

氢化锆表面阻氢渗透层在高温二氧化碳气氛中的腐蚀

王俐艳, 赵平

(西华大学, 四川 成都 610039)

[摘要] 使用24h、48h、120h的CO₂气固反应法在氢化锆表面生成具有阻氢渗透性能的致密氧化膜,然后将3种试样在含50.662kPa的CO₂气氛中700℃保温72h,结果试样都出现表面起皮,局部分化甚至断裂。SEM分析表明,致密氧化锆膜在高温下要与CO₂反应生成非保护性的氧化层,并产生相变应力加速阻氢渗透层的腐蚀。3种试样在700℃相同CO₂气氛中保温400h后都完全反应成白色氧化锆粉末。

[关键词] CO₂气固反应法;阻氢渗透层;氧化膜

[中图分类号] TG172.82

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0039-02

Corrosion about Hydrogen Permeation Barrier on Zirconium Hydride in High Temperature and Dioxide Environment

WANG Li-yan, ZHAO Ping

(Xihua University, Chengdu 610039, China.)

[Abstract] By using of gas-solid reactions of CO₂ with 24 hours, 48 hours and 120 hours to generate compact oxide films with the property to block hydrogen permeation. Then keeping the three kinds of samples for 72 hours at 700℃ in an environment with 0.5atm carbon-dioxide. As a result, sheet crusting and partial powdering even bursting appeared on all samples. Observation by SEM found that the compact zirconium films will react with CO₂ at 700℃ to form the unprotected oxide films, and lead to the phase change that accelerate the corrosion in the hydrogen permeation barrier. After keeping 400 hours at 700℃ in the same environment with CO₂, all the three kinds of samples totally react to white zirconium powder.

[Key words] Gas-solid reaction of CO₂; Hydrogen permeation barrier; Oxide film

0 引言

反应堆中利用氢化锆作为慢化剂的工作温度范围为650~750℃,在此温度下,H/Zr原子比大于1.6的氢化锆中的氢很容易析出^[1]。赵平等^[2-3]研究表明通过加热氢化锆(H/Zr原子比大于1.7)、高纯二氧化碳和红磷,在450℃温度下,通过反应气体在氢化锆表面吸附、离解,然后通过元素扩散和反应生成致密的膜层,具有阻挡氢渗透的性能。这种制备氢渗透阻挡层的方法称为CO₂气固反应法。该法在氢化锆表面制备的氢渗透阻挡层的主要成分是baddeleyite结构的ZrO₂(一种缺氧的氧化锆),其结构比较致密,而且在这种ZrO₂氧化膜中存在大量的C—H键、O—H键、Zr—OH键^[2]。

但是,在热核反应堆一回路系统中含有水蒸气和二氧化碳气体等具有腐蚀性的物质;如果材料长时间暴露于高温含碳的气体或液态环境中,CO₂与材料表面将发生高温反应,吸附在其

表面上那一部分碳原子便会产生表面增碳(碳化)现象^[4]。金属发生碳化的最主要环境是同时含氧和碳的混合气体。例如,CO+CO₂中,如果气氛中氧活度足够高,就主要形成氧化物;相反,当氧活度非常低时,就有可能形成碳化物^[5]。不稳定的碳化物、析出石墨都能大大地降低材料的耐腐蚀性能和综合力学性能。因而,研究氢化锆表面阻氢渗透层在高温下与CO₂的作用,对研究氢化锆表面阻氢渗透层工作机理有重大意义。

1 试验

1.1 试验样品

试验材料为H/Zr原子比为1.801氢化锆试样,将大试样用DKM280AZ数控电火花线切割机床切割成小块的长方体形,然后使用360号金相水磨砂纸打磨试样。图1为氢化锆原始样品表面形貌。

1.2 试验过程

将氢化锆和磷(1.5g),放入不锈钢反应炉内密封,抽真空后加高纯二氧化碳和氩气,450℃加热(CO₂气固反应);分别反应24、48、120h,得A、B、C三组试样;再将具有不同厚度氧化膜层的氢化锆试样放入加氩气(0.05MPa)和CO₂(0.05MPa)的不锈钢反应炉内加热到700℃,加热过程中不断放气,以保持混合气体的压强为101.325kPa,进行加热保温72h。测试腐蚀最终

[收稿日期] 2007-07-07

[基金项目] 总装备部预研基金项目(51481260105SC0301)

