

碳酰胺与氢化锆高温下原位反应层的 AES/XPS 分析

闫国庆, 陈 洋, 吴 明, 彭家庆, 王力军

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 采用碳酰胺高温分解产生含 C、O、N 源与氢化锆原位反应制备阻氢渗透层, 借助俄歇电子能谱 (AES) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对阻氢渗透层元素成分及深度、键态进行分析。AES 结果表明: 氢化锆表面原位反应层由 C、N、O、Zr 元素组成, 随溅射时间增加, O、Zr 元素含量增加, C、N 元素含量降低。原位反应层厚度约 3.4 μm , 其中含 N、C 层深度约 150 nm。氢化锆表面阻氢渗透层 XPS 分析表明, 表面层存在 ZrO_2 , 同时有 Zr-OH、Zr-N、C-H、N-H 键。氢在扩散过程中被 C、O、N 捕获表明含 C、O、N 的氢化锆表面原位反应层对氢的渗透有一定的阻碍作用。

关键词: 氢化锆; 阻氢渗透层; 碳酰胺; XPS; AES

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3302-04

氢化锆作为固体中子慢化剂具有较高的热稳定性、较高的氢浓度、低的中子捕获截面、良好的导热性, 被应用于热中子反应堆中^[1,2]。但氢化锆在反应堆中的实际工作温度约为 600 $^{\circ}\text{C}$ ^[3], H-Zr 反应平衡向氢析出的方向移动, 氢从氢化锆中脱离、逸出, 造成氢的大量损失, 严重降低氢化锆的慢化效率^[4]。如何防止或减缓氢化锆慢化材料在工作温度范围内的氢损失, 是氢化锆应用于空间堆必须解决的问题。

在不影响氢化锆基体材料使用前提下, 在其表面制备出氢扩散系数低、表面复合常数低的阻挡层, 可以有效防止氢的损失^[5]。国内外对氢渗透的研究很多, 目前公开的报道中主要方法是在材料表面形成氧化物、氮化物和碳化物等, 目前的阻氢涂层材料研究重点集中在 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、TiC/TiN、 Er_2O_3 、 ZrO_2 等一些涂层材料上^[6-12]。陈伟东^[13]等通过恒温氧化实验研究了氢化锆在 CO_2/O_2 气氛下氧化行为, 形成的氧化膜具有较低的生长速度, 阻氢效果较好。笔者等^[14]采用溶胶凝胶法在氢化锆表面制备了锆氧化物膜层, 并测定了其阻氢性能; 常英^[15]等用电镀法在氢化锆表面生成致密的 Cr-C 合金层, 研究发现基体适当氧化处理可增加镀层与基体结合强度, 又可提高氢渗透阻挡层的阻氢作用。这些方法均是在基体表面制备氧化物层, 但是阻氢效果不理想。

根据 Lee^[16,17]等人的研究, 金属氧化物陶瓷之所以对氢分子造成阻挡效果, 是由于氢在渗透过程中形成 OH⁻离子, 并且氢原子要打破 Al-O 键合; 另有学者

研究指出氢在氧化物、碳化物中扩散过程中被 O、C 捕获形成相应的化学键。文章思路在于采用含有 C、N、O 3 种气体元素的气氛与氢化锆进行原位反应, 期望得到含有 C、N、O 3 种元素的复合涂层, 研究复合涂层结构对氢扩散的阻挡效果。

本研究采用碳酰胺与氢化锆在高温下反应制备阻氢层, 对氢化锆表面原位反应层进行 XPS、AES 分析, 以进一步分析反应层的组成结构以及各元素的结合状态, 为解释阻氢机理提供理论基础。

1 实 验

实验用氢化锆 ($\text{ZrH}_{1.8}$) 由北京有色金属研究总院提供, 样品尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。实验前用砂纸逐级进行打磨处理, 然后用丙酮清洗、化学抛光, 乙醇超声清洗吹干。将氢化锆表面进行除油、清洗、抛光处理。

称取适量碳酰胺, 将其与氢化锆密封于耐高温玻璃容器内, 置于马弗炉中, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 400 $^{\circ}\text{C}$, 保温 20 h 后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 20 h 后炉冷却, 即得到反应层。

