

Экзоэлектронная эмиссия окисленного сплава Zr—1% Nb

КОРТОВ В. С., САЕНКО Г. П., ПОЛЕЖАЕВ Ю. М., ГАПРИНДАШВИЛИ А. И.,
АНИСИМОВА И. А.

УДК 669.296:542.943

В настоящее время известны многочисленные научные и технические приложения эффекта экзоэлектронной эмиссии (ЭЭЭ) [1, 2], основанные на ее высокой чувствительности к структуре тонких поверхностных слоев материалов. В частности, описано успешное применение метода экзоэмиссии для определения малых количеств примесей в реакторном графите [3], оценки пористости материалов [4], изучения процессов кристаллизации урановых расплавов [5], дозиметрии [6].

В свете современных представлений ЭЭЭ — это низкотемпературная эмиссия электронов, сопровождающая физико-химические процессы в поверхностных слоях твердых тел. Она обнаруживается на поверхностях, находящихся в неравновесном состоянии, при подведении небольших количеств стимулирующей энергии (тепловой, световой). Неравновесность поверхности возникает в том случае, когда твердое тело подвергается внешним энергетическим воздействиям (механическим и тепловым нагрузкам, облучению, контакту с химически активными средами и т. п.).

Одно из возможных приложений эффекта ЭЭЭ связано с изучением процессов коррозии конструкционных материалов. Исследования показывают зависимость параметров ЭЭЭ от структуры, дефектности, толщины окисных пленок на металлах [7, 8]. Для изучения взаимосвязи коррозионных процессов с экзоэмиссионными характеристиками используются цирконий и его сплавы, так как окисные пленки циркониевых сплавов содержат анионные дефекты, которые, согласно работе [9], могут создавать активные эмиссионные центры. Поэтому окисленные циркониевые сплавы являются весьма эффективными экзоэмиттерами, что подтвердили предварительно проведенные эксперименты [10].

Настоящая работа посвящена изучению экзоэмиссионных параметров сплава Zr—1% Nb после различной технологической обработки его поверхности.

Методика измерений и подготовка образцов

Экзоэлектронную эмиссию измеряли в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ торр с использованием вторично-электронного умножителя ВЭУ в качестве детектора электронов. Возникшие на на-

грузке ВЭУ электрические импульсы регистрировали комплектом радиометрической аппаратуры [11]. Фон измерительного тракта составлял 1—2 *имп/сек*.

Для экспериментов использовали образцы сплава Zr—1% Nb размером $20 \times 20 \times 2$ мм, отожженные перед обработкой при температуре 580° С в течение 3 ч. Часть образцов окислялась в различных средах по режимам, указанным в таблице.

Для повышения чувствительности измерений ЭЭЭ на неокисленных образцах применяли комбинированную фототермостимуляцию — нагрев со скоростью 15—18 град/мин при одновременном освещении фильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы, не вызывавшим фотоэмиссию у отожженных образцов. Длину волны стимулирующего света задавали с помощью монохроматора или интерференционных фильтров. Окисленные образцы возбуждали электронной бомбардировкой (ток 100 мкА, ускоряющее напряжение 1 кВ) и нагревали в темноте.

Представленные кривые получены при усреднении результатов измерений на 3—5 образцах. Максимальный разброс в температурном положении эмиссионных пиков составлял 5%, в интенсивности — 18%.

