

石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的影响

杜培¹, 闫淑芳^{1,2}, 陈伟东^{1,2}, 李世江¹, 马文^{1,2}

(内蒙古工业大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要: 在 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -KOH- Na_2EDTA 电解液中, 以石墨烯为添加剂, 在恒压模式下对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面进行微弧氧化处理。采用涂层划痕仪测试陶瓷层与基体的结合力, 通过真空脱氢实验来评价陶瓷层的阻氢性能。电解液中添加石墨烯后, $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层均由内层致密层和外层疏松层构成, XRD 图谱显示, 所制陶瓷层主要由 M-ZrO_2 和 T-ZrO_2 相组成。随着石墨烯浓度的增加, 陶瓷层的氢渗透降低因子 (Permeation Reduction Factor, PRF) 呈先增大后减小的趋势。当石墨烯浓度为 0.10 g/L 时, 陶瓷层的厚度约为 66.5 μm , 表面孔洞和裂纹较少, 陶瓷层较致密, PRF 值为 13.2, 阻氢性能较好。

关键词: 氢化锆; 微弧氧化; 石墨烯; 陶瓷层; 阻氢性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Graphene Concentration on Micro-arc Oxidation Ceramic Layer of $\text{ZrH}_{1.8}$ Surface

DU Pei¹, YAN Shu-Fang^{1,2}, CHEN Wei-Dong^{1,2}, LI Shi-Jiang¹, MA Wen^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The surface of $\text{ZrH}_{1.8}$ was subjected to micro-arc oxidation treatment in a constant pressure mode using graphene as an additive in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -KOH- Na_2EDTA electrolyte. Adhesion of the ceramic layer to the substrate was tested using a coating scratch tester. Hydrogen barrier property of the ceramic layer were evaluated by vacuum dehydrogenation experiments. After adding graphene to the electrolyte, the micro-arc oxidation ceramic layer on the $\text{ZrH}_{1.8}$ surface is composed of an inner dense layer and a loose outer layer. XRD pattern shows that the ceramic layer is mainly composed of M-ZrO_2 and T-ZrO_2 phases. As the concentration of graphene increases, the permeation reduction factor (PRF) of the ceramic layer increases firstly and then decreases. When the concentration of graphene is 0.10 g/L, the thickness of the ceramic layer is about 66.5 μm , with less surface pores and cracks, denser ceramic layer, PRF at 13.2, and better hydrogen barrier performance.

Key words: zirconium hydride; micro-arc oxidation; graphene; ceramic layer; hydrogen barrier performance

氢化锆具有低中子捕获截面、高中子散射截面、高含氢量、良好的导热性和较强的抗辐射能力, 最重要的是它具有负的温度系数, 即当反应堆温度升高时, 其慢化效率下降, 从而使核裂变速度放慢, 能有效地控制反应堆的温度, 显著提高反应堆的安

全性^[1]。用氢化锆作慢化剂的反应堆能在较高温度下工作而无需高压容器, 可以使反应堆的体积和质量大大减小, 这对于制造空间和远程飞机等需要特殊能源的微型反应堆具有重要意义^[2]。但氢化锆在其工作温度(一般为 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右)下, 反应平衡容易

收稿日期: 2019-01-18; 收到修改稿日期: 2019-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(51964035, 51364026) National Natural Science Foundation of China (51964035, 51364026)

作者简介: 杜培(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1991705267@qq.com

通讯作者: 闫淑芳, 副教授. E-mail: ysfch@163.com

向氢化锆分解的方向移动,从而缩短了氢化锆作为慢化剂的使用寿命。因此,有必要在氢化锆表面制备保护涂层阻挡或减缓氢的逸出,以此来延长氢化锆慢化剂的服役寿命^[3-4]。

目前, 氢化锆表面阻氢涂层的制备方法有电镀法、溶胶-凝胶法、原位氧化和微弧氧化^[5-9]等。其中, 微弧氧化法是在普通阳极氧化基础上, 利用弧光放电增强并激活在阳极上发生的反应, 从而在 Al、Ti 和 Mg 金属及其合金材料表面形成强化陶瓷膜。这种方法工艺简单, 生产效率高, 可满足复杂零件的制备, 形成的涂层与基体结合力较强, 而被广泛应用^[10]。传统的微弧氧化技术制备的陶瓷层具有疏松多孔结构, 阻氢性能低。Yan 等^[11]在磷酸盐电解液体系中, 采用恒压模式对氢化锆进行微弧氧化处理, 可获得连续致密、表面缺陷较少的 ZrO_2 陶瓷层; Chen 等^[12]在硅酸盐电解液中加入石墨烯纳米颗粒, 降低了击穿电压, 加速电压的增长速率, 增加了微弧氧化涂层的厚度, 使涂层的表面质量得到改善。

