

硅酸盐体系电解液浓度对 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的影响

闫淑芳¹, 刘向东¹, 陈伟东^{1,2}, 王志刚¹, 范秀娟¹, 徐志高³

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(3. 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: 采用恒压模式分别在不同浓度 Na_2SiO_3 电解液体系下对 $ZrH_{1.8}$ 表面进行微弧氧化处理, 利用X射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、膜层测厚仪测试了陶瓷层的相结构、表面形貌、截面形貌及厚度, 通过真空脱氢实验评估了陶瓷层的阻氢性能。研究表明: 当 Na_2SiO_3 浓度在6~14 g/L变化时, 陶瓷层的厚度在25~61 μm 范围内。随着 Na_2SiO_3 浓度的增加, 电解液的电导率线性增大, 微弧氧化陶瓷层厚度逐渐减小。氢化锆表面微弧氧化陶瓷层由致密层和疏松层构成, 靠近基体一侧为致密层, 陶瓷层外层为疏松层, 在疏松层中存在空洞和裂纹缺陷。陶瓷层由单斜相氧化锆($M-ZrO_2$)和四方相氧化锆($T-ZrO_{1.88}$)构成, 且以单斜相氧化锆($M-ZrO_2$)为主, 随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的增加, 四方相 $T-ZrO_{1.88}$ 在陶瓷层中比例增大。综合比较, 在 Na_2SiO_3 浓度为8 g/L的电解液体系下可以获得厚度适中, 表面平整, 致密性较好, 阻氢性能优异的陶瓷层, 陶瓷层的PRF值达到最大值10.8。

关键词: 氢化锆; 微弧氧化; 陶瓷层; 电解液体系

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2561-05

氢化锆热稳定性好, 含氢密度大, 中子捕获截面低, 是小型核反应堆理想的固体中子慢化材料和屏蔽材料^[1-5]。随着我国航空航天技术的不断发展, 以氢化锆作为慢化剂的核反应堆电源系统的研制技术备受关注^[6]。氢化锆是金属锆吸氢后形成的金属氢化物, 在氢化锆的制备过程中金属锆极易开裂, 且氢含量难于控制, 因此, 氢化锆慢化材料的制备技术存在较大困难。我国从“十五”期间开始氢化锆慢化材料的研制工作, 目前, 已经突破了氢化锆制备技术难题, 成功掌握了氢化锆慢化材料的制备技术。氢化锆作为慢化材料, 存在的另一个关键问题是其在高温使用条件下的失氢问题。由于氢化锆工作温度较高, 从而造成氢从基体中不断逸出而使中子慢化效率降低^[7-9]。目前研究认为, 通过表面处理技术在氢化锆表面制备阻氢涂层是解决氢化锆高温失氢问题的有效手段^[10-14]。由于氢在金属氧化物中具有较低的渗透速率, 因此阻氢涂层材料以氧化物为主。本实验选取微弧氧化(MAO)技术在氢化锆表面制备氧化物陶瓷层作为阻氢涂层。在氢化锆微弧氧化过程中, 电解液的浓度是影响电解液电导率进而影响微弧氧化过程的主要因

素之一。因此, 本实验选取电解液浓度为变量, 研究硅酸盐浓度对氢化锆表面微弧氧化陶瓷层厚度、表面形貌、截面形貌、相结构以及阻氢性能的影响, 为氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的制备技术提供理论指导。

1 实验

实验用氢化锆的H/Zr原子比在1.8左右(氢化锆由北京有色金属研究总院提供), 采用数控线切割将棒状氢化锆切成 $\Phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片试样, 同时在距试样边缘2 mm处打 $\Phi 2\text{ mm}$ 孔。然后分别用280#、600#、800#和1000# SiC水砂纸对圆片试样进行逐级打磨, 将打磨后试样用丙酮及无水乙醇溶液超声波清洗15 min, 烘干后用于微弧氧化实验。

采用 WHD-30 型微弧氧化设备对氢化锆进行微弧氧化处理。电解液体系组成为 $Na_2SiO_3+NaOH+Na_2EDTA$ 。实验中改变电解液体系中主盐 Na_2SiO_3 的浓度, 电解液体系组成见表 1。微弧氧化实验过程中正向电压为 350 V, 负向电压为 140 V, 频率为 200 Hz, 氧化时间为 15 min, 电解液温度控制在 25 $^{\circ}C$ 以下。

收稿日期: 2014-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51164023); 教育部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); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201410)

