激光诱导表面改性下中子源靶钽涂层的腐蚀防护机制研究

王雅茹[1,2]，张凡曦[1,2]，陈晨[1,2]，陈诗熹[1,2]，司怡昕[1,2]，胡耀程[1,2,3]，谢宇鹏[1,2,4]，王盛[1,2,3,4]
（1. 西安交通大学核科学与技术学院，710049，西安；2. 西安交通大学湖州中子科学实验室，313000，浙江湖州；3. 华硼中子科技(杭州)有限公司，310000，杭州；4. 西安交通大学国家医学攻关产教融合创新平台(中心)，710049，西安）

摘要：针对小型加速器硼中子俘获治疗(AB-BNCT)靶系统铜基板冷却通道在水环境中易腐蚀失效的问题，提出激光诱导表面改性(LM)与磁控溅射 Ta 涂层相结合的复合防护策略。以原始铜基材(Cu)、激光诱导表面改性铜基板(LM-Cu)及钽涂层复合激光诱导表面改性铜基板(Ta/LM-Cu)作为研究对象，在去离子水中开展 28 d 分阶段浸泡腐蚀实验，并采用扫描电子显微镜、激光扫描共聚焦显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、电感耦合等离子体质谱评估其腐蚀行为。结果表明：Cu 和 LM-Cu 均发生明显局部腐蚀，其中激光改性形成的沟槽结构增大了表面反应面积，促进点蚀萌生及腐蚀产物沉积；Ta/LM-Cu 表面涂层保持较好完整性，腐蚀后以稳定 Ta_2O_5 钝化层为主，并显著抑制 Cu 离子释放；28 d 时，其 Cu 离子质量浓度为 4.70 mg·L^{-1}，低于 Cu 和 LM-Cu 的 7.26、7.04 mg·L^{-1}。Ta 涂层通过物理屏障和钝化作用有效延缓铜基体溶解，可提升 AB-BNCT 靶系统冷却通道的服役稳定性。

关键词：靶系统；冷却通道；激光诱导表面改性；钽涂层；腐蚀防护
中图分类号：TB37 **文献标志码**：A
DOI：10.7652/xjtuxb202611018 **文章编号**：0253-987X(2026)11-0203-10

Study on the Corrosion Protection Mechanism of Tantalum Coatings on Neutron-Source Targets with Laser-Induced Surface Modification

WANG Yaru[1,2], ZHANG Fanxi[1,2], CHEN Chen[1,2], CHEN Shixi[1,2], SI Yixin[1,2], HU Yaocheng[1,2,3], XIE Yupeng[1,2,4], WANG Sheng[1,2,3,4]
(1. School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Huzhou Neutron Science Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Huzhou, Zhejiang 313000, China; 3. Hua Boron Neutron Technology (Hangzhou) Co., Ltd., Hangzhou 310000, China; 4. National Medical Research and Development Industry-Education Integration Innovation Platform (Center), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the issue of corrosion failure of copper substrate cooling channels in the target system of accelerator-based boron neutron capture therapy (AB-BNCT) in aqueous environments, a composite protection strategy combining laser-induced surface modification (LM) and magnetron sputtered Ta coating is proposed. Pristine copper (Cu), laser-modified copper (LM-Cu), and Ta-coated laser-modified copper (Ta/LM-Cu) substrates were subjected to

收稿日期：2026-01-25。 作者简介：王雅茹(1999—)，女，博士生；谢宇鹏(通信作者)，男，助理教授。 基金项目：国家自然科学基金资助项目(12505176，12375159)；国家资助博士后研究人员计划和中国博士后科学基金资助项目(BX20250270)。
网络出版时间：2026-06-23 网络出版地址：https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20260622.1613.004

a 28 d staged immersion corrosion test in deionized water. The corrosion behavior was evaluated using scanning electron microscopy (SEM), laser scanning confocal microscopy (LSCM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results indicate that both Cu and LM-Cu undergo significant localized corrosion. The grooved structures formed by laser modification increases the surface reaction area, promoting the initiation of pitting corrosion and the deposition of corrosion products. In contrast, the surface coating of Ta/LM-Cu maintains good integrity, and following the corrosion test, its surface is predominantly composed of a stable Ta_2O_5 passivation layer, which significantly inhibits the release of Cu ions. At 28 d, the Cu ion concentration is 4.70 mg·L^{-1}, which is lower than the 7.26 and 7.04 mg·L^{-1} observed for Cu and LM-Cu, respectively. The Ta coating effectively delays the dissolution of the copper substrate through a physical barrier mechanism and passivation effects, which can enhance the service stability of the cooling channels in the AB-BNCT target system.

Keywords: target system; cooling channels; laser-induced surface modification; tantalum coatings; corrosion protection

硼中子俘获治疗(BNCT)是一种精准放射治疗技术,其原理是通过含硼药物在肿瘤组织的特异性富集,利用热中子与^{10}B发生$^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$核反应,释放高能α粒子和锂核,实现肿瘤细胞选择性杀伤[1]。基于小型加速器的硼中子俘获治疗(AB-BNCT)通过质子轰击靶材生成中子,相比传统基于反应堆的BNCT,其在定向性、可控性、安全性和环保性方面具有显著优势[2],在临床医学应用中更有前景。

中子源靶系统作为AB-BNCT设备的反应核心,直接影响中子通量稳定性和系统运行可靠性。目前,铍和锂是两种常用的中子源靶材,其中锂靶因具备更高的低能质子反应截面、热中子占比和辐射安全性而备受青睐[3]。然而,在实际应用中,质子轰击靶材时绝大部分能量在射程尾端集中释放(即布拉格峰效应),最终以热能的形式沉积在靶材区域[4]。鉴于锂的低熔点(180 ℃)特性,辐照引起的区域瞬时热负荷可诱发锂层局部相变和靶材结构失稳,最终降低中子产额并影响束流稳定性。为缓解此问题,利用铜基板卓越的导热性[5],构建铜/锂复合中子源靶体,实现热流快速输运,同时结合微通道水冷却系统通过强制对流确保高效散热,可使锂层始终维持在安全工作温度范围内。

