

氢化锆表面 KH570/A171 改性硅溶胶膜层结构及性能

吴 明, 陈 洋, 闫国庆, 彭家庆, 孙玉璞, 王力军

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 以硅酸乙酯 (TEOS)、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (硅烷偶联剂 KH570) 和乙烯基三甲氧基硅烷 (硅烷偶联剂 A171) 等为主要原料制备硅烷偶联剂 KH570/A171 改性硅溶胶, 进而采用浸渍提拉法在氢化锆表面制备溶胶膜层。红外光谱 (FTIR) 分析显示, 硅烷偶联剂能有效参与溶胶共聚反应。透射电镜 (TEM) 分析表明, 硅烷偶联剂的逐一加入有利于胶粒粒径细化, 提高和维持胶粒之间亲和能力。扫描电镜 (SEM) 分析显示, 使用硅烷偶联剂 KH570 和 A171 改性的有机硅溶胶, 可在氢化锆表面制备干燥后无裂纹溶胶膜层, 烧结溶胶膜层存在微裂纹而无明显崩落; 溶胶膜层表面元素分布均匀, 烧结后存在碳残余。真空热放氢实验表明, 在氢化锆表面制备的烧结硅溶胶膜层, 起到了阻氢渗透的作用。600 °C 二氧化碳气氛中, 烧结硅溶胶膜层具备阻碍氧渗透能力, 对氢化锆基体有抗高温氧化作用。

关键词: 溶胶-凝胶; 改性硅溶胶; 氢化锆; 阻氢渗透层; 抗氧化; 硅烷偶联剂

中图分类号: TB34; O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0630-06

氢化锆用作中子慢化剂, 是空间热离子反应堆电源堆芯重要的功能材料。在工作温度下, 氢化锆处于热放氢阶段, 氢含量降低将减缓对中子慢化效率。目前中国主要通过原位氧化法^[1-3]在氢化锆表面生成阻氢渗透层并取得了一定效果, 但该原位氧化层容易受基体氢含量影响出现结构不均匀, 且工作气氛可透过原位氧化层使基体发生氧化^[4,5]。据悉美俄等航天大国有在氢化锆表面制备阻氢渗透膜层的技术, 但资料难以获得。

目前采用溶胶凝胶技术制备阻氢 (氘、氚) 渗透膜层取得了一定进展, 如闫国庆等^[6]采用该方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; Yao^[7,8]、Takumi Chikada^[9,10]等采用溶胶凝胶法或类似技术分别在钛合金或低碳钢表面制备了 Er_2O_3 溶胶膜层, 结果显示, 适宜气氛和温度下的烧结膜层可用于阻氢渗透。 SiO_2 以其较低的氧扩散系数广泛用作抗氧化膜层, 以硅酸乙酯为原料制备的 SiO_2 膜层能有效提高基体的抗氧化能力^[11]。如采用溶胶凝胶法制备 SiC 改性的 SiO_2 溶胶, 可用作碳纤维抗氧化膜层^[12,13]; 掺杂 B、 ZrO_2 或 Al_2O_3 的改性硅溶胶膜层可作镍合金^[14]、铁铬铝合金^[15]和低碳钢^[16]等金属基体抗氧化防护。

本实验以硅酸乙酯 (TEOS)、 γ -(甲基丙烯酰氧)

丙基三甲氧基硅烷 (硅烷偶联剂 KH570) 和乙烯基三甲氧基硅烷 (硅烷偶联剂 A171) 等为主要原料制备有机硅溶胶, 进而在氢化锆表面制备溶胶膜层。通过红外、透射电镜和扫描电镜等分析方法, 分别考察硅烷偶联剂在有机硅溶胶制备过程中的共聚作用, 对液溶胶粒径、形貌的影响, 以及对溶胶膜层形貌、结构的改性效果等; 并且在 600 °C 下, 分别对比了烧结溶胶膜层与原位氧化层的真空阻氢性能和二氧化碳气氛中的抗氧渗透能力。

1 实 验

以硅酸乙酯 (TEOS)、硅烷偶联剂 KH570、硅烷偶联剂 A171、异丙醇 (IPA) 和去离子水等为主要原料, 采用酸性水解法制备有机硅溶胶, 为考察 2 种硅烷偶联剂的作用效果, 设计实验组分配比见表 1。