Параметры экзоэлектронной эмиссии окисленного при различных условиях сплава Zr—1% Nb, возбужденного электронной бомбардировкой

Условия окисления	Параметры пиков эмиссии	
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$I, \text{имп/сек}$
Вакуум 10^{-4} торр, 400° С, 2 ч	100	54
	170	72
	440	3 000
Кислород, 350° С, 12 ч	150	1 470
	365	2 600
	430	1 850
Автоклав, пар, 400° С, 72 ч	(перегиб)	
	90	36
	175	132
Автоклав, вода, 300° С, 100 ч	365	6 000
	90	92
	170	320
Анодирование (в водном растворе NH_4CO_3 , напряжение 160 в, ток 800—20 ма)	365	15 000
	100	250
	220	225
	455	58 400
		2 350

Результаты и их обсуждение

При нагреве отожженных неокисленных образцов сплава в температурном интервале до 250°C эмиссия электронов отсутствует. При дальнейшем нагревании ЭЭЭ начинает нарастать, и при $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ наблюдается эмиссионный максимум (рис. 1). Интенсивность максимума зависит от давления в камере: он не возникает при давлении 10^{-6} торр и имеет величину, достигающую нескольких тысяч импульсов в секунду, в вакууме $10^{-5}\text{--}5\cdot 10^{-4}$ торр. После вскрытия вакуумной камеры на поверхности образцов наблюдается окисная пленка, окраска которой изменяется от светло-коричневой до фиолетовой при повторных нагревах.

Предварительно деформированные образцы сплава при фототермостимуляции кроме отмеченного максимума обнаруживают дополнительные пики ЭЭЭ: шлифованные при $270\text{--}290^{\circ}\text{C}$, прокатанные при $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, 2). Повторный нагрев резко уменьшает дополнительные максимумы. После шлифования ЭЭЭ особенно интенсивна, причем даже при комнатной температуре зарегистрирован значительный эмиссионный ток, уменьшающийся со временем.

Независимость температурного положения пика ЭЭЭ при $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ от предварительной обработки образца, влияние давления остаточных газов на его интенсивность, одновременное появление пика эмиссии и окрашенного окисла

позволяют предположить, что этот максимум ЭЭЭ связан с формированием тонких окисных слоев на поверхности сплава. Интенсивность эмиссии зависит от продолжительности нагрева, уменьшаясь почти до уровня фона при образовании окисной пленки темно-фиолетового цвета.

Дополнительные пики ЭЭЭ, возникающие у деформированных образцов, обусловлены отжигом структурных нарушений в поверхностном слое металла, поскольку температурное положение пиков определяется видом деформации, а интенсивность ЭЭЭ зависит от величины деформации. Подобные пики многократно обнаруживались на других материалах, и отмечена их взаимосвязь с процессами возврата при отжиге деформированного металла [12].

Экзоэмиссионная активность образованного на сплаве окисла возрастает после электронной бомбардировки. Возникающая при последующем нагреве ЭЭЭ также характеризуется наличием нескольких максимумов. Результаты измерения даны в таблице.

Рост эмиссионной активности окисла после электронной бомбардировки свидетельствует о существовании в нем центров захвата, которые теряют электроны при нагревании. Показано [9, 13], что такие центры могут быть созданы вакансиями кислорода, которые, заполняясь при электронном возбуждении, образуют одно- и двухзарядные донорные центры (F - и F' -цен-

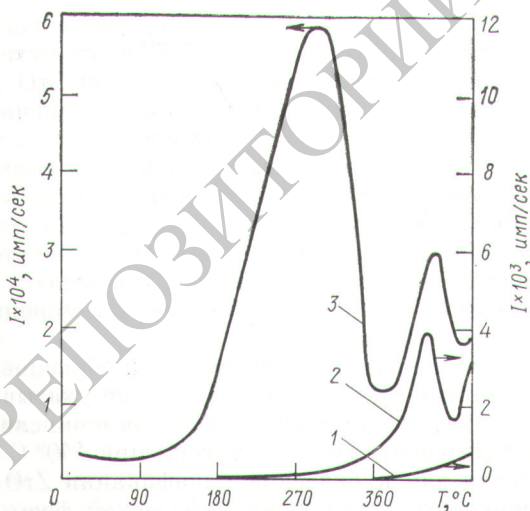


Рис. 1. Экзоэмиссия при нагреве в вакууме образцов сплава Zr — 1% Nb:

1 — отожженный, $2\cdot 10^{-6}$ торр; 2 — отожженный, $5\cdot 10^{-4}$ торр; 3 — шлифованный, $5\cdot 10^{-5}$ торр.

