

# 恒压模式下电源频率对 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的影响

王志刚, 陈伟东, 闫淑芳, 范秀娟

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:** 在磷酸盐体系下, 采用恒压模式对氢化锆( $ZrH_{1.8}$ )进行微弧氧化。考察了电源频率对氧化膜的厚度、相结构、截面形貌以及阻氢性能的影响。利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、膜层测厚仪分析了氧化膜的表面形貌、截面形貌、相结构及膜层厚度。通过真空脱氢实验评估膜层的阻氢性能。结果表明: 随着电源频率的增加,  $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化膜层厚度由约50  $\mu\text{m}$ 仅减小至约45  $\mu\text{m}$ ; 电源频率的增加能有效提高膜层的致密性; 电源频率的改变对于膜层的相结构没有明显影响, 膜层主要由单斜相氧化锆(M- $ZrO_2$ )和四方相氧化锆(T- $ZrO_{1.88}$ )构成, 其中单斜相占80%以上; 电源频率的增加有助于提高氧化膜的阻氢效果, 当电源频率增加到300 Hz时, 氧化膜的氢渗透降低因子PRF值高达10.8。

**关键词:** 氢化锆; 微弧氧化; 频率; 阻氢渗透

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0184-05

氢化锆具有较高的含氢量(H/Zr原子比高达1.8以上)、低的中子捕获截面、负的温度系数、良好的导热性能, 是核反应堆理想的固体中子慢化材料和屏蔽材料<sup>[1-3]</sup>。但是, 氢化锆的实际工作温度在650  $^{\circ}\text{C}$ 左右, 在此温度下, 氢化锆中的氢原子存在析出的问题, 从而导致慢化效率下降, 缩短氢化锆慢化剂的实际使用寿命<sup>[4]</sup>, 在氢化锆表面制备防氢渗透层显得尤为必要。

目前, 防氢渗透层材料主要有碳化物、氧化物、氮化物及碳化物和氮化物的复合氧化膜材料等<sup>[5-7]</sup>。相关学者通过原位氧化法在氢化锆表面制备氧化锆防氢渗透层<sup>[8]</sup>; 秦丽娟等人对在氢化锆表面电镀 Cr 制备氢渗透阻挡层进行了研究<sup>[9]</sup>; 赵平等人对氢化锆表面电镀 Cr-C 制备氢渗透阻挡层进行了研究<sup>[10]</sup>。而对于微弧氧化法在氢化锆表面制备防氢渗透层的研究甚少。

微弧氧化技术(micro-arc oxidation, MAO)是广泛应用于 Al、Mg、Ti、Zr 等有色金属及其合金表面制备氧化膜的一种新技术, 利用微弧氧化技术制备的膜层与基体以冶金方式结合具有较强的结合力, 膜层不易脱落<sup>[11,12]</sup>。

本实验采用磷酸盐电解液体系, 双向交流脉冲电源, 在恒压模式下对氢化锆进行微弧氧化处理, 在基体表面形成防氢渗透阻挡层。研究电源频率对氢化锆微弧氧化膜层厚度、组织形貌、相结构及阻氢效果的

影响。为在氢化锆表面用微弧氧化法制备氧化锆防氢渗透层工艺提供依据。

## 1 实验

实验选用材料为 $ZrH_{1.8}$ , 采用数控线切割机将氢化锆线切割成 $\Phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片试样, 在距圆片试样边缘2 mm处打 $\Phi 2\text{ mm}$ 孔。分别用360#、600#、800#和1000# SiC水砂纸对试样进行逐级打磨使试样表面光滑, 并将试样的边角打磨圆滑以防止微弧氧化时发生尖端放电。然后将试样分别置于丙酮及无水乙醇溶液中进行15 min的超声波去油清洗处理。清洗完毕后烘干, 用于微弧氧化处理。

实验采用去离子水配置电解液, 并控制水温在40  $^{\circ}\text{C}$ 以下。电解液为 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{EDTA}$ 体系, 实验采用WHD-30型微弧氧化装置对氢化锆进行微弧氧化处理。实验过程中电解液温度控制在25  $^{\circ}\text{C}$ 以下, 正向电压、负向电压及电源频率单独可调, 实验参数设置如表1所示。