俄歇电子能谱(AES)是在 PHI700 进行的, 采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器, 电子枪高压为 5 kV, 能量分辨率为 1%。入射角为 30 $^{\circ}$, 分析室真空度优于 $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。采用 PHI Quantera SXM X 射线光电子能谱 (XPS) 对反应层表面元素进行分析, 用 C 1s 峰的结合能 284.8 eV 进行谱的校正, 元素相对灵敏度因子分

收稿日期: 2016-01-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51404034)

作者简介: 闫国庆, 男, 1987 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院稀有金属冶金材料研究所, 北京 100088, E-mail: 18500936007@163.com

别是: C 1s 为 0.314, N 1s 为 0.499, O 1s 为 0.733, Zr 3d 为 2.767。XPS 分析涂层样品, 需以 C 为校准峰进行荷电校正: C 单质的标准峰位(284.8 eV) - 实测 C 单质峰位 = 需平移峰位数 Δ , 将要分析元素图谱的结合能加平移峰位数 Δ 即得到校正后的峰位。

2 结果与讨论

2.1 俄歇电子能谱(AES)分析

对氢化锆表面原位反应层进行俄歇电子能谱分析(AES), 图 1 是氢化锆表面原位反应层不同深度下 AES 全谱, 溅射速率 53 nm/min, 从图 1a 中可以看出深度 $h=5$ nm 处存在 Zr、N、O、C 元素; 图 1b 是深度 $h=3392$ nm 的 AES 全谱, N 峰消失, C 峰减弱, O 峰增强, Zr 峰增强。

图 2 是 C、N、O、Zr 元素含量随溅射时间分布图, 溅射速率是 53 nm/min。从图 2 中可以看出, 随着溅射时间增加, O、Zr 元素含量逐渐增加并保持稳定, 当溅射时间大于 50 min 时, O 元素含量开始单调下降, Zr 元素含量增加; C、N 元素含量在纵向深度方向逐渐下降。由此可以得到, 氢化锆表面原位反应层是由 C、N、O、Zr 元素组成, 反应层深度约 3.4 μm , 其中含 N、C 层深度约 150 nm。

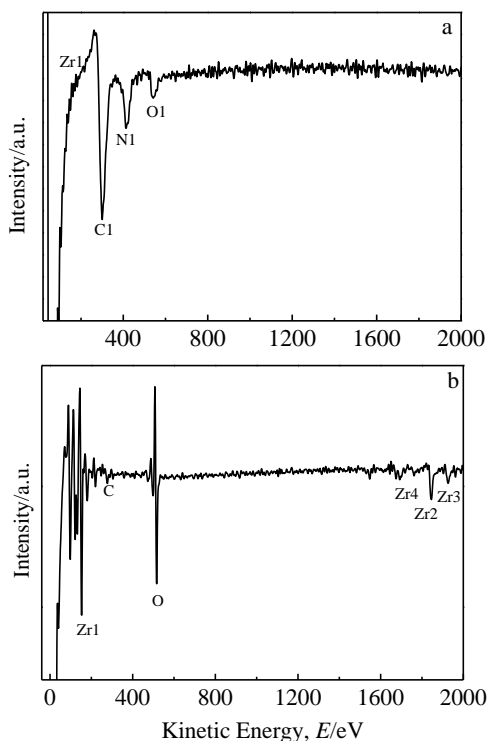


图 1 氢化锆表面原位反应层不同深度下 AES 全谱

Fig.1 AES spectrum obtained from specimens under different depth: (a) $h=5$ nm and (b) $h=3392$ nm

2.2 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

2.2.1 氢化锆原位反应层 XPS 全谱分析

对氢化锆表面原位反应层进行 XPS 分析, 全扫描范围为 0~1200 eV。图 3 是氢化锆表面原位反应层不同深度下 XPS 全谱。由图 3 可见, 深度 $h=5$ nm 处原位反应层由 O、Zr、C、N 元素组成; 深度 $h=201.6$ nm 处表面原位反应层由 O、Zr、C 元素组成。表 1 是原位反应层在不同深度下主要原子分数。从表 1 可见, 氢化锆原位反应层表面以 C、O、N、Zr 为主, 随着原位反应层深度增加, C、N 元素含量明显下降, O、Zr 元素含量增加。深度为 0~4.96 nm, 原位反应层表面 C 含量较高, 分析其来源有 2 个方面: (1) 样品表面残余未分解碳酰胺或 C 污染; (2) 气氛中含 C 物质与基体表面反应, 生成化合物。随着溅射深度增加, 可排除表面 C 污染, 此时 C 元素是氢化锆与碳酰胺高温分解物质进行了反应, 而 N、O 元素均是氢化锆从反应气氛中夺取而生成了相应的物质。

