碳和氧在氢渗透阻挡层中的作用

单丽梅，赵平
（西华大学，四川 成都 610039）

［摘　要］ 为了了解氢渗透阻挡层的阻氢机理，在氢化锆表面电镀 Cr-C 后，再对镀层进行热处理（400℃），最后把试样在 700℃的真空中保温 10h。用 EDS 法对没有进行热处理的镀层的成分进行分析，再用 X 射线光电子能谱（XPS）研究氢渗透阻挡层不同深度处的化学态，并对阻挡层原子进行定量分析。结果发现：未热处理的镀层主要含有 C 和 Cr，阻挡层中含有 C、O、Cr 和 Zr，进行氢渗透试验（700℃保温）后的阻挡层中 C—H 和 O—H 含量都增加，前者更明显。由此可说明 H 因破坏 C、O 原来的成键方式而被 C、O 捕捉，C 对氢渗透阻挡层的作用大于 O 的作用。

［关键词］ 氢化锆；阻挡层；碳；氧
［中图分类号］TQ153.1　　［文献标识码］A　　［文章编号］1001－3660（2007）04－0039－03

Effect of Carbon and Oxygen on Hydrogen Permeation Barrier

SHAN Li-mei, *ZHAO Ping*
（Xihua University, Chengdu 610039, China）

［**Abstract**］ Cladding was heat treated after electrodeposited chromium-carbon on the surface of zirconium hydride, in order to see mechanics of the hydrogen permeation barrier, zirconium hydride simple was insulated at 700℃ for 10h. The constituent of unannealed cladding was analyzed. Surface bonding states of different depths in hydrogen permeation barrier of zirconium hydride were investigated by XPS, and atoms of the barrier were analyzed quantitatively. The results show that carbon and chromium are the main constituents of unannealed cladding. It also show that it exits C, O, Cr, Zr in the barrier. By analyzing the content of the C-H and O-H bonding which are increased after hydrogen permeation experiment (700℃ thermal retardation), and the content of the C-H bonding increases more abviously. A conclusion can be draw that Hydrogen is captured by C and O because it can destroy bondings which contain C or O and C is better to the hydrogen permeation barrier than O.

［**Key words**］ Zirconium hydride; Permeation barrier; Carbon; Oxygen

0　引　言

目前人们研究的在聚变环境中用做抗氢渗透层的材料有氧化物、碳化物涂层材料及氮化物和碳化物的复合涂层材料等。例如，用化学蒸发沉积的方法在不锈钢表面沉积 TiC、TiN + TiC 膜，于 300～450℃退火处理在 TiC 表面层生成 CH_4^- 离子防氢阻挡层[1]；在 316L 不锈钢表面用离子束辅助沉积（IBAD）制备 Si-C 薄膜作为氢渗透阻挡层[2]等。这些报导都集中于不锈钢、耐热合金。在氢化锆表面建立氢渗透阻挡层的有 CO_2 气固反应法。研究结果发现，在氢化锆表面生成的 baddeleyite 结构的 ZrO_2 反应层对氢渗透有明显的阻碍作用。表面反应层中存在的 C—H 键和 O—H 基团（可能 O—H 又和锆形成 Zr—OH 键），可能起到了阻挡氢析出的作用[3-4]。此外，还有通过电镀铬方法在氢化锆基体表面获得具有铬氧化膜的氢渗透阻挡层[5-6]。本文是对电镀铬方法获得的氢渗透阻挡层进行研究。

［收稿日期］2007－02－28
［基金项目］总装备部预研基金项目（51481260105SC0301）
［作者简介］单丽梅（1980－），女，吉林松原人，硕士，主要从事金属材料表面强化和改性方面的研究。

1　试验方法

氢化锆经适当前处理后进行电镀，电镀工艺参数参考文献［5］、［6］。把镀好的试样在电阻炉内 400℃保温 10h。采用 VSF-223 型真空烧结炉将试样在 700℃保温，进行阻氢性能试验。

2　结果与讨论

表 1 列举了 3 种试样的制备工艺及其阻氢性能试验，对它们分别进行了检测、讨论。

表 1　试样的试验条件

Table 1 The experiment conditons of samples

试样	氢渗透阻挡层制备工艺	阻氢性能试验
B1	氧化、电镀	无
B2	氧化、电镀、热处理（400℃）	无
B3	氧化、电镀、热处理（400℃）	真空烧结炉（真空度 1.9×10^{-3} Pa）内 700℃保温 10h