石墨烯是一种导电性能优异的二维材料, 电解液中石墨烯的存在会增强微弧氧化过程电场强度, 从而加速石墨烯颗粒向涂层孔洞中沉积^[12-13]。微弧氧化技术应用于氢化锆表面陶瓷层的制备已有报道^[11,14], 将石墨烯加入到电解液中, 研究其对氢化锆表面微弧氧化陶瓷层影响的报道较少。本工作以石墨烯为添加剂, 在磷酸盐体系中, 研究石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层结构、形貌和阻氢性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样准备

用数控线切割机将圆柱形 $\text{ZrH}_{1.8}$ 基体切割成尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试样, 在距试样边缘 2 mm 处打一个 $\phi 3 \text{ mm}$ 的孔, 然后将试样依次用 360 #、600 #、800 #、1000 #、1200 # 的 SiC 水砂纸逐级打磨。同

时,为了防止微弧氧化过程中出现尖端放电现象,将试样边角打磨光滑。将打磨后的试样用无水乙醇、丙酮和去离子水超声清洗各 15 min,以除去表面的油脂和杂质,最后烘干备用。本实验中所有化学试剂均为分析纯(AR)级,所用的石墨烯由江南石墨烯研究院提供。

石墨烯加入电解液之前,用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)作为分散剂超声分散 5 h,再用磁力搅拌器搅拌数小时。然后将分散较均匀的石墨烯分散液加入到电解液中,微弧氧化过程中一直用搅拌器对电解液进行搅拌。

1.2 电解液准备

电解液采用磷酸盐体系,以 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 为主电解质, KOH 、 Na_2EDTA 等为辅助电解质,选用去离子水配制。微弧氧化过程中,电解液温度通过冷却水循环系统控制在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,采用恒压模式,电源正负向电压、频率固定不变,电流随反应过程自动调节。电解液组成及微弧氧化实验参数如表 1 所示。

1.3 微弧氧化陶瓷层的性能表征

采用 HITACHI S-3400 扫描电子显微镜(SEM)观察 $\text{ZrH}_{1.8}$ 陶瓷层的表面及截面形貌;通过 APD-型全自动粉末 X 射线衍射仪(XRD, 参数: Cu 靶, 电流 35 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°)分析陶瓷层相结构;借助 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析陶瓷层的化学组成;采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测量陶瓷层与基体的结合力。

ZrH_{1.8} 表面陶瓷层的阻氢性能通过真空脱氢实验进行表征, 将微弧氧化后的 ZrH_{1.8} 样品置于真空度为 1×10^{-4} Pa 的真空环境中加热至 650 °C 并保温 50 h, 然后通过测量试样的失氢量来评价 ZrH_{1.8} 表面陶瓷层的阻氢性能, 用氢渗透降低因子(Permeation Reduction Factor, PRF)表征^[11](式(1)):

$$\text{PRF} = Q_0 / Q \quad (1)$$

其中 Q_0 为无陶瓷层时的失氢量, Q 为有陶瓷层时的失氢量。

表 1 电解液组成及微弧氧化实验参数

Table 1 Electrolyte composition and micro-arc oxidation experimental parameters

Graphene concentration/(g·L ⁻¹)	Anode voltage/V	Cathode voltage/V	Frequency/Hz	Duty cycle	Time/min	Electrolyte composition
0						
0.05						
0.10	430	150	150	50	15	Na ₅ P ₃ O ₁₀
0.15						KOH
0.20						Na ₂ EDTA