采用HCC-25型电涡流测厚仪对微弧氧化膜进行膜厚测试; 氧化膜物相分析采用荷兰飞利浦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 $^{\circ}$ ); 氧化膜的表面形貌及截面形貌采用HITACHI-S3400扫描电子显微镜进行观察。

收稿日期: 2014-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51164023); 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, 电话: 0471-6575943, E-mail: zhigang\_imut@163.com

表 1 电参数及电解液参数设置

Forward voltage/V	Negative voltage/V	Time/min	Frequency/Hz	Electrolyte
430	140	15	100	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> NaOH Na <sub>2</sub> EDTA
			150	
			200	
			250	
			300	

采用真空脱氢实验测试氢化锆表面防氢渗透层的阻氢性能。具体实验方法是将微弧氧化处理后的氢化锆试样在真空度为  $1 \times 10^{-4}$  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氧化膜的阻氢效果。氢化锆表面氧化膜的阻氢效果评价按照参考文献[13], 用氢渗透降低因子 PRF(permeation reduction factor)表述。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电源频率对 ZrH<sub>1.8</sub> 表面微弧氧化膜厚度的影响

图1为不同频率下微弧氧化膜层厚度的变化曲线。从图1中可以看出, 随着电源频率的增大, 微弧氧化膜层厚度逐渐减小, 随着电源频率从100 Hz增大到300 Hz, 膜厚由大约50 μm仅减小到45 μm左右, 电源频率对膜层厚度的影响较小。

由于在保持其它能量参数及电解液参数恒定, 只改变电源频率的情况下, 膜层的生长主要取决于单脉冲能量的大小, 而随着电源频率的增加单脉冲能量减小, 即单脉冲脉宽减小, 单脉冲持续击穿时间短导致成膜速率降低。因此, 膜层厚度随着电源频率的增加逐渐减小。

### 2.2 电源频率对 ZrH<sub>1.8</sub> 表面微弧氧化膜表面形貌的影响

图2为频率在100和300 Hz下的氧化膜表面形貌。从图2可以看出, 膜层表面比较粗糙而且分布着大小不一的微孔, 这些微小的孔洞是微弧氧化过程中基体与电解液传递能量及离子的通道<sup>[14]</sup>。另外, 还有熔化物由微孔喷出堆积凝固形成的类似火山喷发后残留痕迹。

对比图2b、2c可以看出, 随着频率的增加, 膜层的微孔数量增加, 而孔径明显减小。频率为100 Hz时微孔平均直径约3 μm, 如图2c所示。当频率增大到300 Hz时, 最大微孔直径约1 μm, 如图2b的1、2区域所示。另外, 随着频率从100 Hz到300 Hz的增加, 类似火山口的微孔周围堆积物明显减少, 整个膜层较平整, 表面粗糙度明显降低。可见, 电源频率对膜层表面形貌、表面粗糙度有很大的影响。

