

Na₅P₃O₁₀ 体系氢化锆表面微弧氧化陶瓷层组织与阻氢性能的研究

王志刚¹, 陈伟东¹, 闫淑芳¹, 范秀娟¹, 徐志高²

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 武汉工程大学 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要: 在 Na₅P₃O₁₀+NaOH+Na₂EDTA 体系下, 采用恒压模式对氢化锆进行微弧氧化处理获得连续、致密且裂纹、孔洞等缺陷较少的 ZrO₂ 陶瓷层。通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)及能谱(EDS)仪, 分析了陶瓷层的表面形貌、截面形貌、相结构及元素分布。通过真空脱氢实验及 XRD 分析对陶瓷层的阻氢性能进行评价。结果表明: 氢化锆表面 ZrO₂ 陶瓷膜厚度约为 78 μm, 陶瓷层由过渡层、致密层和疏松层构成; ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层主要由 M-ZrO₂、T-ZrO₂ 及 C-ZrO₂ 构成, 主要为 M-ZrO₂, 约 90%; 微弧氧化陶瓷层氢渗透降低因子(PRF)高达 11.7, 具有优越的阻氢效果。

关键词: 氢化锆; 微弧氧化; 防氢渗透; 氧化膜; 磷酸盐

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2877-05

氢化锆以其高的含氢量、负的温度系数、低的中子截获面及良好的导电性和导热性等特性而备受关注, 尤其在航空航天及中小型核反应堆中具有可观的应用前景^[1,2]。但是, 氢化锆实际服役的工作温度在 650 °C 左右, 在此温度下氢化锆基体中氢原子存在析出的问题, 从而导致氢化锆慢化效率下降, 缩短使用寿命^[3]。所以, 往往在氢化锆表面制备防氢渗透层以达到阻止氢化锆基体氢析出的目的。目前, 关于防氢渗透层制备的技术手段主要有电镀法^[4]、Sol-Gel 法^[5]、原位氧化法^[6]、PVD^[7]、CVD^[8]等技术。但是, 电镀法所制备膜层结合力、致密性等较差从而容易脱落; Sol-Gel 法形状适应力强, 但存在工序复杂、实验周期长等缺点; 传统物理气相沉积法很难在形状复杂表面上制备完整的膜层, 而化学气相沉积法需要较高的反应温度且膜层较薄; 不同气氛中对氢化锆基体原位氧化所制得膜层厚度较薄且结合力较差。

微弧氧化技术 (Micro-arc Oxidation, MAO) 广泛应用于 Al、Mg、Ti、Zr 等有色金属及其合金表面原位生成陶瓷层的表面处理技术^[9,10], 不但可以通过调整电压、频率、电流密度等工艺参数实现微弧氧化膜层性能的优化, 而且可以通过改变电解液体系组分来实现对膜层成分的改性^[11]。另外, 微弧氧化法所制备膜层的厚度、致密性等容易控制且膜层与基体之间

具有较强的结合力^[12]。因此, 本实验展开对微弧氧化法在氢化锆表面制备防氢渗透层的系统性研究。在磷酸盐体系中采用恒压模式, 通过对氢化锆表面微弧氧化膜层组织的微观形貌、结构成分以及阻氢性能进行深入分析研究, 为磷酸盐体系微弧氧化法在氢化锆表面制备防氢渗透层的研究提供系统的实验依据。

1 实验

实验所采用的基体材料为北京有色金属研究总院提供的 ZrH_{1.8}, 将氢化锆线切割成尺寸为 Φ20 mm×2 mm 的圆片试样, 同时在距试样边缘 2 mm 处打 Φ2 mm 孔。然后分别对试样做以下处理: 依次采用 280#、600#、800#和 1000# SiC 水砂纸对圆片试样进行逐级打磨; 为防止微弧氧化的过程中边缘放电将试样边缘打磨圆滑; 将打磨后试样用丙酮及无水乙醇溶液分别超声波去油清洗 15 min; 然后烘干用于微弧氧化实验。