相同规格氢化锆块体 ($\text{H}/\text{Zr} \approx 1.85 \pm 0.2$), 经抛光、清洗和干燥后, 单次浸渍提拉镀膜, 室温挥发表面溶剂, 再经 180 °C 干燥、600 °C 烧结, 在氢化锆表面分别制备干燥和烧结溶胶膜层。

采用 Nexus670 傅里叶红外-拉曼显微光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 分析有机硅溶胶干燥粉末样品结构 (FT-IR); 采用 H-800 透射电子显微镜 (日本 Hitachi

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51404034)

作者简介: 吴 明, 男, 1986 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, 电话: 010-82241310, E-mail: mwu20060392@126.com

表1 有机硅溶胶制备原料组分摩尔比

Number	Silicon source components	Components mole ratio (mol/mol)
a	TEOS	$n_{\text{TEOS}} : n_{\text{IPA}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 5 : 4$
b	TEOS+KH570	$n_{\text{TEOS}} : n_{\text{KH570}} : n_{\text{IPA}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 0.2 : 5 : 4$
c	TEOS+KH570+A171	$n_{\text{TEOS}} : n_{\text{KH570}} : n_{\text{A171}} : n_{\text{IPA}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 0.2 : 1 : 5 : 4$

公司)考察液溶胶物质形貌、结构(TEM);采用 S-4800 冷发射场扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)考察氢化锆表面溶胶膜层及基体热处理前后形貌变化(SEM)。

采用自制真空(10^{-4} Pa)加热系统分别测试带烧结溶胶膜层的氢化锆、原位氧化的氢化锆和空白氢化锆块体的真空热放氢性能;改变系统气氛,在二氧化碳气氛下加热恒温处理原位氧化、带烧结硅溶胶膜层的氢化锆样品,对比溶胶膜层和原位氧化层抗高温氧化性能。

2 结果和讨论

2.1 溶胶物质红外光谱分析

将以 TEOS 为基础原料逐一添加硅烷偶联剂 KH570、A171 制备的 3 种硅溶胶于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥,测定研磨粉末的红外光谱图,考察硅烷偶联剂对溶胶分子结构的影响,其结果见图 1。

780 cm^{-1} 处为 CH_3 平面摇摆振动峰; 1630 和 3430 cm^{-1} 处吸收峰为 $-\text{OH}$ 弯曲振动和伸缩振动峰; 2980 cm^{-1} 处为 C-H 特征吸收峰。 970 cm^{-1} 处为硅烷偶联剂所含 Si-C 振动吸收峰; 1702 cm^{-1} 处为 KH570 所含与 C=C 键共轭的 C=O 的振动吸收峰; 1412 、 1604 cm^{-1} 处为硅烷偶联剂 A171 所含 C=C 伸缩振动峰, 3060 cm^{-1} 处为乙烯基 C-H 伸缩振动峰。由此表明,硅烷偶联剂 KH570、A171 的逐一加入都参与体系共聚反应^[17,18]。 430 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 特征吸收峰; 600 cm^{-1} 处为环状

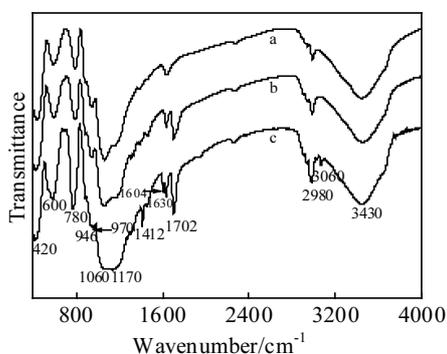


图1 不同硅烷偶联剂改性有机硅溶胶干燥粉末的红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of dried silica sol modified with different coupling agents (a- TEOS, b- TEOS+KH570, c- TEOS+KH570+A171)

Si-O 特征吸收峰; 946 cm^{-1} 处为 Si-OH 伸缩振动特征峰; $1060\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 之间较宽吸收峰是 Si-O 振动吸收带,主要由 Si-O-Si 、 Si-O-C 、 Si-O 和 O-Si-O 等基团引起,相对而言,图 1 中 c 谱线 $1060\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 之间吸收带更宽,可能是因为 A171 的加入促进了线型 Si-O-Si 向体型 Si-O-Si 转变^[19]。

2.2 液溶胶透射电镜分析(TEM)