靶系统冷却通道具有明显的腐蚀敏感性,且铜的易腐蚀特性在多类服役环境中均有充分体现[6]。Sarver等[7]采用电化学测量和管道回路试验方法,测得饮用水输配管网中铜质管道凹坑的产生时间和扩展速率,总结了铜管发生选择性点蚀而过早失效的原因。水冷发电机现场运行证实,冷却水引起的空心铜导体腐蚀及堵塞现象会导致流量受限、机组停运,对发电机的安全经济运行构成威胁[8]。上述环境普遍伴随含水介质、溶解氧等因素耦合,使铜材料易发生点蚀、缝隙腐蚀、侵蚀腐蚀及腐蚀产物沉积堵塞等问题,进而引发多类安全事故。西安交通大学湖州中子科学实验室的BNCT中子源靶系统运行过程中需承受35 kW功率输入,因此设计了微通道冷却。铜基板内部的水冷通道单个尺寸仅为2 mm[9],一旦发生腐蚀产物堆积并造成通道堵塞,将显著削弱系统冷却能力。最危险的是,微米级蚀坑会引发应力集中,在热循环载荷下扩展为穿透性裂纹,导致水渗入锂层,引发放热反应,进而危及加速器真空腔体,导致电弧放电和系统停机,构成重大安全隐患[10]。

为了保障AB-BNCT的稳定运行以及治疗安全性,提高靶系统铜基板的耐蚀性已成为关键问题。在众多腐蚀控制技术体系中,通过表面微观结构调控与功能性涂层沉积实现界面性能优化,已被证实为提升金属基体长效防护效能最具工程应用潜力的技术路径[11-12]。化学蚀刻、水热处理、喷砂处理及激光诱导等表面处理技术[13-14],本质上均是通过重构表面几何形貌来构筑多级微/纳米沟槽与孔隙网络,从而调控界面润湿与传质过程[15]。受实际靶体(法兰、管道等复杂构件)结构影响,激光诱导表面改性技术[16]无需整体浸泡,可精准选区加工,在本研究中更具适配性。

制备耐腐蚀涂层是隔绝腐蚀介质的有效策略,其可在材料表面形成致密屏障。钽(Ta)的多环境耐蚀性与抗辐射稳定性决定其可作为高性能防腐蚀

涂层。在常规腐蚀性介质中（如强酸、盐溶液及有机化学品），Ta 可通过固有化学惰性与表面自发形成的 Ta_2O_5 钝化层（厚度约 2～5 nm）实现长效防护[17]。该氧化层在 pH＜12 的溶液中保持稳定，且在局部破损后可快速自修复，显著抑制基材的均匀腐蚀与点蚀。针对放射性环境（如核反应堆或加速器靶材系统），在质子辐照条件下（质子能量100 keV，靶材温度 300 K，质子通量 2.3×10^{24} m^{-2}），钽的耐腐蚀性能显著优于铜[18]。在实际应用中，钽已成功应用于 AB-BNCT 的氢扩散层和散裂中子源靶系统的包覆材料，并有在极端辐射环境中运行的案例研究、诱导放射性的综合分析以及放射性靶处理的既定规程[19]。然而，当前研究尚未充分阐明钽作为抗腐蚀涂层在冷却系统中的作用机制。

本文在前期铜基板表面改性与钽涂层防护研究的基础上，考虑到靶系统冷却通道在水环境服役过程中的腐蚀防护需求，提出一种基于激光诱导表面改性（LM）与磁控溅射钽涂层的复合表面工程策略。该策略充分结合两种技术的核心优势：①磁控溅射凭借其大面积均匀成膜特性、空间选择性沉积能力以及无溶剂污染特点，适用于加速器中子源靶系统的耐腐蚀钽层（1 μm）制备；②激光诱导表面改性则通过局部能量沉积实现指定区域的纳米级形貌调控。为验证该策略的协同防护机制，实验模拟 AB-BNCT 靶系统 1 个月服役周期，设置原始铜基材（Cu）、激光改性铜（LM-Cu）及钽涂层复合激光改性铜（Ta/LM-Cu）3 类试样，在冷却水环境中进行分阶段（7、14、21、28 d）浸泡实验。腐蚀行为评估采用多尺度分析体系，包括扫描电子显微镜（SEM）、激光扫描共聚焦显微镜（LSCM）、电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）、X 射线衍射（XRD）及 X 射线光电子能谱（XPS）。本研究通过表面功能化设计与系统性失效分析，为解决 AB-BNCT 靶系统的防腐蚀挑战提供了技术参考与理论基础。

1　实验方法及研究方案

1.1　材料与设备

铜片购自东莞市佳固金属材料有限公司，采用激光切割制备为 10 mm×10 mm×1 mm 的方形样品。样品依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗以去除油污与杂质。其中，丙酮、无水乙醇（纯度≥99%）和去离子水均购于国药集团化学试剂有限公司。磁控溅射所用钽靶材购自威海元素金属新材料科技有限公司，纯度为 99.95%。靶材尺寸为 420 mm×80 mm×4 mm。

激光诱导表面改性实验采用大族激光（Han's Laser）K20-CS 型纳秒脉冲光纤激光打标机，具体参数设定为：功率 18 W，占空比 90%，速度 400 mm·s^{-1}，填充间距 0.015 mm。打标后样品按丙酮、无水乙醇和去离子水顺序超声清洗并置于真空干燥箱（DZF-6050C，上海捷呈实验仪器有限公司）60 ℃干燥 3 h。

钽涂层沉积在双靶高频脉冲磁控溅射系统（JCPF1600，北京泰科诺科技有限公司）中完成。经过预处理的待镀铜基体用导电胶固定于移动平台，腔室经机械泵与分子泵抽至 8×10^{-4} Pa 以下，镀膜前对靶材预溅射 10 min 以去除靶面杂质和氧化层。沉积时样品台对准靶材，采用功率 300 W、占空比 90%、气体流量 20 $cm^3\cdot min^{-1}$、气压 0.5 Pa 的工艺条件得到厚度为 1 μm 的 Ta 薄膜。

1.2　腐蚀实验设计及操作

对于 AB-BNCT 应用而言，由于一个病人的治疗时间仅为 30 min，靶系统与冷却水的大部分接触时间处于静置状态，因此为评估 Ta 涂层在冷却水条件下的防腐蚀效能，采用恒温静置全浸泡实验模拟水冷服役工况。将 5 mL 去离子水置于密封离心管中作为腐蚀介质，将未改性铜基板（Cu）、激光诱导表面改性铜基板（LM-Cu）及钽涂层复合激光诱导改性铜基板（Ta/LM-Cu）3 个样品分别浸入。为覆盖腐蚀过程的时间演化特征，实验设计 4 个暴露时长：7、14、21、28 d，对应样品分别记为 X-7、X-14、X-21 和 X-28（X 为 Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu）。每阶段浸泡结束后，将样品从去离子水中取出，依次用乙醇和蒸馏水冲洗，以彻底去除表面残留介质及可溶性腐蚀产物，尽量降低干燥过程中二次沉积对表征结果的干扰。随后将样品置于真空干燥箱中，于 60 ℃干燥6 h 至恒定状态，用于后续表面形貌和成分分析。

