

氢化锆表面多元复合膜层制备和研究

闫国庆, 陈 洋, 彭家庆, 吴 明, 张建东, 张顺利, 王力军

(北京有色金属研究总院 稀有金属材料与冶金研究所, 北京 100088)

摘 要: 采用尿素高温分解产生的氧化性气氛在氢化锆表面制备多元复合膜层。利用 XRD、SEM、EDS、XPS、AES 等分析测试手段对氢化锆表面膜层的相结构、截面形貌、元素成分及价态进行性能表征。物相分析结果表明膜层主要有氧化锆相和 ZrN 相, 且氧化锆相由单斜相(m-ZrO₂)和四方相(t-ZrO₂)组成。扫描电镜形貌分析表明原位生长氧化物膜层致密, 膜层与氢化锆基体结合紧密。俄歇电子能谱结果表明膜层由 C、N、O、Zr 元素组成, 并具有明显的分层现象, 膜层由外向内分为富(C/N)层及富 O 层, 随膜层表面溅射时间增加, O、Zr 元素相对含量明显增加, C、N 元素相对含量明显降低。X 射线光电子能谱分析表明多元复合膜层存在 Zr-O、Zr-C、Zr-N-O、Zr-N、O-H 等键。

关键词: 氢化锆; 多元复合膜层; 尿素分解; SEM; XPS

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3838-05

氢化锆是热中子反应堆中常用的中子慢化材料, 因其具有较高的热稳定性、较高的氢密度、低的中子捕获截面以及良好的导热性^[1,2]。在较高温度下工作不需要高压容器, 作为中子慢化剂部件可有效减小反应堆的质量和体积, 但是在工作温度 600 °C 时, H-Zr 反应平衡向氢析出的方向移动, 造成氢损失, 进而降低氢化锆的中子慢化效率^[3-5]。

对于阻氢扩散的研究多集中在不锈钢、耐热合金等材料中, 通过表面改性技术在金属表面制备金属氧化物、氮化物、碳化物涂层, 从而对氢的渗透扩散起到有效的阻碍作用^[6-8]。氢在氧化物中扩散为离子扩散^[9,10], H₂ 解离在一定温度下 H 被基体晶格中氧原子化学吸附形成 O-H 键, 形成化学键后使得一定量的氢滞留在氧化物中^[11]。Lee 等人研究氢在渗透过程中形成 OH⁻ 离子, H 原子在涂层渗透时需要打破金属与氧的键能^[12]。Casey 等^[13]认为氢原子与陷进较强的结合能来源于 C 或 Si 原子之间形成共价化学键, H 在 SiC 中有很高的激活能, 说明扩散过程中 H 原子被捕捉是占主导的。王小英^[14]等人采用离子注入和磁控溅射技术制备含 N⁺ 的 SiC 层, 指出氢与涂层中 C、N 元素形成稳定化学键, 从而抑制氢的扩散和迁移。

工业中常用 NH₃ 或者尿素作为原料进行渗碳渗氮工艺来提高材料的性能。赵斌^[15]等研究 TiAl 基合金在氨气中的高温渗透行为, 提高了试样表面硬度、抗氧

化性及其耐磨性。罗扬等^[16]对锆合金 R60705 进行表面渗氮处理, 使得锆合金耐腐蚀性及硬度提高。目前, 国内外对氢化锆阻氢的研究, 阻氢渗透效果不甚理想。本文提出在氢化锆表面制备出一种含有 C、O、N 及金属 Zr 四种元素复合膜层, 采用尿素高温分解产生的氧化性气氛与氢化锆进行原位反应制备膜层, 采用 XRD、SEM、EDS、AES、XPS 等分析手段对氢化锆表面原位膜层结构进行表征。

1 实 验

实验用氢化锆由课题组提供, 锆合金在氢化炉内高温氢化得到氢化锆 (ZrH_x, x=1.8), 实验用氢化锆试样规格(直径×高度)为 Φ20 mm×10 mm。实验前用砂纸逐级(最细到 6 μm)进行打磨处理, 然后用丙酮清洗、化学抛光, 乙醇超声清洗吹干。实验过程: 称取适量尿素, 将其与氢化锆密封于耐高温玻璃容器内, 置于马弗炉中, 以 5 °C/min 的速度从室温升到实验预设温度 (500 °C), 保温 20 h 后炉冷, 即得到原位反应膜层。

