

热处理温度对溶胶-凝胶法制备 $ZrH_{1.8}$ 表面氧化锆膜层的影响

闫彦同¹, 陈伟东¹, 范秀娟¹, 王志刚¹, 白 宾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: 采用溶胶-凝胶法制备锆的醇盐, 以锆的醇盐为前驱体涂在氢化锆表面制备氧化锆膜层以防止氢化锆中氢析出。研究了热处理温度对氧化锆膜层的物相组成、形貌及阻氢性能的影响。利用扫描电子显微镜(SEM)、激光共聚焦显微镜(CLSM)、X 射线衍射仪(XRD)分析测试了氧化锆膜层的截面形貌、表面形貌及相结构。通过真空脱氢实验对膜层的阻氢性能进行评估。结果表明, 热处理温度在 600 °C 以上时, 可以在氢化锆表面获得致密并连续的氧化锆膜层; 氧化锆膜层的阻氢因子 PRF(permeation reduction factor)值随着热处理温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 当热处理温度为 600 °C 时获得氧化锆膜层的阻氢因子最高, 为 8.6; 氧化锆膜层主要由四方相氧化锆 T-ZrO₂ 和单斜相氧化锆 M-ZrO₂ 组成, 并以单斜相氧化锆 M-ZrO₂ 为主。

关键词: 氢化锆; 溶胶-凝胶法; 氧化锆膜层; PRF 值

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1723-04

氢化锆因其具有较高的热稳定性、低的中子捕获截面、负的温度系数和较高的氢密度而成为小型反应堆的慢化材料^[1-4]。但在工作温度范围内, 氢化锆基体中的氢易发生逸出现象, 从而影响其使用寿命^[5,6]。为了提高氢化锆慢化剂的使用寿命, 通过在氢化锆表面制备防氢渗透涂层, 以达到阻止氢析出的目的。目前, 氢化锆表面的氧化锆膜层制备方法主要有原位氧化法^[7]、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)^[8]、电镀法^[9]等。在上述制备方法中, 溶胶-凝胶法具有涂装工艺简单、膜层厚度可控、可涂覆复杂异型器件等特点。就前驱体的选择而言, 主要分为无机盐类和有机醇盐类, 其中以锆的醇盐为前驱体制备溶胶-凝胶的方法, 因其简单的工艺、良好的胶性以及强大的化学调控能力而备受关注^[10,11]。而热处理温度的变化对凝胶中有机物的挥发以及氧化锆的相转变过程有重要影响。因此, 本实验以正丙醇锆为原料制备溶胶-凝胶前驱体, 研究不同热处理温度下氢化锆表面制备的氧化锆膜层的组织结构特点, 并考察其阻氢性能, 为氧化锆阻氢涂层制备技术提供参考。

1 实 验

氢化锆基体由北京有色金属研究总院提供。氢/

锆原子比约为 1.8。用数控线切割机将氢化锆切割成 $\Phi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆形试样, 然后对试样进行预处理; 分别用 360#、600#、800#、1000#、1200#、1500# 和 2000# 的水砂纸逐级打磨氢化锆试样表面至光滑, 再将试样放入加有丙酮的超声波振荡器清洗 20 min, 然后用乙醇和去离子水冲洗试样, 放入干燥箱中干燥备用。

先往烧杯中加入正丙醇锆, 后慢慢加入冰乙酸, 室温下搅拌 1 h。充分反应后, 再往烧杯中缓慢加入乙酰丙酮, 剧烈搅拌 30 min。再将正丙醇和去离子水配置成混合液, 将混合液加入到上述溶液中, 搅拌 2 h, 逐渐形成透明溶胶。正丙醇锆、乙酰丙酮、冰乙酸、正丙醇、去离子水的摩尔比为 1:1:2.75:16:16。将制得溶胶放置在室温下陈化 48~72 h 形成凝胶。