2 结果与讨论

2.1 石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层表面形貌的影响

通过扫描电子显微镜观察到的微弧氧化陶瓷层的表面形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, 在未加入石墨烯时, 微弧氧化制备的陶瓷层表面粗糙且多孔, 裂纹也较多。随着石墨烯浓度的增加, 膜层表面裂纹减少, 微孔数量增加, 如图 1(b)所示。继续添加石墨烯, 当浓度为 0.10 g/L 时, 陶瓷层表面微孔数量增加, 孔径减小, 孔口多呈闭合状, 且裂纹明显减少。这是由于随着放电击穿, 吸附在 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面的石墨烯被来自放电通道的熔融喷射物包裹住, 然后在电解液中淬火和固化; 还有一部分石墨烯沉积到了陶瓷层的微孔和微裂纹中, 从而减小了表面微孔的尺寸。当石墨烯浓度为 0.15 g/L 时, 如图 1(d)所示, 陶瓷层表面出现大的孔洞缺陷, 表面粗糙度增加。这是因为石墨烯具有较好的导电性, 可以有效降低击穿电压, 促进“电子雪崩”和微弧氧化反应, 产生的高能等离子体击穿已经形成的陶瓷层, 并产生更多的熔融氧化物, 这些熔融氧化物难以快速填补 $\text{ZrH}_{1.8}$ 基体表面的放电微孔, 导致 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面孔洞尺寸增大。当石墨烯浓度为 0.20 g/L 时, 微弧氧化反应进一步增强, 微孔被排出通道的大量熔融喷射物堵塞, 并有部分熔融物出现了“过烧”现象, 如图 1(e)所示。

2.2 石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层截面形貌和厚度的影响

采用微弧氧化技术在 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面制备陶瓷层的截面形貌如图 2 所示。由图可知, $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层由内层致密层和外层疏松层组成。当电解液中未添加石墨烯时, 形成的陶瓷层如图 2(a)所示, 大尺寸孔洞较多, 微孔直径可达 10 μm , 陶瓷层的厚度为 54.3 μm 。随着石墨烯浓度的增加, 陶瓷层的厚度呈现先增大后减小的趋势。当石墨烯浓度为 0.10 g/L 时, 陶瓷层的厚度为 66.5 μm , 陶瓷层中微孔和裂纹等缺陷相对较少。原因可能是石墨烯优异的导电性促进了微弧氧化反应, 此时形成了更多细小的放电通道, 熔融氧化物较均匀地沉积到放电通道中, 更好地填补了微弧氧化陶瓷层的微孔和裂纹, 使得陶瓷层较为致密。从图 2(d)中可以看出, 虽然陶瓷层的厚度最大, 但陶瓷层整体较疏松, 微孔和裂纹缺陷较多, 即使在致密层也存在较大的孔洞, 这是导致整个陶瓷层致密性下降的主要原因。

2.3 石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层物相组成的影响

不同石墨烯浓度时 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的相组成如图 3 所示。由图中可以看出, 所有陶瓷层都由单斜相 M-ZrO_2 和四方相 T-ZrO_2 组成, 且以单斜相 M-ZrO_2 为主。石墨烯浓度的变化对陶瓷层的相组成并无明显影响。 M-ZrO_2 相为低温相, T-ZrO_2 为高温相, 这两种氧化锆物相都具有致密的结构, 对阻氢性能有一定的提高。但是在 XRD 图谱中并没