为考察硅烷偶联剂 KH70 和 A171 的作用,采用透射电子显微镜观察所制备的 3 种硅溶胶粒径和形貌特征,结果见图 2。

首先,硅烷偶联剂 KH570 和 A171 的逐一加入有均匀、细化溶胶粒径的作用,粒径分布依次为 $5\sim 30\text{ nm}$ (图 2a)、 $10\sim 25\text{ nm}$ (图 2b)和 $5\sim 10\text{ nm}$ (图 2c),这是由于硅烷偶联剂参与溶胶分子共聚反应,向其中引入有机基团,增加胶粒之间的空间斥力,阻碍溶胶粒子长大^[20]。硅烷偶联剂 A171 所带有机基团链长、空间位阻斥力不及硅酸乙酯和 KH570,因而具备更高的反应活性;但其所带 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 吸电子诱导效应又可降低 Si-OCH_3 酸性水解速率,以及水解 Si-OH 之间缩合反应速率^[21],其综合效果是细化溶胶粒径、同时维持粒子之间的相互亲和能力,利于形成结构致密的涂层。

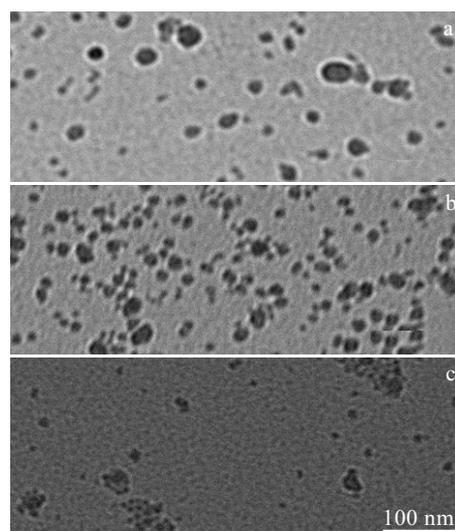


图2 不同硅烷偶联剂改性有机硅溶胶的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of organic silica sol modified with different coupling agents: (a) TEOS, (b) TEOS+KH570, and (c) TEOS+KH570+A171

2.3 不同硅烷偶联剂改性硅溶胶膜层形貌

按相同方法，在同种规格氢化锆块体表面分别制备不同硅烷偶联剂改性硅溶胶膜层，经 180 °C 干燥、600 °C 烧结后，使用扫描电镜分别观察干燥和烧结膜层表面和截面形貌，结果见图 3 和图 4。

由图 3 可见，仅以 TEOS 为主要原料的溶胶膜层干燥后表面即出现皴裂和崩落等严重结构缺陷；随硅烷偶联剂 KH570 和 A171 的逐一加入，干燥溶胶膜层表面最终呈无裂纹状态。烧结溶胶膜层仅见微裂纹，而无明显崩落。这是由于硅烷偶联剂改性作用使得溶胶粒径降低、比表面积提高，基体表面及膜层内部胶

粒之间吸附能力增强；并且小粒径胶粒的无序堆积状态可增强对膜层烧结热和内应力的弛豫作用^[22,23]。

对比图 4 干燥膜层截面 4a₁、4b₁ 和 4c₁，其粗糙度依次降低，结合图 2 可见胶粒粒径降低有利于提高膜层内部致密程度。烧结膜层厚度明显低于干燥膜层，一方面是由于烧结过程中膜层有机物质热分解、脱除，另一方面是由于膜层干燥后未缩聚 Si-OH、Si-OR，受热发生二次缩聚^[24]，脱除水分、有机基团分解，形成新的 Si-O-Si 键，膜层结构进一步致密化。

