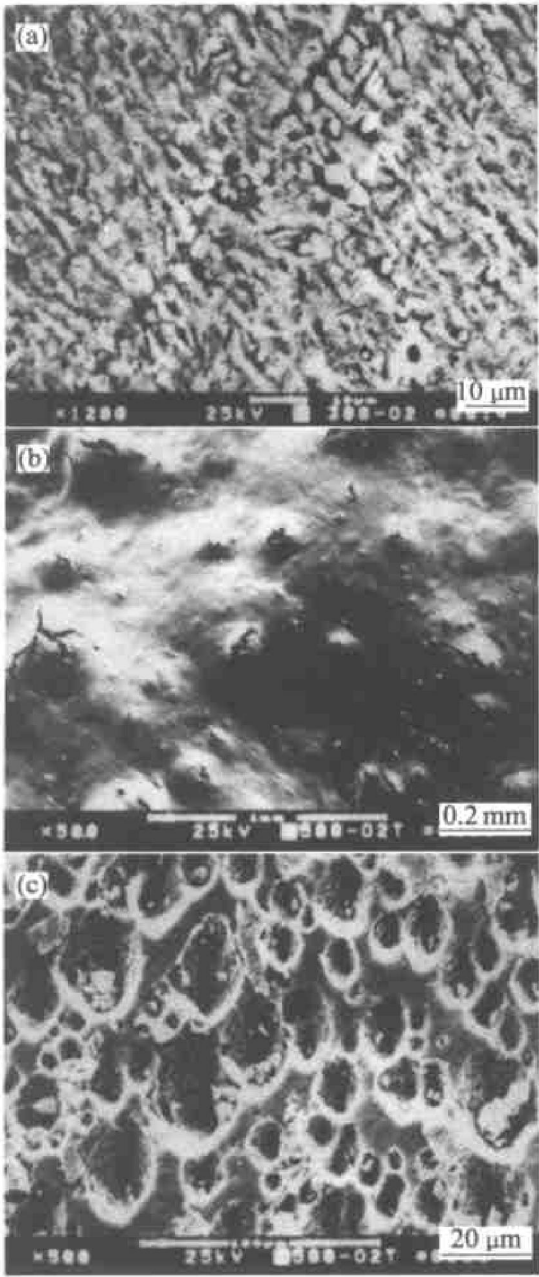


图 3 在 0.05 MPa O₂ 气氛中腐蚀 1 h 后铀表面 Ti/Al 复合镀层的表面形貌

Fig. 3 Surficial morphologies of Ti/Al dual coating on uranium after 1 h corrosion in 0.05 MPa O₂ atmosphere at different temperatures
(a) —300 °C;
(b) —500 °C, Ti side of spalled dual coating;
(c) —500 °C, Al side of spalled dual coating

Ti 膜本身含 O 约为 10% (摩尔分数)。可以看出, O 在 Ti 膜中的扩散速度比在金属中快得多, O 分布发生明显的拖尾现象, 显示镀层中的缺陷成为腐蚀介质扩散通道, O 通过这些通道可以扩散到铀基体上。从 Ti 的 LVV 俄歇电子谱线可知, 在本实验温度和条件下, 氧化层结构相同, 表面为 TiO₂, 次层