[作者简介] 王俐艳(1982-),女,四川简阳人,硕士,研究方向:功能材料及制备技术。

结果时保温 400h。

2 试验结果分析与讨论

2.1 表面形貌分析

用 CO_2 气固反应法制备的 A、B、C 组试样表面都致密, SEM 形貌见图 2、图 3、图 4。

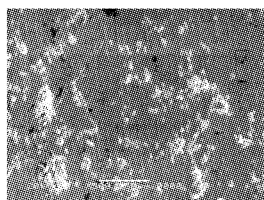


图 1 氢化锆原始样品 SEM 形貌
Figure 1 SEM morphology of zirconium hydride raw sample

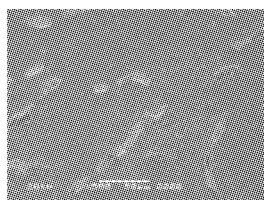


图 2 A 组试样的 SEM 形貌
Figure 2 The SEM morphology of sample A

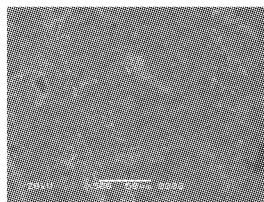


图 3 B 组试样的 SEM 形貌
Figure 3 The SEM surface morphology of sample B

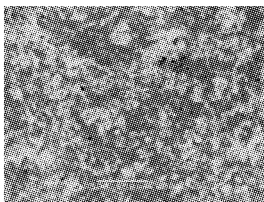
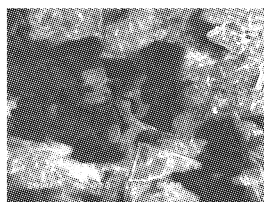


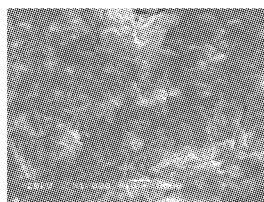
图 4 C 组试样的 SEM 形貌
Figure 4 The SEM surface morphology of sample C

但是,经过 700℃ 保温 72h 后:A 组试样表面起皮,皮下为灰黑色,边角处有小裂口(见图 5);B 组试样表面严重起皮,皮下为灰黑色,棱角处出现黑色小颗粒和裂纹(见图 6);C 组试样表面大面积脱皮,皮下为灰黑色,边角处碎化,有黑色颗粒生成(见图 7)。可见 450℃ 保温条件下 CO_2 气固反应时间越长,在 700℃ 受腐蚀越严重。

对比图 5~图 7 中 A、B、C 组 3 种试样,其上表面即使没有脱皮被放大 1000 倍后,也都可见有裂纹和孔洞;而脱掉表层的次表面也有裂纹和孔洞,且比上层更显灰白色。



a 上表层

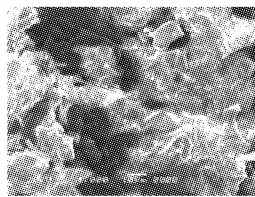


b 次表层

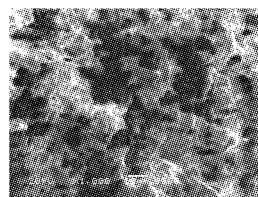
图 5 A 试样 700℃ 保温 72h 后 SEM 表面形貌
Figure 5 SEM surface morphology of sample A heated at 700℃ and kept for 72 hours

2.2 失效分析

研究^[2-3,5]表明,生成非化学计量的氧化锆膜为黑色、致密、呈保护性;生成化学计量氧化锆膜则为白色、疏松、非保护性的,且膜易于呈薄片状剥落。所以,上表层出现裂纹的原因可能为:700℃ 高温下具有 baddeleyite 结构的缺氧的氧化锆阻氢渗透层与 CO_2 气体发生反应,发生失稳氧化,新生成的 ZrO_2 产生一定晶格畸变,从而造成涂层存在一定的相变应力,只要产生的总应力超过了涂层开裂的临界应力,就能导致涂层开裂。而氧化膜