1.3　表征与测试

样品腐蚀前后的表面形貌及元素分布采用场发射扫描电子显微镜（SEM，MAIA3 LMH，捷克）及其配套能谱仪（EDS，Octane Super，美国）进行观察，以对比不同样品在腐蚀过程中的形貌演化与元素迁移特征。表面粗糙度采用激光扫描共聚焦显微镜（LSCM，DCM8，德国）测量，扫描面积设定为 200 μm × 200 μm，扫描频率为 0.1 Hz，用于定量评估激光改性及腐蚀作用对表面微纳结构的影响。晶体结构采用 X 射线衍射仪（XRD，XRD-6100，日本）分析，扫描范围 $2\theta=30°\sim80°$，以识别腐蚀前后物相及薄膜结构变化。样品表面化学态采用 X 射线光电子能

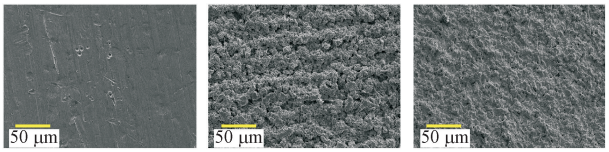
谱仪(XPS,PHI GENESIS 500,日本)测试;以 C 1s 轨道结合能 284.15 eV 作为结合能校准参考,对腐蚀前后元素价态及化学键合环境进行对比分析[20]。为定量评估腐蚀过程中 Cu 离子的溶出行为,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS,5110,美国)测定浸泡液中的 Cu 离子质量浓度。测试参数为:射频功率 1 250 W,等离子体气体流量 12.0 L·min^{-1},辅助气体流量 1.0 L·min^{-1},雾化器流量 0.70 L·min^{-1},样品吸取延迟 20 s,仪器稳定延迟 20 s,单次读数时间 5 s;每个样品重复测量 3 次并取平均值。

2 结果与讨论

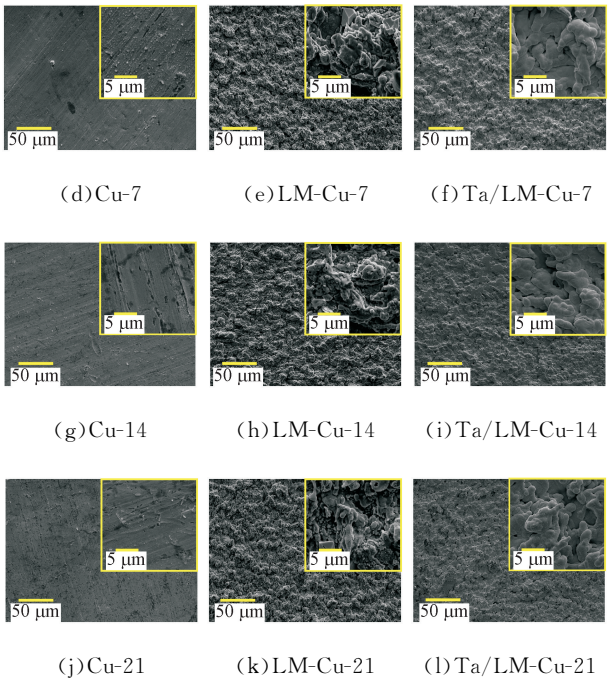
2.1 SEM 结果

本研究通过对比 Cu、LM-Cu 与 Ta/LM-Cu 在不同腐蚀周期(7、14、21 d)下的形貌演化,揭示表面改性工艺与耐蚀性能之间的构效关系。图 1(a)显示 Cu 表面为典型机械加工形貌,仅存在少量 μm 级划痕(宽度小于 5 μm)。经激光诱导改性后,表面发生重熔与再凝固,形成周期性沟槽结构,并伴随微纳级孔洞与枝晶状突起(图 1(b))。进一步在 LM-Cu 表面沉积 Ta 薄膜后,得到整体均匀致密的 Ta/LM-Cu,受基底起伏影响呈现随形的凹凸纹理(图 1(c))。

由图 1 可见,腐蚀后,Cu 表面总体仍保持相对平整,未见大面积疏松产物堆积,但随腐蚀时间延长(7、14、21 d),Cu 表面局部逐渐出现蜂窝状蚀坑,推测与氧化膜在长期浸泡中溶解失效有关。蚀坑数量与深度随时间增加而增强,表明 Cu 缺乏有效的自钝化保护。LM-Cu 则在微孔处优先发生溶解并向周围扩展(图 1(e)、(h)、(k))。随着腐蚀周期推进,原有波纹结构逐步被松散絮状腐蚀产物覆盖并明显团聚,说明仅依赖单一激光诱导改性所形成的高粗糙度活性表面可能加速腐蚀动力学过程。相比之下,Ta/LM-Cu 的腐蚀形貌显著改善:Ta 涂层表面仅出现少量离散蚀斑,蚀坑尺度受限于亚微米级,未观察到大面积破坏,表明 Ta 涂层能够作为有效物理屏障抑制腐蚀介质侵入。总体而言,单一激光诱导表面改性或单纯镀膜(尤其在光滑基板上易因热/应力导致开裂)[21]均存在局限;采用激光诱导改性与 Ta 涂层结合的多尺度协同策略更有利于实现稳定、可持续的腐蚀防护。



(a)Cu (b)LM-Cu (c)Ta/LM-Cu



(d)Cu-7 (e)LM-Cu-7 (f)Ta/LM-Cu-7

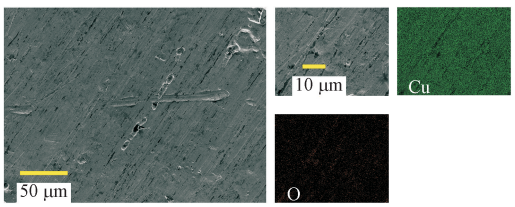
(g)Cu-14 (h)LM-Cu-14 (i)Ta/LM-Cu-14

(j)Cu-21 (k)LM-Cu-21 (l)Ta/LM-Cu-21

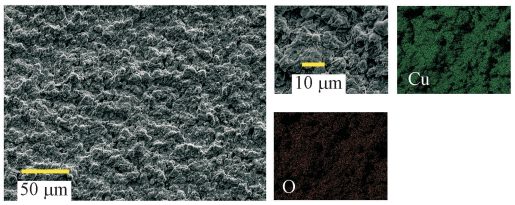
图 1 Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 腐蚀 7、14、21 d 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu after 7, 14, 21 d of corrosion