采用浸渍提拉法对氢化锆试样涂膜。涂膜过程为: 将氢化锆样品浸渍于凝胶中, 缓慢提拉, 涂膜后试样在室温下静置干燥, 重复涂覆 3 次后对试样进行热处理。热处理过程为: 将涂膜后的试样以 5 °C/min 的升温速率分别加热到 400、500、600、700 °C, 保温 2 h, 然后随炉冷却至室温。涂膜和热处理过程重复 2 次, 对样品进行组织结构分析和阻氢性能测试。

采用 PHilips APD-10 型 X 射线衍射仪对氢化锆试

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(51164023, 51364026); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0847); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201410)

作者简介: 闫彦同, 男, 1989 年生, 硕士生, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575943, E-mail: yanyantonghehe@sina.com

样表面膜层的相结构进行分析。采用康塔 FEG-650 型扫描电子显微镜对膜层截面形貌进行观察。采用 LSM 700 型激光共聚焦显微镜观察膜层的表面形貌。膜层阻氢性能通过真空脱氢实验来测试，实验步骤如下：将涂膜后的氢化锆试样在真空条件下加热至 650 °C，并保温 50 h，通过测量样品失氢量来判定氧化膜层的阻氢效果。氢化锆表面氧化膜的阻氢效果用氢渗透降低因子(permeation reduction factor, PRF)表述^[12]。

2 结果与讨论

2.1 氧化锆膜层的截面形貌

图 1 为氢化锆表面制备的氧化锆膜层的截面形貌。从图 1 可以看出，当热处理温度为 400 °C 时，在氢化锆表面难以制备出连续的氧化锆膜层，只在氢化锆样品表面部分区域观察到涂覆制备的氧化锆膜层组织，样品表面有裸露区域，膜层整体不连续。热处理温度升高至 500 °C 时，氧化锆膜层的连续性有所改善，在氢化锆表面基本得到了一层连续的氧化膜，但膜层厚度较薄，平均厚度只有 8 μm 左右，膜层组织疏松。当热处理温度升高至 600 和 700 °C 时，膜层的连续性和致密性得到明显改善，可以在氢化锆表面得到连续完整的氧化锆膜层，但氧化锆膜层的外层组织疏松，紧邻基体的内层组织致密均匀，膜层平均厚约 12 μm。

热处理温度较低时，在凝胶内存在未完全挥发的有机物，有机物的持续挥发会影响氧化锆膜层的形成，并导致膜层组织疏松。此外，在热处理过程中，膜层

中四方相氧化锆向单斜相氧化锆转化，相变使得晶体体积发生变化，膜层中产生应力，导致膜层开裂甚至脱落^[13]。因此，在较低的热处理温度下难以在氢化锆表面得到致密完整的氧化锆膜层。随着热处理温度升高，氧化锆凝胶中的有机物挥发完全，利于原子固相扩散过程和晶态转变过程进行，从而可以形成连续并且致密的氧化锆膜层。

2.2 氧化锆膜层的表面形貌

图 2 为氧化锆膜层的表面形貌。从图 2 可以看出，当热处理温度为 400 °C 时，样品表面粗糙，凹凸起伏，均匀性较差，膜层最高处与最低处的高度差为 6 μm。当热处理温度为 500 °C 时，样品表面均匀性并没有明显改善，膜层表面仍较粗糙，最高处与最低处的高度差为 8 μm。当热处理温度升高至 600 °C 时，膜层表面均匀性显著提高，膜层表面平整，最高处与最低处的高度差降低至 2 μm。热处理温度为 700 °C 时的膜层表面均匀性和平整程度与 600 °C 时的试样相近，膜层最高处与最低处的高度差为 2.5 μm。

在本研究的热处理温度范围内，热处理温度变化影响到氧化锆膜层的表面形貌，主要是因为膜层中的有机物组分及含量会随着热处理温度的不同而发生改变。当热处理温度较低时，膜层内仍残存部分有机物，在后续加热过程中有机物的挥发降低了膜层组织的致密性，并导致膜层不连续，从而膜层表面质量较差，起伏较大。随着热处理温度的升高，膜层中有机物已基本挥发完全，膜层中因有机物挥发而留下的孔隙可