微弧氧化电源采用 WHD-30 型双向交流脉冲电源。微弧氧化时将圆片试样浸入电解液, 连接到电源正极, 电解槽连接到电源负极。电解液采用磷酸盐体系, 以 Na₅P₃O₁₀ 为主成分, NaOH、Na₂EDTA 等为辅助成分, 采用去离子水配置, 水温控制在 40 °C 以下。实验过程中电解液温度通过循环水强制水冷控制在 25 °C 以下, 固定电源正负向电压、频率, 电流随反应

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51164023); 新世纪优秀人才支持计划资助 (NCET-13-0847); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划 (NJYT-13-B10)

作者简介: 王志刚, 男, 1987 年生, 硕士生, 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051, E-mail: zhigang_imut@163.com

自动调节。电解液组成及微弧氧化实验参数如表 1 所示。

氢化锆表面氧化膜厚度采用 HCC-25 型电涡流测厚仪及金相法联合测试；氧化膜物相分析采用 APD-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°); 采用 HITACHI-S3400 扫描电子显微镜观察氢化锆表面氧化膜的表面形貌及截面形貌。采用扫描电镜配备的附件电子能谱仪(EDS)对陶瓷膜进行微区元素分析检测; 采用真空脱氢实验对氢化锆表面微弧氧化膜的阻氢性能进行分析, 具体方法为: 将氢化锆试样在真空度为 1×10^{-4} Pa 真空环境中 650 °C 保温 50 h, 然后通过测量试样的失氢量来评价氢化锆表面氧化膜的阻氢效果。氢化锆表面氧化膜的阻氢效果用氢渗透降低因子 PRF(Permeation Reduction Factor)表述^[13]。

2 结果与讨论

2.1 恒压模式下 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的生长特性

图 1 为恒压模式下在磷酸盐体系中氢化锆表面微弧氧化陶瓷层厚度随时间的变化曲线。从膜层厚度与时间的变化关系曲线可以看出, 随着氧化时间的延长, 陶瓷层厚度呈现“半抛物线”趋势增长, 生长速率逐渐降低; 根据膜层生长速率的变化可将微弧氧化过程分别分为 I、II、III 3 个阶段。

微弧氧化初期(第 I 阶段)膜层较薄, 恒定电压作用下, 作用在试样的能量密度较大。因此, 在微弧氧化第 I 阶段, 陶瓷层以接近恒定的生长速率生长;

随着氧化时间延长陶瓷层厚度增加, 受 $U=IR$ 约束流经阳极的电流密度逐渐减小, 尽管作用在试样的平均能量密度降低, 但只要陶瓷层临界击穿电压小于实验所采用的控制电压 U , 陶瓷层就会被不断击穿, 从而陶瓷层厚度不断增加; 当氧化反应进行到第 II 阶段, 此时陶瓷层厚度高达 80 μm , 高压击穿难以形成离子反应通道(放电微孔), 阻碍了 Z^{4+} 及 OH^- 等离子的扩散, 从而膜层生长速率逐渐减小; 当反应进行到第 III 阶段(25~30 min)时, 陶瓷层的击穿电压接近实验控制电压 U 。因此, 陶瓷层难以被击穿; 另外, 电解液平均温度高达 35 °C, 降低了试样表面热量的扩散驱动力, 使得陶瓷层溶解速度增加。此时, 陶瓷层与电解液达成溶解-生长动态平衡。因此在第 III 阶段膜层生长率基本为 0, 膜层厚度不再增加, 从而, 陶瓷层厚度随时间的延长呈现“半抛物线”增长趋势。

2.2 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的表面形貌

图 2 为恒压模式下采用磷酸盐体系, 对氢化锆进行微弧氧化处理 30 min 所制得氧化锆陶瓷层的表面形貌。在微弧氧化初期氢化锆表面开始出现明亮而均匀的橘黄色火花, 火花在试样表面随机游动且随着时间的延长弧光减弱, 火花数量减少直至消失。从图 2a 中可以看出, 膜层整体比较平整, 表面局部存在微裂纹, 如图 2a 箭头所示。另外, 从图 2a 的局部放大图(图 2b)中可以发现膜层表面整体分布着微米级颗粒