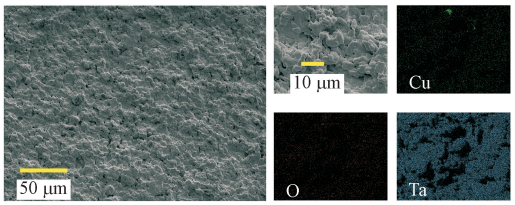
图 2 为 Cu、LM-Cu、Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的 SEM 图。可以看出,纯 Cu 在浸泡 28 d 后出现大量蚀坑,但基体整体仍较平整,EDS 中 Cu 分布基本均一(图 2(a)),说明其腐蚀以表面膜层逐步失效后的均匀溶解为主。LM-Cu-28 表面形成明显的絮状/团簇产物层(图 2(b)),这与激光诱导改性引入的表面异质氧化相与缺陷有关:局部微区更易发生差异化电化学反应并诱发局部腐蚀,溶出的 Cu 在阴极微区易生成并沉积为疏松的氢氧化物/氧化物产物,产物多孔性又会进一步促进介质渗入与持续腐蚀。相比之下,Ta/LM-Cu-28 样品仅在少量局部点位检测到 Cu 信号,Ta 涂层整体覆盖仍较完整(图 2(c))。溅射薄膜在光滑金属基板上可能因残余应力与界面结合不足而产生开裂/失效,而激光预处理带来的适度粗化与机械咬合效应有助于提升涂层附着与抗剥离能力,从而更稳定地发挥屏障防护作用。



(a)Cu-28



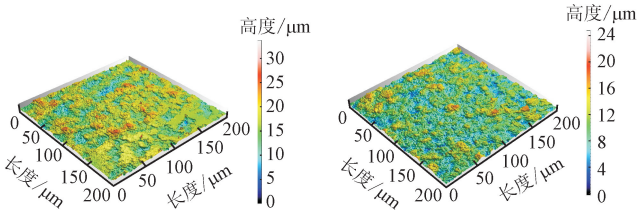
(b)LM-Cu-28



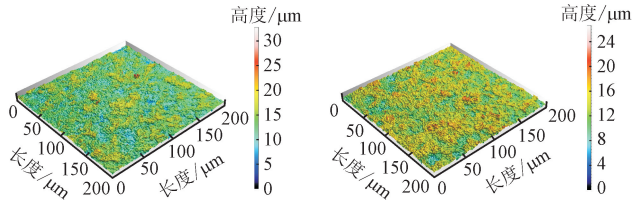
(c)Ta/LM-Cu-28

图 2　Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的 SEM 图

Fig. 2　SEM images of Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu after 28 d of corrosion



(c)LM-Cu　　(d)LM-Cu-28



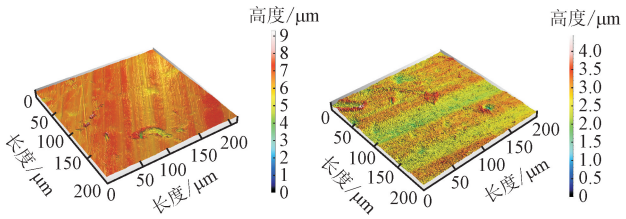
(e)Ta/LM-Cu　　(f)Ta/LM-Cu-28

图 3　Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的 LSCM 图

Fig. 3　LSCM images of Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu after 28 d of corrosion

2.2　LSCM 结果

如图 3(a)所示，未处理的 Cu 基板表面整体较为平整，仅可见少量加工划痕；腐蚀 28 d 后(图 3(b))，表面出现轻微起伏与局部粗化，表现为以均匀腐蚀为主的形貌演变。激光诱导改性后(图 3(c))，Cu 表面形成沿扫描方向分布的周期性微凸起与重熔沟槽，表面高度差显著增大。该类粗糙化结构通常会增加实际暴露面积并引入微几何结构，从而更易诱发局部腐蚀单元的形成。腐蚀后，LM-Cu(图 3(d))的峰谷差减小，表现为峰顶钝化、沟槽被腐蚀产物部分覆盖。结合 SEM 结果，可将其理解为粗糙表面上优先生长/溶解与产物沉积共同作用导致的峰削谷填形貌演化。磁控溅射 Ta 后(图 3(e))，基板的三维轮廓整体得到保留，说明磁控溅射制备的 Ta 涂层对沟槽等复杂形貌具有较好的随形覆盖能力。腐蚀 28 d 后(图 3(f))，最大高度由 30.74 μm 变为 26.654 μm，整体表面起伏变化不大，且结合 SEM 所示膜层完整性，可认为 Ta/LM-Cu 在该介质中主要表现为涂层主导的缓慢表面溶解过程，铜基板参与程度显著降低，体现出屏障型防护的有效性。



(a)Cu　　(b)Cu-28

由于算术平均高度(S_a)是一种全局性的、统计性的高度偏差指标，因此本研究选取 S_a 来描述整个被测区域表面的平均粗糙度[22]。图 4 显示：经过抛光、清洗的 Cu 表面 S_a 由(0.30±0.01) μm 升至(0.33±0.01) μm，变化幅度很小，说明其表面活性腐蚀位点分布相对均匀且密集，几乎以相同的速率同时溶解，而不是集中在少数几个点发生剧烈的点蚀；激光诱导改性后的 Cu 表面表现为非平衡微观结构，S_a 由(2.98±0.09) μm 降至(2.20±0.02) μm，表明腐蚀过程中凸起区域更易被优先削弱，同时腐蚀产物在沟谷处堆积使谷底抬升，两者共同导致峰谷差收敛，表现为一定的腐蚀平整化。相比之下，Ta/LM-Cu 在未腐蚀时 S_a 为(2.11±0.01) μm，已低于 LM-Cu，这主要源于磁控溅射 Ta 涂层具有良好的

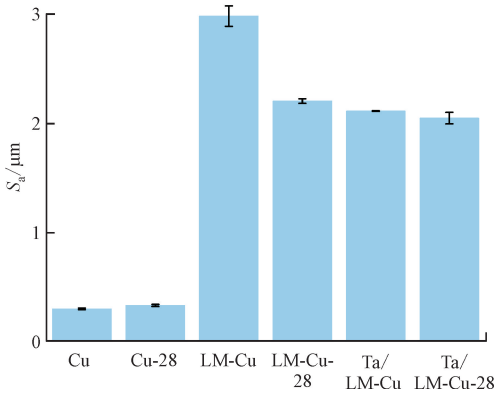


图 4　Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的表面粗糙度

Fig. 4　Surface roughness of Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu after 28 d of corrosion

随形覆盖与部分填充效应：薄膜在沟槽/微孔内沉积并钝化尖锐边缘，使表面统计粗糙度被动降低，但整体纹理仍被保留。腐蚀后 Ta/LM-Cu 的 S_a 由(2.11±0.01) μm 降至(2.05±0.04) μm，其降幅显著小于 LM-Cu，说明 Ta 涂层对基板形貌具有更强的保持作用，腐蚀主要表现为涂层表面缓慢、近均匀的变化，而非对激光纹理的快速削平。