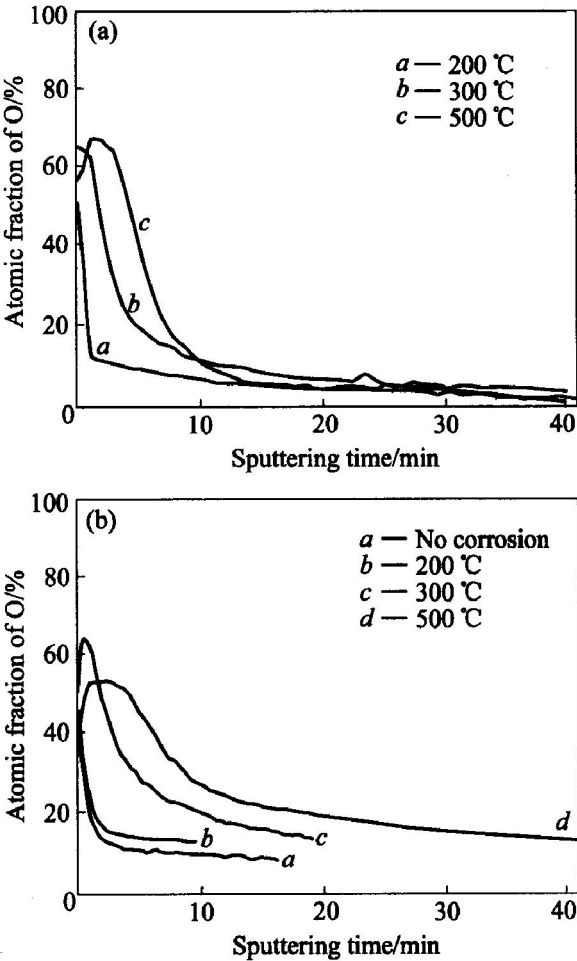


图 4 在 0.05 MPa O₂ 气氛中腐蚀 1 h 后 Ti 和 Ti 膜中的俄歇电子能谱深度分析

Fig. 4 AES depth profile of oxygen in bulk Ti (a) and Ti coating (b) corroded in 0.05 MPa O₂ atmosphere for 1 h

为低价氧化钛, 最后为固溶了 O 的 α -Ti。虽然随腐蚀温度升高, 氧化层厚度增加, 但其厚度均很小, 显示 Ti 膜表面的氧化反应腐蚀不严重, 与腐蚀后的形貌观察结果一致。由此表明, 从氧化反应腐蚀看, 腐蚀温度达到 500 °C 时, 该复合镀层中 Ti 膜表面腐蚀仍很轻; 从界面腐蚀看, Al/Ti 界面保持较好, 而 Al/U 界面是该复合镀层抗 O₂ 腐蚀的薄弱环节。

2.3 Ti/Al 复合镀层的 H₂O(汽) 腐蚀

利用单一水蒸汽对铀表面 Ti/Al 复合镀层进行了腐蚀实验。结果发现, 在 200 °C 腐蚀后 Ti/Al 镀层表面形貌未发生变化, 但在 300 °C 腐蚀时发生镀层整体剥落; 在 500 °C 腐蚀后剥落的膜层已脆化而成碎块, 表明镀层在 500 °C 下已发生明显的反应腐蚀。图 5 示出了在 300 °C 下 0.05 MPa 的 H₂O(g) 环境腐蚀后剥落的镀层和基体的表面形貌。由图可

