

铝酸盐体系下反应时间对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层制备的影响

张鹏飞^{1,2}, 闫淑芳¹, 陈伟东¹, 李世江¹, 赵丽¹, 王宏兴²

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 西安交通大学 宽禁带半导体材料与器件研究中心, 西安 710049)

摘要: 采用微弧氧化技术在 NaAlO_2 电解液体系下制备 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层, 采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM), X 射线衍射 (XRD), 真空脱氢实验对膜层进行表征, 考察不同反应时间对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层的厚度、形貌、相结构以及阻氢性能的影响规律。研究表明: 当反应时间在 7.5~15 min 变化时, 膜层厚度由 78.4 μm 增大至 152.8 μm 。膜层由单斜相 M-ZrO_2 、四方相 T-ZrO_2 以及立方相 C-ZrO_2 组成, 反应时间对膜层的相组成并无明显影响。阻氢膜层由致密层和疏松层构成, 膜层外侧为疏松层, 靠近基体一侧为致密层。当反应时间为 10 min 时, 获得的膜层表面平整, 致密性较好, 厚度适中, 膜层的氢渗透降低因子 PRF 值为 20。

关键词: $\text{ZrH}_{1.8}$; 微弧氧化技术; 反应时间; 氧化膜

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Reaction Time on Hydrogen Resistance Film on the Surface of $\text{ZrH}_{1.8}$ in Aluminate System

ZHANG Peng-Fei^{1,2}, YAN Shu-Fang¹, CHEN Wei-Dong¹, LI Shi-Jiang¹, ZHAO Li¹, WANG Hong-Xing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Institute of Wide Band Gap Semiconductors, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Micro-arc oxidation process was conducted on $\text{ZrH}_{1.8}$ in the electrolyte composed of NaAlO_2 to fabricate hydrogen resistance film. The as-prepared film was then characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), and vacuum dehydrogenation experiment. The influences of reaction time on thickness, micro-morphology, structure, and hydrogen resistance properties of the hydrogen resistance film on the surface of $\text{ZrH}_{1.8}$ were investigated. The results show that the thickness of the surface film increases from 78.4 μm to 152.8 μm with the oxidation time changing from 7.5 min to 15 min. The film is composed of M-ZrO_2 , T-ZrO_2 and C-ZrO_2 , and the oxidation time has no obvious influence on its structure. The film comprises of an exterior loose layer and an interior layer by substrate. When the oxidation time is 10 min, the obtained film is compact and uniform, and has a moderate thickness, showing an excellent hydrogen permeation resistance, of which the Permeation Reduction Factor (PRF) value reaches up to the maximum of 20.

Key words: zirconium hydride; micro-arc oxidation technology; reaction time; oxide film

$\text{ZrH}_{1.8}$ 作为一种新型固体中子慢化剂, 不仅中子捕获截面低, 而且具有负的温度系数、热稳定性

收稿日期: 2017-04-17; 收到修改稿日期: 2017-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(51164023, 51364026); 内蒙古自然科学基金(2016MS0505); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201410)

National Natural Science Foundation of China (51164023, 51364026); Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2016MS0505); Science Project of Inner Mongolia University of Technology (X201410)

作者简介: 张鹏飞(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: pfzhang.kk@foxmail.com

通讯作者: 闫淑芳, 博士, 讲师. E-mail: ysfch@163.com

高等特点,使其适用于反应堆技术中作为慢化材料或者屏蔽材料。以 ZrH_{1.8} 作为慢化剂的核反应堆电源可以提供长期、可靠和高功率水平的能源^[1-3],但 ZrH_{1.8} 作为慢化剂材料使用时,当服役环境温度在 600~650℃ 时存在氢析出现象,致使其中子慢化效率降低,使用寿命缩短^[4-6]。因此,阻止或减缓 ZrH_{1.8} 作为慢化剂在高温条件下的氢析出现象是 ZrH_{1.8} 慢化材料需要解决的关键问题。可通过表面技术制备氢扩散系数较低的涂层来阻止氢的析出,从而延长 ZrH_{1.8} 慢化材料的使用寿命。在核聚变反应堆工程中目前采用的阻氢渗透材料以氧化物、碳化物、氮化物及碳化物复合氧化涂层材料为主^[7-10]。