采用日本理学 D/max2550HB X 射线衍射仪(X-ray diffraction)对氢化锆表面原位膜层的相结构进行分析, 确定膜层的相组成。采用日立高新技术株式会社 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜对氢化锆表面原位膜层截面进行观察, 分析膜层的表面形貌以及与氢化锆基体的结合情况; 同时借助于能谱分析仪(EDS)对截面

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51404034, 1674035)

作者简介: 闫国庆, 男, 1987 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院稀有金属材料与冶金研究所, 北京 100088, 电话: 010-82241310, E-mail: 18500936007@163.com

进行扫描，分析截面的元素分布。采用 PHI Quantera SXM X 射线光电子能谱分析测试氢化锆表面膜层的化学成分，用 C 1s 峰的结合能 284.8 eV 进行谱的校正。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜相结构

图 1 是氢化锆氧化 20h 后氧化膜层 XRD 图谱。从图中可以看出，氢化锆表面氧化膜层以氧化锆相为主，由单斜相氧化锆(m-ZrO₂)和四方相氧化锆(t-ZrO₂)组成。单斜相氧化锆(m-ZrO₂)是低温稳定相，四方相氧化锆(t-ZrO₂)是高温稳定相。叶林凤等学者^[17,18]研究锆合金氧化初期在表面生成黑色、致密、附着力强的氧化膜主要成份为四方相氧化锆(t-ZrO₂)；氧化后期，主要成份为单斜相氧化锆(m-ZrO₂)。

氢化锆基体峰的存在是由于膜层厚度较薄使得 X 射线穿透所致。在 2θ=33.9°、39.4° 等位置处出现 ZrN 相的衍射特征峰，表明氢化锆原位制膜过程中形成了氮化物。XRD 相结构分析表明膜层中含有 ZrO₂、ZrN 两相。

2.2 氧化膜截面形貌

对膜层样品进行截面观察前，为了防止膜层在抛光过程中剥落，对膜层样品进行化学镀镍处理。图 2 为氢化锆表面原位膜层的截面形貌，从图中可以看出原位生长氧化物膜层连续致密，膜层与氢化锆基体结合紧密。膜层中出现的裂缝是制样抛光过程磨抛所致。

沿图 2 箭头方向进行 EDS 能谱线扫描，图 3 是氢化锆表面原位膜层 EDS 元素线扫描。沿着线扫描方向，以 O 元素为例，从图中可以看出有明显的起伏变化，判断该变化范围是膜层区域，膜层厚度约 3 μm。外侧是树脂，内侧是基体。N、C 元素变化较小，需要借助于其它手段对其进行定性分析。

2.3 氧化膜表面元素成分分析

实验对氢化锆表面原位膜层进行俄歇电子能谱分

析来进一步分析氧化膜层的成分。图 4 是氢化锆原位氧化膜层不同溅射深度下 AES 全谱图，对比可以进一步证明原位膜层中存在 Zr、C、O、N 4 种元素，当溅射深度 h=1972 nm 时，C、N 峰强减弱，Zr、O 峰增强。

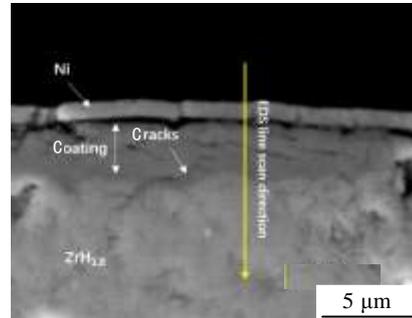


图 2 氢化锆原位氧化物膜层截面形貌

Fig. 2 Morphology of zirconium hydride in-situ oxidation coatings

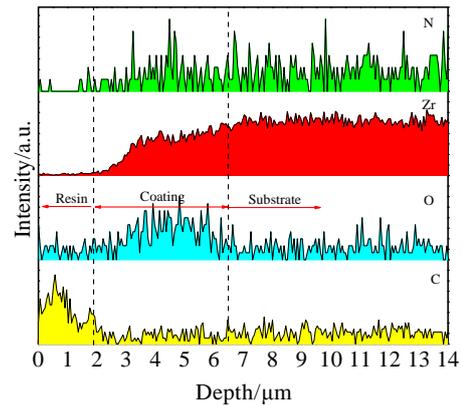


图 3 沿图 2 箭头方向氢化锆原位膜层 EDS 元素线扫描

Fig. 3 EDS analysis of along the arrow direction of cross section in Fig.2 for zirconium hydride in-situ oxidation coatings