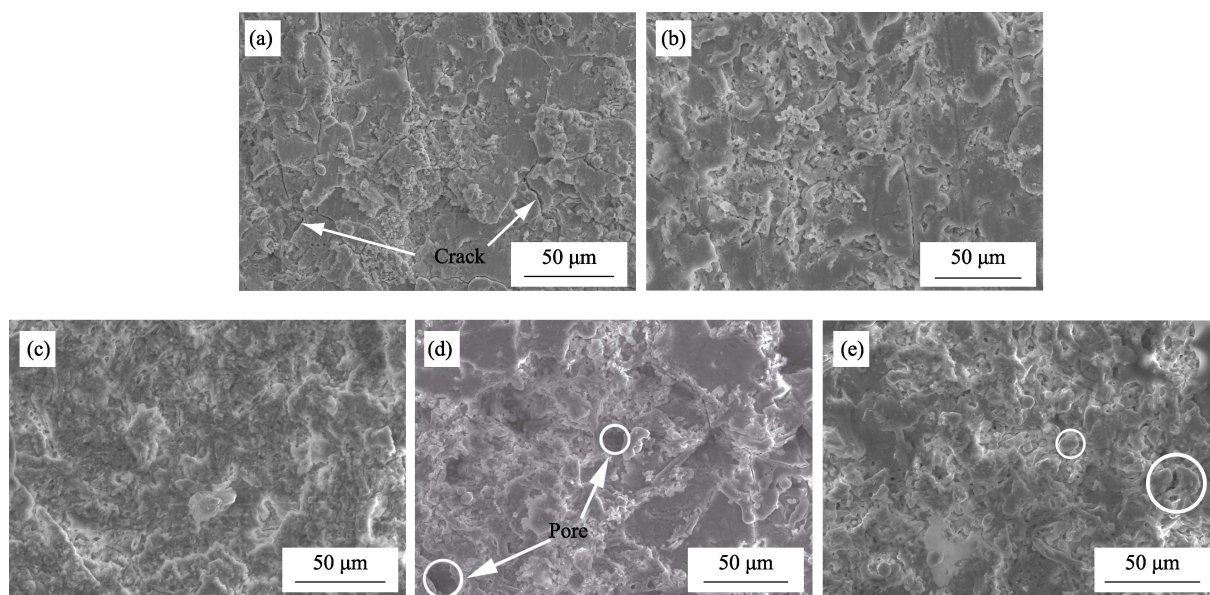


图 1 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of micro-arc oxidation ceramic layer at different graphene concentrations

(a) Without graphene; (b) 0.05 g/L; (c) 0.10 g/L; (d) 0.15 g/L; (e) 0.20 g/L

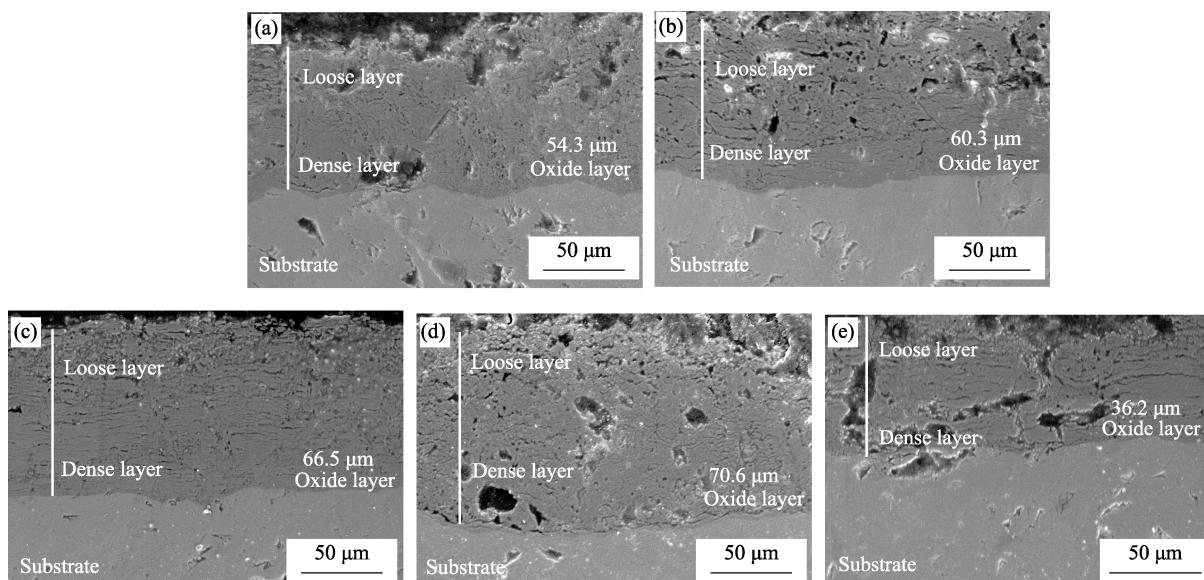


图 2 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层的截面形貌

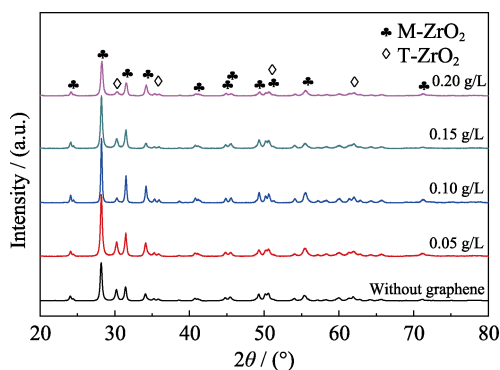
Fig. 2 Cross-section morphologies of micro-arc oxidation ceramic layer at different graphene concentrations
(a) Without graphene; (b) 0.05 g/L; (c) 0.10 g/L; (d) 0.15 g/L; (e) 0.20 g/L