微弧氧化(Microarc Oxidation)表面处理技术由阳极氧化发展而来,在微弧放电的瞬间,基体表面处于高温高压状态,会生成以基体元素氧化物为主并含有电解液成分的膜层^[11-12]。用微弧氧化技术制备的膜层不仅结合力强,而且具有膜层不易脱落等优点。目前,采用微弧氧化工艺在锆基合金表面制备保护性膜层已有相关报道,但电解液体系多为磷酸盐和硅酸盐体系^[13-14],而采用铝酸盐体系在锆基材料表面制备微弧氧化膜层的研究还鲜有报道。铝酸盐体系不仅能够改善膜层致密性,并且具有绿色环保的特点^[15-16]。本工作采用铝酸盐电解液体系,利用双向交流脉冲电源,以恒压模式对 ZrH_{1.8} 进行微弧氧化处理制备阻氢膜层。研究铝酸盐电解液体系下反应时间对所制备的阻氢膜层厚度、相组成、形貌和阻氢性能的影响规律,为 ZrH_{1.8} 表面阻氢膜层的制备提供指导。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验用 ZrH_{1.8} 基体原材料为圆柱形,由北京有色金属研究总院提供。利用数控线切割机将棒状 ZrH_{1.8} 线切割成 $\phi 20\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 圆片,为方便试样电极连接,在试样边缘 2 mm 位置开 $\phi 2\text{ mm}$ 孔。用 280#到 1000#的 SiC 水砂纸对样品表面进行逐级打磨,打磨后试样分别在丙酮、酒精、去离子水溶液中超声波处理 15 min,再将试样烘干用于微弧氧化实验。

1.2 实验过程和测试

采用 WHD-30 型双向交流脉冲装置对氢化锆进行微弧氧化处理,电解液采用 NaAlO₂ 体系,用去离子水配置以防止杂质干扰。实验过程中使用循环水冷机使电解液温度控制在 25℃ 以下,正向电流、负向电流随反应自动调节,实验参数如表 1。

表 1 微弧氧化实验参数				
Table 1 Experimental parameters of micro-arc oxidation				
No.	Time/ min	Anode voltage/V	Cathode voltage/V	Electrolyte composition/(g·L ⁻¹)
1	7.5	375	120	NaAlO ₂ (18) NaOH (1.5) Na ₂ EDTA (2)
2	10.0			
3	12.5			
4	15.0			

采用 FEI Quanta FEG 250 场发射扫描电子显微镜对 ZrH_{1.8} 膜层的表面形貌进行观察;采用 HITACHI SU-8010 场发射扫描电子显微镜对 ZrH_{1.8} 膜层的截面进行观察。采用荷兰 X'Pert Pro MRD 型全自动粉末衍射仪(参数: Cu 靶, 电流 35 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°) 对氧化膜物相进行分析。采用真空脱氢实验评价氢化锆表面微弧氧化膜层的阻氢性能,具体过程如下:将微弧氧化处理后的氢化锆试样在真空度为 $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 环境中 650℃ 保温 40 h,通过测量试样的失氢量来评价膜层的阻氢效果。氢化锆表面氧化膜层的阻氢效果用氢渗透降低因子 PRF^[17](Permeation Reduction Factor)值来评价,定义 PRF 为:

$$\text{PRF} = \frac{\text{无氧化膜氢化锆失氢量}}{\text{有氧化膜氢化锆失氢量}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 ZrH_{1.8} 表面阻氢膜层的表面形貌

图 1 为不同反应时间下 ZrH_{1.8} 表面阻氢膜层的表面形貌。从图 1 可以看出,恒压模式下反应时间为 7.5 min 时,膜层表面存在数量不多的微孔,且伴有较大裂纹;反应时间为 10 min 时,膜层微孔较均匀地分布在表面,裂纹尺寸变小,表面较为平整;当反应时间增加至 12.5 和 15 min 时,膜层表面微孔数目和尺寸均大幅增加,膜层的平整性下降。反应时间较短时,ZrH_{1.8} 表面氧化膜层处于成膜初期,厚度较薄,膜层较容易被击穿,大量击穿反应同时发生,且击穿增厚较为均衡,所形成的微孔较小,膜层组分凝固的过程中填补了膜层裂纹,放电微孔被放电熔融后凝固的产物覆盖,使得膜层较为平整,反应时直观表现为材料表面产生大量白色弧光。当反应时间超过 10 min 后,表面原先形成的较完整膜层由于高强电压的不断击穿开始脱落。随着膜层不断增厚,膜层击穿变得困难,膜层中的微孔自身扩大或与其它微孔连在一起,构成能量密度较大的反应通道,直观表现为反应时表面出现较大的光泽弧斑,击穿形成的孔洞较大,熔融物在未完整覆盖孔