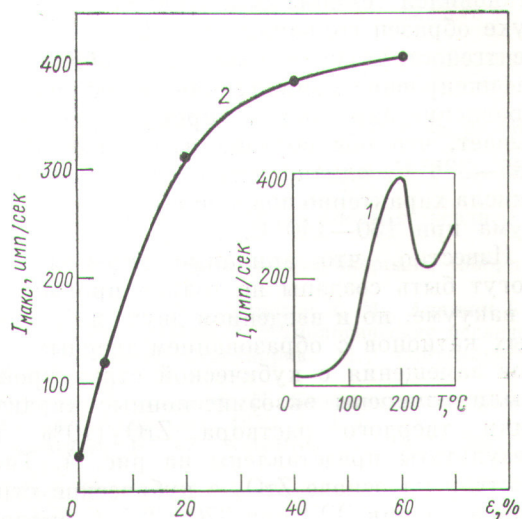
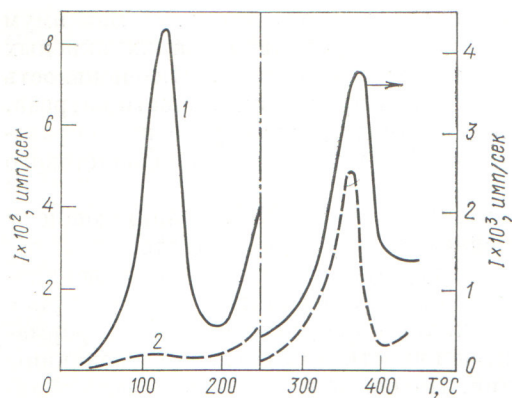


Рис. 2. Экзоэмиссия сплава Zr — 1% Nb после прокатки:

1 — изменение с температурой; 2 — зависимость интенсивности максимума от степени деформации.

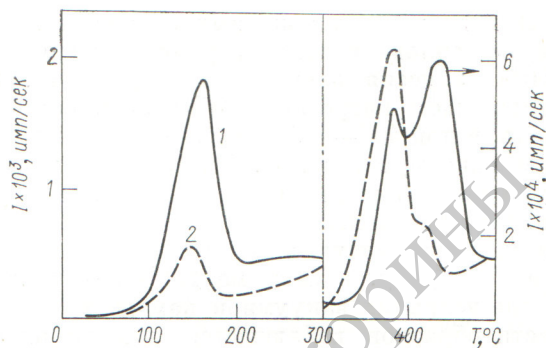


Р и с. 3. Экзоэмиссия стехиометрической (1) и нестехиометрической (2) моноклинной ZrO_2 , возбужденной электронами.

тры). В то же время известно, что тонкие окисные пленки на сплавах циркония анионодефектны, поэтому возникновение в них донорных центров весьма вероятно.

Для более определенной идентификации этих центров и расшифровки природы полученных максимумов изучалась ЭЭЭ окисла ZrO_2 с различной степенью нарушения его стехиометрии. ЭЭЭ измерялась при одинаковых условиях возбуждения образцов ZrO_2 , подвергнутых высокотемпературному отжигу ($1900^\circ C$) на воздухе и в вакууме 10^{-4} торр. Прокаливание в вакууме ZrO_2 при высокой температуре вызывало образование кислородных вакансий [14], о чем свидетельствовало изменение цвета образца — он становился темно-серым. Прокаленный на воздухе образец сохранял цвет. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в обоих случаях зафиксирована моноклинная структура окисла. Сравнение эмиссионных кривых (рис. 3) показывает, что оба образца имели пик ЭЭЭ при $365-385^\circ C$, однако для нестехиометрического окисла характерно появление еще одного максимума при $130-140^\circ C$.