2.4 膜层表面元素分布及截面线扫描分析

对图 3 中 3c₁ 位置氢化锆表面干燥溶胶膜层采用

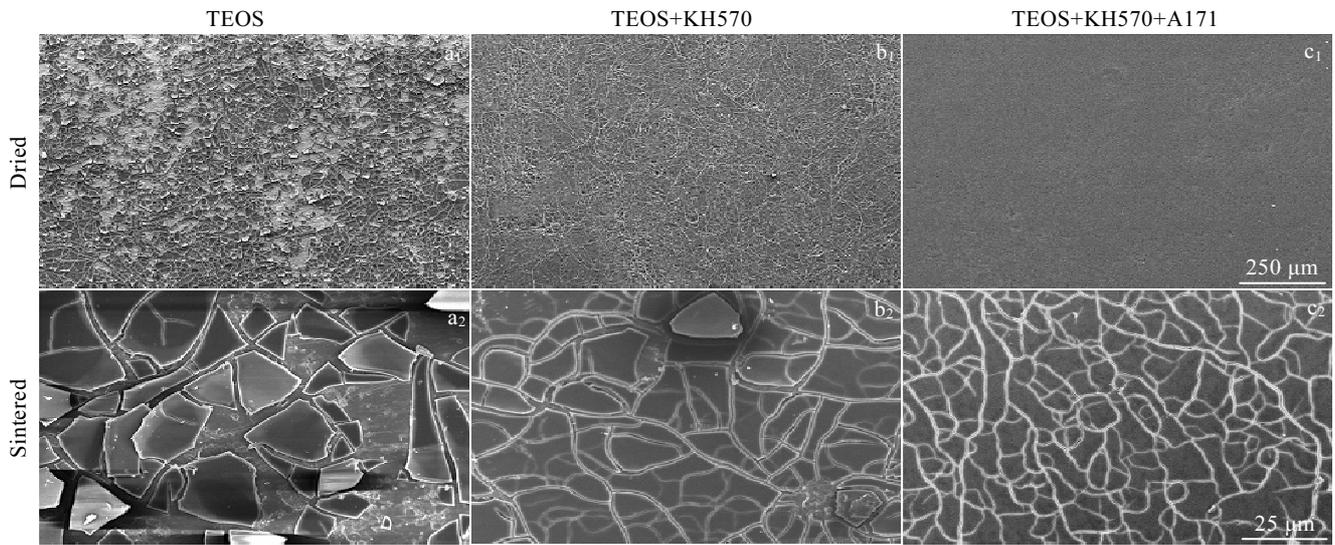


图 3 不同硅烷偶联剂改性硅溶胶干燥和烧结膜层表面的 SEM 照片

Fig.3 Surface SEM morphologies for dried and sintered film of silica sol modified with different silane coupling agents

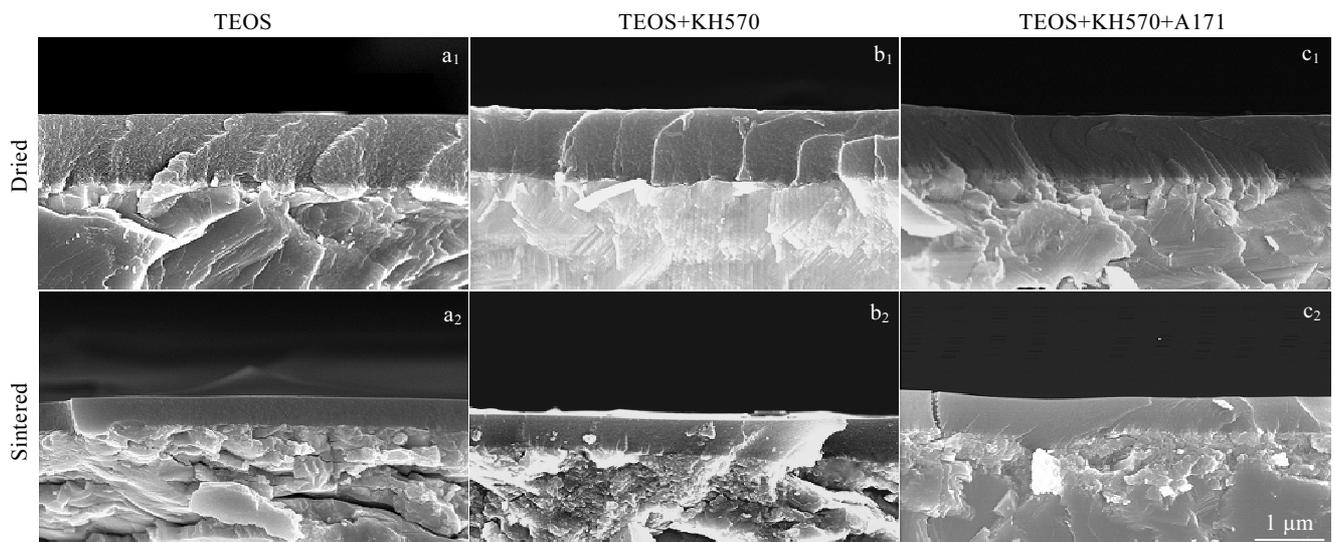


图 4 不同硅烷偶联剂改性硅溶胶干燥和烧结膜层截面的 SEM 照片

Fig.4 Section SEM morphologies for dried and sintered film of silica sol modified with different silane coupling agents