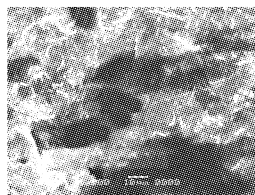


a 上表层

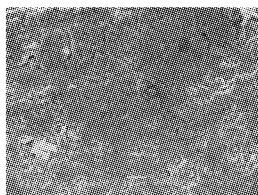


b 次表层

图 6 B 试样 700℃ 保温 72h 后 SEM 表面形貌
Figure 6 SEM Surface morphology of sample B heated at 700℃ and kept for 72 hours.



a 上表层



b 次表层

图 7 C 试样 700℃ 保温 72h 后 SEM 表面形貌
Figure 7 SEM surface morphology of sample C heated at 700℃ and kept for 72 hours

的剥落将产生更为严重的后果,它将新鲜的合金表面直接暴露于氧化气氛中,加速合金的氧化。由开裂或剥落引起的表面氧化膜保护性能的丧失将使局部产生快速氧化^[6]。

相变应力导致开裂^[7],也可以解释 450℃ 时 CO_2 气固反应时间越长,在 700℃ 受腐蚀越严重的原因。原始样品与 CO_2 气体发生反应产生一定的晶格畸变,从而造成涂层存在一定的相变应力^[3],反应时间越长,应力累积越大($C > B > A$);当 700℃ 保温时,氧化层与 CO_2 继续反应,晶格畸变产生的相变应力也继续增大;到一定时间 C 累积的能量先冲破保护层。所以试样基体暴露在腐蚀氛围中的时间 $C > B > A$,即遭受腐蚀的程度也会是 $C > B > A$ 。

关于氧化膜表面起皮的原因,可能是因为 700℃ 保温时阻氢渗透层内部的氢化锆分解出的氢原子迁移到金属基体和氧化膜的界面处结合成氢分子,随时间增长,氢分子聚集形成氢气团,当氢压力增加到氧化膜无法抵抗时,就会发生阻氢渗透层的破裂,由于氢气的作用,破裂处的氧化层向上翘起。

2.3 腐蚀结果分析

无论是相变应力,还是氢气的压力导致的氧化膜开裂,都会使内部基体暴露出来与 CO_2 反应。材料^[2-3]表明在加 P 的氛围中,P 作为氧化慢化剂使得氢化锆表面生成的黑色氧化层致密而具有保护性,直接和 CO_2 反应则生成灰色的存在大孔洞和裂纹的非保护性氧化层。

将 A、B、C 三种试样在 700℃ 的 CO_2 气氛中保温 400h,结果试样都反应成白色粉末,经检验,其成分主要为 ZrO_2 ,另含有一定成分的 ZrC 。说明表面阻挡层被破坏后,新暴露出的氢化锆会和 CO_2 反应生成非保护性氧化层,使基体不断遭到腐蚀,直至全部生成稳定的 ZrO_2 和 ZrC ,不能再反应为止。

3 结论

- 1) 氢化锆表面阻氢渗透层在 700℃ 高温二氧化碳氛围中,

(下转第 52 页)

镍以微晶与非晶两种状态存在;也有资料说明^[4],此时的 Ni-P 镀层的密度约 $8.2\text{g}/\text{cm}^3$,钎焊性差,属铁磁性镀层。

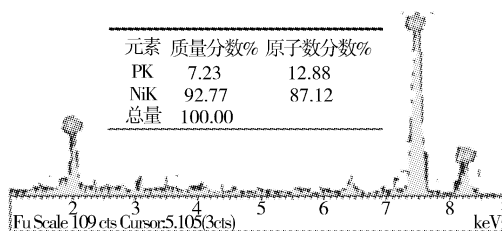


图3 Ni-P 镀层能谱图

Figure 3 Energy spectrum of Ni-P coating.

2.5 复合镀层耐蚀性

镀层的耐蚀性很大程度上取决于镀液类型及沉积条件,即镀层中 Ni、P、金刚石各自的含量,以及其它杂质和镀层的原子结构、显微组织^[13]。采用硝酸法对两种镀层的耐蚀性的测定结果见表3。数据表明:与 Ni-P 镀层相比,Ni-P-金刚石镀层耐蚀性明显下降。事实说明,金刚石微粒的确改善了复合镀层的硬度及耐磨性,但同时也使耐蚀性有所降低。组织与结构决定镀层的性能,可能是微粒影响了镍镀层的组织,使复合镀层的孔隙增多;此外,含有类金属元素 P 的 Ni-P 合金镀层在酸性腐蚀介质中极易形成致密的钝化膜^[11],所以具有良好的保护性。由图4可见,Ni-P-金刚石复合镀层表面有许多金刚石微粒的突起,即表面存在许多镍与金刚石微粒的界面,致使耐蚀性能下降。

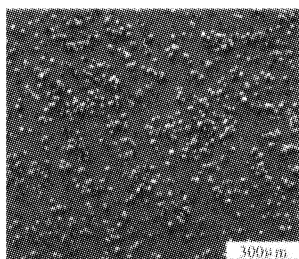


图4 Ni-P-金刚石化学复合镀层表面形貌

Figure 4 SEM morphology of Ni-P-Diamond coating.