2.2.2 元素窄谱分析

各元素具体以何种键态存在于原位反应层中, 下面结合各元素 XPS 窄谱进行分析。选取深度 $h=30$ nm 进行窄谱分析。表 2 是各元素 XPS 窄谱分峰结果, 括号内是 C 标 (284.8 eV) 校正后的值。图 4 是氢化锆表面原位反应层的 Zr 3d、O 1s、N 1s 窄扫描 XPS 谱。

对 Zr3d 峰进行拟合处理, 发现分别在 180.4、182.4 和 183.3 eV 附近出现 3 个分峰, 其中位于 182.4 和 183.3 eV 处的 Zr 3d_{5/2} 峰对应 ZrO₂; 180.4 eV 附近的 Zr 3d_{5/2} 则应该对应于 Zr-N 键。对 O 1s 峰进行拟合处理可以看出, O 1s 分解为 2 个峰, 分别为 531.0 和 532.7 eV, 分别对应 ZrO₂ 和 O-H 键; 其中结合能为 531.0 eV 的峰对应 ZrO₂ 以单斜相结构存在^[18], 结合能为 532.7 eV 的峰则对应于吸附氧, 这部分氧与氢形成 O-H 键, O-H 还可能与 Zr 形成 Zr-OH, 这与文

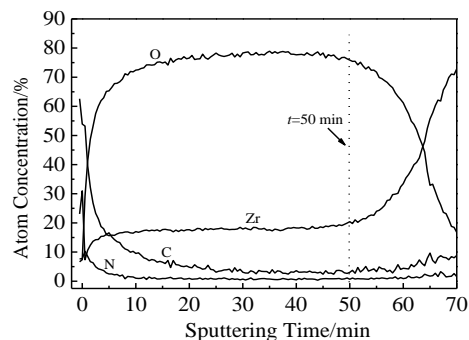


图 2 元素含量随溅射时间分布图

Fig.2 Map of atom concentration of elements with the argon ion sputtering time determined by AES

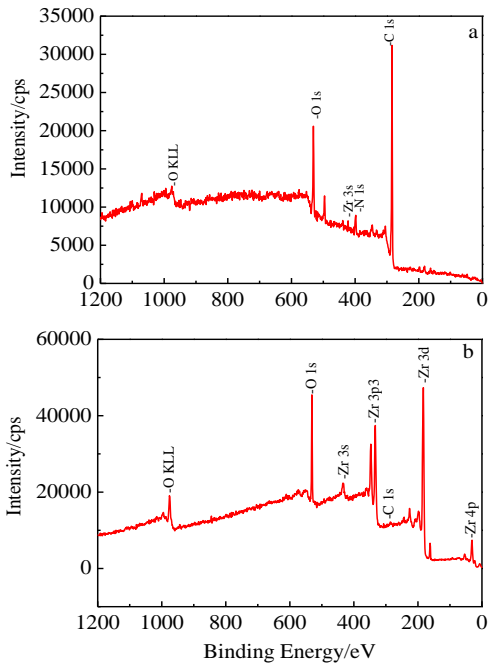


图 3 氢化锆表面原位反应层不同深度下 XPS 全谱

Fig.3 XPS survey spectrum obtained from specimens under different depth: (a) $h=5$ nm and (b) $h=201.6$ nm

表 1 氢化锆表面原位反应层在不同深度下各元素原子分数

Table 1 Content of elements of the coatings under different depth (at%)

No.	Depth/nm	C	N	O	Zr
P1	0	71.88	10.16	17.64	0.32
P2	4.96	64.05	13.99	15.35	6.61
P3	30.56	27.26	6.56	41.15	25.03
P4	80.48	15.2	3.61	50.74	30.46
P5	181.28	8.11	0	57.49	34.4
P6	202.08	5.71	0	61.2	33.09