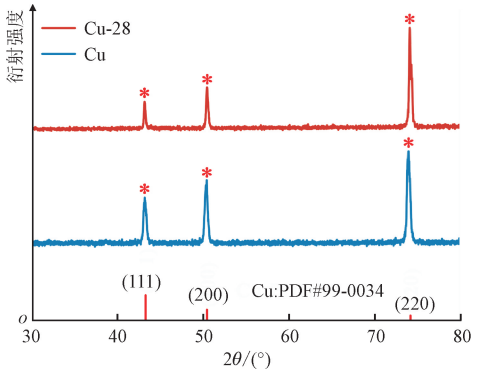
S_a 变化趋势的核心在于腐蚀对表面峰-谷结构的差异化作用：对初始较光滑的 Cu，腐蚀会破坏原有微观均一性并引入细小蚀坑，使粗糙度轻微上升；而对初始粗糙的 LM-Cu 与 Ta/LM-Cu，腐蚀过程中峰顶更易被优先溶解，同时腐蚀产物在局部凹坑/沟谷处沉积并产生一定填平效应，导致粗糙度下降但整体仍保持较高水平。对于 Ta/LM-Cu，Ta 涂层作为致密屏障降低了介质对基板的直接作用，使表面形貌变化受限，因此腐蚀前后粗糙度波动更小、更稳定。

2.3 XRD 结果

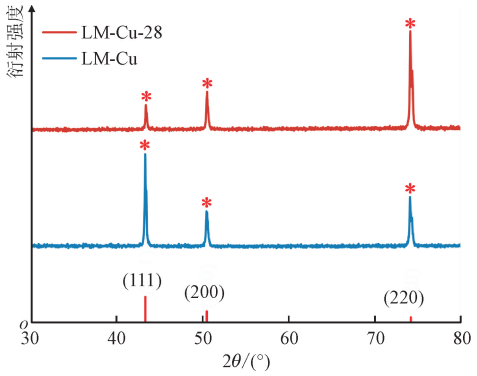
如图 5(a)所示，Cu 腐蚀前后特征衍射峰(PDF ♯99-0034)基本一致，未出现可分辨的新相，表明腐蚀主要体现为表层原子的溶解去除，暴露出的仍为金属 Cu，晶体结构未发生改变。XRD 未检出腐蚀产物相，说明腐蚀产物难以在表面形成稳定、结晶性的覆盖膜(可能为可溶/极薄/非晶态产物)，整体更接近均匀溶解或轻微的非均匀溶解过程，这与 S_a 仅小幅增加的形貌结果相互印证。

由图 5(b)可见，经激光处理后样品的择优取向由(220)转向(111)。这通常与表面瞬熔-快凝过程有关，快速凝固会促使低表面能晶面(如 Cu 的(111))更易形成织构[23]。腐蚀后，LM-Cu 的衍射强度分布发生回转((111)减弱、(220)相对增强)。考虑到腐蚀优先发生在缺陷、晶界等高活性区域，激光重熔引入的缺陷密度与织构分布可能导致(111)相关晶粒/区域更易被优先消耗。同时，表面生成的疏松沉积物(若为非晶或含量较低)可能不会产生清晰衍射峰，但会对部分晶面峰强产生遮蔽或吸收效应，从而改变相对强度。

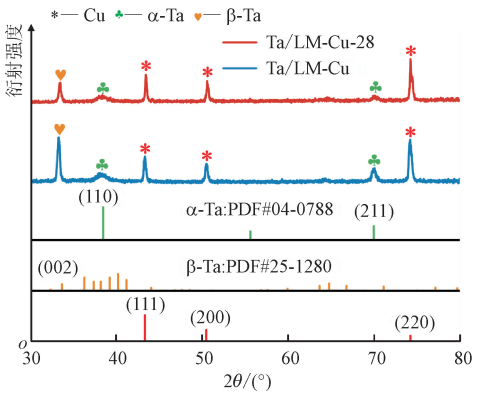
如图 5(c)所示，Ta/LM-Cu 样品出现 α-Ta 与 β-Ta 的衍射峰[24]，证明 Ta 涂层成功沉积，但由于金属 Ta 表面自发形成的纳米级钝化层超出常规 XRD 检测限，故无法产生明显 Ta_2O_5 衍射峰。腐蚀后，α-Ta(211)与 β-Ta(002)峰强下降，提示腐蚀主要作用于 Ta 膜表层，可能伴随膜厚减薄或表面粗糙化。同时 Cu 的衍射峰保持稳定，说明腐蚀过程中铜基体未出现可检测的相变或显著表层转化，体现出 Ta 层对基体的有效屏蔽作用。



(a)Cu 和 Cu-28



(b)LM-Cu 和 LM-Cu-28



(c)Ta/LM-Cu 和 Ta/LM-Cu-28

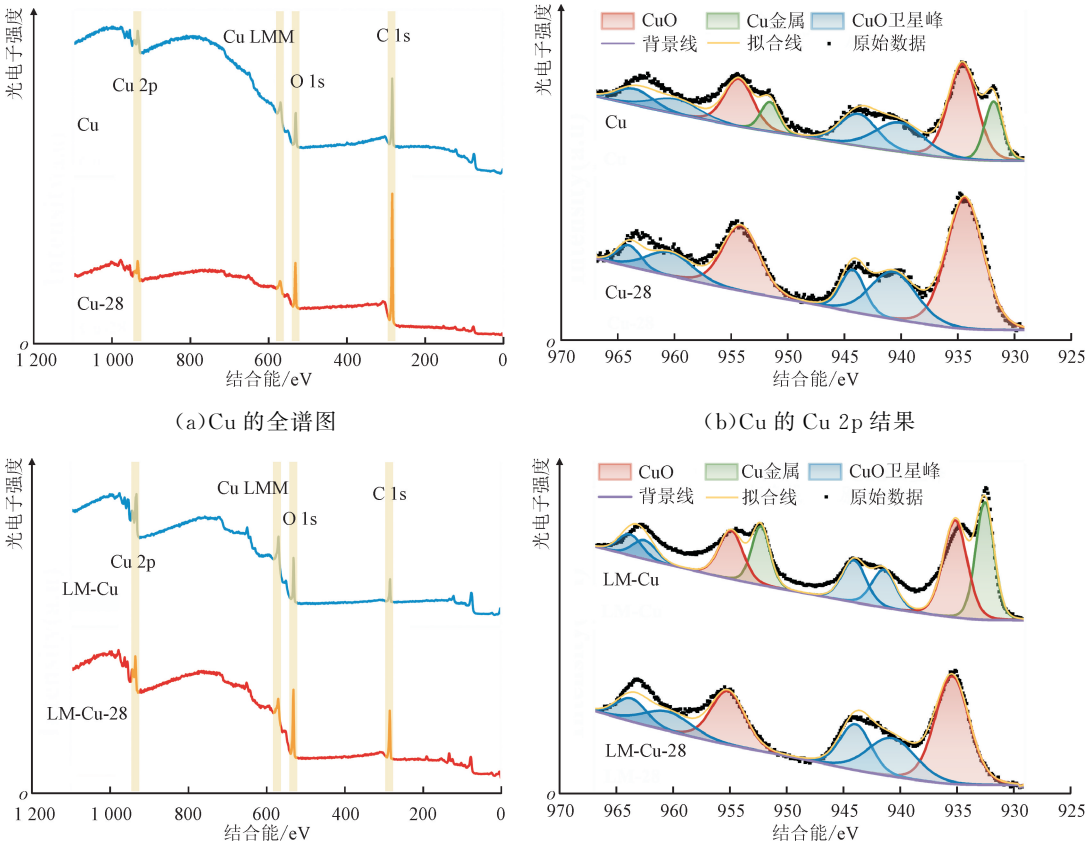
图 5 Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的 XRD 图