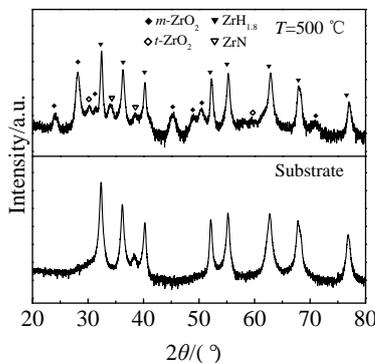


图 1 不同温度下氢化锆氧化 20 h 后氧化膜层 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of zirconium hydride in-situ oxidation coatings at different oxidation temperatures for 20 h

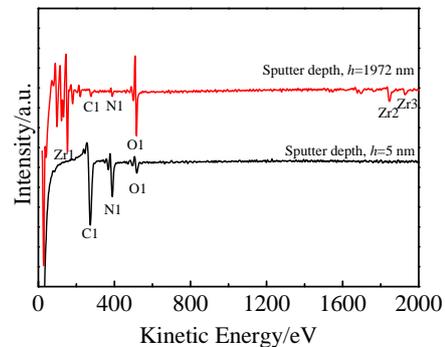


图 4 氢化锆原位氧化膜层不同溅射深度下 AES 全谱
Fig. 4 AES spectra obtained from zirconium hydride in-situ oxidation coatings under different depths

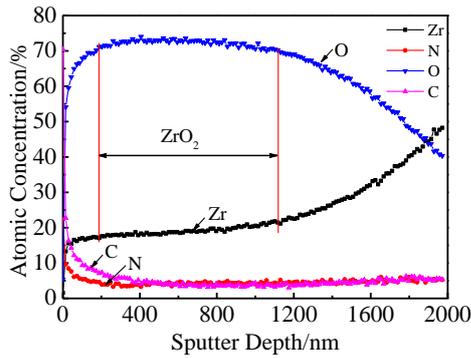


图 5 氢化锆原位氧化膜层元素含量随溅射深度分布曲线
Fig. 5 Curves of atomic concentration of zirconium hydride in-situ oxidation coatings changed with the sputter depth distribution

图 5 是氢化锆原位氧化膜层元素含量随溅射深度分布曲线，溅射速率为 29 nm/min。从曲线中可以看出，氢化锆表面膜层分两层。靠近基体一侧是富 O 层，以 O、Zr 元素为主，O、Zr 原子浓度随着溅射深度增加而增加，且当溅射深度 200~1100 nm 时，Zr、O 原子浓度趋于稳定，判定此时氧化膜是以单斜相 ZrO_2 为主稳定存在；另一方面，从图 5 中溅射深度 $h > 1100$ nm 时，O/Zr 原子浓度比值发生变化，而不是稳定值。判断此处氧化锆为氧缺陷的四方结构氧化锆。膜层表面一侧是富 C、N 元素的化合物为主，分布深度分别约为 300、200 nm，且随着溅射深度增加，原子浓度逐渐下降。

在氧化性气氛中，膜层分层原因可能是在于 C、N、O 原子在氢化锆中扩散速度不一造成的。阿伦尼乌斯公式揭示化学反应速率常数和温度之间的关系^[19]，也适用于表示扩散系数和温度的关系^[20]，表达形式为：

$$D = D_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

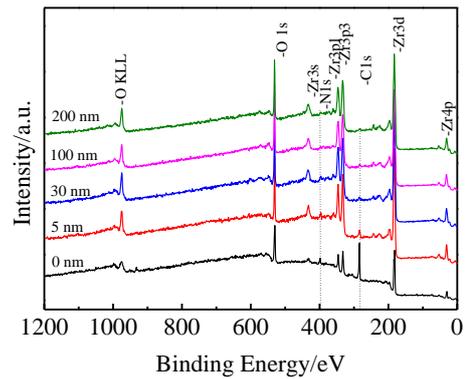


图 6 氢化锆原位氧化膜的 XPS 全谱分析
Fig. 6 XPS spectra of zirconium hydride in-situ oxidation coatings under different sputter depths ($h=0, 5, 30, 100, 200$ nm)