表 2 氢化锆表面原位反应层 XPS 窄谱分峰结合能值

Table 2 Binding energy of elements at the position of P3 ($h=30.56$ nm)

	B.E.1/eV	B.E.2/eV	B.E.3/eV
Zr 3d _{5/2}	180.0 (180.4)	182.9 (183.3)	182.0 (182.4)
O 1s	530.6 (531.0)	532.3 (532.7)	—
N 1s	396.3 (396.7)	398.5 (398.9)	—
C 1s	284.5 (284.8)	282.1 (282.4)	—

献[18]的报道结果相符。对 N 1s 峰进行拟合处理可以看出, N 1s 分解为 2 个峰, 结合能分别为 396.7 和 398.9 eV; 根据标准图谱并查阅文献, 其中结合能 396.7 eV 对应的氮氧化物为 ZrON, 结合能为 398.9 eV 对应着 N-H 键^[19]。对 C 1s 峰进行拟合处理可以看出, C 1s

分解为 2 个峰, 结合能分别是 284.8 和 282.4 eV, 其中 284.8 eV 是校正峰, 对应 C-C 键, 而结合能 282.4 eV

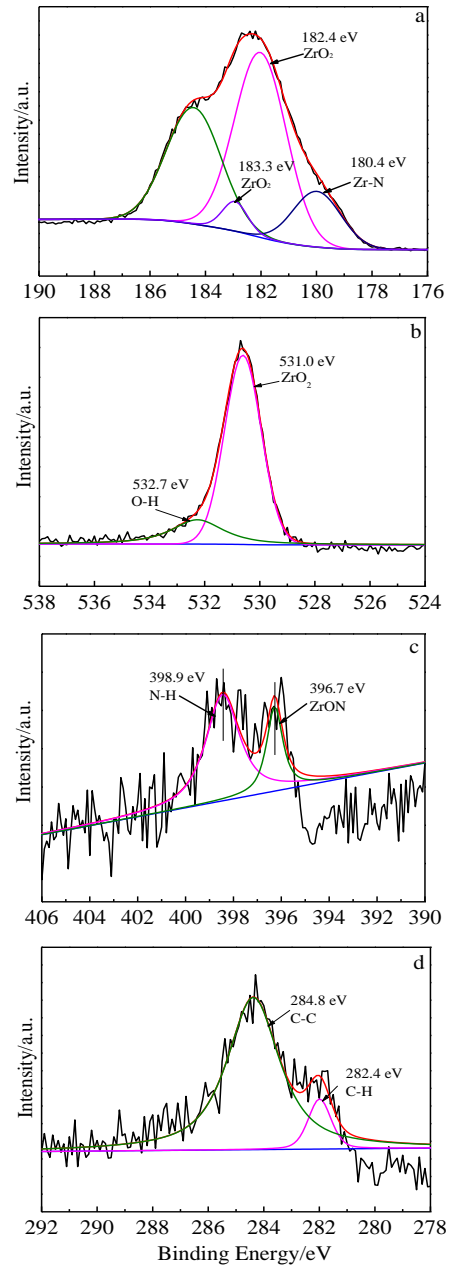


图 4 氢化锆表面原位反应层深度 $h=30$ nm 处元素窄谱分峰
Fig.4 Narrow spectra at position of $h=30$ nm of specimens:

(a) Zr 3d, (b) O 1s, (c) N 1s, and (d) C 1s

对应 C-H 键。由此可见, 氢化锆表面原位反应层以 C、N、O、Zr 元素为主, 元素存在的键态主要有 Zr-O、Zr-N、O-H、C-H、N-H 等。

氢化锆在工作温度下存在氢渗透逸出的问题, 目前大多数研究认为, 涂层中的 C 或 O 可以捕捉 H, 而大幅度降低其渗透扩散速率。常英等^[15]采用电镀法制备 Cr-C-O 氢渗透阻挡层, 指出氢渗透受阻的原因在于氢在渗透过程中被镀层中 C 优先捕捉生成 C-H 键。赵