扫描电镜分析表面元素分布, 并对烧结膜层截面进行线扫描分析, 结果见图 5 和图 6。

由图 5 可见, 氢化锆表面干燥溶胶膜层表面元素分布均匀; 并且由于膜层较薄, 面扫描可检测到基体锆元素。由图 6 可见, 烧结膜层截面碳元素存在残留。

2.5 膜层阻氢渗透性能检测

将带 c 组分烧结溶胶膜层氢化锆 (Si-ZrH_{1.87})、原位氧化氢化锆 (iso-ZrH_{1.87}) 和空白氢化锆 (ZrH_{1.87}) 样品分别置于真空样品室 (10⁻⁴ Pa) 中, 按 5 °C·min⁻¹ 升温至 600 °C 恒温 6 h 后随炉冷却, 测试样品室内温度-压力-时间 (TPT) 曲线如图 7 所示:

由图 7 可见, 带烧结溶胶膜层氢化锆 (Si-ZrH_{1.87}) 与带原位氧化阻氢渗透层氢化锆 (iso-ZrH_{1.87}) 样品室内压力相差不大, 且都远低于空白氢化锆 (ZrH_{1.87})。

表明在氢化锆表面制备的硅溶胶烧结膜层同原位氧化层类似, 都起到了阻碍氢化锆基体氢渗透作用^[25], 在一定程度上可以延长氢化锆使用寿命。

2.6 膜层抗高温氧化性能分析

将带原位氧化阻氢渗透层氢化锆 (iso-ZrH_{1.85}) 和带烧结溶胶膜层氢化锆 (Si-ZrH_{1.85}) 样品同时置于真空样品室 (10⁻⁴ Pa) 内, 充入 CO₂ 至样品室压力为 50 kPa, 升温至 600 °C 恒温 15 h 后, 对样品截面进行背散射电子像分析, 结果分别如图 8 和图 9 所示。

由图 8 可见, 经原位氧化处理的氢化锆表面出现以横向裂隙主导的疏松氧化层; 靠近基体内侧的氧扩散层中出现孔洞, 并且有演变成横向裂隙的趋势; 基体内侧出现纵向裂纹, 氧则沿裂纹向基体内部扩散, 随时间延长, 基体内部氧化将严重影响氢化锆使用效

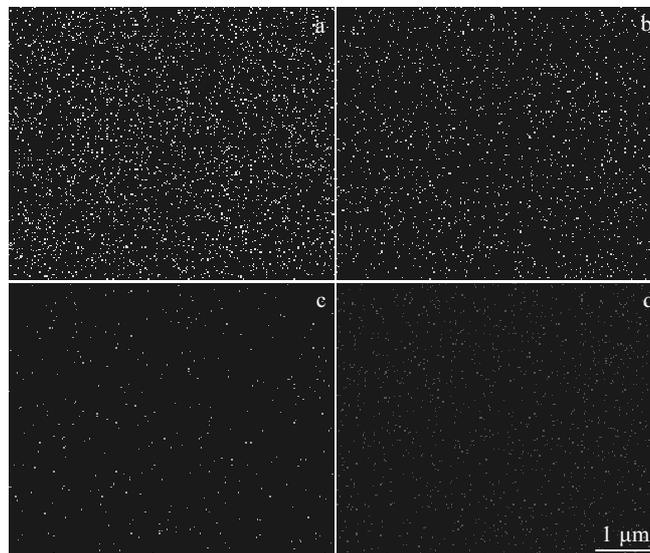


图 5 干燥溶胶膜层表面元素分布

Fig.5 Surface elements distribution of the dried sol film: (a) Si, (b) O, (c) C, and (d) Zr