图 3 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of micro-arc oxidation ceramic layer at different graphene concentrations
(a) Without graphene; (b) 0.05 g/L; (c) 0.10 g/L; (d) 0.15 g/L; (e) 0.20 g/L

有检测到石墨烯的衍射峰, 这可能是因为微弧氧化陶瓷层中石墨烯的含量太少所致, 或者石墨烯衍射峰受到氧化物的干扰。在本实验中, $M\text{-ZrO}_2$ 和 $T\text{-ZrO}_2$ 相的存在可能会影响石墨烯相的检测。

为了进一步确定微弧氧化陶瓷层中是否存在石墨烯, 对不同石墨烯浓度下制备的微弧氧化陶瓷层进行 X 射线光电能谱分析, 结果如图 4 所示。从 XPS 全谱扫描结果可以看出, 陶瓷层主要由 C、O、Zr 等元素组成。图 4(a)中出现了结合能为 284.95 eV 的 C1s 信号, 这在环境中碳氢化合物的 XPS 表面扫描中很常见。相比之下, 图 4(b)中 C1s 峰的强度显著强于图 4(a)中 C1s 峰的强度, 这表明石墨烯进入 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层中^[15-17]。

图 5 为图 4(b)陶瓷层中各元素的高分辨率光谱。根据微弧氧化陶瓷层表面各元素的电子结合能可以

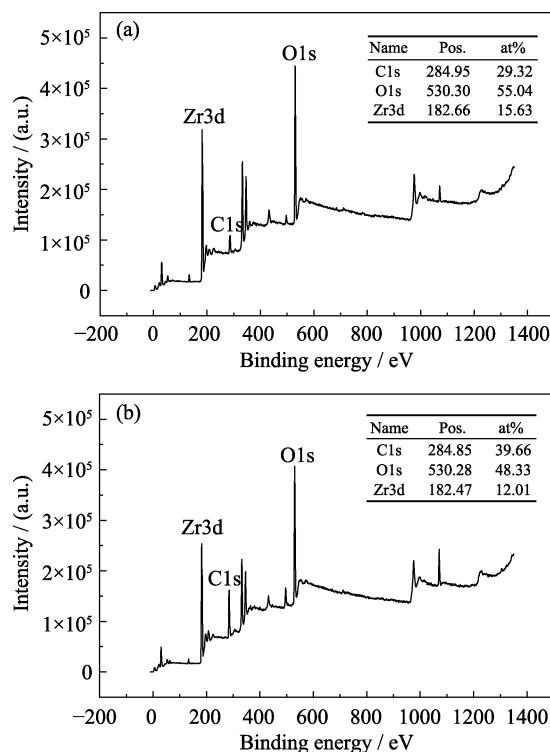


图 4 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of micro-arc oxidation ceramic layer at different graphene concentrations
(a) Without graphene; (b) 0.10 g/L

推断氧化陶瓷层表面元素的存在形式。其中, 由图 5(a)可知, C1s 的峰值为 284.65、285.61、288.47 eV, 分别对应于 $C=C$ 、 $C\text{ sp}^3$ 、 $O-C=O$ 化学键, 表明 $ZrH_{1.8}$ 微弧氧化陶瓷层中存在石墨烯, 并且 $O-C=O$ 化学键的出现可能是由于在微弧氧化处理过程中石墨烯的氧化; 在图 5(b)中 O1s 的峰值为 529.38 和 531.08 eV,

表明 O 元素以 ZrO_2 形式存在; 在图 5(c)中 $\text{Zr}3d$ 的峰值为 182 和 183.3 eV, 表明 Zr 元素以 ZrO_2 形式存在。

2.4 石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层结合力的影响

图 6 为电解液中不同石墨烯浓度下 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层与基体的结合力。由图中可以看出, 随着石墨烯浓度的增加, 陶瓷层与基体的结合力呈现先增大后减小的趋势, 当石墨烯浓度为 0.10 g/L 时, 陶瓷层与 $\text{ZrH}_{1.8}$ 基体结合力达到最大, 为 65 N。这主要是由于石墨烯具有优异的导电性, 加入到电解液中之后, 提高了溶液的导电性, 加快了物质的输送, 使生成的陶瓷层与基体结合较为紧密, 同时微弧氧化过程中, 石墨烯沉积到陶瓷层的孔洞和裂缝里, 使陶瓷层的致密性提高, 因而也提高了陶