表 1 ZrH_{1.8} 的电解液组成及微弧氧化实验参数

Composition and concentration/g L ⁻¹			Electrolytic parameters			
Na ₅ P ₃ O ₁₀	NaOH	Na ₂ EDTA	V _{anodic} /V	V _{cathodic} /V	Frequency/Hz	Time/min
14.0	1.5	2.0	370	150	200	30

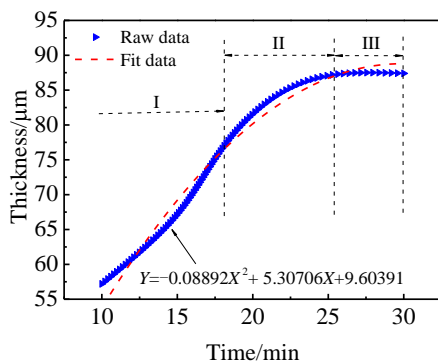


图 1 Na₅P₃O₁₀ 体系恒压模式下陶瓷层厚度随时间的变化曲线

Fig.1 Coating thickness and time responses during MAO process under the constant voltage mode in Na₅P₃O₁₀ electrolyte

状和条状堆积物; 在微弧氧化陶瓷层表面分布着小于 1 μm 的微弧放电微孔, 而微孔及熔融颗粒之间交替覆盖链接, 这些微孔也是膜层与电解液离子交换的通道, 如图 2b 区域 1 所示。

当交流脉冲电压处于正半周期时, 氢化锆处于阳极状态, 在脉冲峰值瞬时高压作用下试样表面形成等离子体电弧, 在等离子体电弧的高温高压作用下放电微孔内熔融氧化物通过放电微孔向电解液喷射; 当电压处于负半周期时, 由微孔喷出的熔融氧化物在试样

表面呈现流动性分布。因此在电解液的“液淬”作用下, 熔融氧化物迅速凝固于试样表面, 在试样表面形成颗粒状及条状分布的堆积物以及随机分布的微米级放电微孔。试样表面局部微裂纹的产生主要由于高温熔融

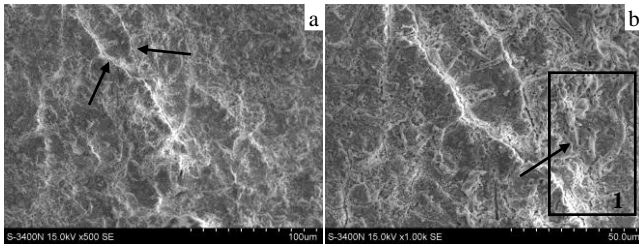


图 2 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of the MAO coatings formed in the Na₅P₃O₁₀ electrolyte on the surface of ZrH_{1.8}: (a) surface morphology and (b) magnified image of selected area in Fig.2a

物在低温电解液快速冷却下, 不同晶格参数物质的膨胀系数不同, 因此热应力过大而导致膜层开裂。

2.3 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的截面形貌

图 3 为 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的截面 SEM 照片。从图 3a 可以看出, 在磷酸盐电解液体系 ZrH_{1.8} 表面所制得陶瓷层平均厚度大约为 78 μm, 膜层致密连续与基体接触良好, 总体分为过渡层、致密层和疏松层, 过渡层厚度约为 2 μm, 致密均匀与基体犬牙交错相互渗透, 与基体以冶金方式结合。外层为疏松层, 介于疏松层与过渡层的膜层为致密层。尽管疏松层约占总膜层厚度的 40%, 但疏松层整体较致密且裂纹孔洞等缺陷较少, 如图 3b 放大倍数 SEM 照片所示。

在微弧氧化初期, 当脉冲电压处于正半周期时氢化锆基体处于阳极。因此, 电解液中 OH⁻等负离子在电场的作用下向氢化锆基体附近移动。氢化锆作为活性电极而优先放电在基体表面产生 Zr⁴⁺阳离子, 在电场、离子浓度梯度、温度梯度及磁场等驱动力的作用下, Zr⁴⁺离子与 OH⁻等负离子迅速结合而附着于基体表面, 在等离子放电所产生高能量作用下熔融烧结形成

