

氢渗透阻挡层在 CO_2 中的破坏

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在 700°C 下的 CO_2 气氛中的工作能力, 用电镀 Cr-C 的方法在氢化锆表面建立氢渗透阻挡层后, 在 0.1MPa 的 CO_2 气氛中 700°C 下保温 72h , 再用 SEM 对其表面进行观察分析。结果发现, 阻挡层有粉化现象且在局部发生脱皮和剥落。分析粉化的原因是阻挡层中的碳达到过饱和, 在脱落处的表面发现的空洞可以说明预存的物理缺陷是阻挡层发生剥落的必要条件。由此可以确定这种氢渗透阻挡层在 700°C 下不宜在 CO_2 气氛中使用。

[关键词] 氢化锆; 阻挡层; 剥落; 碳化

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0012-02

Destruction of Hydrogen Permeation Barrier in CO_2

SHAN Li-mei, ZHAO Ping

(Xihua University, Chengdu 610039, China)

[Abstract] Hydrogen permeation barrier was prepared with electrodeposited chromium-carbon on the surface of zirconium hydride. In order to see the capability of hydrogen permeation barrier under the condition of 700°C and CO_2 , hydride zirconium hydride simple with Cr-C barrier was heated at 700°C for 72 hours in 1atm CO_2 . The surface morphology of the zirconium hydrogen permeation barrier was observed and investigated by the SEM. It shows that the reason for carbonization is the oversaturation of carbon in the hydrogen permeation barrier. The appearance of hollows is the proof that the beforehand physical defects is the prerequisite for the barrier's desquamation. So it is unsuitable for this hydrogen permeation barrier to work under the condition of 700°C and CO_2 .

[Key words] Zirconium hydride; Barrier; Desquamation; Carbonization

0 引言

从当前的研究结果: 在 HR-1 不锈钢表面镀氧化铬膜有一定的抗氢渗透能力^[1]; 用化学蒸发沉积的方法在不锈钢表面沉积 TiC、TiN + TiC 膜, 在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 下退火处理所得表面膜层, TiC 表面层生成 CH_4^- 离子防氢阻挡层^[2]; 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^[3]等, 可知碳、氧等元素有阻挡氢析出的能力, 所以选择在氢化锆表面用电镀 Cr-C 的方法建立氢渗透阻挡层。

1 试验方法

用电镀法制备氢渗透阻挡层的电镀工艺参数参考文献[4]和[5]。氢化锆经适当前处理后进行电镀, 电镀得到镀层后 400°C 保温 10h 。再把拥有完整氢渗透阻挡层的氢化锆放入电阻炉内, 抽真空至 $2.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 充 CO_2 气体 (保证 700°C 时炉内压力为 0.1MPa), 然后加热到 700°C 保温 72h 。

2 结果与分析

取出保温后的试样, 发现表面局部出现脱皮并有粉化现象。分别对表面的脱落处和完好处做 SEM 观察, 如图 1 和图 2 所示。

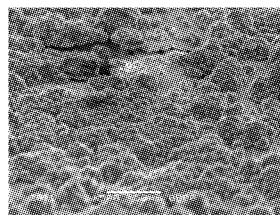


图1 表面脱皮处 SEM 形貌 $500 \times$

Figure 1 Desquamation of barrier SEM $500 \times$

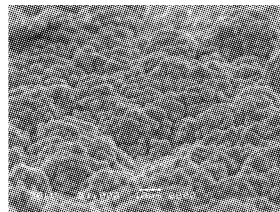


图2 表面未脱皮处 SEM 形貌 $1000 \times$

Figure 2 Surface of barrier SEM $1000 \times$

图1为表面发生脱皮的氢渗透阻挡层的 SEM 图, 图2中连

[收稿日期] 2006-10-10

[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。

致密的蘑菇状的 SEM 图是保温后依然完好的氢渗透阻挡层形貌。由文献[5]、[6]可知,在电镀热处理后的阻挡层中,铬以单质和 Cr_2O_3 形式存在。造成图 1 中阻挡层表面有开裂和脱落现象的原因有可能是应力释放和碳化。

2.1 应力的影响

Cr_2O_3 膜的破裂与生长应力有关,即当应力很高又不能通过塑性变形释放时,就会导致氧化膜的破裂。膜的开裂和剥落是在应力作用下,膜内或膜/合金界面缺陷区域处首先发生裂纹萌生,并进而发生扩展,当裂纹在膜内和界面扩展连通时,这部分区域的氧化膜就会剥落^[7]。