洞的情况下就在电解液的“淬冷”作用下迅速凝固。膜层在氧化、熔融、凝固的重复作用下不断堆积和增厚,表现为表面微孔增多,形成疏松层。

2.2 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层的截面形貌

微弧氧化技术制备的 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面氧化膜层截面形貌如图 2 所示,膜层大致分为疏松层和致密层,

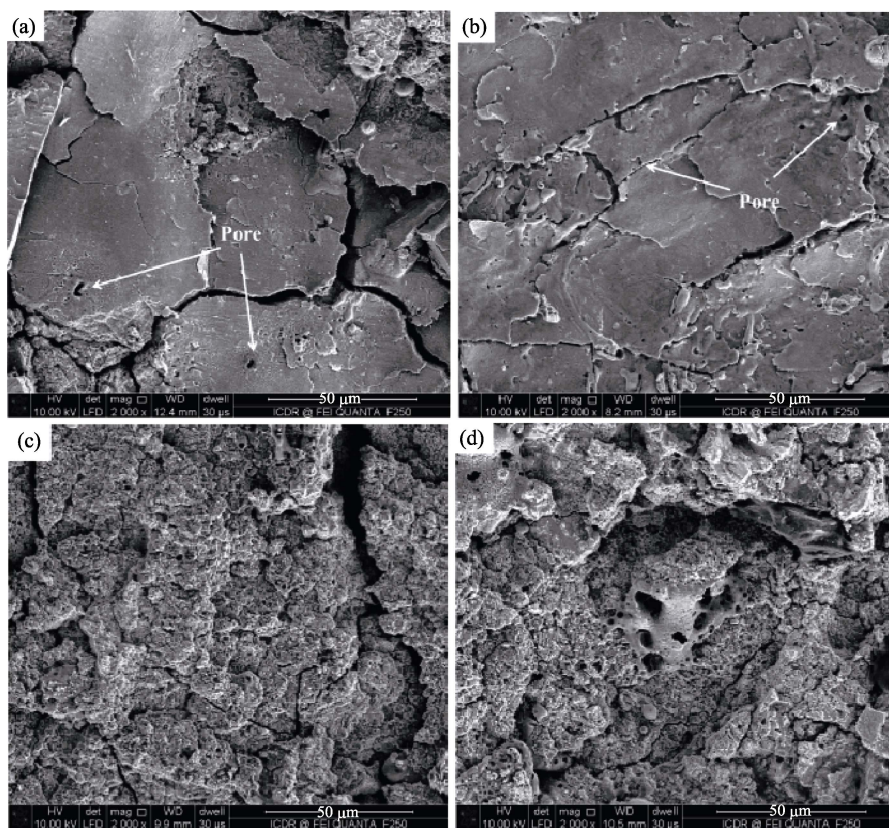


图 1 不同反应时间下膜层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the films prepared with different reaction time
(a) 7.5 min; (b) 10 min; (c) 12.5 min; (d) 15 min