其中， D_0 为扩散常数， E_a 为扩散势垒， k_B 和 T 分别为玻耳兹曼常数和绝对温度， $-1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。从膜层分层判断 O 原子在氢化锆中的扩散系数最高，即在原子扩散过程中 O 原子需要克服的能量势垒最低，C、N 原子次之。

2.4 氧化膜表面价态分析

对氢化锆表面多元复合膜层进行 XPS 分析，结合 AES 元素深度分布曲线，选取 XPS 膜层分析深度约为 200 nm，主要对多元复合膜层区域的元素进行定性分析。图 6 是氢化锆原位氧化膜层的 XPS 全谱，分别对不同膜层深度进行全谱分析，存在着 Zr、O、N、C 峰，进一步表明该处区域为多元复合膜层区域。窄谱分析用 C 1s (284.8 eV) 的结合能对其余 XPS 峰进行能量标定。

图 7 是不同溅射深度下 C 1s, Zr 3d 窄谱，图 8 是不同溅射深度下 O 1s, N 1s 窄谱图，分别进行分峰拟

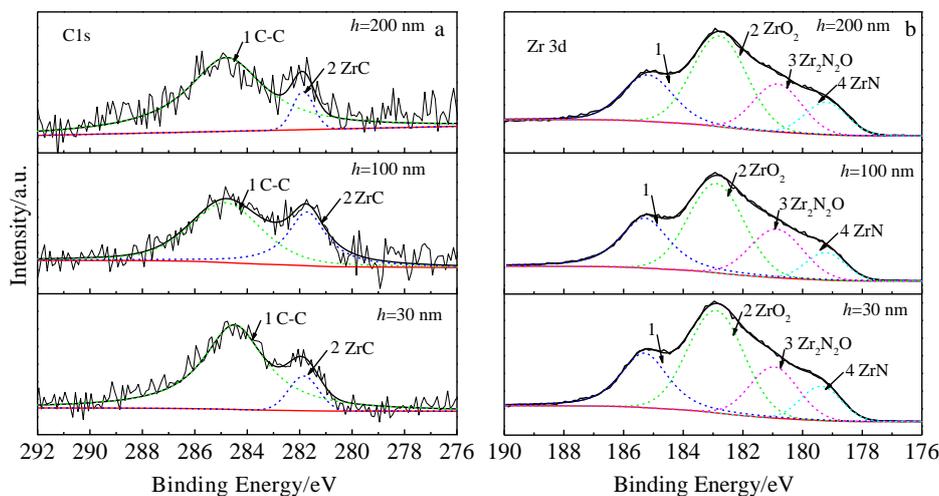


图 7 不同溅射深度下 C 1s, Zr 3d 窄谱 (溅射深度)

Fig. 7 C 1s (a), Zr 3d (b) XPS spectra of the obtained coating under different sputter depths ($h=30, 100, 200$ nm)

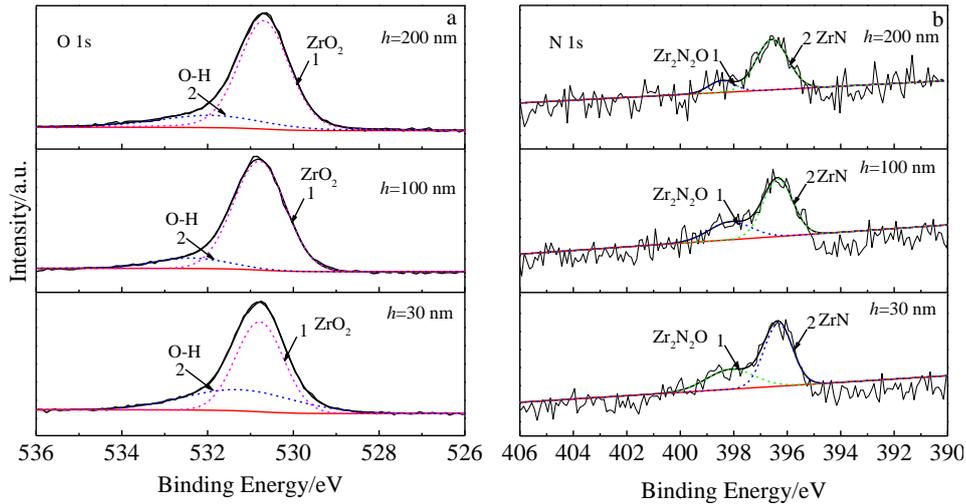


图 8 不同溅射深度下 O 1s, N 1s 窄谱 (溅射深度)