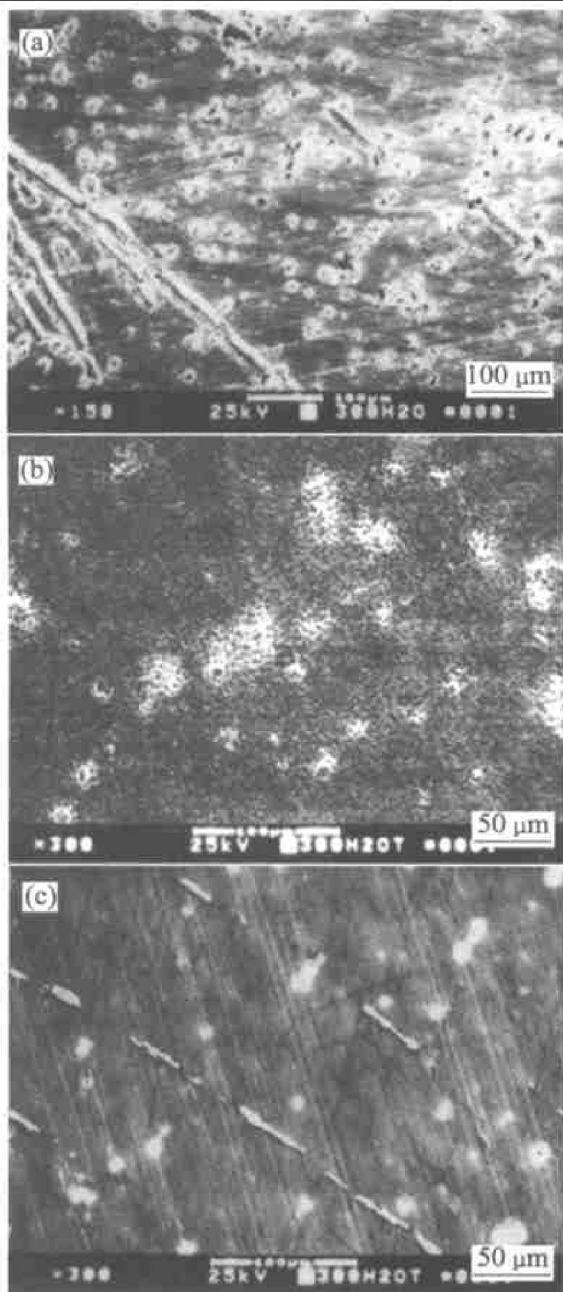


图5 300 °C时在0.05 MPa H₂O气氛中腐蚀1 h后铀表面的Ti/Al复合镀层的表面形貌

Fig. 5 Microstructures of Ti/Al dual coating on uranium after 1 h corrosion in 0.05 MPa H₂O atmosphere at 300 °C for 1 h

- (a) —Uranium side of spalled dual coating;
(b) —Ti side of spalled dual coating;
(c) —Al side of spalled dual coating

见, Ti/Al 镀层Ti侧未发现明显的腐蚀痕迹; 但镀层剥落后的铀试样表面形成了大量呈点状和竿状的U腐蚀坑, 对应的复合镀层的Al侧表面出现了凸起且已经氧化的形状与之相似的U, 说明这些点和竿状腐蚀坑是铀氧化、膨胀所致。结果显示这与O₂腐蚀相似, O在Al/U界面与U发生了反应并形成了氧化铀的腐蚀产物。

俄歇电子能谱仪对Ti膜深度分析表明, 经300

°C水汽腐蚀后, H₂O(g)分解的O扩散进入Ti镀层的深度较在金属Ti中深得多。这表明与O₂腐蚀一样, 镀层中的缺陷成为由H₂O在Ti膜表面分解产生的O的扩散通道。另外, 300 °C水汽腐蚀后Ti的LVV俄歇电子谱峰的峰形既不同于金属Ti的, 也不同于Ti的氧化物的, 说明已形成了Ti的氢化物。在500 °C水汽中腐蚀后Ti/Al复合镀层变脆可能与形成氢化物有关。H原子一旦进入Ti中, 改变了Ti的原子结构, 可加快O的扩散, 加剧Ti的氧化腐蚀。可见, Al/U界面也是Ti/Al复合镀层抗水汽腐蚀的薄弱环节, 同时单一水汽在500 °C对Ti/Al复合镀层的反应腐蚀较O₂强。

2.4 Ti/Al复合镀层的HCl腐蚀

图6示出了铀表面Ti/Al复合镀层在200、300 °C下0.05 MPa的HCl气氛中腐蚀后的SEM像。由图可见, 200 °C腐蚀后, Ti/Al镀层表面起皱, 形