作者简介: 闫淑芳, 女, 1976年生, 博士生, 讲师, 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: ysfch@163.com

表 1 电解液体系组成

Table 1 Electrolyte system composition of the micro-arc oxidation

No.	Na ₂ SiO ₃ concentration/g L ⁻¹	Electrolyte/g L ⁻¹
1	6	
2	8	1.5 (NaOH)
3	10	2 (Na ₂ EDTA)
4	12	
5	14	

采用 HCC-25 型电涡流测厚仪测试氢化锆表面陶瓷层的厚度；采用 APD-型全自动粉末衍射仪对氢化锆表面陶瓷层进行物相分析，实验参数为：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陶瓷层的表面形貌及截面形貌。

氢化锆表面陶瓷层的阻氢性能采用真空脱氢实验进行测试。脱氢实验条件为：将微弧氧化处理后的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陶瓷层的阻氢效果。氢化锆表面陶瓷层的阻氢效果用氢渗透降低因子 PRF (permeation reduction factor) 表述^[15]，具体定义为：

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

2 结果与讨论

2.1 Na₂SiO₃浓度对ZrH_{1.8}表面微弧氧化陶瓷层厚度的影响

图 1 为不同 Na₂SiO₃ 浓度电解液体系下 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的厚度。从图 1 中可以看出，采用微弧氧化技术在氢化锆表面可以制得厚度范围在 25~61 μm 的陶瓷层。Na₂SiO₃ 浓度为 6 g/L 时得到的陶瓷层最厚，随着 Na₂SiO₃ 浓度的增加，陶瓷层厚度逐渐降低，当浓度为 14 g/L 时，陶瓷层厚度降低至 25 μm。电解液体系的电导率是影响微弧氧化陶瓷层生长过程的主要因素之一。图 2 为电解液体系的电导率随 Na₂SiO₃ 浓度的变化关系曲线。从图 2 可以看出，随着电解液中 Na₂SiO₃ 浓度的增加，电解液的电导率线性增加。电导率增加意味着电解液的导电能力增强，作用在试样上的能量密度增大，陶瓷层生长速度相对较快，但当能量足够大时，反应温度较高，会导致已形成的陶瓷层出现烧损熔解现象，实验中当 Na₂SiO₃ 浓度为 8 g/L 时，陶瓷层厚度已经开始减薄，表明此时微弧反应温度已经很高，足以导致陶瓷层的熔解，此时陶瓷层的生长速度小于陶瓷层的熔解速度，因此陶

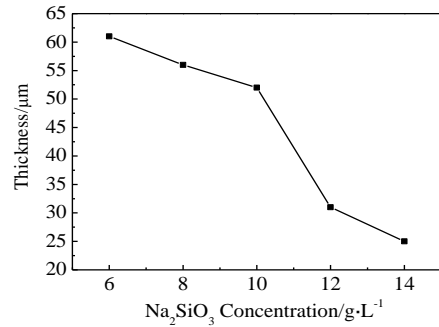


图 1 氢化锆表面微弧氧化陶瓷层厚度随 Na₂SiO₃ 浓度的变化关系

Fig.1 Thickness of the oxide layers on the surface of zirconium hydride at different Na₂SiO₃ concentrations

瓷层厚度表现出随着 Na₂SiO₃ 浓度的增加而降低的变化趋势。

2.2 Na₂SiO₃浓度对ZrH_{1.8}表面微弧氧化陶瓷层表面形貌的影响

图 3 给出了不同 Na₂SiO₃ 浓度电解液体系下氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的表面 SEM 照片。从图 3 中可以看出，Na₂SiO₃ 浓度为 6 g/L 时，陶瓷层表面较均匀分布着很多孔径较小的微孔，表面较粗糙，表明当电解液中 Na₂SiO₃ 浓度较低时，电解液的导电能力较小，作用在试样表面的能量相对较弱，击穿能力也相应较小，只能在陶瓷层表面相对薄弱的区域发生击穿，且击穿时形成的微孔孔径较小。随着 Na₂SiO₃ 的浓度增加至 14 g/L 时(图 3c)，形成的陶瓷层表面出现大量大尺寸的微孔，微孔分布不均匀，而且陶瓷层表面出现严重的熔解现象。这是由于随着电解液中 Na₂SiO₃ 浓度的增加，溶液的导电能力增强，相当于提高了加载到陶瓷层的总能量，击穿力增加形成的微孔较大，另外由于加载到陶瓷层的能量密度增加，使反应的温度