Fig. 8 O 1s (a), N 1s (b) XPS spectra of the obtained coating under different sputter depths ($h=30, 100, 200$ nm)

表 1 氢化锆表面多元复合膜层不同溅射深度处 XPS 分峰结合能

Table 1 Binding energy of XPS peak under different sputter depths

| Elements | h/nm | Peak1/eV | Peak2/eV | Peak3/eV | Peak4/eV |
|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| C 1s | 30 | 284.8 | 282.1 | - | - |
| | 100 | 284.8 | 281.7 | - | - |
| | 200 | 284.8 | 281.9 | - | - |
| Zr 3d | 30 | 185.6 | 183.2 | 181.3 | 179.7 |
| | 100 | 185.3 | 182.9 | 180.9 | 179.2 |
| | 200 | 185.2 | 182.8 | 180.8 | 179.2 |
| O 1s | 30 | 532.6 | 531.1 | - | - |
| | 100 | 532.4 | 530.8 | - | - |
| | 200 | 531.9 | 530.7 | - | - |
| N 1s | 30 | 398.4 | 396.6 | - | - |
| | 100 | 398.1 | 396.3 | - | - |
| | 200 | 398.4 | 396.6 | - | - |

合处理, 表 1 是分峰数值表。现以溅射深度 $h=30$ nm 为例进行分析。对 C 1s 进行分峰拟合处理, 分解为 2 个峰, 其中位于 284.8 eV 峰位是校正峰, 查阅 XPS 数据库位于 282.1 eV 的峰位对应 ZrC。对 Zr 3d 进行分峰拟合处理, Zr 3d 分解为 2 个主峰, 在 Zr 3d_{5/2} 处结合能 183.1 eV 峰对应 ZrO₂; 据文献对比数值^[21], 结合能 181.2 eV 处对应于一定化学计量比的氮氧化物 Zr₂N₂O; 结合能 179.5 eV 处对应于 ZrN。对 N 1s 进行分峰拟合处理, 分解为 2 个峰, 396.3 eV 对应 ZrN, 398.4 eV 对应 Zr₂N₂O, O 1s 分峰拟合出 2 个峰位, 其中结合能 531.1 eV 对应于 ZrO₂, 532.6 eV 处为吸附氧, 这部分氧与氢形成 O-H, O-H 还可能与 Zr 形成 Zr-OH, 与文献[22]报道结果相符; 结合能 531.1 eV 对应 ZrO₂,

文献指出该峰位以单斜相结构存在^[23-26]。图 7、图 8 中溅射深度 $h=100, 200$ nm 处 XPS 分峰与 $h=30$ nm 处结果一致, 峰面积略有不同, 表明各价键浓度不同。

XPS 分析结果中氮氧化物的存在与前文 XRD 物相分析中 ZrN 特征峰、EDS 能谱元素分析以及 AES 元素分析相吻合。由此可以得出, 氢化锆表面多元复合膜层以 C、N、O、Zr 元素为主, 元素存在价态主要有 ZrO₂、ZrC、Zr₂N₂O、ZrN、O-H 等键。

有关防止氢化锆在工作温度下氢渗透逸出的研究大多集中于在氧化物膜层, 如 Cr₂O₃、Cr-C-O、ZrO₂ 等^[22,26,27], 分析阻氢作用主要得益于膜层含有的 O、C 原子的价键对氢具有捕捉作用。本研究以尿素作为氧化性气氛在氢化锆表面制备的膜层中含有的 C、N、O₃ 种原子可以协同作用, 氢在渗透过程中可以被有效捕捉, 从而降低氢在膜层中的扩散。

3 结 论

1) 氢化锆表面氧化膜层主要有氧化锆相和 ZrN 相, 且氧化锆相由单斜相氧化锆(m-ZrO₂)和四方相氧化锆(t-ZrO₂)组成。

2) 原位生长氧化物膜层致密, 膜层与氢化锆基体结合紧密, 膜层厚度约 3 μm。

3) 膜层由 C、N、O、Zr 元素组成, 并具有明显的分层现象, 膜层由外向内分为富(C/N)层及富 O 层, 随膜层表面溅射时间增加, O、Zr 元素相对含量明显增加, C、N 元素相对含量明显降低。