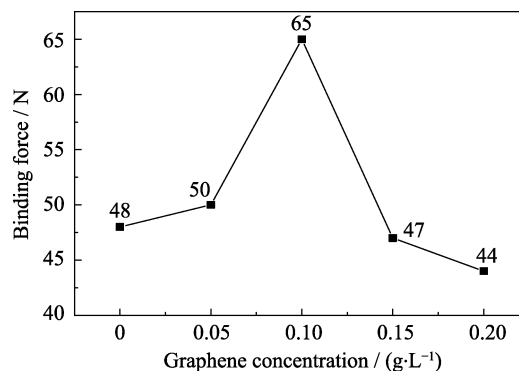


图 6 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层与 $\text{ZrH}_{1.8}$ 基体的结合力

Fig. 6 Bonding force between micro-arc oxidation ceramic layer and $\text{ZrH}_{1.8}$ matrix at different graphene concentrations

瓷层与基体的结合力。随着石墨烯浓度的继续增加, 电解液导电性过大, 新生成的陶瓷层在强电压的作用下再次击穿熔融, 熔融氧化物来不及固化, 使陶瓷层的孔洞和裂纹增多, 致密性下降, 导致陶瓷层与基体的结合力减小。

2.5 石墨烯浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层阻氢性能的影响

图 7 为电解液中不同石墨烯浓度下 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的氢渗透降低因子 PRF, 从图 7 中可以看出, 电解液中未加入石墨烯时, 陶瓷层的 PRF 为 10.9, 随着石墨烯浓度的增加, PRF 值先增大后减小, 当石墨烯浓度是 0.10 g/L 时, PRF 值达到最大, 为 13.2, 表明微弧氧化制得的陶瓷层的阻氢性能较好。结合陶瓷层的表面形貌和截面形貌可知, 此时所制陶瓷层表面孔洞和裂纹缺陷少, 孔径也较小, 陶瓷层较为致密, 使得氢渗透率较低。继续增加石墨烯的浓度到 0.20 g/L 时, PRF 值减小为 8.5, 阻氢性能明显下降, 这主要是由于陶瓷层中存在较多的孔洞和裂纹, 导致陶瓷层的致密性显著降低。

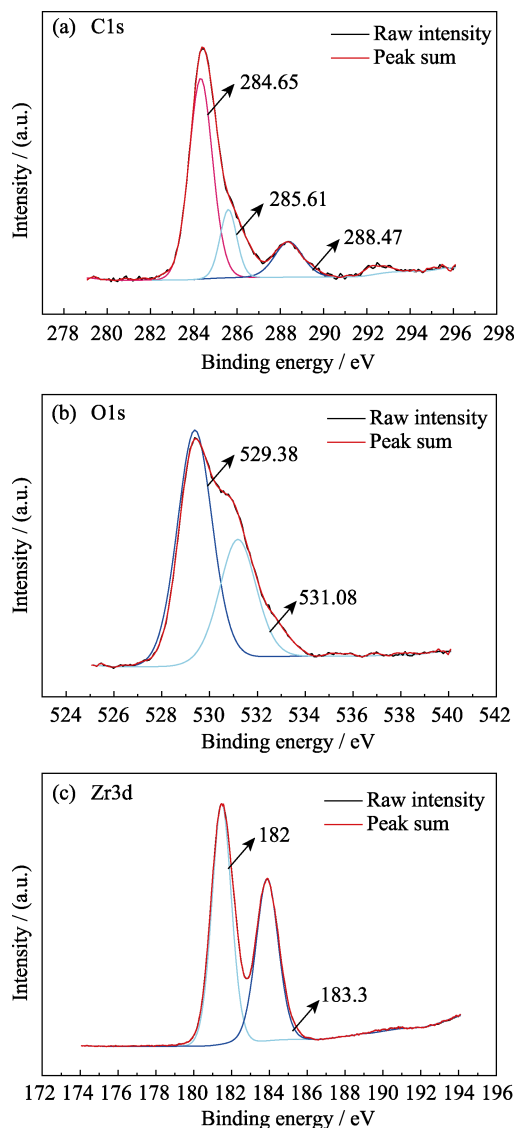


图 5 图 4(b)中检测到的元素的 XPS 高分辨率光谱
Fig. 5 XPS high resolution spectra of elements detected in Fig. 4(b)
(a) C; (b) O; (c) Zr