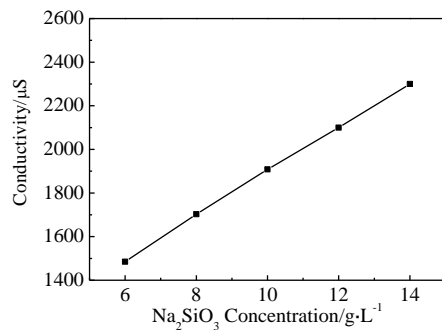


图 2 电解液的电导率随 Na₂SiO₃ 浓度的变化关系

Fig.2 Electric conductivity vs different Na₂SiO₃ concentrations

进一步升高，导致陶瓷层出现一定的熔解现象并使得陶瓷层厚度减薄。阻氢性能的提高关键是形成厚度适中且致密的陶瓷层，在微弧氧化陶瓷层形成过程中，作用在试样表面的能量应适宜高质量陶瓷层的生长，能量过高会因为高温导致已形成的陶瓷层溶解，过低则会使击穿能力减弱，降低陶瓷层质量。综合比较，电解液中 Na_2SiO_3 浓度为 8 g/L 时，容易形成厚度适中且致密的陶瓷层。

2.3 Na_2SiO_3 浓度对 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层截面形貌的影响

图 4 为不同 Na_2SiO_3 浓度电解液体系下 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层的截面 SEM 照片。从图 4 中可以看出，各浓度下在氢化锆表面得到的微弧氧化陶瓷层均由致密层和疏松层构成。致密层紧邻基体，且与基体结合良好，疏松层位于陶瓷层外侧，在疏松层中存在有微孔和裂纹等缺陷。从图 4a 中可以看出， Na_2SiO_3 浓度为 6 g/L 时，陶瓷层厚度最大，但疏松层所占比例较大，存在一定数量的微孔，导致形成的陶瓷层不够致密。随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的增加，当电解液中 Na_2SiO_3 浓度为 8 g/L 时（图 4b）形成的陶瓷层质量得到显著改善，尤其是在紧邻基体的致密层中微孔数量明显减少甚至消失，陶瓷层厚度虽不是最大，但陶瓷层中的致密层在整个陶瓷层中所占比例增加。随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的继续增加，当电解液浓度为 14 g/L 时，陶瓷层厚度减小（如图 4c 所示）。这主要是由于作用在试样表面的能量增加，使已经形成的陶瓷层由于温度太高而熔掉。

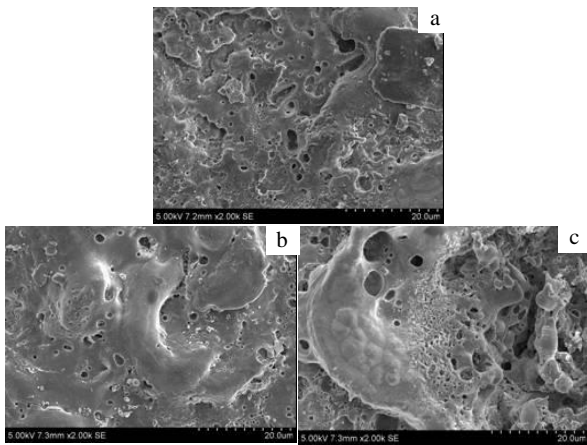


图 3 不同 Na_2SiO_3 浓度的氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of oxide layers on the surface of zirconium hydride at different Na_2SiO_3 concentrations: (a) 6 g/L, (b) 8 g/L, and (c) 14 g/L

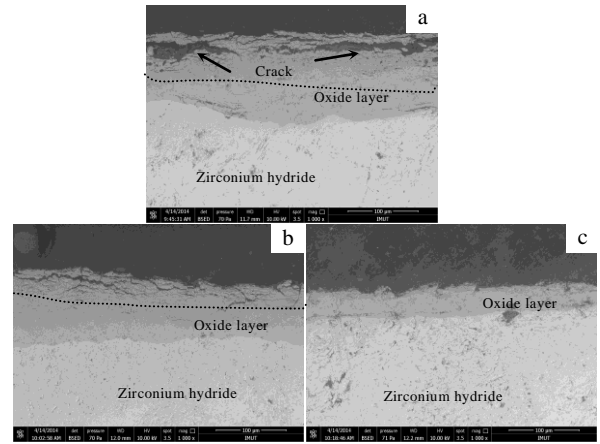


图 4 不同 Na_2SiO_3 浓度的氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphology of oxide layers on the surface of zirconium hydride at different Na_2SiO_3 concentrations: (a) 6 g/L, (b) 8 g/L, and (c) 14 g/L