Известно, что анионные дефекты в ZrO_2 могут быть созданы не только прокаливанием в вакууме, но и введением двух- и трехвалентных катионов с образованием твердых растворов замещения с кубической структурой [15]. Были измерены экзоэмиссионные характеристики твердого раствора ZrO_2 (10% Y_2O_3), результаты представлены на рис. 4. Твердый раствор на основе ZrO_2 с кубической структурой имел пик ЭЭЭ при $370-385^\circ C$ аналогично моноклинной ZrO_2 , а также максимумы при $150-170^\circ C$. Дополнительное прокаливание такого образца в вакууме (10^{-4} торр, 4 ч, $1900^\circ C$) увеличивало концентрацию кислородных ва-



Р и с. 4. Экзоэмиссия кубического твердого раствора ZrO_2 (10% Y_2O_3), прокаленного в вакууме (1) и окисленного в кислороде (2).

кансий и интенсивность эмиссионного пика при $160^\circ C$.

Эти эксперименты показали, что максимумы ЭЭЭ при $130-170^\circ C$ возникают в нестехиометрической ZrO_2 и связаны с анионными дефектами в окисле. Температурное положение пиков зависит от структуры окисла, поскольку на энергетические уровни F' -центров влияют параметры решетки. Интенсивность максимумов зависит от концентрации анионных дефектов. Окисел с кубической структурой характеризуется высокотемпературным пиком при $430-440^\circ C$.

С учетом полученных результатов могут быть интерпретированы данные экзоэмиссионных измерений окисленного сплава, приведенные в таблице. После автоклавной обработки сплав имеет эмиссионные свойства, соответствующие нестехиометрической моноклинной ZrO_2 , однако интенсивность пиков эмиссии значительно выше при автоклавировании в воде, чем в паре, что может свидетельствовать о различиях в анионной дефектности образцов, подвергнутых такой обработке. Незначительные по величине эмиссионные пики при $90-100^\circ C$ присутствуют почти на всех образцах, уменьшаются при тренировке в вакууме и имеют адсорбционное происхождение.

Эмиссионные характеристики образцов, окисленных в низком вакууме, также указывают на образование анионных дефектов в окисле, однако интенсивный пик эмиссии при $440^\circ C$ характерен для кубической модификации ZrO_2 . Возможность зарождения кубической фазы на начальных стадиях окисления циркония и его сплавов уже была отмечена в работе [16]. Экзоэмиссионные измерения подтверждают этот вывод.

При окислении в кислороде исследуемого сплава данные измерений ЭЭЭ позволяют предположить наличие некоторого количества кубической фазы, однако окисная пленка имеет эмиссионные параметры, более соответствующие моноклинной структуре.

Существенные отличия экзоэмиссионных свойств, относящиеся прежде всего к температурному сдвигу второго максимума ЭЭЭ, наблюдаются у окисных пленок, полученных на сплаве путем анодирования. Такой сдвиг может быть следствием различия в напряженном состоянии анодированных пленок. Известно, что уменьшение напряжений смещает эмиссионные максимумы в область более высоких температур [2]. Кроме того, на анодированных пленках весьма высока интенсивность пика ЭЭЭ при 365° С и регистрируется заметный по величине максимум в области 450—460° С.

На основе существующих методов анализа кинетики ЭЭЭ [17, 18] оценена энергия активации ϵ , соответствующая эмиссионным пикам. Для пиков с температурой $T_{\text{макс}} = 90\text{—}100^\circ\text{C}$ энергия активации $\epsilon \approx 0,52\text{—}0,65\text{ эв}$; при 150—170° С она составляет 0,95—1,12 эв; при 365—385 и 400—420° С соответственно $\epsilon \approx 1,3\text{—}1,4$ и 1,45—1,58 эв.