表3 镀层耐蚀性比较

Table 3 The comparison about corrosion resistance for coatings.

镀层	ZL101	Ni-P	Ni-P-金刚石
出现气泡所需时间/s	4	10	6

(上接第40页)

要与 CO_2 反应生成非保护性的氧化层,由于相变应力和氢气的压力导致试样开裂、起皮直至腐蚀失效。

2) 在 700°C 、 CO_2 氛围中保温相同时间,反应时间越长, CO_2 气固反应法制备的阻氢渗透层受到的腐蚀越严重。

3) 氢化锆直接和 CO_2 反应生成的氧化层不具有保护性,基体将不断遭到腐蚀。

[参 考 文 献]

[1] 熊炳昆. 锆铅及其化合物应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002. 18-33

3 结 论

1) 温度和搅拌均通过影响金刚石微粒在镀件表面的滞留而对微粒进入镀层产生作用。

2) Ni-P-金刚石化学复合镀可有效提高铸铝表面硬度,改善表面耐蚀及耐磨性能,其中,Ni-P-金刚石复合镀层耐磨性较 Ni-P 镀层提高约 43%,但前者耐蚀性较后者差。

3) 在 80°C 、 $225\text{r}/\text{min}$ 、pH 值为 4.6 时,采用搅 10s 停 10s 的间歇搅拌方式可制备复合层的质量分数为 14.12%、 $\text{HV}_{0.1}$ 达 797 的 Ni-P-金刚石化学复合镀层。

[参 考 文 献]

[1] 邵红红,纪嘉明. 发动机用铝合金化学复合镀研究[J]. 农业机械学报,2002,33(1):100-102

[2] 刘英. 化学复合镀镍-磷-金刚石镀速的研究[J]. 表面技术,2003,32(3):25-27

[3] 蔡连淑,程秀,揭晓华,等. Ni-P-SiC(纳米)化学复合镀工艺的研究[J]. 表面技术,2003,32(5):38-41

[4] 沃尔夫冈·里德尔. 化学镀镍[M]. 上海:上海交通大学出版社,1996. 85-100

[5] Kim S K, Yoo H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coating by electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109(1-3):564-569

[6] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基金理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000. 138-162

[7] 陈亚. 现代实用电镀技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003. 267, 302-326

[8] 谢华,陈文哲,钱匡武. Ni-P-金刚石化学复合镀层的组织结构及性能[J]. 表面技术,2003,32(4):25-27

[9] 刘英,张振华. 化学复合镀镍-磷-金刚石镀层性能的研究[J]. 热加工工艺,2004,(3):26-27

[10] 谢华,钱匡武,陈文哲. Ni-P-金刚石化学复合镀层的耐磨性[J]. 机械工程材料,2002,26(10):19-23

[11] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京:国防工业出版社,1999. 18,171-183

[12] 李鹏兴. 表面工程[M]. 上海:上海交通大学出版社,1989. 125-193

[13] 李义和,傅圣利,王本根,等. Ni-P-SiC 化学复合镀[J]. 国防科技大学学报,2000,22(5):33-36

[2] 赵平,彭倩,孔祥玟,等. 氢化锆表面 CO_2 反应层结构分析[J]. 核动力工程,2005,26(4):377-379

[3] 张华锋,杨启法,王振东,等. 氢化锆高温抗氧化渗透涂层研究[J]. 原子能科学技术,2005,39:83-87

[4] 朱日彰. 耐热钢和高温合金[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 32-52

[5] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 87-116

[6] 钱余海,李美栓,张亚明. 氧化膜开裂和剥落行为[J]. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(2):90-93

[7] 雷明凯. 高温氧化防护涂层寿命预测的基础理论问题[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(1):12-14