对于产生以上现象的原因主要有以下几个方面: 随着频率的增加, 脉宽减小, 单位脉冲能量减小, 使得火花放电持续时间减少, 从而导致膜层微孔直径减

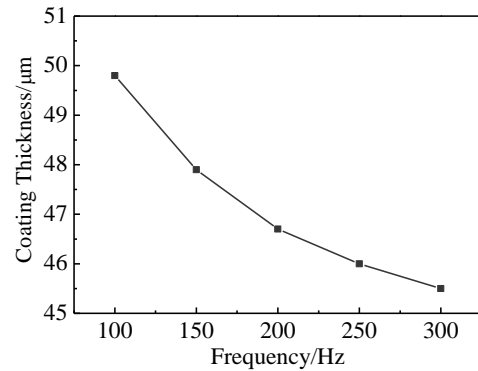


图 1 电源频率与氧化膜厚度的关系曲线

Fig.1 Relation curve of the frequency vs the oxide film thickness

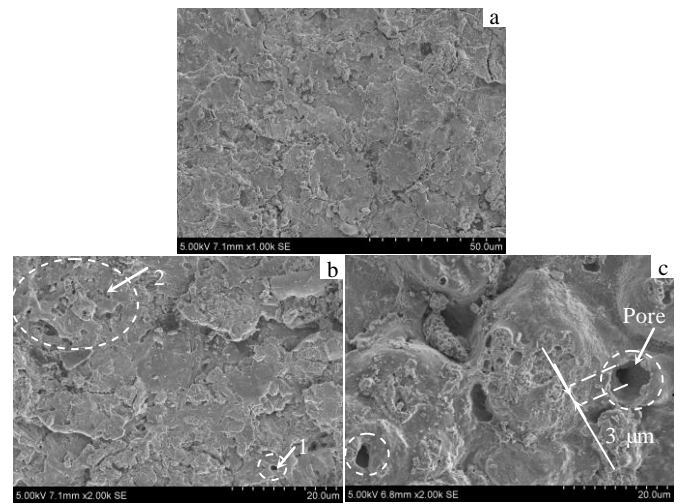


图 2 不同电源频率下膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of oxide films under different frequencies: (a) low magnification under 300 Hz, (b) high magnification under 300 Hz, and (c) high magnification under 100 Hz

小。单脉冲能量的减小使熔融的氧化物减少, 在电解液的液淬作用下熔融物快速凝固, 导致氧化物膜层表面熔融物堆积凝固量变少。而对于微孔数量随着频率的增加而增加, 这主要归功于频率的增大使得相同处理时间内脉冲数量的增加。

### 2.3 电源频率对 ZrH<sub>1.8</sub> 表面微弧氧化膜截面形貌的影响

图3为100和300 Hz下氧化物膜层的截面形貌照片。从图3a中可以看出, 在磷酸盐体系中, 恒压模式下通过微弧氧化在ZrH<sub>1.8</sub>表面形成连续致密的ZrO<sub>2</sub>膜层。观察图3可以发现, 膜层主要由致密层和疏松层两部分组成, 靠近基体部分为致密层, 外层为疏松层。在频率为100 Hz下膜层厚度达50 μm, 疏松层大约占总

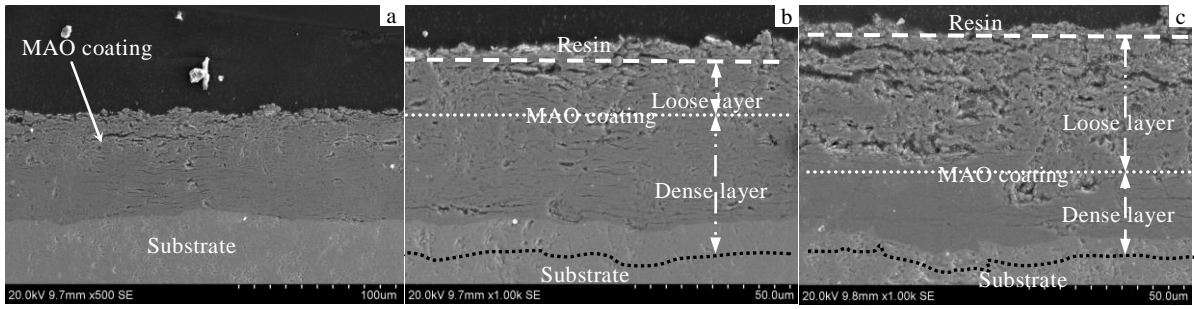


图 3 不同电源频率下膜层的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of oxide films under different frequencies: (a) low magnification under 300 Hz, (b) high magnification under 300 Hz, and (c) high magnification under 100 Hz

体膜厚的2/3，而致密层仅为1/3，如图3c所示；当电源频率为300 Hz时，膜层厚度约为45 μm，膜层总体致密性较好，而致密层高达总膜层的2/3，如图3b所示。电源频率的变化对膜层的致密性有很大影响，一定范围内频率的增加能够提高膜层的致密性。

微弧氧化处理过程中，开始时膜层较薄，容易被击穿。随着氧化时间的延长，膜层逐渐增厚，膜层被击穿困难，导致膜层致密性下降，所以致密层靠近基体，且靠近基体处膜层较外层致密。频率为300 Hz的膜层致密性明显高于频率为100 Hz的膜层，这是由于随着电源频率的增加，单位时间膜层被击穿次数增加，所以膜层的致密性增加。

### 2.4 电源频率对ZrH<sub>1.8</sub>表面微弧氧化膜阻氢性能的影响

图4为电源频率从100 Hz到300 Hz增加时对氢渗透降低因子(PRF)的影响曲线。从图4中可以看出，随着电源频率的增加，PRF值从8.1增加到10.8。可见，电源频率对氢化锆表面防氢渗透层阻氢效果有很大的影响。