2.4 Na_2SiO_3 浓度对 $ZrH_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层相结构的影响

不同 Na_2SiO_3 浓度电解液体系氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出， Na_2SiO_3 浓度对陶瓷层的相结构没有显著影响，陶瓷层均由单斜相 $M-ZrO_2$ 和四方相 $T-ZrO_{1.88}$ 组成，且主要以单斜相 $M-ZrO_2$ 为主。随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的增加，四方相 $T-ZrO_{1.88}$ 的衍射峰强度有所增大，而单斜相 $M-ZrO_2$ 衍射峰的强度减弱。四方相 $T-ZrO_{1.88}$ 属于高温相，随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的增加，电解液的电导率增加，加载到试样表面的能量密度增加，从而提高了微弧反应的温度，温度提高有利于高温相 $T-ZrO_{1.88}$ 的形成。高温四方相之所以存在，主要是由于高温相在微弧氧化电解液中处于快速冷却条件，来不及发生相转变而被保存下来。

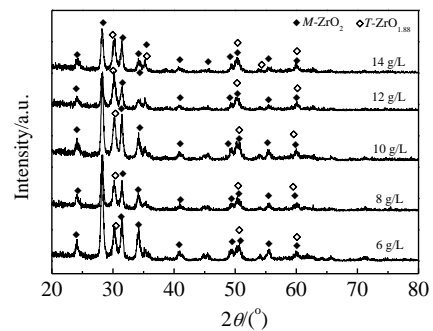


图 5 氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of oxide layers on the surface of zirconium hydride

2.5 Na_2SiO_3 浓度对 $\text{ZrH}_{1.8}$ 表面微弧氧化陶瓷层阻氢性能的影响

图 6 为不同 Na_2SiO_3 浓度电解液体系下氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的氢渗透降低因子(PRF)。从图 6 中可以看出,在 Na_2SiO_3 浓度为 8 g/L 时,形成的陶瓷层的 PRF 最大为 10.8,表明该浓度电解液体系中形成的微弧氧化陶瓷层的阻氢性能最好。这主要是由于在该浓度电解液体系下形成了厚度适中且较致密的陶瓷层,因此阻氢性能相应较好。随着 Na_2SiO_3 浓度的继续增大,陶瓷层的阻氢性能下降,当浓度达到 14 g/L 时,所制得陶瓷层的 PRF 值减小到 8.5。电解液中 Na_2SiO_3 浓度过大,陶瓷层的厚度减小,同时加载到陶瓷层表面的能量提高使得击穿时形成的放电微孔较大,因此陶瓷层的致密性下降,阻氢能力随之降低。陶瓷层的阻氢性能主要取决于陶瓷层的厚度及致密性,陶瓷层越致密,且厚度越大,其阻氢效果越好。电解液浓度为 8 g/L 时,形成的陶瓷层厚度适中,且其致密层在整个陶瓷层中所占的比例较大,因此该浓度的电解液体系中形成的陶瓷层阻氢性能最好。

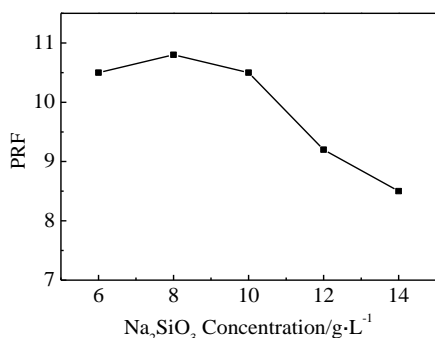


图6 氢化锆表面微弧氧化陶瓷层的氢渗透降低因子PRF与 Na_2SiO_3 浓度的变化关系

Fig.6 Permeation reduction factors (PRF) of the oxide layers on the surface of zirconium hydride at different Na_2SiO_3 concentrations

3 结 论

1) 硅酸盐体系下采用微弧氧化技术在氢化锆表面可以制得氧化锆陶瓷层,当 Na_2SiO_3 浓度在6~14 g/L变化时陶瓷层的厚度在25~61 μm ,随着 Na_2SiO_3 浓度的增加,电解液的电导率线性增大,微弧氧化陶瓷层厚度逐渐减小。