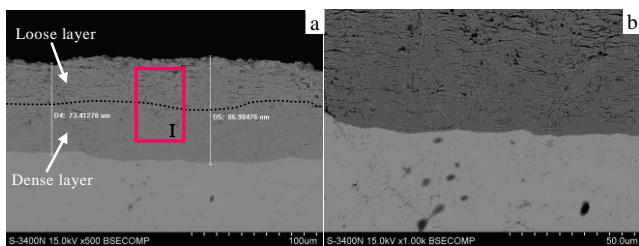


图 3 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的截面形貌

Fig.3 Cross-section morphology of the MAO coatings formed in the Na₅P₃O₁₀ electrolyte on the surface of ZrH_{1.8}: (a) cross-section morphology and (b) magnified image of selected area in Fig.3a

与基体以冶金方式结合的过渡氧化锆陶瓷层。在恒压模式下, 随着膜层厚度的增加临界击穿电流减小, 从而使得膜层被击穿困难膜层致密性下降。因此, 氧化锆陶瓷层呈现外层为疏松层, 内层为致密层的分布状况。

2.4 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的相组成

恒压模式下, 磷酸盐体系氢化锆表面微弧氧化膜层的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 陶瓷层主要由单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 及少量的立方相 C-ZrO₂ 组成。通过 JADE6.5 对陶瓷层的物相进行定量分析^[14]结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出陶瓷层组成主要以单斜相 M-ZrO₂ 为主, 高达 90%; 四方相 T-ZrO₂ 和立方相 C-ZrO₂ 仅占陶瓷层 10%。

四方相 T-ZrO₂ 和立方相 C-ZrO₂ 属于高温相, T-ZrO₂ 四方相在 1170 °C 以上转变生成, 而 C-ZrO₂ 立方相为高温相在 2300 °C 以上转变生成^[15,16], 高温相的存在是由于微弧氧化在微弧放电阶段温度很高, 可以高达 10³~10⁴ K^[17]。高温相在微弧氧化电解液体系中 (18~28 °C) 处于极速冷却条件, 熔融氧化锆在电解液的“液淬”作用下来不及发生相转变而保存下来。另外, 在氧化锆相变的过程中伴随着约 14% 的晶格切变和 5% 的体积突变效应^[18], 所以这也是导致陶瓷层表面微裂纹产生的原因之一。

图 5 为图 3a 区域 I 的 EDS 能谱及其组成元素与含量。从图 5 中发现, 微弧氧化陶瓷层主要由 ZrH_{1.8} 基体元素 Zr 及溶液元素 O 组成, 没有发现 Na, P 等电解液元素。Zr 原子分数为 29.82%, O 的原子分数比为 70.18%, O 与 Zr 元素原子数比约为 2.35 (接近

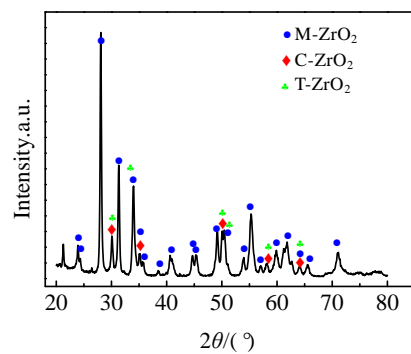


图 4 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of the MAO coatings formed in the Na₅P₃O₁₀ electrolyte on the surface of ZrH_{1.8}

表 2 陶瓷层物相的定量分析结果

Table 2 Quantitative analysis result of coating phases ($\omega/\%$)

