

前驱体溶胶浓度对 ZrH_2 表面膜层性能的影响

闫国庆¹, 陈伟东¹, 范秀娟¹, 闫淑芳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: 采用溶胶凝胶法在氢化锆表面制备防氢渗透膜层, 分析了不同前驱体溶胶浓度对氢化锆表面膜层的性能影响。借助 XRD、SEM 等分析手段对氧化层的物相组成和形貌进行分析, 并采用真空脱氢试验测试氧化层的阻氢性能 PRF 值(permeation reduction factor)。试验表明, 在前驱体溶胶浓度范围内可制膜层厚度为 5~14.3 μm , 膜层厚度随着溶胶浓度升高呈现先升高后下降的趋势。当溶胶浓度低于 1.0 mol/L 时, 不易生成连续完整的膜; 当溶胶浓度高于 1.0 mol/L 时, 膜层表面出现了颗粒堆积和裂纹, 膜层不连续。氧化物的相结构无明显改变, 以单斜相 $M\text{-ZrO}_2$ 和四方相 $T\text{-ZrO}_2$ 为主; 氧化层的 PRF 值在 9.86~10.43 之间变化。

关键词: 氢化锆; 防氢渗透层; 氧化层; 前驱体浓度

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0447-05

为防止反应堆中子泄露, 需要屏蔽材料, 在反应堆堆芯, 需要采用慢化剂。氢化锆因其具密度较小(5.6 g/cm^3)、含氢量高、使用温度高、低的中子捕获截面和良好的导电性能, 且具有负的温度反应性, 作为反应堆中子慢化或屏蔽材料有着良好的应用前景^[1,2]。但作为中子慢化材料, 氢化锆在其工作温度范围内, 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, 氢分压高达 10~40 kPa, 造成氢的大量损失, 严重降低了其中子慢化效率^[3]。

在不影响基体材料使用性能的前提下, 在氢化锆表面制备出氢扩散系数低、表面复合常数低的阻挡层, 可以有效防止氢的析出^[4]。研究证实, 氧化物是一种较好的阻氢渗透材料^[5-7]。目前, 在氢化锆表面制备阻氢渗透层的研究中, 主要有电镀法、原位氧化法、微弧氧化法^[8-10], 这些方法均是在 ZrH_x 基体外表面制备氧化物涂层。其中, 电镀法制备出的膜层与氢化锆基体结合较差, 膜层容易脱落, 极大降低了阻氢效果; 原位氧化法制备的膜层与基体结合较好, 但膜层厚度较薄, 阻氢效果不十分理想; 微弧氧化法工艺简单、制备的膜层厚度适中致密, 然而氢化锆基体在与电源电极结合处却不能很好的氧化, 从而导致膜层的阻氢效果不理想。

溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)是一种由金属有机化合物、金属无机化合物或上述两者混合物经过水解缩聚过

程, 逐渐凝胶化及进行相应的后处理, 而获得氧化物或其他化合物的新工艺^[11]。Sol-Gel 法在基体表面制备薄膜具有工艺设备简单、基体形状不受限制等优点, 且可以制得均匀多组分的氧化物膜层, 易于定量掺杂, 可以有效地控制薄膜成分及微观结构^[12]。本实验采用溶胶凝胶法(Sol-Gel)在氢化锆表面制备出氧化物膜层, 分析前驱物浓度对氢化锆表面防氢涂层的膜层厚度、物相组成、截面形貌及阻氢效果的影响。

1 实验

实验用基体试样采用氢化锆(ZrH_2), 由北京有色金属研究总院提供。利用线切割将氢化锆基体切割, 样品尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (如图 1)。分别用砂纸逐级进行打磨, 并将边缘进行打磨。随后用丙酮清洗、化学抛光, 用乙醇超声清洗后自然干燥并用滤纸包装储存备用。

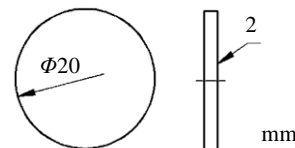


图 1 样品尺寸示意图

Fig.1 Dimension of the sample

收稿日期: 2014-03-05

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); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划(NJYT-13-B10)