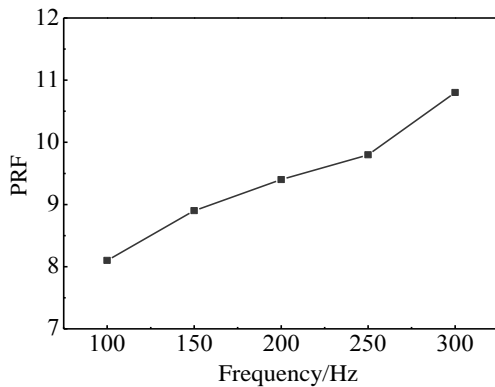


图 4 电源频率与氧化膜氢渗透降低因子PRF的关系曲线

Fig.4 Relation curve of the frequency vs the permeation reduction factor of oxide films

结合图1电源频率对膜层厚度的影响知，膜层厚度随着电源频率增加而减小，随着氧化膜厚度的减小氧化物膜层的阻氢效果降低，而图4表明，随着电源频率的增加氧化膜PRF值增加。笔者认为，这可能由于氧化物膜层的阻氢效果不仅与膜层厚度有关，而且很大程度上决定于膜层的致密性。结合图3知，随着频率的增加膜层的致密性增加，因此推断虽然随着频率的增加膜层厚度降低，削弱了膜层的阻氢效果，但远小于膜层致密性的增加对膜层阻氢效果的促进作用。

图5为300 Hz下微弧氧化试样经真空脱氢处理后的截面形貌。从图5中可以看出，经真空脱氢后氧化锆膜层与氢化锆基体仍保持良好结合，膜层结构在真空脱氢实验前后无明显变化。

### 2.5 电源频率对ZrH<sub>1.8</sub>表面微弧氧化膜物相的影响

不同电源频率对ZrH<sub>1.8</sub>表面微弧氧化膜物相的影响如图6所示。从图6中可以看出，膜层主要由单斜相M-ZrO<sub>2</sub>和四方向T-ZrO<sub>1.88</sub>组成。通过JADE6.5定量分析<sup>[15]</sup>，单斜相M-ZrO<sub>2</sub>含量较多，占总含量80%以上。

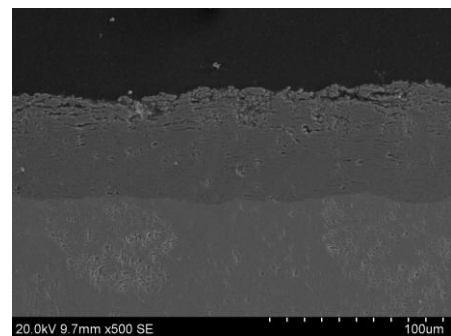


图 5 频率为300 Hz下微弧氧化试样真空脱氢实验后的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of ZrH<sub>1.8</sub> sample treated by MAO under 300 Hz after the experiment of vacuum dehydrogenation

物相的定量分析结果如表2所示。电源频率的变化对于氧化锆膜层物相组成的影响并不显著。

M-ZrO<sub>2</sub>为低温相, T-ZrO<sub>1.88</sub>为高温相, 从M-ZrO<sub>2</sub>到T-ZrO<sub>1.88</sub>的转变温度在1170 °C左右, 而T-ZrO<sub>1.88</sub>的存在是因为高温相在电解液类似于“液淬”的骤冷凝固作用下使高温相保存下来的结果。据文献报道<sup>[16, 17]</sup>, 由于双极性脉冲电源制备的氧化膜较致密, 电解液不易通过放电通道进入氧化膜内部, 从而使高温相的冷却速度降低, 所以氧化膜内所形成的熔融氧化物凝固形成T-ZrO<sub>1.88</sub>后还会继续转变为M-ZrO<sub>2</sub>。

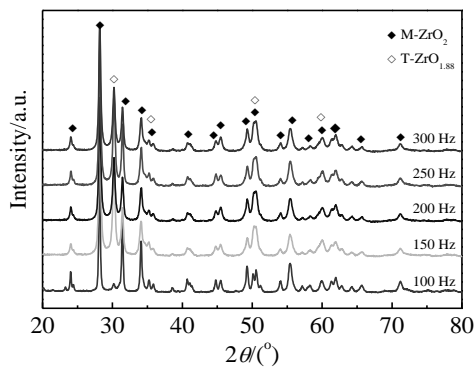


图6 不同电源频率下氧化膜的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of oxide coatings under different frequencies