Fig. 5 XRD images of Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu after 28 d of corrosion

2.4 XPS 结果

腐蚀前后的 Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu XPS 表征结果见图 6、图 7。全谱(图 6(a)、6(c))均检测到 C、O 与 Cu 的特征光电子峰和 Cu 的俄歇电子峰(Cu LMM)，分峰拟合结果(图 6(b)、6(d)) 用于判定 Cu 的化学态。对 Cu 样品而言，腐蚀前 Cu 2p 在 932.3、952.1 eV 处出现一对主峰，归属于金属 Cu

($Cu\ 2p_{3/2}$ 与 $Cu\ 2p_{1/2}$)[25]。同时，在 934.4、954.2 eV 附近可见 CuO 相关峰，并伴随 942.3、962.0 eV 的卫星峰，进一步表明表面存在 CuO(源于 Cu 在空气中会自发氧化)[26]。基于分峰面积定量结果，CuO 占总峰面积的 74.57%，Cu 仅占 25.43%。腐蚀 28 d 后，金属 Cu 的主峰显著减弱，CuO 及其卫星峰占主导，说明表面氧化层增厚，形成以 CuO 为主的氧化膜。



(a)Cu 的全谱图　　(b)Cu 的 Cu 2p 结果

(c)LM-Cu 的全谱图　　(d)LM-Cu 的 Cu 2p 结果

图 6　Cu 和 LM-Cu 腐蚀 28 d 的 XPS 结果

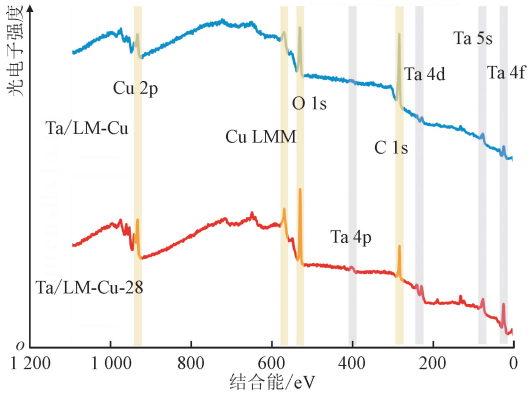
Fig. 6　XPS results of Cu and LM-Cu after 28 d of corrosion

对于 LM-Cu，激光处理后，CuO 与 Cu 的峰面积占比变为 67.99%与 32.01%，Cu 2p 信号增强，说明激光刻蚀可去除原有氧化层并暴露新鲜铜表面(图 6(d))。腐蚀 28 d 后，谱图中主要表现为 CuO 特征峰及卫星峰，表明表面发生明显氧化。

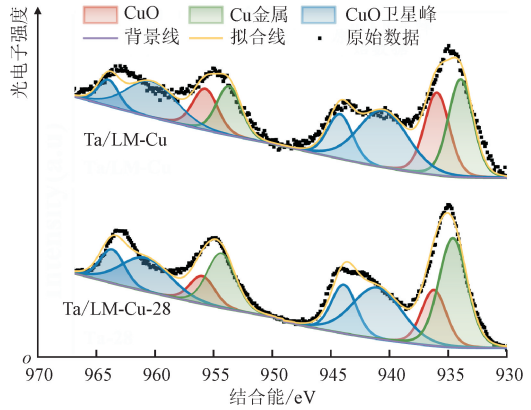
图 7 展示了 Ta/LM-Cu 腐蚀前与腐蚀 28 d 后的 XPS 结果。结合全谱扫描与高分辨分峰拟合结果，可解析腐蚀过程中表面化学态的演变。由图 7(a)可见，全谱检测到 C、O、Cu 与 Ta 元素信号，其中 Ta 相关峰主要来自 Ta 4p、Ta 4d、Ta 5s 与 Ta 4f 能级，表明 Ta 膜覆盖在样品表面。

由图 7(b)的 Cu 2p 谱可见，在腐蚀前同时出现金属 Cu 的特征峰(933.7、953.5 eV)以及 CuO 的特征峰(935.8、955.6 eV)与卫星峰(943.1、962.8 eV)。腐蚀 28 d 后，金属 Cu 特征峰仍可观测，说明铜基体未发生显著溶解，腐蚀反应主要发生在 Ta 保护层。

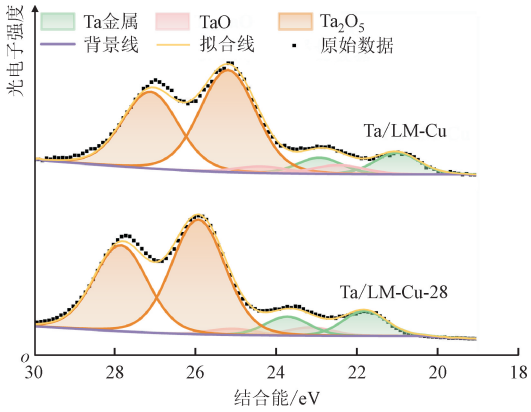
由图 7(c)可见，Ta 4f 光谱可分为 3 对与 Ta 相关特征峰。主峰(25.10、27.02 eV)对应 Ta^{5+}(Ta_2O_5)，表明表面以 Ta_2O_5 钝化层为主。次峰(21.02、22.94 eV)归属于金属 Ta^0，反映膜层中仍存在未完全氧化的 Ta。弱峰(22.31、24.23 eV)可归属于亚氧化态 TaO(Ta^{2+})[27-28]，通常与金属/氧化物界面相关。腐蚀后仍能在 25.84、27.76 eV 处检测到强度较高的 Ta_2O_5 特征峰，且未出现明显衰减，说明钽膜在腐蚀后仍保持连续覆盖，未发生大面积剥离。但峰位发生明显飘移，推测腐蚀过程中原始氧化层发生结构弛豫或致密化，部分亚稳态进一步氧化为计量比更接近标准 Ta_2O_5 的化学状态，这种化学环境的改变会导致结合能的正向偏移[29]。