2) 氢化锆表面微弧氧化陶瓷层由致密层和疏松层构成,靠近基体一侧为致密层,陶瓷层外层为疏松层,在疏松层中存在孔洞和裂纹缺陷。 Na_2SiO_3 浓度影响陶

瓷层中致密层和疏松层的比例,当 Na_2SiO_3 浓度为8 g/L时形成的陶瓷层致密性较好。

3) 氢化锆表面微弧氧化陶瓷层由单斜相氧化锆($M\text{-ZrO}_2$)和四方相氧化锆($T\text{-ZrO}_{1.88}$)构成,且以单斜相氧化锆($M\text{-ZrO}_2$)为主。随着电解液中 Na_2SiO_3 浓度的增加,四方相 $T\text{-ZrO}_{1.88}$ 在陶瓷层中比例增大。

4) 电解液中 Na_2SiO_3 浓度为8 g/L时在氢化锆表面得到的微弧氧化陶瓷层厚度适中,致密性较好,陶瓷层的阻氢性能最好,氢渗透降低因子为10.8。

参考文献 References

- [1] Wang Jianwei(王建伟), Wang Lijun(王力军), Chen Weidong(陈伟东) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(1): 61
- [2] Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳), Yan Guoqing(闫国庆) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 37(3): 418
- [3] Wang Liyan(王俐艳), Zhao Ping(赵平). *Journal of Xihua University* (西华大学学报)[J], 2007, 26(2): 88
- [4] Hayashi T, Tobita K, Nakamori Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 119
- [5] Buongiorno J, Sterbentz W J, Macdonald P E. *Nuclear Technology*[J], 2006, 153(3): 282
- [6] Olander D, Greenspan E, Garkisch H D *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2009, 239(8): 1406
- [7] Zhao Ping(赵平), Peng Qian(彭倩), Kong Xianggu(孔祥巩) *et al. Nuclear Power Engin*(核动力工程)[J], 2005, 26(4): 377
- [8] Yan Shufang(闫淑芳), Liu Xiangdong(刘向东), Chen Weidong(陈伟东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1717
- [9] Zhong Xuekui(钟学奎), Chen Weidong(陈伟东), Yan Guoqing(闫国庆). *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*(内蒙古科技大学学报)[J], 2011(2): 150
- [10] Zhao Z, Morniroli J P, Legris A *et al. Journal of Microscopy*[J], 2008, 232(3): 410
- [11] Xu J L, Zhong Z C, Yu D Z *et al. Journal of Materials Science-Materials in Medicine*[J], 2012, M23(12): 2839
- [12] Adams T M, Orinko P K, Uncan A D. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, 424: 33
- [13] Wen Lei(文磊), Wang Yaming(王亚明), Jin Ying(金莹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1582
- [14] Chai Shanyu(蔡善钰), He Shunyao(何舜尧). *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*(核科学与工

程)[J], 2004, 24(2): 97

[15] 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

Characteristics of MAO Layers on Surface of $ZrH_{1.8}$ in Silicate Electrolyte Systems

Yan Shufang¹, Liu Xiangdong¹, Chen Weidong^{1,2}, Wang Zhigang¹, Fan Xiujuan¹, Xu Zhigao³

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

(2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

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

Abstract: Micro-arc oxidation (MAO) process under constant voltage mode was conducted on zirconium hydride in different Na_2SiO_3 -concentration electrolyte systems. The surface and cross-sectional morphologies, phase structures and the thicknesses of the oxide layers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and film thickness gauges, respectively. Hydrogen resistance performance of the oxide layers were evaluated by the method of vacuum dehydrogenation. The results indicate that thicknesses of the oxide layers on the surface of zirconium hydride changes from 25 μm to 61 μm when Na_2SiO_3 concentration varies from 6 g/L to 14 g/L. The thickness of the oxide layer decreases and the electric conductivity increases lineally with increasing of Na_2SiO_3 concentration. The oxide layer is composed of outer loose layer and inner compact layer. Holes and cracks exist in loose layer. The oxide layers are mainly composed of $M-ZrO_2$ and $T-ZrO_{1.88}$ and the amount of $T-ZrO_{1.88}$ increases with increasing of Na_2SiO_3 concentration. The oxide layer formed in silicate electrolyte system with 8 g/L Na_2SiO_3 is compact, uniform and the thickness is moderate, which exhibits an excellent hydrogen permeation resistance. The PRF (permeation reduction factor) value of the oxide layer reaches up to the maximum value of 10.8 when Na_2SiO_3 concentration of the silicate electrolyte system is 8 g/L.

Key words: zirconium hydride; micro-arc oxidation; oxide layer; electrolyte system

Corresponding author: Chen Weidong, Ph. D., College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, E-mail: weidongch@163.com