表2 JADE6.5对物相的定量分析结果

Table 2 Quantitative analysis result of phases through JADE6.5

Phase	Content, ω/%				
	100 Hz	150 Hz	200 Hz	250 Hz	300 Hz
M-ZrO <sub>2</sub>	98.1	80.8	85.2	82.5	83.6
T-ZrO <sub>1.88</sub>	1.9	19.2	14.8	17.5	16.4

### 3 结论

1) 采用磷酸盐电解液体系、双向交流脉冲电源, 在恒压模式下对 $ZrH_{1.8}$ 进行微弧氧化处理, 可在 $ZrH_{1.8}$ 基体表面形成致密的ZrO<sub>2</sub>防氢渗透阻挡层。

2) 随着电源频率的增加, 氧化膜厚度逐渐减小, 膜层致密性增加。随着电源频率从100 Hz增大到300 Hz, 膜厚由大约50 μm仅减小到45 μm左右。

3) 电源频率的改变对于膜层的相结构没有明显影响。膜层主要由单斜相氧化锆(M-ZrO<sub>2</sub>)和四方相氧化锆(T-ZrO<sub>1.88</sub>)构成。

4) 恒压模式下, 磷酸盐体系电源频率的增加能够有效地提高氧化膜的阻氢效果, 当电源频率增加到300 Hz时, 氢渗透降低因子PRF值高达10.8。

### 参考文献 References

- [1] Konashi K, Ikeshoji T, Kawazoe Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356-357: 279
- [2] Puls M P, Shi S Q, Rabier J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(1): 73
- [3] Kim Y S, Wang W E, Olander D R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 246(1): 43
- [4] Chen W D, Wang L J, Lu S G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 469(1-2): 142
- [5] Li Qingsheng(刘庆生), Qin Lijuan(秦丽娟), Zhao Ping(赵平) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(2): 334
- [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): 1848
- [7] McGuinness P J, Čekada M, Nemanič V *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(8-9): 2709
- [8] 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
- [9] Qin Lijuan(秦丽娟), Zhao Ping(赵平). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2005, 20(3): 25
- [10] Zhao Ping(赵平), Kong Xianggong(孔祥巩), Zou Congpei(邹从沛). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2005, 26(6): 576
- [11] Zhong Taosheng(钟涛生), Jiang Bailing(蒋百灵), Li Junming(李均明). *Electroplating and Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2005, 24(6): 47
- [12] 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
- [13] Zhong Xuekui(钟学奎), Yan Guoqing(闫国庆), Chen Weidong(陈伟东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 541
- [14] 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
- [15] Fan X Z, Wang Y, Zou B L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 277: 272
- [16] Xue Wenbin(薛文斌), Jin Qian(金乾). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010, 31(2): 119
- [17] Wang Fengbiao(王凤彪), Di Shichun(狄士春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 298

## Effect of Frequency on MAO Film on the Surface of $ZrH_{1.8}$ under Constant-Voltage Mode

Wang Zhigang, Chen Weidong, Yan Shufang, Fan Xiujuan  
(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** Micro-arc oxidation (MAO) process was conducted on  $ZrH_{1.8}$  in an electrolyte composed of  $Na_5P_3O_{10}$  under the constant voltage mode. The influence of frequency on thickness, phase structure, cross-section morphology and the hydrogen resistance performance of coatings were investigated. The surface and cross-sectional morphologies, phase structure of the coatings and film thickness were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Hydrogen resistance performance was evaluated by vacuum dehydrogenation. The results show that the thickness of coatings on  $ZrH_{1.8}$  decreases from about 50  $\mu\text{m}$  to 45  $\mu\text{m}$  with the increase of frequency. The increase of frequency can enhance the density of coating effectively. Besides, the change of frequency has no obvious influence on the coating phase structure, and the coating is mainly composed of M- $ZrO_2$  and T- $ZrO_{1.88}$ , and the amount of M- $ZrO_2$  accounts for more than 80%. The increase of frequency can improve the hydrogen resistance of the ceramic coating, and the PRF (permeation reduction factor) value reaches up to 10.8 when the frequency increases to 300 Hz.

**Key words:** zirconium hydride; micro-arc oxidation; frequency; hydrogen resistance performance

---

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