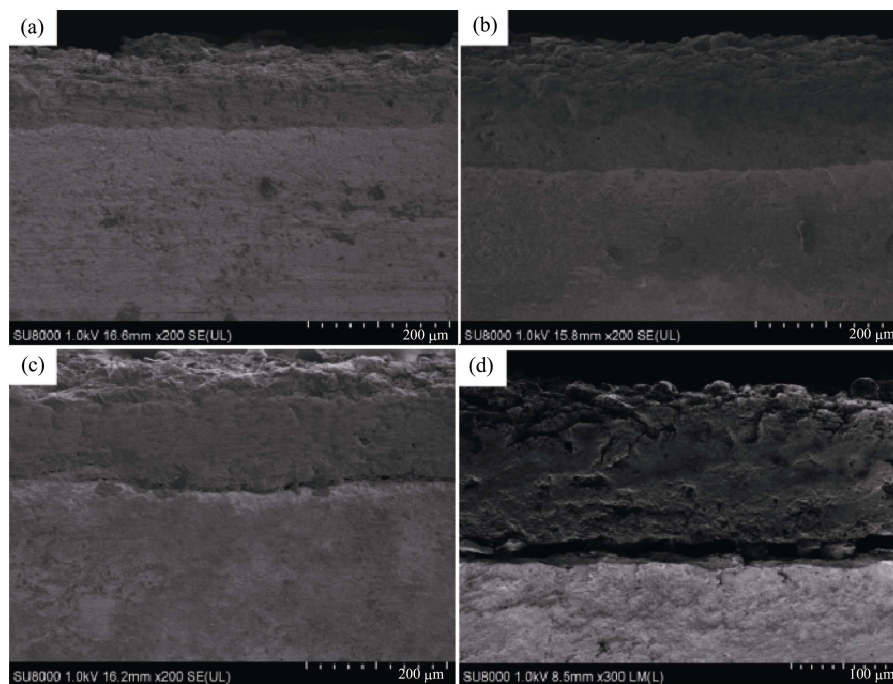


图 2 不同反应时间下膜层的截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphologies of the films prepared with different reaction time
(a) 7.5 min; (b) 10 min; (c) 12.5 min; (d) 15 min

且两者之间无明显界线。不同于其它表面处理方式, 微弧氧化技术所产生的致密层是在基体原位生长成膜, 因此反应时间决定了基体与膜层间结合紧密。当反应时间为 7.5 min 时, 膜层厚度较薄, 结构较为疏松, 且表层高低不平; 当反应时间为 10 min 时, 膜层厚度明显增加, 与基体呈犬牙交错状, 以冶金方式结合, 致密层所占比例增加, 裂纹缺陷变少; 继续增加反应时间到 12.5、15 min 时, 膜层厚度迅速增加, 但膜层中裂纹缺陷增多, 且与基体结合不够紧密, 疏松层中微孔孔径增大, 表面粗糙度随之增加。由此可见, $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面一旦形成完整的微弧氧化膜后, 继续增加反应时间虽然可以增加氧化膜的厚度, 但是对氧化膜的致密性和结合力不利。

图 3 为不同反应时间下 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化膜层厚度及生长速率关系图, 从图中可以看出, 膜层厚度随反应时间增加而不断增厚。反应时间为 7.5 min 时, 膜层厚度已达 78.4 μm , 随着反应时间增加, 膜层厚度增加。当反应时间超过 10 min 之后, 膜层厚度增加明显变缓; 当反应时间增加至 15 min 时, 膜层厚度达到 152.8 μm 。反应起始阶段, 膜层较薄, 比较容易击穿, 随着反应时间的增加, 膜层迅速增厚, 膜层击穿变得困难, 表现为膜层厚度随反应时间的延长增速缓慢。从图 3 还可以看出, 随着反应时间的增加, 膜层的生长速率呈现先增加后减小的变化趋势。反应时间为 10 min 时膜层平均生长速率最大, 可达 11.75 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

2.3 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层的相结构

图 4 为不同反应时间下 NaAlO_2 电解液体系 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化膜层的 XRD 图谱, 从图可以看出, 膜层主要由单斜相 M-ZrO_2 、四方相 T-ZrO_2 以及立方相 C-ZrO_2 组成, 随着反应时间的增加, 膜层的相组成没有明显区别, 但四方相 T-ZrO_2 与立方相 C-ZrO_2 衍射峰强度增加。四方相 T-ZrO_2 和立方相

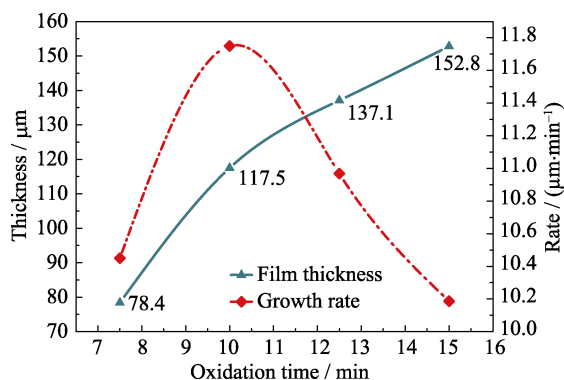


图 3 反应时间对微弧氧化膜层的厚度和生长速率的影响
Fig. 3 Effects of reaction time on the thickness and growth rate of micro-arc oxidation coating