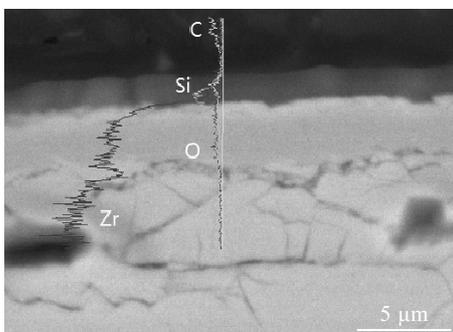


图 6 烧结溶胶膜层截面元素线扫描照片

Fig.6 Section elements line scan photo of the sintered sol film

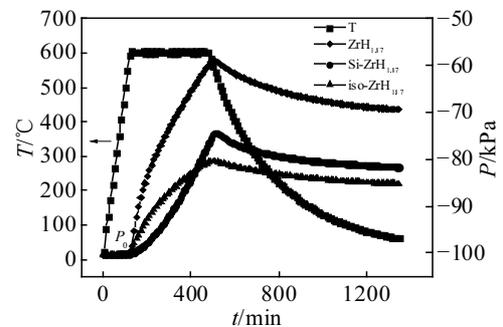


图 7 带膜层氢化锆与氢化锆、原位氧化氢化锆真空热放氢 TPT 曲线

Fig.7 Hydrogen desorption TPT curves of ZrH_{1.87}, iso-ZrH_{1.87} and Si-ZrH_{1.87} in thermal vacuum system

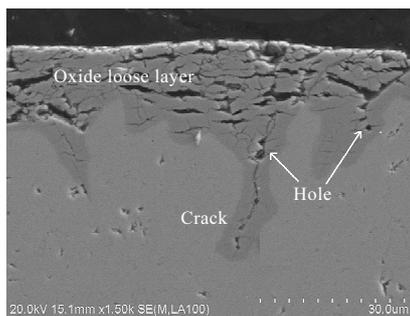


图 8 CO₂ 气氛中 600 °C 恒温 15 h 原位氧化氢化锆截面背散射电子照片

Fig.8 Backscattered electron image of iso-ZrH_{1.85} section held at 600 °C for 15 h under CO₂ atmosphere

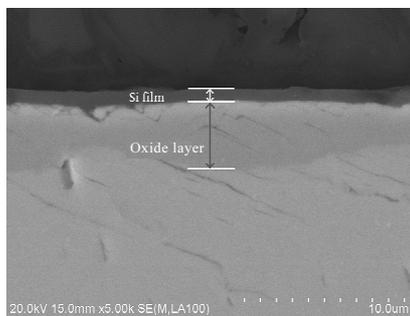


图 9 CO₂ 气氛中 600 °C 恒温 15 h 带膜层氢化锆截面背散射电子照片

Fig.9 Backscattered electron image of Si-ZrH_{1.85} section held at 600 °C for 15 h under CO₂ atmosphere

果和寿命。由图 9 可见，带烧结膜层的氢化锆样品靠近膜层的基体也出现氧扩散过渡层，但其厚度相对较薄且均匀分布。表明膜层起到了抗高温氧化作用。这是由于烧结溶胶膜层中，硅有较高的热力学稳定性，不与原子氧反应，且致密纳米结构膜层对氧渗透起到了阻碍作用^[26]。

3 结 论

1) 酸性条件下，硅烷偶联剂 KH570、A171 和硅酸乙酯之间发生共聚反应生成有机硅溶胶。硅烷偶联剂起到了逐步细化均匀溶胶粒径的作用，且增加了胶粒之间的亲和力，有利于提高氢化锆表面硅溶胶膜层内部结构的致密度。

2) 所制备硅烷偶联剂改性硅溶胶干燥膜层表面无明显结构缺陷，烧结膜层表面存在微裂纹而无剥落，且烧结过程伴随膜层物质二次缩聚及致密化。溶胶膜层物质结构均匀，烧结膜层存在碳残余。

3) 真空 600 °C 条件下，在氢化锆表面制备的烧结硅溶胶膜层，同原位氧化处理类似，起到了阻氢渗透的作用。在 600 °C 二氧化碳气氛中，烧结硅溶胶膜层具备阻碍氧渗透能力，对氢化锆基体有抗高温氧化作用。

参考文献 References

[1] Chen Weidong, Wang Lijun, Han Lin *et al. Rare Metals*[J], 2008, 27(5): 473

[2] Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳), Yan Guoqing(闫国庆) *et al. Rare Metals(稀有金属)*[J], 2013, 37(3): 418