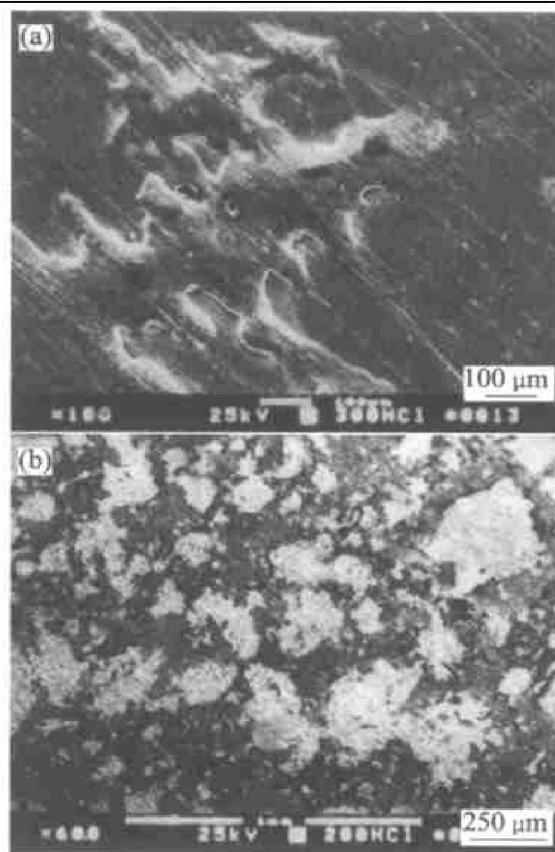


图6 不同温度时0.05 MPa HCl气氛中腐蚀1 h后铀表面Ti/Al复合镀层的表面形貌

Fig. 6 Microstructures of Ti/Al dual coating on uranium after 1 h corrosion in 0.05 MPa HCl atmosphere at different temperatures

- (a) —200 °C; (b) —300 °C

成大面积的鼓泡区和舌状区, 鼓泡区的膜层结构仍

然致密。能谱分析表明鼓泡区域为 Ti 膜且其表面未发现 Cl 元素。舌状区为 Ti 膜剥落后裸露出的含有大量 Cl 的 Al 膜, 这不但说明 Cl^- 与 Ti 反应较弱而与 Al 反应较强烈, 而且显示由于 Ti/Al 界面结合力降低, 在应力作用下使 Ti 膜在 Al/Ti 界面局部分离。300 °C 时, 腐蚀加剧, 发生了明显的反应腐蚀, 并引起 Ti 膜从 Al/Ti 界面剥落, 在严重的腐蚀区还发生了 Ti/Al 镀层从 U/Al 界面剥落; 另外, 裸露的 Al 镀层与 Cl 反应, 形成的氯化铝发生膨胀而导致 Al 镀层龟裂, 其形貌与金属 Al 被 HCl 腐蚀后的特征相似^[5]。由此可见, Ti 膜与 HCl 之间发生了比与 H_2O 更明显的反应腐蚀, 腐蚀温度下降。同时 Cl 元素从 Ti 膜的孔隙、晶粒界面等渗入到了 Ti/Al 界面处。Ti/Al 界面是铀表面 Ti/Al 复合镀层抗 HCl 气体腐蚀的薄弱环节。

从以上分析可知, 虽然超过一定的加热温度后, 铀表面 Ti/Al 复合镀层的 Ti 膜表面与 O_2 、 H_2O (g) 和 HCl 腐蚀气体发生了较明显的化学反应腐蚀, 但首先发生的是 Al/U 或 Ti/Al 界面分离, 说明界面分离是铀表面 Ti/Al 镀层在含 O 气体和 HCl 气体中加热腐蚀时的主要失效形式。

当镀层对腐蚀气体起物理隔绝作用时, 镀层界面失效通常必须满足以下条件^[9, 10]: 腐蚀介质从镀层缺陷进入镀层/界面, 优先与界面元素反应, 降低界面结合力并在应力作用下使镀层分离失效。呈柱状的细晶 Ti/Al 镀层提供了 O、Cl 原子快速扩散的通道。虽然 O 与 Ti 和 Al 作用弱^[3, 11], 但能与 U 发生强烈反应而形成破坏镀层的 UO_2 ; Cl 与 Ti 作用弱但能与 Al 反应并形成晶格膨胀的 AlCl_3 ^[5]。这给镀层在 O_2 、 H_2O (g) 和 HCl (g) 气氛中 Al/U 和 Ti/Al 界面分离失效提供了必要条件。