图 1 是对 B1 进行 X 射线能谱(EDS)的点分析,氢渗透阻挡层与基体交界处成分见表 2。由于在电镀 Cr-C 前对氢化锆基体进行了氧化预处理,该过渡层可能是存在 baddeleyite 结构的 ZrO_2。氢渗透阻挡层 B 点的成分见表 3,主要元素为 Cr 和 C,证明了电镀得到的是 C 和 Cr 元素为主的镀层。对试样 B1、B2、B3 的表面进行 XPS 全谱分析,发现三个试样的膜层中都含有 Cr、Zr、O、C 元素,仅以试样 B2 的全谱为例(见图 2),不作赘复。

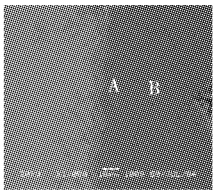

图 1　氢渗透阻挡层截面图(EDS) 1000 ×

Figure 1 Cross-section of hydrogen permeation barriers(EDS) 1000 ×

表 2　氢渗透阻挡层 A 点成分

Table 2 Element of Hydrogen permeation barrier

元素	质量分数/%	原子数分数/%
C	18.63	35.56
O	18.46	26.45
Cr	4.80	2.12
Zr	46.74	11.75
总量	100.00	

表 3　氢渗透阻挡层 B 点成分

Table 3 Element of Hydrogen permeation barrier

元素	质量分数/%	原子数分数/%
C	4.99	18.51
Cr	95.01	81.49
总量	100.00	100

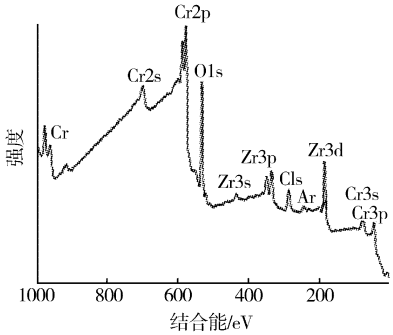

图 2　试样 B2 表面 XPS 全谱图

Figure 2 XPS for film of sample B2

图 3 ~ 图 5 分别是试样 B1、B2、B3 表面膜层不同深度处的 O1s 窄谱图。试样 B1 膜层在未热处理(400℃)之前就已经存在 O—H, 而且在 200nm 处的 O—H 含量要多一些。进行热处理(400℃)之后,试样 B2 膜层中氧的含量比未热处理(400℃)的 B1,稍有增加。但试样 B1 和 B2 的 O—H 含量基本变化不大。

进行 700℃ 加热保温后的 B3 试样中的 O—H 含量有所增加,这说明在保温过程中氧化锆中的氢与膜层中的氧结合生成了 O—H,从而起到了阻氢的作用。图 6 ~ 图 8 分别为试样 B1、B2、B3 膜的 C1s 窄谱图,根据标准谱图分别对应 C═O、C—C