作者简介: 闫国庆, 男, 1987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: 0471-6575752, E-mail: 413912558@qq.com

实验用化学试剂见表 1，其中所采用的氧氯化锆由浙江锆谷科技有限公司提供。

将不同量的氧氯化锆溶解于质量比为 1:1 醇水混合溶液中，配制成浓度不同的透明溶液。将 H_2O_2 与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 摩尔比记为 α 值，透明溶液中再加入不同量的双氧水，加热搅拌 0.5 h，加入助膜剂 PEG400(溶胶体积的 5%)，室温陈化 24 h。将溶胶涂覆在基体表面，在马弗炉中进行热处理可得到膜层。不同厚度的膜层可以通过重复上述步骤得到。本实验重复上述实验 10 次制备膜层。

采用 S3400 型扫描电子显微镜对膜层表面和截面进行观察，分析膜层的表面和截面形貌。同时借助于能谱分析仪对截面进行线扫描，分析截面的元素分布；采用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪对 ZrH_2 表面形成的膜层进行分析，确定膜层的物相组成。采用 RIR 值半定量分析法来计算膜层相成分含量。膜层的阻氢能力采用真空脱氢实验进行测试。该方法是将制备好的样品在真空环境下加热至 650 °C，并在此温度下保温 10 h，通过测量样品的失氢量来评价氧化层的阻氢效果。氧化层的阻氢效果用氢渗透降低因子 PRF (Permeation Reduction Factor)^[13] 表述，PRF 定义为：

$$PRF = \frac{\text{无氧化膜氢化锆失氢量}}{\text{有氧化膜氢化锆失氢量}}$$

2 结果与讨论

2.1 前驱体溶胶浓度对膜层厚度的影响

图 2 为氧化物膜层厚度随着前驱物浓度改变的变化曲线。从图 2 中可以看出，在前驱物浓度由 0.6 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时，膜层厚度逐渐升高。当浓度为 1.0 mol/L 时，膜层厚度达到最大值 14.3 μm 。当浓度由 1.0 mol/L 继续增加到 1.2 mol/L 时，膜层厚度呈下降趋势。在实验研究的浓度范围内，膜层厚度由 5 μm 增加到 14.3 μm ，随后又降低到 11.4 μm 。

溶胶浓度对于膜层厚度的影响是比较明显的。当前驱体溶胶浓度较低时，不利于成膜；随着溶胶浓度升高，达到易于成膜的浓度值。当浓度较高时，膜层易开裂甚至剥落，使得膜层厚度降低。分析原因一方

面是在热处理后期导致；另一方面原因可能是随着膜层厚度的增加，由于膜层与基体热膨胀系数差异而导致应力增大，膜层与基体分离脱落。

2.2 膜层表面 SEM 分析

图 3 为不同前驱体溶胶浓度下膜层的截面形貌。从图 3 中可以看出，当溶胶浓度为 0.6 mol/L 时，即图 3a 中膜层表面粗糙，凹槽较多，生成的是不连续的膜层；随着浓度升高，溶胶浓度为 0.8, 1.0 mol/L 时，结合图 3b 和图 3c 可以看出膜层表面逐渐致密平整。当溶胶浓度达到 1.0 mol/L 时，膜层表面状态达到最佳，图 3c 膜层表面致密。溶胶浓度为 1.2 mol/L 时，图 3d 膜层表面出现局部堆积，也出现裂纹。分析认为当浓度较低时，溶胶粘度较低在涂膜时不易生成连续完整的膜层，涂层在热处理干燥过程中出现了剥落致使膜层变薄。浓度升高导致粘度增加，使得在干燥过程膜层极易开裂；另外，膜层与基体热膨胀系数的差异而导致应力增大，使得生成的膜层出现剥落，从而使膜层厚度降低。