Phase	M-ZrO ₂	T-ZrO ₂	C-ZrO ₂
Content	89.6	7.7	2.7

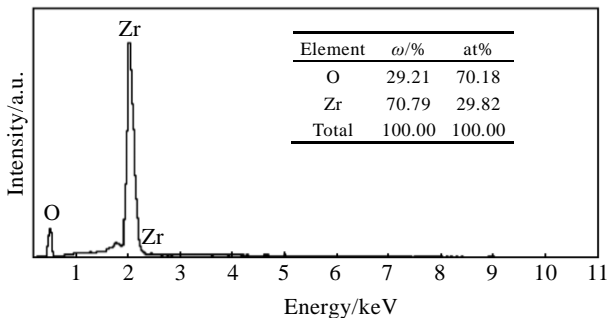


图 5 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层表面的 EDS 能谱

Fig.5 EDS spectrum of the MAO coatings formed in the Na₅P₃O₁₀ electrolyte on the surface of ZrH_{1.8}

ZrO₂ 理论原子数配比)。

考虑到微弧氧化过程中熔融氧化物由于冷却速度不同, 以及应力等因素造成晶格的畸变, 使得氢化锆基体表面有不定型 ZrO₂ 氧化物的形成, 因此结合对陶瓷层 XRD 及 EDS 分析, 可以确定陶瓷层主要由 ZrO₂ 组成; 而 Na, P 等电解液元素没有直接参与反应可能是由于在恒压模式下双极性脉冲电源制备陶瓷层较致密^[19], 电解液中 P₃O₁₀⁵⁻、Na⁺ 等不易通过放电通道进入陶瓷层内, 导致电解液中的相关离子没有参与反应。另外, 也可能是微弧氧化过程中生成 Zr 的磷酸盐在高温下不稳定而分解。研究表明^[20,21], 尽管 P₃O₁₀⁵⁻、Na⁺ 等溶液离子在微弧氧化过程中没有直接参与反应, 但在起弧后这些溶液离子能有效调整电解液的导电性以保证微弧氧化持续进行。

2.5 Na₅P₃O₁₀ 体系 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的阻氢性能

图 6 为磷酸盐体系氢化锆表面微弧氧化膜层的氢渗透降低因子(PRF)。从图 6 中可以看出, 经微弧氧化处理后氢化锆在真空环境中 650 °C 保温 50 h 失氢量

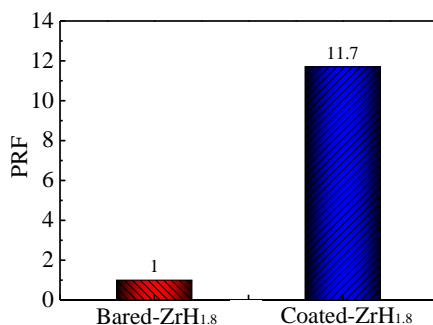


图 6 微弧氧化处理前后氢化锆的氢渗透降低因子对比结果

Fig.6 Contrast result of permeation reduction factor between bared-ZrH_{1.8} and coated-ZrH_{1.8}

仅为未经微弧氧化处理试样的 1/12, 微弧氧化陶瓷层具有优越的阻氢性能。图 7 为真空脱氢实验前后氢化锆的 XRD 图谱。从图 7 中可以看出, 经真空脱氢实验处理后氧化锆陶瓷层相组成基本没发生变化, 主要由单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 及少量的立方相 C-ZrO₂ 组成。另外, 没有发现氢化锆基体衍射峰出现。可见, 微弧氧化陶瓷层对氢原子的扩散有一定的阻碍作用, 在氢化锆表面制备微弧氧化陶瓷层能够有效阻挡氢的析出。

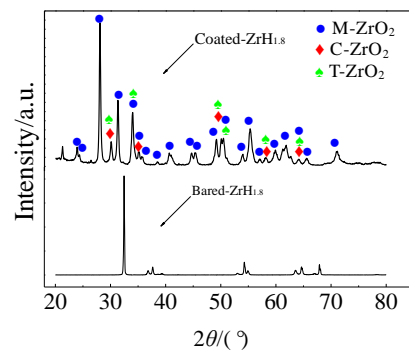


图 7 真空脱氢实验前后氢化锆的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of ZrH_{1.8} before and after the vacuum dehydrogenation experiment

3 结 论

1) 在磷酸盐体系中, 恒压模式下 ZrO₂ 陶瓷层厚度随时间呈“半抛物线”趋势增长, 平均厚度约 78 μm, 陶瓷层表面平整且与基体结合良好。另外, 陶瓷层整体致密均匀且裂纹、孔洞等缺陷较少。