(a)Ta/LM-Cu 的全谱图



(b)Ta/LM-Cu 的 Cu 2p 结果



(c)Ta/LM-Cu 的 Ta 4f 结果

图 7 Ta/LM-Cu 腐蚀 28 d 的 XPS 结果

Fig. 7 XPS results of Ta/LM-Cu after 28 d of corrosion

钽作为阀金属,对氧具有较强亲和力,其腐蚀过程通常表现为阳极溶解与氧化钝化的竞争:新生成的氧化物可在一定程度上修复溶解引起的缺陷并促进膜层更新与致密化,因此不同阶段形成的氧化层可能表现出结合能轻微位移。综合来看,Ta/LM-Cu 依托稳定致密的 Ta_2O_5 钝化层与良好附着性,以缓慢、受控的表面反应速率实现对 Cu 基体的长期防护。

2.5 ICP-MS 结果

如图 8 所示,在 28 d 腐蚀测试期间,Cu、LM-Cu 与 Ta/LM-Cu 这 3 种样品的 Cu 离子溶出行为差异明显。Cu 样品的腐蚀溶液中 Cu 离子质量浓度随时间持续升高,由第 7 d 的 4.5 mg·L^{-1} 增加至第 28 d 的 7.26 mg·L^{-1},表明腐蚀过程在测试周期内不断推进且逐步加剧。LM-Cu 样品前 7 d 的 Cu 离子浓度高于 Cu 样品,说明激光处理在早期可能引入消极的促腐蚀效应,然而在 14~28 d 阶段,其 Cu 离子浓度显著低于 Cu 样品,至第 28 d 为 4.34 mg·L^{-1}。

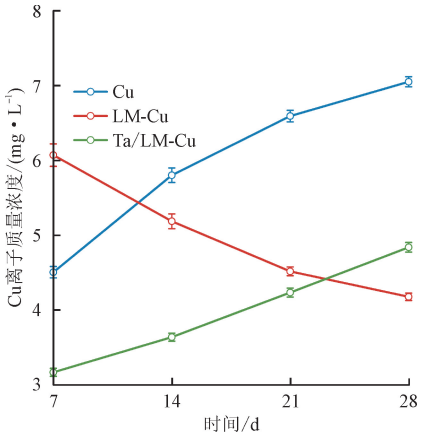


图 8 Cu、LM-Cu 和 Ta/LM-Cu 在 28 d 腐蚀周期内的铜离子质量浓度变化曲线

Fig. 8 Copper ion concentration variation curves for Cu, LM-Cu and Ta/LM-Cu over a 28 d corrosion cycle

结合 SEM 与 XRD 结果可推测,溶出的 Cu 离子在蚀坑口附近沉积为团聚状腐蚀产物,形成局部覆盖层,对后续 Cu 离子的扩散产生阻滞作用,从而降低其进入本体溶液的通量,最终表现为溶液中 Cu 离子浓度增幅减小。相比之下,Ta/LM-Cu 样品在表面引入镀膜层,腐蚀后溶液中仍可检测到 Cu 离子,但其质量浓度仅由第 7 d 的 3.2 mg·L^{-1} 缓慢升至第 28 d 的 4.7 mg·L^{-1},全程增幅平缓且显著低于 Cu 与 LM-Cu,体现出更优的耐腐蚀稳定性。

2.6 腐蚀防护机理

激光诱导表面改性以及钽涂层作用下,加速器中子源靶系统铜基板在去离子水中的腐蚀及防护机理见图 9。在去离子水中,Cu 表面缺陷处更易发生溶解形成活性蚀点,且受传质影响难以再钝化,表现为径向持续发展,最终形成少量且深的独立蚀坑。激光诱导改性技术去除 Cu 表面部分氧化膜,形成的粗糙沟槽结构不仅增大真实反应面积,且增加更多缺陷位点,从而提高初始电化学腐蚀活性。腐蚀

过程中溶出的腐蚀产物易在阴极微区(沟槽谷底)沉积。在此基础上，采用磁控溅射技术沉积 Ta 涂层，可显著改善靶系统在水环境下的耐蚀性。致密的 Ta 作为物理屏障可以降低腐蚀介质的渗透，同时 Ta 在水环境中易形成稳定的 Ta_2O_5 钝化膜进行自我保护，从而在一定程度上牺牲保护膜来延缓基体铜的直接溶解，实现对铜的有效防护。

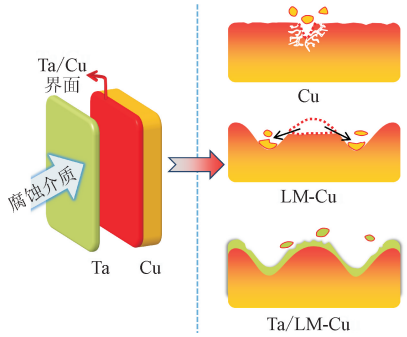


图 9　激光诱导表面改性下中子源靶钽涂层的腐蚀防护机理

Fig. 9　Corrosion protection mechanisms of tantalum coatings on neutron source targets enabled by laser-induced surface modification

3　结　论

(1)SEM 显示：Cu 表面以局部点蚀为主；LM-Cu 因沟槽结构显著增加反应面积与缺陷位点，点蚀更易萌生并向深部发展，腐蚀产物倾向在沟槽底部堆积；Ta/LM-Cu 的涂层表面仅出现少量离散蚀斑，未观察到大面积破坏。

(2)XPS 的 Cu 2p 谱表明：腐蚀后 Cu 与 LM-Cu 均以 CuO 占主导；Ta/LM-Cu 中 Cu 金属特征峰得以保留，证明 Ta 涂层能有效阻隔腐蚀介质并抑制铜基体氧化。

(3)ICP-MS 结果证实：腐蚀后 Ta/LM-Cu 在整个浸泡周期内的 Cu 离子释放量显著低于 Cu、LM-Cu，体现出更优的耐腐蚀稳定性与长期防护能力。

(4)激光诱导表面改性技术虽可去除部分原生氧化膜并暴露金属铜表面，但会引入粗糙沟槽与缺陷，降低局部再钝化能力并促使点蚀优先生核，从而加速铜的局部溶解；Ta 涂层则通过致密物理屏障与稳定钝化膜(Ta_2O_5)显著抑制介质渗透与电荷转移，最终表现为对 Ta 层的优先消耗与再钝化过程，从而延缓铜基体的直接腐蚀失效。

参考文献：

[1]　王淼，童永彭. 硼中子俘获治疗的进展及前景[J]. 同位素，2020，33(1)：14-26.
Wang Miao，Tong Yongpeng. The progress and prospect of boron neutron capture therapy [J]. Journal of Isotopes，2020，33(1)：14-26.