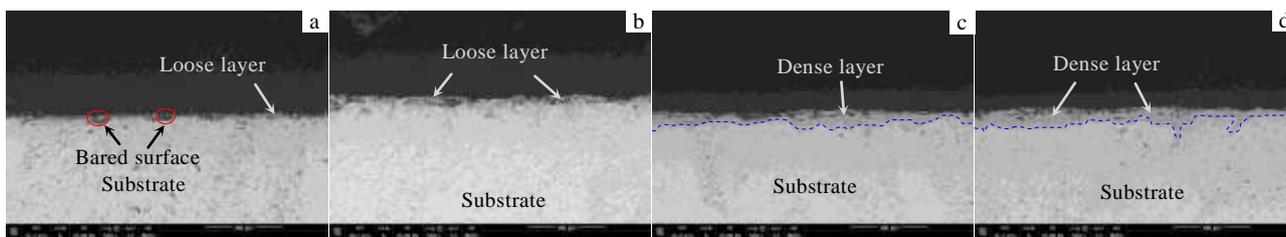


图 1 不同温度热处理的氧化锆膜层截面的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of cross-section of the zirconia layer treated at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, and (d) 700 °C

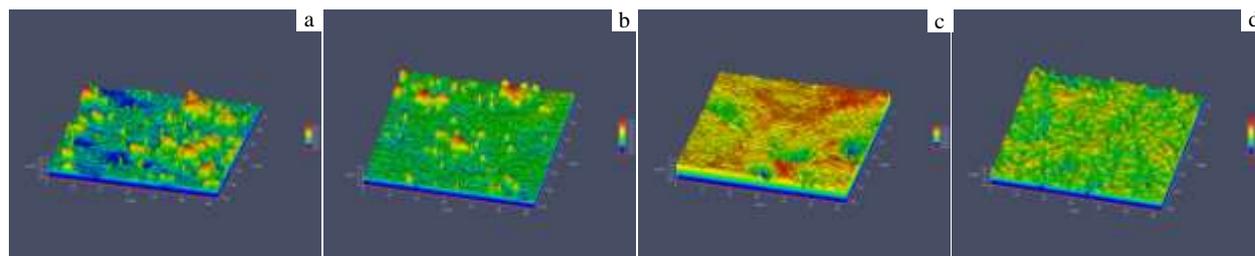


图 2 不同温度热处理的氧化锆膜层的表面 3D 形貌

Fig.2 3D surface morphologies of zirconia layer treated at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, and (d) 700 °C

在后续涂覆过程中得到填补, 膜层组成和结构稳定, 提高了膜层的致密性和连续性, 因此膜层的表面质量也相应提高, 表现为膜层表面均匀平整。

2.3 氧化锆膜层的 XRD 分析

图 3 为不同热处理温度下氢化锆试样表面氧化锆膜层的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 当热处理温度为 400 °C 时, 试样表面主要以氢化锆的衍射峰为主, 氧化物相衍射峰的强度较弱。当热处理温度为 500 °C 时, 试样表面仍以氢化锆的衍射峰为主, 但开始出现明显的单斜相 M-ZrO₂ 的衍射峰。当热处理温度为 600 和 700 °C 时, 氢化锆的衍射峰强度减弱, 试样表面以氧化物相的衍射峰为主, 氧化物主要由单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 构成, 并以单斜相 M-ZrO₂ 为主。