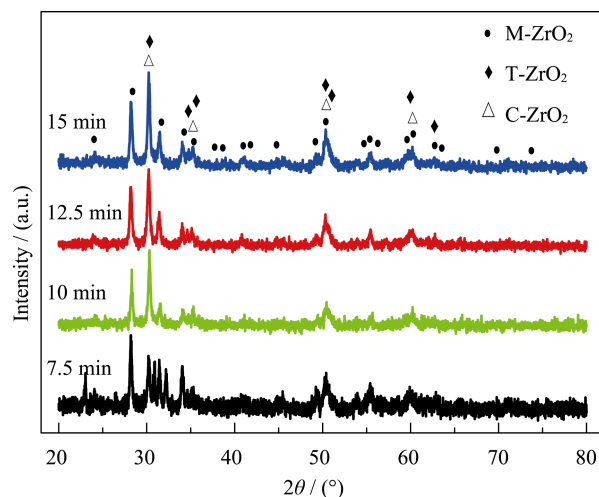


图 4 不同反应时间下氧化膜层的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the oxide films under different reaction time

C-ZrO_2 属于高温稳定相, 由于 ZrO_2 导热系数低, 微弧氧化反应期间产生大量热量并难以扩散, 使膜层内部保持较高温度, 促使高温相的生成。

2.4 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面阻氢膜层的阻氢性能

图 5 为不同反应时间下 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化膜层的氢渗透降低因子 (PRF), 从图中可以看出, 随着反应时间的增加, $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面氧化膜层的阻氢能力表现出先增大后减小的趋势。当反应时间为 10 min 时, 膜层的阻氢性能较好, PRF 值达到最大值 20。继续增加反应时间, 膜层的阻氢性能呈下降趋势。这是由于, 随着反应时间的增加, 膜层迅速增厚, 膜层裂纹缺陷较少, 且致密层在膜层中所占比例增加, 膜层阻氢能力也会随之提高。继续增加反应时间时, 膜层的阻氢能力下降, 从膜层截面图可以看出, 膜层厚度虽有明显增加, 但膜层与基体结合处裂纹缺陷增加, 这是导致膜层阻氢性能降低的主要原因。由此可见, 膜层的阻氢能力主要取决于微弧氧化膜致密层的厚度。另外, 膜层的相组成也会影响氢在氧化膜中的扩散, 当形成的氧化膜为多种晶型的氧

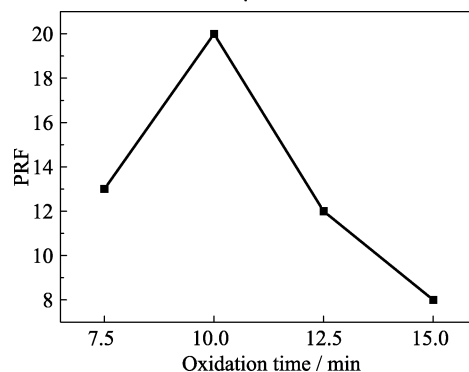


图 5 氧化膜层氢渗透降低因子与反应时间关系
Fig. 5 Relationship between permeation reduction factor of oxide films and reaction time

化锆构成的复相结构时,相界面在一定程度上充当捕获氢的陷阱,从而有助于提高膜层的阻氢性能^[18-20]。与磷酸盐、硅酸盐体系相比较(PRF 约为 12)^[21],当反应条件相近时,铝酸盐体系制备的 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面氧化膜层具有较高的阻氢效果和较快的成膜效率,电解液以铝酸盐作为主成膜剂的微弧氧化工艺有望在氢化锆表面制备出结构致密、阻氢性能良好的微弧氧化膜层。

3 结论

1) 铝酸盐体系下,利用微弧氧化技术在 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面可制得氧化物阻氢膜层。当反应时间为 7.5~15 min 时,膜层厚度为 78.4~152.8 μm 。随着反应时间的增加,膜层的厚度增加,生长速率呈先增大后减小的趋势。

2) 铝酸盐体系下, $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面膜层由疏松层和致密层组成,膜层表面一侧为疏松层,靠近基体一侧为致密层,且两者无明显界限,与基体以冶金方式结合。