2.3 膜层截面 SEM 分析

图 4 为不同前驱体浓度下膜层的截面形貌。图 4a 中表面致密但膜层较薄，图 b 膜层较疏松，图 c 较致密，图 d 表面疏松呈层状。膜层质量各异体现在致密性不同；膜层厚度上不均匀，原因在于基体表面粗糙度不一样，另一方面可能是涂覆法在基体表面的溶胶厚度不均匀，使得生长出的膜层厚度不均匀。

根据膜层在厚度方向的分布，综合考虑，选取前驱体浓度为 1.0 mol/L 的试样进行能谱分析。图 5 为浓度为 1.0 mol/L 的试样截面能谱线扫描图。从图 5 中可以看出，以基体与膜层结合处为界限。膜层中 O 元素含量明显高于基体，基体中不含 O 元素，以此可以推断利用溶胶凝胶法在基体表面制备出一层氧化物膜层。

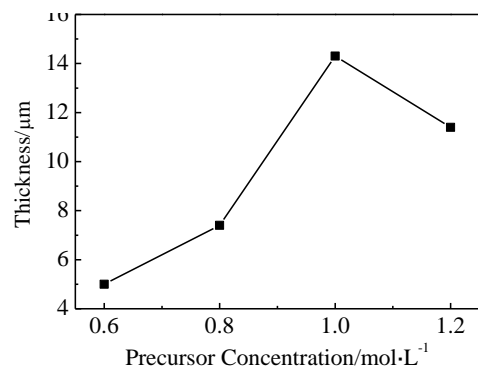


图 2 膜层厚度随溶胶浓度的变化曲线

Fig.2 Curve of film thickness changed with different precursor concentrations

表 1 实验用化学试剂

Table 1 Chemical reagents used in experiments

Reagents	Level	Reagents	Level
Zirconium oxychloride	-	Absolute ethyl alcohol	AR
Ammonium hydroxide	AR	Acetone	AR
Hydrogen peroxide	AR	Polyethylene glycol	-

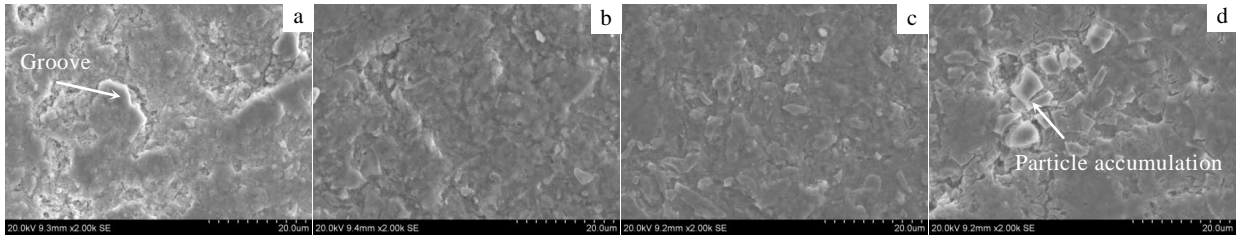


图 3 不同前驱体溶胶浓度下膜层表面形貌

Fig.3 Surface micrographs of the films under different precursor concentrations: (a) 0.6 mol/L, (b) 0.8 mol/L, (c) 1.0 mol/L, and (d) 1.2 mol/L

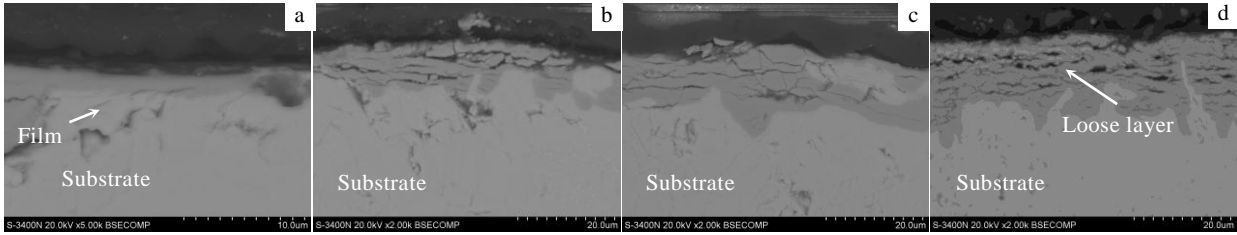


图 4 不同前驱体溶胶浓度下膜层截面形貌

Fig.4 SEM images of coatings cross section under different precursor concentrations: (a) 0.6 mol/L, (b) 0.8 mol/L, (c) 1.0 mol/L, and (d) 1.2 mol/L