[3] Chen Weidong(陈伟东), Wang Lijun(王力军), Wang Jianwei(王健伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(11): 1970

[4] Chen Weidong, Wang Lijun, Lu Shigang. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 469(1-2): 142

[5] Yan Guoqing, Chen Weidong, Zhong Xuekui *et al. Rare Metals* [J], 2013, 32(2): 169

[6] 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

[7] Yao Z Y, Suzuki A, Levchuk D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 700

[8] Yao Zhenyu, Suzuki Akihiro, Muroga Takeo *et al. Fusion Engineering & Design*[J], 2006, 81(23): 2887

[9] Chikada Takumi, Naitoh Shunya, Suzuki Akihiro *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): 533

[10] Chikada Takumi, Suzuki Akihiro, Tanaka Teruya *et al. Fusion Engineering & Design*[J], 2010, 85(7): 1537

[11] Durán A, Castro Y, Aparicio M *et al. International Materials Reviews*[J], 2007, 52(3): 175

[12] Kumar Kundan, Jariwala C, Pillai R *et al. AIP Conference Proceedings*[J], 2015, 1675(1): 1

[13] Xia Kedong, Lu Chunxiang, Yang Yu. *Carbon*[J], 2013, 63: 594

[14] Zhao X, He X D, Zhang Sam *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 519(15): 4849

[15] Chęćmanowski J G, Szczygieł B. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(12): 3581

[16] Kirtay S. *Acta Physica Polonica A*[J], 2015, 128(2B): 90

[17] Zhang Xin, Wu Yiyong, He Shiyu *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(12): 6051

[18] Innocenzia Plinio, Brusatinb Giovanna. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 333(2): 137

[19] Dong Ze(董泽). *Preparation and Properties of Organic-Inorganic Composite Siloxane Coatings for Anti-Corrosion*

- (有机无机复合硅氧烷防腐涂层的制备与性能研究)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013
- [20] Lu Jingjuan(陆静娟), Guo Xingzhong(郭兴忠), Yang Hui(杨辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S2): 111
- [21] Huang Wei(黄伟), Huang Ying(黄英), Yu Yunzhao(余云照). *Silicone Material*(有机硅材料及应用)[J], 1999(3): 10
- [22] Zhang Guohong(张国宏), Xia Zhengcai(夏正才), Yuan Songliu(袁松柳). *Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2004, 26(4): 309
- [23] He Yuliang(何宇亮), Zhou Hengnan(周衡南), Liu Xiangna(刘湘娜) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 1990, 39(11): 1796
- [24] Vignesh P, Zhu D Q, Wim J van O. *Progress in Organic Coatings*[J], 2003, 47(3-4): 384
- [25] 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): 1840
- [26] Luo Zhongkuan(罗仲宽), Liu Jianhong(刘剑洪), Tian Deyu(田德余) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2004, 19(2): 367

Structure and Performance of KH570/A171 Modified Silica Sol Film on Zirconium Hydride Surface

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

Abstract: Silane coupling agent modified silica sol was prepared with ethyl silicate (TEOS), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (silane coupling agent KH570) and vinyl trimethoxy silane (silane coupling agent A171) as main raw material, and then modified silica sol film on zirconium hydride was made by a dip-coating method. FTIR analysis shows that the coupling agent could participate in the copolymerization reaction of the sol effectively. TEM analysis indicates that it is advantageous to refine colloidal particle size, improve and maintain the affinity between them as KH570 and A171 are added one by one into the sol. SEM analysis reveals that dried crack-free sol film could be prepared on zirconium hydride substrate using KH570 and A171 modified silica sol. Micro cracks exist on the sintered sol film but without apparent flaking. Elements distribute evenly on the surface of the sol film in which residual carbon exists after sintering. Thermal hydrogen release experiment in vacuum demonstrates that the preparation of sintered sol film on zirconium hydride could resist hydrogen permeation. In CO₂ atmosphere at 600 °C, oxygen diffusion could be also hindered by the sintered silica sol film, which shows oxidation resistance for zirconium hydride substrate.

Key words: sol-gel; modified silica sol; zirconium hydride; hydrogen permeation resistance film; antioxidant; silane coupling agent

Corresponding author: Wang Lijun, Ph. D., Professor, Division of Rare Metals Metallurgy and Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241310, E-mail: gold@grinm.com