图 3 中, 各热处理温度下试样表面均出现氢化锆相 (ZrH_{1.8}) 的衍射峰, 这是由于在氢化锆表面所制备的氧化锆膜层较薄, 射线穿透膜层而现出了基体相的衍射信息。氧化锆相结构复杂, 存在多种相结构, 低温稳定相为单斜相 ZrO₂。而在本研究所制备的氧化锆膜层中均有四方相 ZrO₂ 出现, 其出现原因可以从相转变过程所需要的晶格畸变能得到解释。一般而言, 溶胶-凝胶法初始阶段形成的氧化锆为无定形结构, 而四方相氧化锆为亚稳态结构, 无定形态的近程有序结构与亚稳态的四方相氧化锆的晶体结构更为相似, 使得无定形态 ZrO₂ 向亚稳态的四方相 T-ZrO₂ 转变克服的晶格畸变能更小, 所以, 在热处理过程中氧化锆晶态转变优先形成四方相 T-ZrO₂^[14,15]。随着热处理温度的升高, 亚稳态的四方相 T-ZrO₂ 会向着更加稳定的单斜相 M-ZrO₂ 转变。因此, 热处理温度在 600 °C 以上时, 氧化锆膜层的相组成以单斜相 M-ZrO₂ 和四方相 T-ZrO₂ 为主, 并且单斜相 M-ZrO₂ 衍射峰强度随着热处理温度升高有逐渐增强的趋势。

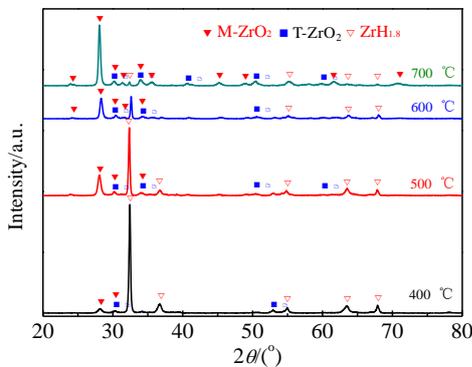


图 3 不同温度下氢化锆表面氧化锆膜层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of zirconia layer on ZrH_{1.8} surface at different temperatures

2.4 氧化锆膜层的阻氢效果

图 4 为氧化锆膜层阻氢因子 PRF 值随热处理温度的变化关系曲线。从图中可以看出, 在研究的热处理温度范围内, 氧化锆膜层的 PRF 值随热处理温度的升高呈现出先升高后降低的趋势。当热处理温度低于 500 °C 时, 氧化锆膜层的 PRF 值低于 3.6。当热处理温度为 600 °C 时, 氧化锆膜层的 PRF 值最高, 为 8.6。而后热处理温度升高至 700 °C 时, 氧化锆膜层的 PRF 值略有降低。

氧化锆膜层的 PRF 值与膜层的连续性和致密性有着密切的关系。当热处理温度为 400 °C 时, 所制备的氧化锆膜层不连续、不致密, 无法有效阻挡氢化锆中氢原子的析出, 因此膜层的阻氢因子较低。热处理温度升高至 500 °C 时, 虽然得到了连续的氧化锆膜层, 但膜层组织疏松, 致密性差, 膜层阻氢性能提高幅度不大。当热处理温度升高到 600 °C 时, 在氢化锆表面获得了连续的氧化锆膜层, 且膜层内层组织致密, 起到了很好的阻氢作用, 因此, 膜层的 PRF 值显著增大。当热处理温度继续升高达到 700 °C 时, 膜层的 PRF 值又有所下降, 这是由于氢化锆的氢分解压增大, 导致膜层的阻氢能力降低。

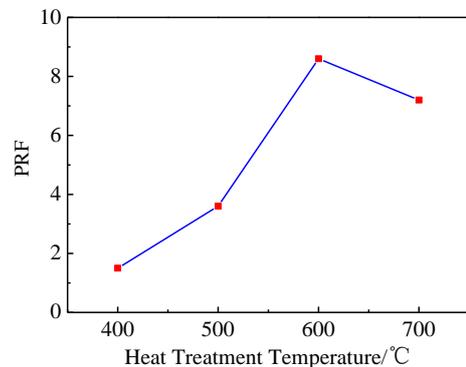


图 4 热处理温度对氧化锆膜层阻氢因子 PRF 的影响
Fig.4 Influence of heat treatment temperature on permeation reduction factor (PRF) of zirconium oxide films