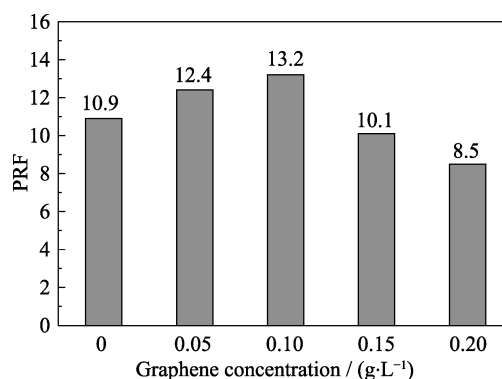


图 7 不同石墨烯浓度时微弧氧化陶瓷层的 PRF 值
Fig. 7 PRF value of micro-arc oxidation ceramic layer at different graphene concentrations

3 结论

1) 恒压模式下, 电解液中加入不同浓度石墨烯在 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面可制得厚度适中且较为致密的氧化锆陶瓷层。

2) 不同石墨烯浓度下所制的微弧氧化陶瓷层主要由 M-ZrO_2 和 T-ZrO_2 组成, 且 XPS 光谱证实了在陶瓷层中存在石墨烯。

3) $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层由致密层和疏松层组成。当石墨烯浓度为 0.10 g/L 时, 陶瓷层的阻氢性能较好, PRF 值为 13.2。

参考文献:

- [1] HAYASHI T, TOBITA K, NAKAMORI Y, *et al.* Advanced neutron shielding material using zirconium borohydride and zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **386–388**: 119–121.
- [2] MATHEUS A T, CHINTHAKA M S, PHILIP D E. Site specific dependencies of hydrogen concentrations in zirconium hydrides. *Scripta Materialia*, 2019, **158**: 136–140.
- [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] KUMAR N A P K, SZPUNAR J A, HE Z. Preferential precipitation of hydrides in textured zircaloy-4 sheets. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **403(1/2/3)**: 101–107.
- [5] 单丽梅. 氢化锆表面电镀铬膜阻止氢渗透的研究. 成都: 西华大学硕士学位论文, 2007.
- [6] WU M, PENG J Q, YAN G Q, *et al.* Preparation and properties of composite hydrogen permeation barrier on $\text{ZrH}_{1.8}$ by Sol-Gel technique. *Surface and Coatings Technology*, 2018, **352**: 159–165.
- [7] PENG J Q, CHEN Y, WU M, *et al.* Hydrogen desorption behavior of the hydrides of Zr-Y alloys under Ar and CO_2 atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**: 103–109.
- [8] SANTOSH P S, ETSUSHI T, YOSHITAKA A, *et al.* Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte-understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation. *Corrosion Science*, 2012, **55**: 90–96.
- [9] YANG W, XU D P, YAO X F, *et al.* Stable preparation and characterization of yellow micro arc oxidation coating on magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **745**: 609–616.
- [10] LI H, SUN Y Z, ZHANG J. Effect of ZrO_2 particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. *Applied Surface Science*, 2015, **342**: 183–190.
- [11] YAN G Q, CHEN W D, ZHONG X K, *et al.* Properties of oxide coating on the surface of $\text{ZrH}_{1.8}$ prepared by microarc oxidation with different positive voltages. *Rare Metals*, 2013, **32(2)**: 169–173.
- [12] CHEN Q Z, JIANG Z Q, TANG S G, *et al.* Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties. *Applied Surface Science*, 2017, **423**: 939–950.
- [13] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y, *et al.* Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, **12**: 6081–6091.
- [14] WANG Z G, CHEN W D, YAN S F, *et al.* Characterization of ZrO_2 ceramic coatings on $\text{ZrH}_{1.8}$ prepared in different electrolytes by micro-arc oxidation. *Rare Metals*, 2015, DOI: 10.1007/s12598-015-0503-8.
- [15] CHANG L. Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **468**: 462–465.
- [16] LÜ G H, CHEN H, GU W C, *et al.* Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of alumina PEO coatings. *Current Applied Physics*, 2009, **9(2)**: 324–328.
- [17] HAN B J, YANG Y, HUANG Z G, *et al.* A composite anodic coating containing graphene on AZ31 magnesium alloy. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, **12**: 9829–9843.