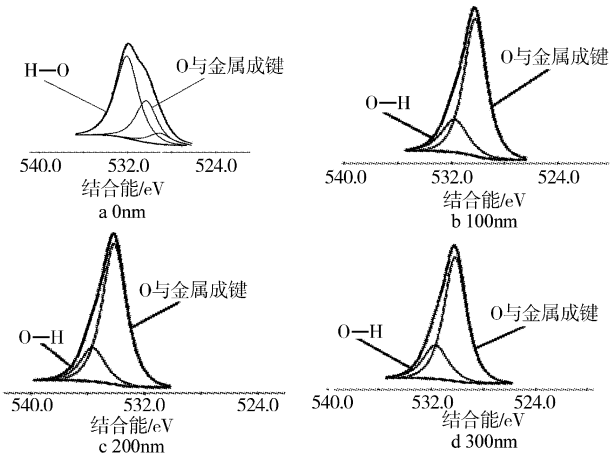

图 3　试样 B1 表面膜层不同深度处的 O1s 窄谱图

Figure 3 O1s spectra for the film of sample B1 in different depths

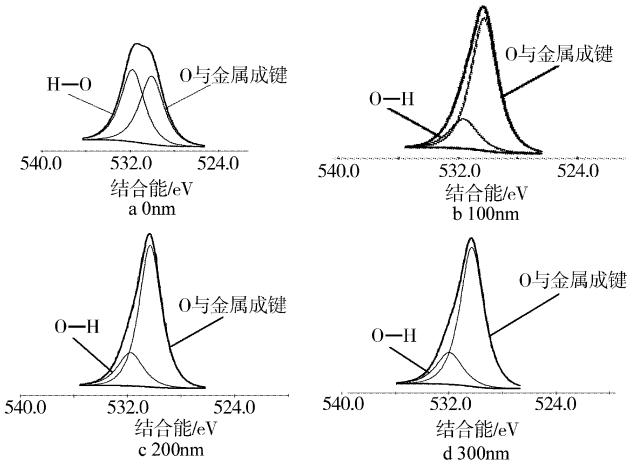

图 4　试样 B2 表面膜层不同深度处的 O1s 窄谱图

Figure 4 O1s spectra for the film of sample B2 in different depths

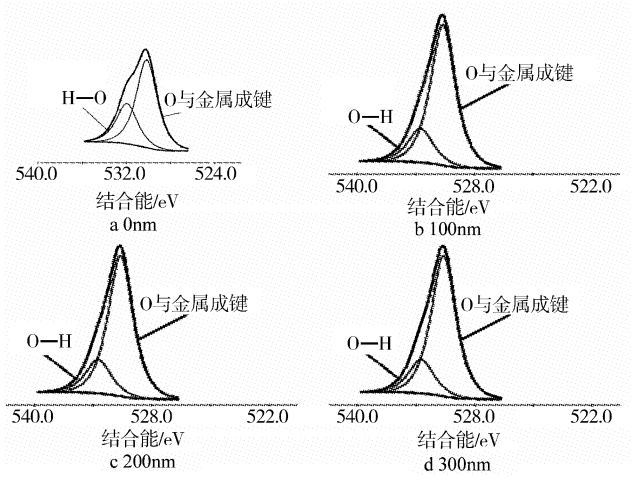

图 5　试样 B3 表面膜层不同深度处的 O1s 窄谱图

Figure 5 O1s spectra for the film of sample B3 in different depths

和 C 与金属成键。

由图 6 可见, 试样 B1 膜层在未热处理(400℃)之前就已存在 C—H,数量和 B2 差不多(C 的存在应该来自于电镀镀液中的有机酸)。进行 700℃ 加热保温的试样 B3 膜层中的 C 和