4) 多元复合膜层存在 Zr-O、Zr-C、Zr-N-O、Zr-N、O-H 等键。

参考文献 References

- [1] Konashi K, Ikeshoji T, Kawazoe Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356(32): 279
- [2] Primakov N G, Rudenko V A, Kazarnikov V V *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24(9): 805
- [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(Z1): 83
- [4] Peng Jiaqing(彭家庆), Chen Yan(陈洋), Yan Guoqing(闫国庆) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 35(4): 325
- [5] Peng Jiaqing, Chen Yang, Wu Ming *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 103
- [6] Aiello A, Ciampichetti A, Benamati G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, S329-333(329): 1398
- [7] Checchetto R, Bonelli M, Gratton L M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 83(1): 40
- [8] Aiello A, Benamati G, Chini M *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 58(11): 737
- [9] Yepes D, Cornaglia L M, Irusta S *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2006, 274(1-2): 92
- [10] Causey R A, Elleman T S, Verghese K *et al.* *Carbon*[J], 1979, 17(4): 323
- [11] Chen W D, Wang L J, Lu S G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 469(1-2): 142
- [12] Lee R W, Frank R C, Swets D E. *Journal of Chemical Physics*[J], 1962, 36(4): 1062
- [13] Causey R A, Elleman T S, Verghese K *et al.* *Carbon*[J], 1979, 17(4): 323
- [14] Wang Xiaoying(王小英), Zou Juesheng(邹觉生), Huang Ning-kang(黄宁康). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2002, 35(2): 23
- [15] Zhao Bin(赵斌), Wu Jiansheng(吴建生), Sun Jian(孙坚) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(8): 837
- [16] Luo Yang(罗扬), Lin Qingxuan(林庆选). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2014, 39(12): 64
- [17] Ye Linfeng(叶林凤), Zhang Xiyang(张喜燕), Li Cong(李聪) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(S2): 91
- [18] Li Qiang(李强), Yang Yanping(杨艳平), Huang Changjun(黄昌军) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 42(9): 1814
- [19] Yan Biao(杨彪), Wang Lige(王丽阁), Yi Yong(易勇) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2015(2): 356
- [20] Vanderbilt D. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 1990, 41(11): 7892
- [21] Matsuoka M, Isotani S, Sucasaire W *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(13): 3129
- [22] Liu Qingsheng(刘庆生), Qin Lijuan(秦丽娟), Chang Ying(常英). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(2): 32
- [23] Milošev I, Strehblow H H, Navinšek B. *Thin Solid Films*[J], 1997, 303: 246
- [24] Prieto P, Galán L, Sanz J M. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 1993, 47(3): 1613
- [25] Re M D, Gouttebaron R, Dauchot J P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 174: 240
- [26] 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
- [27] Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳), Zhong Xuekui(钟学奎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1038

Preparation of Multi-Component Coating on the Surface of Zirconium Hydride

Yan Guoqing, Chen Yang, Peng Jiaqing, Wu Ming, Zhang Jiandong, Zhang Shunli, Wang Lijun

(Division of Rare Metals Metallurgy and Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Multi-component coatings on zirconium hydride were manufactured by gas-solid reaction. The oxidizing atmosphere was generated by urea decomposed into complicated chemical compound at high temperature. The phase structures, microstructure, elements depth profiles and binding energies of multi-component coatings were analyzed by XRD, SEM, AES and XPS, respectively. XRD shows the phase structure of the coatings consists mainly of ZrN and ZrO₂, including monoclinic ZrO₂ (m-ZrO₂) and tetragonal ZrO₂ (t-ZrO₂). SEM depicts the coatings are formed densely and combined tightly. AES indicates the coatings are composed of carbon, nitrogen, oxygen and zirconium elements, and outside-in distribution is carbon-nitrogen-enriched layer and oxygen-enriched layer. Meanwhile the atomic concentration of carbon and nitrogen decreases, while oxygen and zirconium increases continuously with increasing the sputtering time. XPS spectrum reveals coatings contain Zr-O, Zr-C, Zr-N-O, Zr-N and O-H bonds.

Key words: zirconium hydride; multi-component coatings; urea decomposition; SEM; XPS

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@grnm.com