3 结 论

- 1) 当热处理温度低于 500 °C 时, 氢化锆表面难以形成连续平整的氧化锆膜层, 热处理温度升高至 600 °C 以上, 可获得致密并连续的氧化锆膜层。
- 2) 热处理温度在 600 °C 以上时获得的氧化锆膜层主要由四方相氧化锆 T-ZrO₂ 和单斜相氧化锆 M-ZrO₂ 组成, 并以单斜相氧化锆 M-ZrO₂ 为主。
- 3) 氧化锆膜层的阻氢因子 PRF 值随着热处理温

度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 当热处理温度为 600 °C 时获得氧化锆膜层致密连续, 膜层的阻氢因子最高, 为 8.6。

参考文献 References

- [1] Puls M P, Shi S Q, Rabier J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336: 73
- [2] Kenji K, Tamio I, Yoshiyuki K *et al. Alloys and Compounds* [J], 2003, 356-357: 279
- [3] Soo K Y, Wang W E, Olander D R *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 1997, 246(1): 43
- [4] Wang Jianwei(王建伟), Wang Lijun(王力军), Yan Shufang(闫淑芳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1876
- [5] Zhang Huafeng(张华峰), 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: 83
- [6] 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): 1849
- [7] Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳), Liu Xiangdong(刘向东) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2014, 38(1): 71
- [8] Yeliseyeva O, Muroga T, Yao Z *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 696
- [9] Sung J K, Kyoo Y K. *Scripta Materialia* [J], 2012, 66(12): 1069
- [10] Ehrhart G, Capoen B, Robbe O *et al. Thin Solid Films*[J], 2006, 496(2): 227
- [11] Xu Liling(徐黎岭), Cui Shuo(崔硕), Wu Liang(吴立昂) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S2): 501
- [12] 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(S2): 541
- [13] Yosuke M, Alexandra N. *The Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 2006, 38(3): 211
- [14] Lin Y C, Gan D, Shen P. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(2): 559
- [15] Li Haibin(李海滨), Liang Kaiming(梁开明), Gu Shouren(顾守仁). *Journal of Tsinghua University, Science and Technology*(清华大学学报, 自然科学版)[J], 2001, 41(10): 13

Characteristics of Zirconia Films Prepared by Sol-Gel Method on Surface of $ZrH_{1.8}$ at Different Heat Treatment Temperatures

Yan Yantong¹, Chen Weidong¹, Fan Xiujuan¹, Wang Zhigang¹, Bai Bin¹, 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: For preventing hydrogen loss from zirconium hydride, zirconium oxide films were prepared on the surface of zirconium hydride by Sol-Gel method. Zirconium n-propoxide was as precursor in the reaction system. The influence of heat treatment temperature on phase composition, surface morphologies, cross-sectional morphologies and hydrogen resistance performance of zirconium oxide films were researched by X-ray diffractometer (XRD), confocal laser scanning microscope (CLSM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Hydrogen resistance performance was evaluated by the experiment of vacuum dehydrogenation testing. The results show that the continuous and dense zirconium oxide films form on the surface of zirconium hydride when heat treatment temperature is above 600 °C. The PRF (permeation reduction factor) values of zirconium oxide films increase at first, and then decrease with increasing of heat treatment temperature. The maximum PRF value of zirconium oxide films reaches 8.6 at 600 °C. The phase structure of zirconium oxide films is both tetragonal phase T-ZrO₂ and monoclinic phase M-ZrO₂, and the films are mainly composed of monoclinic phase M-ZrO₂.

Key words: zirconium hydride; Sol-Gel method; zirconium oxide films; PRF values

Corresponding author: Chen Weidong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575943, E-mail: weidongch@163.com