平等^[20]采用电镀法在氢化锆表面生成的致密 Cr-C 合金层中存在 O-H 键、C-H 键也说明氢在渗透过程可能被 O、C 捕获。可见, 本实验中碳酰胺与氢化锆高温下原位反应层中存在 C-H、O-H、N-H 键说明, 氢在扩散过程中被涂层中 C、N、O 捕获, 对氢的渗透有一定的阻碍作用。

3 结 论

1) 氢化锆表面原位反应层由 C、N、O、Zr 元素组成, 随溅射时间增加, O、Zr 元素含量单调增加, C、N 元素含量单调降低。原位反应层厚度约 3.4 μm , 其中含 N、C 层深度约 150 nm。

2) 氢化锆表面原位反应层中存在 ZrO_2 , 同时存在 Zr-OH、Zr-N、C-H、N-H 键。

3) 氢在扩散过程中被 C、O、N 捕获形成相应的 C-H、O-H、N-H 键, 含 C、O、N 的氢化锆表面原位反应层对氢的渗透有一定的阻碍作用。

参考文献 References

- [1] Primakov N G, Rudenko V A, Kazarnikov V V *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24(9): 805
- [2] Konashi K, Ikeshoji T, Kawazoe Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 279
- [3] Zhang Huafeng(张华锋), Yang Qifa(杨启法), Wang Zhendong(王振东) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术)[J], 2005, 39(S1): 83
- [4] Chen Weidong(陈伟东), Han Lin(韩琳), Zhang Li(张力) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1848
- [5] Pisarev A, Tsvetkov I, Yarko S. *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(15-24): 2120
- [6] Aiello A, Benamati G, Chini M *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 58-59: 737
- [7] Aiello A, Ciampichetti A, Benamati G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 1398
- [8] Checchetto R, Bonelli M, Gratton L M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 83(1-3): 40
- [9] Yao Z Y, Hao J K, Zhou C S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 1287
- [10] Oskarsson M, Ahlberg E, Södervall U *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 289(3): 315
- [11] Miyake M, Uno M, Yamanaka S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 270(1-2): 233
- [12] Nishizaki T, Okui M, Kurosaki K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332: 307
- [13] Chen Weidong(陈伟东), Wang Lijun(王力军), Wang Jianwei(王建伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 1970
- [14] Yan Guoqing(闫国庆), Chen Weidong(陈伟东), Fan Xiujuan(范秀娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 447
- [15] Chang Ying(常英), Zhao Pin(赵平). *Surface Technology* (表面技术)[J], 2006, 35(2): 60
- [16] Lee R W, Frank R C, Swets D E. *Journal of Chemical Physics*[J], 1962, 36(4): 1062
- [17] Matsuyama M, Takeuchi T. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1981, 18(1): 15
- [18] Liu Qingsheng(刘庆生), Qin Lijuan(秦丽娟), Chang Ying(常英) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(2): 32
- [19] Milošev I, Strehblow H H, Gaberšček M *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 1996, 24(7): 448
- [20] Zhao Ping(赵平), Peng Qian(彭倩), Kong Xianggong(孔祥巩) *et al.* *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 377

AES and XPS Analysis on Hydrogen Permeation Barrier Formed by Reaction between Urea and Zirconium Hydride at High Temperature

Yan Guoqing, Chen Yang, Wu Ming, Peng Jiaqing, Wang Lijun
(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Hydrogen permeation barriers were prepared by the chemical reaction between urea and zirconium hydride at high temperature. The composition and depth of elements, bond state were analyzed by auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). AES results indicate that the barrier is mainly composed of carbon, nitrogen, oxygen and zirconium, whose thickness is about 3.4 μm , including 150 nm of nitrogen and carbon. The atomic concentration of carbon and nitrogen decreases continuously, while the content of oxygen and zirconium increases with longer sputtering time. XPS shows that the barrier contains ZrO_2 as well as Zr-OH, Zr-N, C-H and N-H bonds. The mechanism of hydrogen resistance may be that hydrogen is captured by carbon, nitrogen and oxygen to form C-H, N-H and O-H bonds, respectively, when it diffuses from zirconium hydrides. Therefore, the prepared coatings can prevent hydrogen permeation effectively.

Key words: zirconium hydride; hydrogen permeation barriers; urea; auger electron spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy

Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241310, E-mail: gold@grinm.com