Полученные оценки подтверждают предположения о процессах, ответственных за появление эмиссионных пиков. Так, пику ЭЭЭ при 420° С соответствует энергия активации, характерная для процессов окисления сплавов циркония в различных средах [19]. Малая величина ϵ свидетельствует об адсорбционной природе максимумов ЭЭЭ при 90—100° С, возникающих, вероятно, вследствие дегидратации окисного слоя на сплаве. Энергия активации, близкая к 1 эв, характерна для термической ионизации F' -центров в окислах [20]. Максимумы ЭЭЭ при 365—385° С, нечувствительные к изменению стехиометрии окисла, регистрируются и на массивном окисле ZrO_2 и на окисных пленках, за исключением весьма тонких слоев окисла, образованного нагревом сплава в низком вакууме.

Высокая стабильность этого пика позволяет считать его характеристическим для ZrO_2 . Возникновение характеристических пиков ЭЭЭ обнаружено у ряда окислов [3] и используется для их идентификации.

Таким образом, эксперименты показали, что изменение напряженного состояния поверхностных слоев сплава Zr — 1% Nb в результате механической обработки и холодной деформации увеличивает его эмиссионную активность.

Рост окисной пленки в области интерференционных цветов на сплаве сопровождается эмиссией электронов. Окисленный в различных условиях сплав после электронной бомбардировки при нагревании обнаруживает ЭЭЭ, параметры которой определяются изменением структуры и стехиометрии окисла. Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования метода экзоэлектронной эмиссии для исследования кинетики поверхностных реакций, что в сочетании с другими методиками может содействовать изучению элементарных процессов окисления циркониевых сплавов, а также открывать перспективу на пути прогнозирования коррозионной стойкости реакторных материалов.

Поступила в Редакцию 25/VI 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экзоэлектронная эмиссия. Под ред. Н. Кобозева. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии. Под ред. Р. И. Минца, В. С. Кортова, В. И. Крюка. Свердловск. Изд. Уральск. политехн. ин-та, 1969, сб. № 177.
3. Kramer J. 3rd Czechosl. Conf. Electron and Vac. Phys., Prague, 1967, p. 364.
4. Драйгор Д. А., Кнаб О. Д., Даниленко В. А., «Физ.-хим. механика материалов», 1966, № 1, с. 64.
5. Sahm P. «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, p. 2596.
6. Becker K. «Atomic Energy Rev.», 1970, v. 8, № 1, p. 173.
7. Sujak B., Gieroszynski A. «Acta phys. polon.», 1966, v. 29, p. 275.
8. Гельман А. Г., Ройх И. А. «Физика твердого тела», 1970, т. 12, с. 3400.
9. Grunberg L., Wright K. «Nature», 1954, v. 174, p. 657.
10. Вотинов С. Н. и др. Препринт НИИАР П-178. Днепропетровград, 1972.
11. Кортов В. С., Минц Р. И., Мясников И. Е. «Изв. вузов. Физика», 1971, № 9, с. 83.
12. Мясников И. Е., Кортов В. С., Минц Р. И. «Изв. вузов. Физика», 1972, № 12, с. 109.
13. Мойжес Б. Я. Физические процессы в оксидном катоде. М., «Наука», 1968.
14. Саркисов Э. С. и др. «Атомная энергия», 1958, т. 5, вып. 5, с. 550.
15. Сухаревский Б. Я., Гаврилов А. М., Алашин Б. Г. В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. М., «Металлургия», 1968, № 9, с. 5.
16. Коробков И. И. и др. II Женевская конференция, 1958. М., Атомиздат, 1959, т. 3, с. 474.
17. Nassenstein H. «Z. Naturforsch.», 1955, Bd. 10a, S. 944.
18. Balarin M., Zetzsche A. «Phys. stat. sol.», 1962, v. 2, p. 1670.
19. Парфенов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. М., Атомиздат, 1967, с. 201.
20. Kortov V., Schaljarin A., Gaprindashvily A. «Phys. stat. sol. (a)», 1973, v. 17, № 1, p. R33.