同时有两种形式给镀层剥落提供了应力: O 与 U 形成的 UO_2 和 Cl 与 Al 形成的 AlCl_3 产生的组织应力, 和在加热过程中由温度梯度或膨胀系数不同而引起热应力。金属 Al 与 Ti, U 的热膨胀系数相差较大, 在加热、保温和冷却过程中将产生较大的热应力。实验中用有限元方法计算了铀表面 Ti/Al 镀层试样在加热和冷却过程中的应力变化和腐蚀冷却完毕后试样的残余应力, 结果见图 7。由于径向应力变化较环向应力和轴向应力小得多, 而环向应力和轴向应力相当, 图中仅示出了环向应力分布。由图可见, 试样在不同温度腐蚀并冷却至室温后, Al/U、Ti/Al 界面存在较大的残余拉应力, 随着腐蚀温度升高, 残余应力增加; Ti/Al 界面处的应力比 Al/U 大; 在升温过程中, 在 Al/U、Ti/Al 界面均产

生压应力, 分别升温至 50 和 250 °C 达到最大, Al/U 界面处的压应力比 Ti/Al 小得多; 在降温过程中压应力逐渐过渡到拉应力。可见, 在降温过程中最容易引起镀层破裂和剥离, 在升温或保温过程中镀层容易起皱。由 O_2 腐蚀后剥落的铀试样与相同腐蚀条件下的铀试样腐蚀形貌相同判断, 镀层从 Al/U 界面剥落是在保温腐蚀过程中由在界面形成的腐蚀产物产生的组织应力而非在降温过程中产生的轴向拉应力引起的。而对于 H_2O (g) 腐蚀, 镀层剥落后的铀试样表面仍覆盖较大面积的 Al, 镀层的剥落可能是在降温过程中由轴向拉应力引起的。被 HCl 腐蚀时, Ti/Al 结合力减弱, 在保温腐蚀过程中, 由于 Ti 镀层的压应力比 Al 镀层大, Ti 镀层起皱。

可见, 镀层缺陷浓度的大小对镀层抗腐蚀性能有重要影响, 复合镀层的应力是镀层失效的直接动

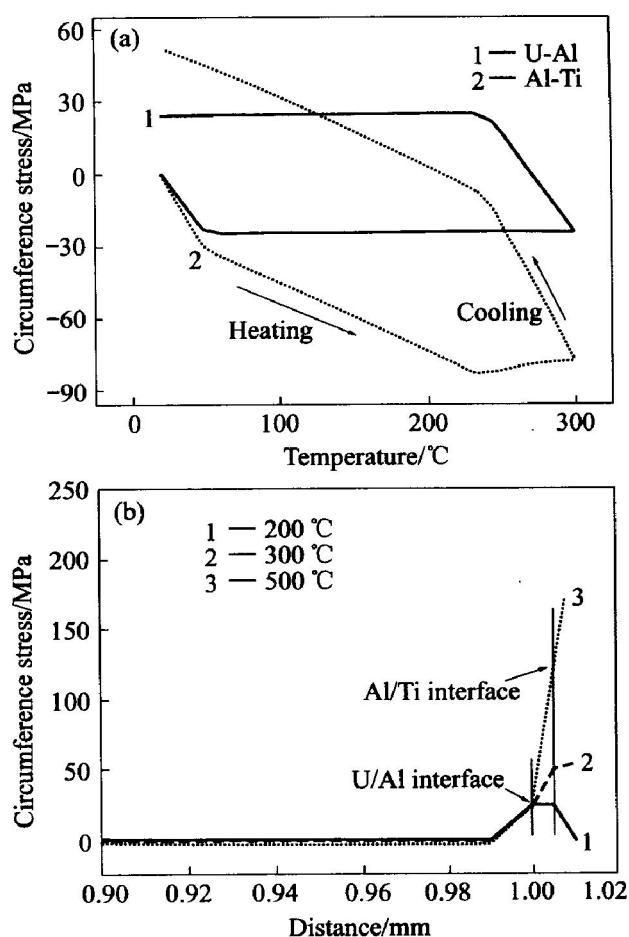


图 7 腐蚀冷却后试样的环向应力分布

Fig. 7 Circumference stress distribution after corrosion and cooling

- (a) —Stress at interface during heating and cooling;
 (b) —Residual stress distribution along axial direction of specimen after cooled to room temperature