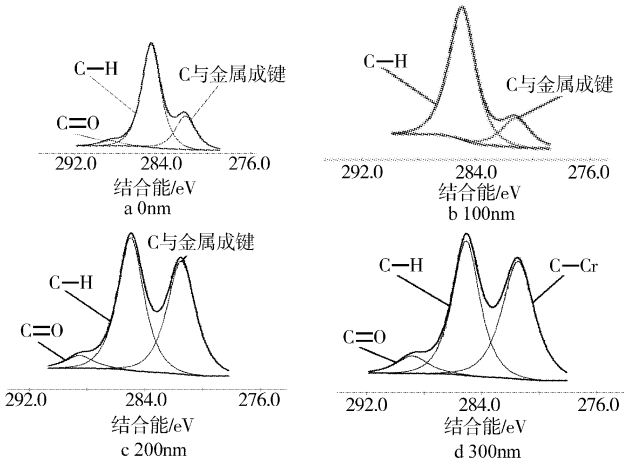

图 6　试样 B1 表面膜层不同深度处的 C1s 窄谱图

Figure 6 C1s spectra for the film of sample B1 in different depths

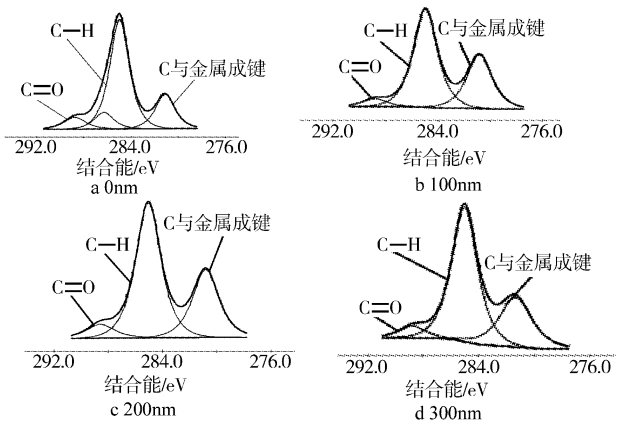

图 7　试样 B2 表面膜层不同深度处的 C1s 窄谱图

Figure 7 C1s spectra for the film of sample B2 in different depths

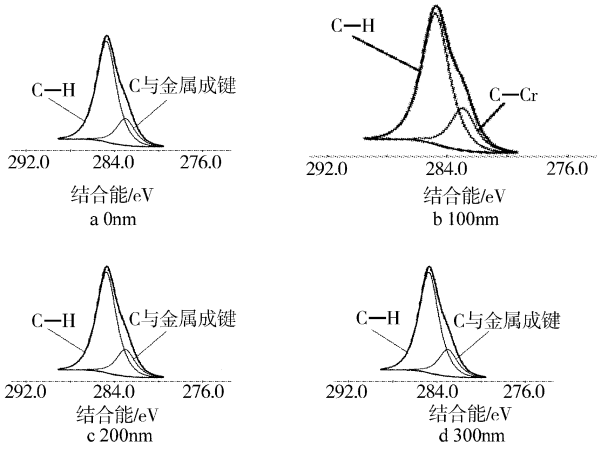

图 8　试样 B3 表面膜层不同深度处的 C1s 窄谱图

Figure 8 C1s spectra for the film of sample B3 in different depths

C—H键含量明显增加,这说明基体中的氢与锆的价键断裂,氢脱离了束缚从基体向外溢出,并被镀层中的 C 捕获,生成 C—H 键,导致 C—H 含量的增多,从而起到了阻制氢渗透的目的。这与文献[4]的报导一致。

表 4 ~ 表 7 是利用相对灵敏度因子法,分别计算出 O—H 键的 O 占 O 元素总原子数的百分比、O 元素原子占所有元素原子数目的百分比、C—H 键的 C 占 C 元素总原子数的百分比、C 元素原子占所有元素原子数目的百分比。从中可以看出相同的元素和键型在相同的深度上变化不大。B2 由于电镀后经过热处理,在 300nm 处 O 元素占总原子数的百分比多于 B1、B3,B3 中 O—H 的百分比在表面各个深度上多于 B1、B2。结合图 6 ~ 图 8 和表 4 ~ 表 7 可以发现,B3 相对于 B1、B2 来说,表面的 C═O 键几乎没有,O—H 和 C—H 却增多, 说明在 700℃保温以后 C═O 捕捉了 H, C—C 键、C 与金属成键也减少得很明显,其结果是碳氢键明显增加。

表 4　构成 O—H 键的 O 占 O 元素总原子数的百分比(%)

Table 4 Atom percentage of oxygen composing O—H bonding in all the oxygen atoms(%)

试样	膜层深度		
	100nm	200nm	300nm
B1	19.21	21.22	20.21
B2	21.93	27.12	23.38
B3	33.76	29.90	27.63

表 5　O 元素原子占所有元素原子数目的百分比(%)

Table 5 Oxygen atom percentage in all the atoms(%)

试样	膜层深度		
	100nm	200nm	300nm
B1	31.92	40.05	34.89
B2	32.07	41.37	37.42
B3	32.04	40.65	35.82

表 6　构成 C—H 键的 C 占 C 元素总原子数的百分比(%)

Table 6 Atom percentage of Carben composing C—H bonding in all the Carben atoms(%)

试样	膜层深度		
	100nm	200nm	300nm
B1	60.10	49.12	43.98
B2	60.65	49.59	45.73
B3	76.79	59.69	62.52

表 7　C 元素原子占所有元素原子数目的百分比(%)

Table 7 Carbon atom percentage in all the atoms(%)

试样	膜层深度		
	100nm	200nm	300nm
B1	19.35	21.17	27.97
B2	20.86	21.78	30.12
B3	38.75	32.65	38.32

结合表 4 ~ 表 7 可以看出:3 种试样的 C、O 元素在相同深度上的变化不十分明显,且 C 的含量并不比 O 的含量高,表 4 中 B3 的 O—H 在各个深度上比 B1 和 B2 稍有增加。但是,由表 6 却发现 B3 的 C—H 比 B1 和 B2 增加得特别明显,且 C—H 的相对含量比 O—H 多得多,可以确定碳对氢渗透阻挡层的作用更大。

3　结　论

1) 700℃保温后,H 因破坏 C、O 原来的成键方式而被 C、O 捕捉。

(下转第 56 页)

3 结 论

以磷酸 + 氟化钾为前处理酸洗液、碱式碳酸镍为镀液主盐，在 AZ31 镁合金上成功地沉积出表面及性能良好的镍磷合金镀层。AZ31 镁合金经化学镀镍后，镀层表面状况良好，均匀致密，孔隙稀少，无明显的表面缺陷。各种性能测试表明，本试验所用的化学镀镍工艺条件以及镀液配方是适合在 AZ31 镁合金表面镀镍的。

[参 考 文 献]

[1] 张津，章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京：化学工业出版社，2004. 211-256

[2] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 43(3): 10-18

[3] 高福麒，高斌，高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术，2004, 30 (1): 8-10

[4] 姜晓霞，沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京：国防工业出版社，2000. 98-175