2) 微弧氧化膜层主要由单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 及少量的立方相 C-ZrO₂ 组成, 主要以单斜相 M-ZrO₂ 为主, 高达 90%。

3) 恒压模式下, 磷酸盐体系氢化锆表面微弧氧化膜层的氢渗透降低因子(PRF)高达 11.7, 能有效的阻碍氢化锆基体中氢的渗透。

4) 氧化锆陶瓷层组成没有发生变化主要由单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 及少量的立方相 C-ZrO₂ 组成, 微弧氧化陶瓷层对氢化锆中氢的析出具有一定的阻碍作用。

- [1] Terrani K A, Balooch M, Wongsawaeng D *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 397(1-3): 61
- [2] Olander D, Greenspan E, Garkisch H D *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2009, 239(8): 1406
- [3] Chen W D, Wang L J, Lu S G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 469(1-2): 142
- [4] Kim S J, Kim K Y. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(12): 1069
- [5] Yao A S Z, Levchuk D, Chikada T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 700
- [6] Liu Q S, Qin L J, Chang Y *et al.* *Surface Technology*[J], 2005, 34(2): 32
- [7] Forcey A P K S, Reiter F *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1993, 200: 417
- [8] Chikada A S T, Kobayashi T, Maier H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417: 1241
- [9] Wang Rongli(王蓉莉), Li Wei(李卫), Luo Jianye(罗健业). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1110
- [10] Xu Jilin(徐吉林), Liu Fu(刘福), Luo Junming(罗军明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1770
- [11] Kung K C, Lee T M, Chen J L *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2010, 205: 1714
- [12] Zhang R F, Zhang S F, Yang N *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 539: 249
- [13] Zhong Xuekui(钟学奎), Yan Guoqing(闫国庆), Chen Weidong(陈伟东). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S): 541
- [14] Fan X Z, Wang Y, Zou B L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 277: 272
- [15] Xu J L, Zhong Z C, Yu D Z *et al.* *J Mater Sci-Mater Med* [J], 2012, 23: 2839
- [16] Zhou Hui(周慧), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1330
- [17] Mu Weiyi(慕伟意), Han Yong(憨勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1129
- [18] Zhang S F, Xiang J H, Zhang L H *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(24): 5072
- [19] Xue Wenbin(薛文斌), Jin Qian(金乾), Zhu Qingzhen(朱庆振) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010, 31(2): 119
- [20] Zhang S F, Xiang J H, Zhang L H *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206: 5072
- [21] Liu Y J, Xu J Y, Lin W *et al.* *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2013, 33: 126

Microstructure and Hydrogen Permeation Resistance of Zirconium Hydride Coated by Micro Arc Oxidation Process in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Solution

Wang Zhigang¹, Chen Weidong¹, Yan Shufang¹, Fan Xiujuan¹, Xu Zhigao²

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: A dense and continuous coating with less cracks and holes was obtained by micro-arc oxidation (MAO) process in an electrolyte composed of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}+\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{EDTA}$ under the constant voltage mode. The surface and cross-sectional morphologies, phase structures and chemical composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy disperse spectroscopy (EDS), respectively. The hydrogen permeation performance of the oxide films was evaluated by vacuum dehydrogenation experiment and XRD. The results show that the obtained coating with an average thickness of 78 μm contains a transition layer, a dense layer and a loose layer. The coating is mainly composed of M-ZrO₂, T-ZrO₂ and C-ZrO₂, and M-ZrO₂ accounts for about 90%. The PRF (permeation reduction factor) value of the oxide film reaches up to 11.7, which indicates that the ZrO₂ ceramic coating formed on the surface of ZrH_{1.8} has a superior hydrogen anti-permeation effect.

Key words: zirconium hydride; micro-arc oxidation; oxide film; phosphate; hydrogen permeation resistance

Corresponding author: Chen Weidong, Ph. D., Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, E-mail: weidongch@163.com