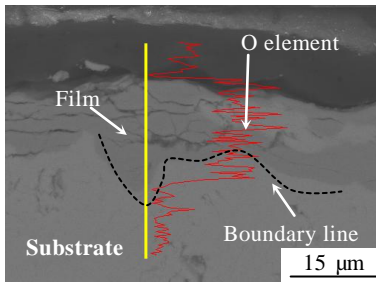


图 5 膜层截面能谱线扫描图

Fig.5 Energy spectrum analysis in the section of coatings (1.0 mol/L)

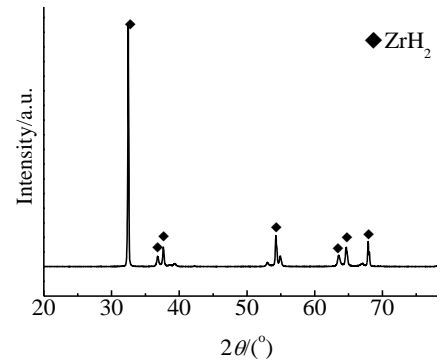


图 6 氢化锆基体的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of ZrH_2

2.4 不同前驱物浓度下膜层的物相组成分析

图 6 为氢化锆基体的 XRD 图谱，图 7 为不同前驱体浓度下膜层的 XRD 图谱。从图 7 可知，膜层的组成主要是氧化锆，由单斜相氧化锆 ($M-ZrO_2$) 和四方相氧化锆 $T-ZrO_x$ (x 取 1.88, 1.95, 1.99 不等) 组成。结合图 6 和图 7 可以看出，通过溶胶凝胶法在氢化锆表面制备出了一层氧化物，与能谱分析结果一致。同时可知前驱体浓度的变化对膜层的物相组成没有大的影响。

此外在图 7 膜层 XRD 图谱出现了基体 ZrH_2 的衍射峰。分析基体 ZrH_2 衍射峰出现可能是形成的氧化锆膜层比较薄，XRD 试验中，X 射线穿透氧化锆膜层而反射出基体的信号。

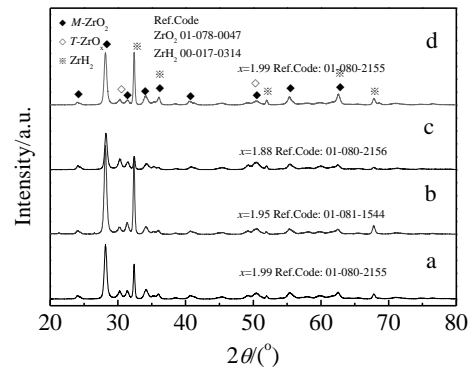


图 7 不同前驱体浓度下膜层的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of coatings under different sol concentrations: (a) 0.6 mol/L, (b) 0.8 mol/L, (c) 1.0 mol/L, and (d) 1.2 mol/L

2.5 膜层阻氢性能研究

图 8 为前驱体浓度变化对膜层阻氢性能的影响。基体 ZrH_2 (含氢约 2.1%) 未涂膜时, 氢的损失达 1.99%, 基体中氢近乎全部逸出。当在基体表面涂膜后, 从图 8 中可以看出, 氢的逸出有一定程度的下降, 且在浓度为 0.6~1.0 mol/L 之间, 氢渗透阻挡因子(PRF 值)几乎保持不变, 曲线呈现水平状; 在 1.0~1.2 mol/L 时, PRF 值增大, 曲线上升。在试验研究的范围内, PRF 值在 9.86~10.43 之间变化。