如果阻挡层内存在张应力,由于阻挡层中的氧化物具有高的弹性模量,在张应力作用下极易促使初始裂纹在膜内生成。但是,氧化膜内一般情况下存在的是压应力,通常张应力能加强裂纹扩展,而压应力在某种程度上却能阻止裂纹扩展,因此,阻挡层内的压应力不能直接成为裂纹扩展的驱动力。界面处分离区域的存在(常指预存物理缺陷,如空洞等)对膜的弯曲和随后的剥落是必要的。弯曲的发生改变了阻挡层内应力状态,产生非平面的压缩,界面处有垂直的剪切和位移,导致裂纹尖端处的应力集中,并成为裂纹扩展的驱动力。图 3 为试样脱皮处下表面的 SEM 形貌,图 4 为该试样未脱皮处下表面的 SEM 形貌。由图 3 可见,脱皮处存在明显的蚀坑即空洞,而图 4 中的未脱皮处却没有这些缺陷。

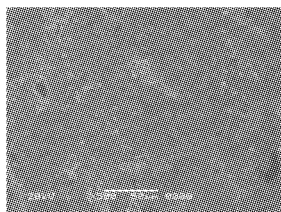


图3 表面脱皮处 SEM 形貌 500 ×
Figure 3 Desquamation of barrier SEM 500

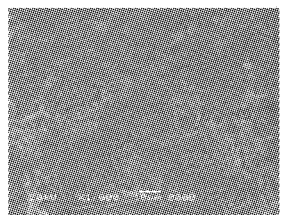


图4 表面未脱皮处 SEM 形貌 1000 ×
Figure 4 Surface of barrier SEM 1000 ×

氢渗透阻挡层在 700℃ 的 CO_2 气氛中保温 72h 后,随炉冷却。阻挡层的最严重开裂和剥落多数发生在降温过程中^[7]。关于氧化膜的破裂方式,埃文斯提出了 2 种模型:1)膜/金属界面结合强度较氧化膜自身结合强度高时,膜内首先产生纵裂纹,进而扩展至界面,导致这部分膜剥落;2)氧化膜自身结合强度较高,裂纹首先在界面处形成,应力作用使膜发生弯曲,当界面裂纹扩展至膜内时,该区域的膜最后剥落掉。本试验中试样的开裂和剥落属于第 2 种类型。

2.2 渗透层的碳化

金属碳化的条件之一是环境温度较高且存在氧和碳的混合气体。该试验条件下,在炉内会存在 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 气体,存在下列

反应:



同时 CO 分解释放出碳:



由于环境中的氧分压很低,生成的 C 会使阻挡层中的铬碳化。保温后的试样出现粉化现象,这是碳化的最严重后果。

阻挡层被粉化的原因是:由于在电镀 Cr-C 时,膜层中已经有一定的含碳量,所以在 CO_2 气氛中保温时,膜层中溶解的碳很有机会达到过饱和,接着铬的碳化物在膜层的表面或晶界处析出,环境中的碳在表面形成的金属碳化物上以石墨形式沉积,然后,石墨下面的铬的碳化物分解出碳和金属颗粒,金属颗粒起催化作用,促使石墨进一步沉积,最终粉化。

3 结 论

- 1) 界面预存的物理缺陷是阻挡层发生剥落的必要条件。
- 2) 阻挡层的粉化,是由于保温过程中的碳化和电镀得到的 C 使阻挡层中的碳有机会达到过饱和。
- 3) 用电镀 Cr-C 法制备氢渗透阻挡层的氢化铬在 700℃ 下不宜在 CO_2 气氛中使用。

[参 考 文 献]

- [1] 邓柏权,黄秋荣,彭利林,等. 氢在不锈钢及氧化铬膜复合体中的稳态渗透实验[J]. 核聚变与等离子体物理,1994,14(4):39-46
- [2] 姚振宇,郝嘉琨,周长善,等. 复合膜对 316L 不锈钢氦渗透性能的影响[J]. 原子能科学技术,2000,34(1):65-70
- [3] 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
- [4] 秦丽娟,赵平. 氢化铬表面电镀铬制备氢渗透阻挡层研究[J]. 表面技术,2005,34(3):25-27
- [5] 赵平,孔祥弘,邹从沛. 氢化铬表面电镀 Cr-C 氢渗透阻挡层分析[J]. 核动力工程,2005,26(6):581-583
- [6] 常英,赵平. 氢化铬表面 Cr-C-O 氢渗透阻挡层 XPS 分析[J]. 表面技术,2006,35(2):60-61
- [7] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.11

专利名称:通过激光烧蚀沉积薄膜

专利申请号:01816008.5 公开号:1461355

申请日:2001.09.20 公开日:2003.12.10

申请人:澳大利亚 AGT 第一股份有限公司

一种在衬底上沉积薄膜的方法,包括用激光束烧蚀靶,以产生沿传播方向离开靶的表面延伸的蒸发物的烟柱。激光束聚焦在靶表面之前并在烟柱中的有限距离(d)处,由此为烟柱中赋予增加的能量。也可以高速旋转靶,以便赋予蒸发物预定的速度分量,该速度分量使以较低速移动的蒸发物偏离传播方向,并防止被沉积到衬底上。在金刚石膜的形成中该方法很有用,并且已经应用在微芯片制造、可视显示单元、太阳能转移、光学、光电技术、保护表面、医学应用以及切割和钻孔应用等领域。