3) 膜层主要由单斜相 M-ZrO_2 、四方相 T-ZrO_2 以及立方相 C-ZrO_2 组成。当反应时间为 10 min 时,所制膜层的阻氢性能较好,氢渗透降低因子 PRF 值为 20。

参考文献:

- [1] ALLEN G B, KERR M, DAYMOND M R. Measurement and modeling of strain fields in zirconium hydrides precipitated at a stress concentration. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **430** (1/2/3): 27–36.
- [2] CHEN W D, YAN S F, YAN G Q, *et al.* Influence of oxidizing atmosphere on hydrogen permeation barriers of zirconium hydride. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, **37**(3): 418–421.
- [3] OLANDER D, GREENSPAN E, GARKISCH H D, *et al.* Uranium-zirconium hydride fuel properties. *Nuclear Engineering and Design*, 2009, **239**(8): 1406–1424.
- [4] CHIKADA T, SUZUKI A, KOBAYASHI T, *et al.* Microstructure change and deuterium permeation behavior of erbium oxide coating. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **417**(1): 1241–1244.
- [5] ZHAO P, PENG Q, KONG X G, *et al.* Structure analysis of film formed by reaction of CO_2 and zirconium hydride. *Nuclear Power Engineering*, 2005, **26**(4): 377–379.
- [6] ADAMS T M, KORINKO P, DUNCAN A. Evaluation of oxidation and hydrogen permeation in Al containing stainless steel alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, **424**(1/2): 33–39.
- [7] LIU Q S, QIN L J, CHANG Y, *et al.* Study on the hydrogen permeation barrier on the surface of the zirconium hydride by the method of CO_2 reaction. *Surface Technology*, 2005, **34**(2): 32–34.
- [8] CHEN W D, HAN L, ZHANG L, *et al.* Study on hydrogen permeation barrier on the surface of zirconium hydride by oxidation in situ. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(10): 1848–1850.
- [9] CHECCHETTO R, BONELLI M, GRATTON L M, *et al.* Analysis of the hydrogen permeation properties of TiN-TiC bilayers deposited on martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **83**(1/2/3): 40–44.
- [10] YAMANAKA S, YAMADA K, MATSUDA T, *et al.* Analysis of the electronic structure of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **330**(2): 313–317.
- [11] NIE X, MELETIS E I, YEROKHIN A L, *et al.* Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **149**(2/3): 245–251.
- [12] CURRAN J A, KALKANCI H, MAGUROVA Y, *et al.* Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(21): 8683–8687.
- [13] WANG S, GUO F, LIU L, *et al.* Effect of process parameters on thickness and morphology of micro-arc oxidation ceramic coating of zirconium alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(8): 1466–1470.
- [14] XUE W B, JIN Q, ZHU Q Z, *et al.* Preparation and properties of ceramic coating formed by microarc oxidation on zirconium alloy formed by microarc oxidation on zirconium alloy. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, **31**(2): 119–122.
- [15] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究. 长春: 吉林大学博士学位论文, 2004.
- [16] FANG D R, WANG J H, YANG J. Electrolyte optimization of microarc oxidation of magnesium alloy. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2004, **25**(5b): 1072–1075.
- [17] ZHONG X K, YAN G Q, CHEN W D. Effect of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ addition on the MAO coating on the surface of $\text{ZrH}_{1.8}$. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41**(S2): 541–544.
- [18] ZHANG G K, LI J, CHEEN C A, *et al.* Tritium permeation barrier-aluminized coating prepared by Al-plating and subsequent oxidation process. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **417**(1/2/3): 1245–1248.
- [19] GILBERT E R, ALLEN R P, BALDWIN D L, *et al.* Tritium permeation and related studies on barrier treated 316 stainless steel. *Fusion Technology*, 1992, **21**(2): 739–744.
- [20] LI S, HE D, LIU X P, *et al.* Deuterium permeation of amorphous alumina coating on 316L prepared by MOCVD. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **420**(1): 405–408.
- [21] YAN S F, LIU X D, CHEN W D, *et al.* Characteristics of coating on surface of $\text{ZrH}_{1.8}$ prepared by MAO in different electrolyte systems. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, **38**(4): 646–652.