经分析脱氢量较大原因在于膜层与基体结合优劣, 结合图 4 中膜层截面的形貌分析, 基体与膜层结合均有微裂纹、膜层呈分层状态。试样在经过脱氢试验后, 基体都有开裂的情况, 且在脱氢过程中气压比较明显。结合图 2 和图 8 来看, 膜层厚度对阻氢性能的影响并不明显, 主要是膜层微观结构的影响。连续完整、致密均匀且与基体结合紧密的膜层阻氢性能较好。鉴于此, 在制备优良膜层时, 优化试验参数时, 应在影响基体与膜层结合状况、膜层厚度、膜层致密性上多考虑。

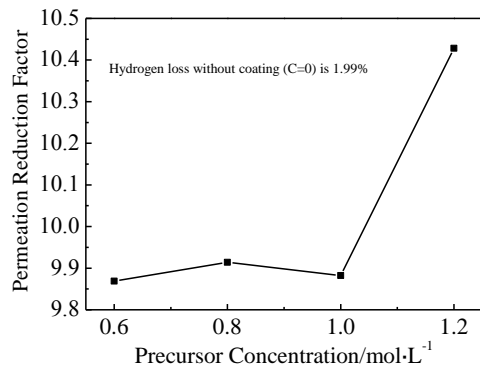


图 8 浓度变化对膜层阻氢性能的影响

Fig.8 Influence of sol concentration on the hydrogen resistance performance of films

3 结 论

1) 在试验研究的前驱体溶胶浓度范围内可制成厚度范围在 5~14.3 μm 的膜层, 当溶胶浓度为 1.0 mol/L 时, 厚度达到最大值。膜层厚度随着溶胶浓度变化呈现先升高后下降的趋势。

2) 当前驱体溶胶浓度低于 1.0 mol/L 时, 不易生成连续完整的膜; 当溶胶浓度高于 1.0 mol/L 时, 膜层

表面出现了颗粒堆积和裂纹, 膜层不连续。

3) 膜层物相组成以氧化锆为主, 由单斜相氧化锆和四方相氧化锆组成。

4) 在试验研究的浓度范围内, 可得 PRF 值在 9.86~10.43 之间变化, 当前驱体溶胶浓度为 1.2 mol/L, PRF 达到最大值。

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(S): 83

[4] Pisarev A, Tsvetkov I, Yarko S *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(15-24): 2120

[5] Oskarsson M, Ahlberg E, Andersson U. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 289: 315

[6] Masanobu Miyake, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 270: 233

[7] Takanori Nishizaki, Mihoko Okui, Ken Kurosaki *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 24: 307

[8] 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

[9] 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

[10] 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

[11] Yang Nanru(杨南如), Yu Guiyu(余桂郁). *Bulletin of Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 1992(2): 56

[12] Zhu Ming(朱明), Li Meishuan(李美栓), Li Yali(李亚利) *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2004, 16(1): 33

[13] Nakamichi M, Kawamura H, Teratani T. *J Nuclear Science Technology*[J], 2001, 37(11): 1007

Properties of Oxide Coatings on the Surface of ZrH₂ Prepared by a Sol-Gel Method with Different Precursor Concentrations

Yan Guoqing¹, Chen Weidong¹, Fan Xiujuan¹, Yan Shufang¹, 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: Zirconia coatings as hydrogen were formed on disk-type ZrH₂ substrate by a sol-gel method. Properties of oxide coatings were studied with different precursor concentrations. The phase structure and morphology of oxide coatings were analyzed by XRD and SEM, respectively. The anti-permeation effect was tested by a vacuum dehydrogenation experiment. Results show that the thickness of total oxide coatings varied from 5 μm to 14.3 μm, which increased first and then decreased with the precursor concentration increasing. SEM images of oxide coating morphology and cross section demonstrate the continuous coatings couldn't be generated when the concentration was set below 1.0 mol/L; however, when the concentration was higher than 1.0 mol/L, particle accumulation and cracks occurred on the surface of the coating and the coating was not continuous. The phase structure of the oxide coating is monoclinic ZrO₂ and tetragonal ZrO_x. Permeation reduction factor values range from 9.86 to 10.43.

Key words: zirconium hydride; hydrogen permeation barrier; oxide coatings; precursor concentration

Corresponding author: Chen Weidong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: weidongch@163.com