力。因此, 提高 Ti/Al、Al/U 界面结合力和镀层的致密性是进一步改善铀的耐腐蚀性能的重要途径。

3 结论

O₂、H₂O、HCl 对铀表面 Ti/Al 复合镀层的腐蚀依次增强, 表面反应腐蚀温度依次下降, 但是界面分离是铀表面 Ti/Al 镀层抗气体加热腐蚀的主要失效形式, Al/U 和 Ti/Al 界面分别成为铀表面 Ti/Al 复合镀层抗含 O 气氛和 HCl 热腐蚀的薄弱环节。由 Al 的膨胀系数远大于 U 和 Ti 而引起的热应力、和腐蚀性气氛从镀层缺陷进入到界面后与基底金属发生的反应, 是导致铀表面 Ti/Al 复合镀层的 Ti/Al、Al/U 界面分离失效的主要因素。

REFERENCES

- [1] Winer K A. Initial stage of uranium oxidation: a surface study[R]. UCRL - 53655. 1985.
- [2] Gunasekhar K R, Srinivasulu S, Swarnalatha M. Structure and microstructure of ion-plated titanium films[J]. Thin Solid Films, 1994, 252: 7 - 13.
- [3] Egert C M. A theory of corrosion of substrates with protective metallic coatings[J]. Corrosion, 1988, 44(1): 36.
- [4] 吕学超, 汪小淋, 鲜晓斌, 等. 偏压对铀上磁控溅射镀铝层微结构及残余应力的影响[J]. 原子能科学技术, 2002, 37(增刊): 121 - 126.
Lǚ Xuēchao, WANG Xiǎolin, XIAN Xiǎobin, et al. The effects of bias voltage on microstructure and residual stress of magnet-sputtering ion plating coating Al on uranium[J]. Nuclear Science and Technology, 2002, 37(suppl): 121 - 126.
- [5] 白彬, 鲜晓斌, 蒋春丽. 铀上铝镀层抗 HCl 气体腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(9): 377 - 381.
BAI Bin, XIAN Xiǎobin, JIANG Chunli. Corrosive behavior of ion-plating Al coating on uranium in HCl containing atmospheres[J]. Corrosion and Protection, 2002, 23(9): 377 - 381.
- [6] Gunasekhar K R, Srinivasulu S, Swarnalatha M. Structure and microstructure of ion-plated titanium films[J]. Thin Solid Films, 1994, 252: 7 - 13.
- [7] Roberto H. Ion beam mixing of Ti/TiN multilayers for tribological and corrosion protection[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2001, 175 - 177: 630.
- [8] Vaquila, Passeggi M C G, Ferron J. Oxidation process in titanium thin films[J]. Phys Rev B, 1997, 55(20): 13925.
- [9] 刘长清, 金柱京. 离子镀钛和氮化钛的电化学腐蚀特征[J]. 材料保护, 1992, 25(6): 39 - 45.
LIU Changqing, JIN Zhujing. Electrochemical corrosion characteristic of Ti and TiN with ion plate[J]. Materials Protection, 1992, 25(6): 39 - 45.
- [10] Cunha L, et al. Corrosion of CrN and TiAlN coating in chloride-containing atmospheres [J]. Surf Coat Technol, 1999, 116 - 119: 1152.
- [11] Mendoza S M, Vergara L I, Passeggi M C G, et al. Metal-metal and metal-oxide interaction effects on thin film oxide formation: the Ti/TiO₂ and TiO₂/Ti cases[J]. Applied Surface Science, 2003, 211: 236.

(编辑 龙怀中)