[2]　王勇泉，王泽祯，李宁，等. 基于加速器的硼中子俘获治疗装置束流整形体的设计及其临床参数研究[J]. 原子能科学技术，2022，56(7)：1440-1447.
Wang Yongquan，Wang Zezhen，Li Ning，et al. Design of beam shaping assembly for accelerator-based boron neutron capture therapy and study on its clinical parameter [J]. Atomic Energy Science and Technology，2022，56(7)：1440-1447.

[3]　Li Xiaobo，Ikeda Y，Kobayashi T，et al. Study on the edge-cooling target structure for transportable accelerator-driven neutron source [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A：Accelerators，Spectrometers，Detectors and Associated Equipment，2021，1017：165793.

[4]　Baumann K S，Flatten V，Weber U，et al. Effects of the Bragg peak degradation due to lung tissue in proton therapy of lung cancer patients [J]. Radiation Oncology，2019，14(1)：183.

[5]　Singer F，Deisenroth D C，Hymas D M，et al. Additively manufactured copper components and composite structures for thermal management applications [C]// 2017 16th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm). Piscataway，NJ，USA：IEEE，2017：174-183.

[6]　Lin Shuangping，Li Dongling，Zhou Qingqing，et al. Study on corrosion perforation behavior of copper nickel alloy pipe during service in marine environment [J]. Engineering Failure Analysis，2023，153：107628.

[7]　Sarver E，Edwards M. Inhibition of copper pitting corrosion in aggressive potable waters [J]. International Journal of Corrosion，2012，2012(1)：857823.

[8]　Wang Tianping，Jia Xuxiang，Wang Yu，et al. Effects of water chemistry on corrosion and plugging in the copper heat exchangers of water-cooled generators in power plants [J]. Applied Thermal Engineering，2024，257：124218.

[9]　Hu Yaocheng，Jiang Quanxu，Xie Yupeng，et al. Properties analysis on interlayer within lithium target and its beam uniformity for accelerator-based Boron Neutron Capture Therapy [J]. Journal of Instrumentation，2024，19(9)：P09002.

[10]　Nakamura S，Igaki H，Ito M，et al. Characterization of the relationship between neutron production and thermal load on a target material in an accelerator-

based boron neutron capture therapy system employing a solid-state Li target [J]. PLoS One, 2019, 14(11): e0225587.

[11] 龙秋雨，杨名亮，王茜茜，等. 深海静水压力下有机涂层失效机制与防腐策略研究进展 [J]. 材料开发与应用，2025，40(4)：55-67.
Long Qiuyu, Yang Mingliang, Wang Xixi, et al. Research progress on failure mechanism and long-term corrosion protection strategy of organic coatings under deep-sea hydrostatic pressure [J]. Development and Application of Materials, 2025, 40(4): 55-67.

[12] Arrousse N, Fernine Y, Haldhar R, et al. Corrosion protection studies of different alloys in 1 M HCl by benzimidazole derivative: combined molecular dynamic simulations/DFT [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109642.

[13] Ramesh S, Aditya Kudva S, Anne G, et al. Optimization of ball-burnishing process parameters on surface roughness, micro hardness of Mg-Zn-Ca alloy and investigation of corrosion behavior [J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 1065e8.

[14] Santos V, Uddin M, Hall C. Mechanical surface treatments for controlling surface integrity and corrosion resistance of Mg alloy implants: a review [J]. Journal of Functional Biomaterials, 2023, 14(5): 242.

[15] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior [J]. Acta Materialia, 2006, 54(2): 445-452.

[16] Ahmed N, Darwish S, Alahmari A M. Laser ablation and laser-hybrid ablation processes: a review [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2016, 31(9): 1121-1142.

[17] Yang J, Kang K M, Oh S, et al. Enhancement of long-term cyclic durability of electrochromic WO_3 thin films via Ta_2O_5 passivation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1013: 178572.

[18] Astrelin V T, Burdakov A V, Bykov P V, et al. Blistering of the selected materials irradiated by intense 200keV proton beam [J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 396(1): 43-48.

[19] Chiera N M, Talip Z, Fankhauser A, et al. Separation and recovery of exotic radiolanthanides from irradiated tantalum targets for half-life measurements [J]. PLoS One, 2020, 15(7): e0235711.

[20] Fang De, He Feng, Xie Junlin, et al. Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2020, 35(4): 711-718.

[21] Xie Yupeng, Sun Qiuyu, Hu Yaocheng, et al. Effect of magnetron sputtering power on structure and properties of Ta films on Cu substrate of neutron production target for accelerator-based boron neutron capture therapy (AB-BNCT) [J]. Vacuum, 2024, 219: 112678.

[22] 丁子珊，赖泽标，李一治，等. 2Cr13 基体表面粗糙度对 Ti 掺杂 MoS_2 薄膜摩擦磨损性能的影响 [J]. 表面技术，2025，54(13)：96-106.
Ding Zishan, Lai Zebiao, Li Yizhi, et al. Effect of 2Cr13 substrate surface roughness on friction and wear properties of Ti-doped MoS_2 films [J]. Surface Technology, 2025, 54(13): 96-106.

[23] Zhang Jianli, Chen Haibo, Fan Binfeng, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 884: 161044.

[24] Myers S, Lin Jianliang, Souza R M, et al. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 214: 38-45.

[25] Biesinger M C, Lau L W M, Gerson A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn [J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 887-898.

[26] Lee S Y, Mettlach N, Nguyen N, et al. Copper oxide reduction through vacuum annealing [J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1): 102-109.

[27] Hu Liwei, Li Fucheng, Xie Weijie, et al. Combinatorial investigation on corrosion resistance of Ir-Ni-Ta alloys [J]. Corrosion Science, 2024, 234: 112153.

[28] Medicherla V R R, Majumder S, Paramanik D, et al. Formation of self-organized Ta nano-structures by argon ion sputtering of Ta foil: XPS and AFM study [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010, 180(1): 1-5.

[29] Mäkelä J, Lahti A, Tuominen M, et al. Unusual oxidation-induced core-level shifts at the HfO_2/InP interface [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1462.

（编辑 亢列梅）