[5] 饶乾阳，蒙继龙，徐建. 镁合金化学镀镍-磷新工艺[J]. 新技术新工艺，2005, 3: 63-67

[6] 边凤刚，李国禄，刘金海，等. 镁合金表面处理发展现状[J]. 材料保护，2002, 35(3): 1-4

[7] Xiang Y H, Hu W B, Liu X K, et al. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys [J]. Trans IMF, 2001, 79 (1): 30-32

[8] Yan H. New techniques in electroless nickel and composite plating [M]. Beijing: Industry of National Defense Press, 2001. 23-78

[9] 李瑛，余刚，刘跃龙，等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术，2003, 32(2): 1-5

[10] 霍宏伟，李瑛，王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报，2002, 22(1): 14-17

[11] 单大勇，韩恩厚，柯伟. 镁合金的化学镀镍[J]. 材料热处理学报(增刊)，2001, 22 (10): 139-140

[12] 单大勇，周婉秋，韩恩厚，等. 镁上化学镀的方法[P]. 中国专利：02144834.5, 2004-06-02

[13] 刘新宽，向阳辉，胡文彬，等. 镁合金化学镀液的长周期使用[J]. 中国有色金属学报，2003, 13(4): 1046-1050

(上接第 38 页)

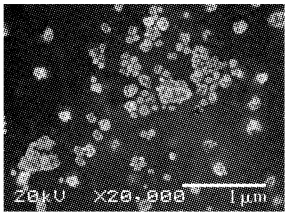

图 4 复合改性后的铁红粉体的 SEM 照片

Figure 4 SEM photograph of oxide iron by compound modification

还是在干态下，其分散性能都有了大幅度的提高。

2）聚丙烯酸钠可使超细铁红粉体在极性介质中和干态下都得到很好的分散。同时，可以采用在强化球磨过程中加入此改性剂的方法，得到改性效果良好的纳米级铁红粉体。

3）钛酸酯偶联剂在非极性介质中对超细铁红粉体进行改性时，可以同时解决铁红粉体的分散性问题和铁红粉体与有机介质的相容性问题，使铁红粉体达到良好的分散效果。

[参 考 文 献]

[1] 尹强，付廷明，杨毅，等. 超细粒子的表面改性研究[J]. 江苏化工，2002, 30(2): 33-36

[2] 郑水林. 超微粉体加工技术与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2005. 1-10

[3] 郑水林，张清辉，李杨. 超细氧化铁红颜料的表面改性研究[J]. 矿冶，2003, 12(2): 69-73

[4] Witold Lojkowski, John R Blizzard. Study of grain size distribution in nanocrystalline iron oxides synthesized by hydrothermal method [A]. Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials [C]. Switzerland: Scitec Publications Ltd, 2003. 239-242

[5] 张明月. 水溶性聚丙烯酸钠的合成及其应用[J]. 广州化工，2005, 33(2): 9-11

[6] 何静，吴玉英，刘六军，等. 低分子量聚丙烯酸钠的合成及分散性能研究[J]. 北京林业大学学报，2002, 24(5/6): 216-219

[7] 张立新. 钛酸酯偶联剂的应用[J]. 辽宁化工，2005, 34(6): 268-270

[8] 李国栋，吴伯麟. 超细粉体表面改性及其对压制成型性能的影响[J]. 现代技术陶瓷，1998, 19(1): 28-30

[9] 房永广，梁志诚，彭会清. 超细粉体材料的制备技术现状及应用形势[J]. 化工矿物与加工，2005, 34(3): 34-36

(上接第 41 页)

2）C 对氢渗透阻挡层的作用大于 O 的作用。

[参 考 文 献]

[1] 姚振宇，郝嘉琨，周长善，等. 复合膜对 316L 不锈钢氚渗透性能的影响[J]. 原子能科学技术，2000, 34(1): 65-70

[2] 王佩璇，王宇，史宝贵. 不锈钢表面沉积 SiC 作为氢渗透阻挡层的研究[J]. 金属学报，1999, 35(6): 654-658

[3] 刘庆生，秦丽娟，常英，等. CO_2 反应法制备氢化锆表面氢渗透阻挡层的研究[J]. 表面技术，2005, 34(2): 32-34

[4] 常英，赵平. 氢化锆表面 Cr-C-O 氢渗透阻挡层 XPS 分析[J]. 表面技术，2006, 35(2): 60-61, 74

[5] 秦丽娟，赵平. 氢化锆表面电镀铬制备氢渗透阻挡层研究[J]. 表面技术，2005, 20(3): 25-27

[6] 赵平，孔祥巩. 邹从沛. 氢化锆表面电镀 Cr-C 氢渗透阻挡层分析[J]. 核动力工程，2005, 26(6): 581-583