

3 氢渗透阻挡层防氢渗透机理探讨

3.1 原始氢化锆试样的析氢试验

本试验争论所用氢化锆原始试样的氢锆原子比为 1.801。氢化锆用做核反响堆的慢化剂时，工作温度为 $650\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；工作环境是密闭的，里面充一个大气压的氢气。为了模拟氢化锆原始试样（ $\text{ZrH}_{1.801}$ ，氢锆质量百分比为 1.97，外表没有氢渗透阻挡层）在 $650\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1atm 氢气的条件下放氢的状况，先后在四川大学做了两次析氢试验，图 3.1 为放氢试验装置的示意图。

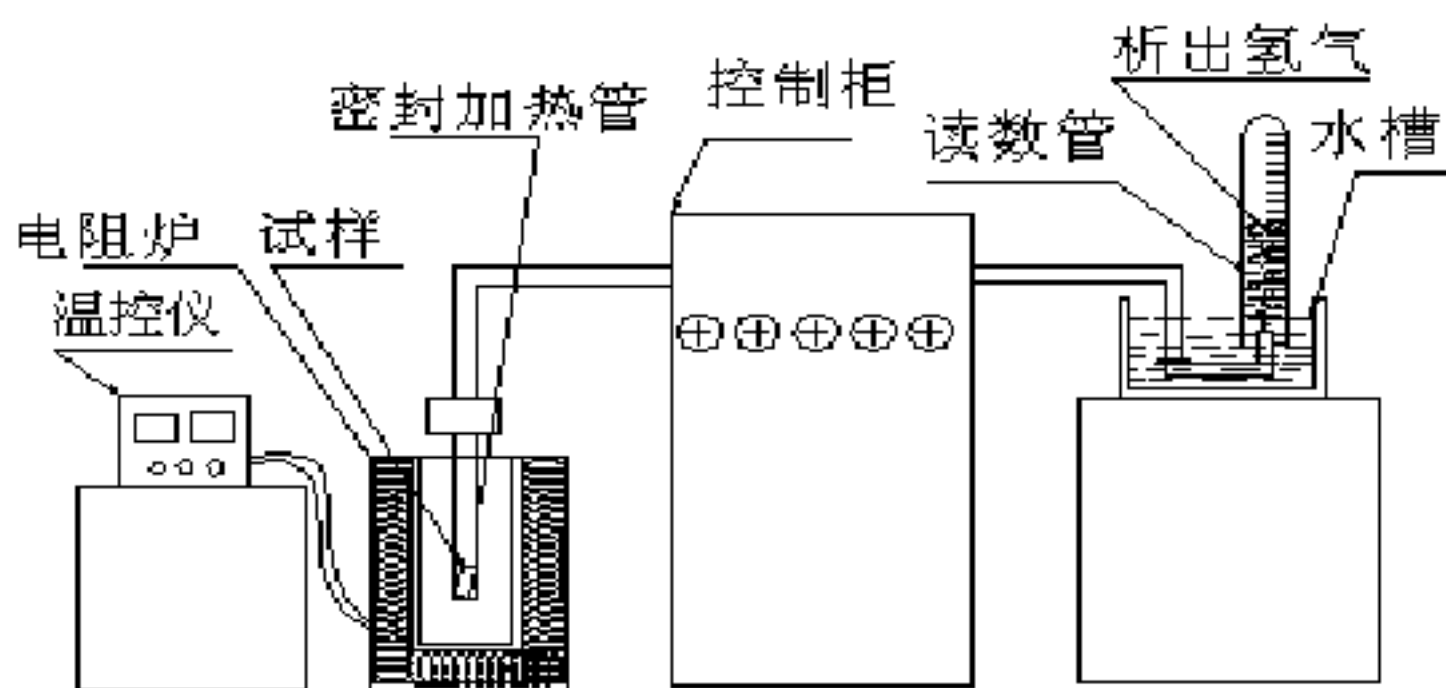


Fig. 3.1 Schematic diagram of hydrogen diffusing experiment equipment

图 3.1 放氢试验装置示意图

3.1.1 析氢试验原理

试样放入密封的加热管中加热〔见图 3.1〕，到达肯定温度开头放氢，氢气通过管子一端排出到倒立的读数管里。读数管刚开头是布满水的，随着氢气的进入，读数管中的液面开头下降。氢气的体积可由

读数管上的刻度读出。

需要留意的两点是： O_1 假设无视读数管中水柱产生的压强，读数管中氢气的压强可以认为等于一个大气压（实际上略低于一个大气压，等于一个大气压减掉读数管中水柱产生的压强）。 O_2 为了弄清楚系统管道中气体受热体积膨胀对本试验析出氢气体积读数的影响，还进展了空载试验。密封加热管里不放试样，系统只充一个大气压的氩气，然后加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，观看到读数管中只进入大约 $3\sim 4\text{ml}$ 微量的气体，所以可以无视由于加热造成的系统管道原有气体体积膨胀对本试验析出氢气读数的影响。缘由是：密封加热管中气体受热温度上升体积膨胀，气体会顺着管道排到管道另一端的读数管里。整个过程气体所要经过的路程很长，到达管道另一端的读数管时氩气的温度已经降到接近室温，依据抱负气体方程 $PV=nRT$ （自始至终压强 P 不变，始终为一个大气压）， T 变化很小， V 也变化很小，所以观看到读数管中仅有微量的气体析出。既然可以认为加热造成系统管道原有气体（氩气）的体积膨胀格外小，根本上可以无视不计，那么在放进氢化锆试样进展放氢试验时读数管中进入气体的读数就应为析出氢气体积的读数。而此时氢气温度为室温，所以又可以直接依据读数管上的读数计算出析出氢气的物质的量。

3.1.1 析氢试验步骤

将氢化锆原始试样（晶体构造为 $\text{ZrH}_{1.801}$ ，其分子量为 93.021 ）在放氢前称重，试样 1 重量为 10.5436g ，试样 2 重量为 10.8165g ；将试样密封，抽真空，充氩气至 1 个大气压；将电阻炉升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；将盛有原始试样的密封加热管放入电阻炉中（由于放入试样，体系温度降低。此时温度数字调整仪显示炉子温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，当温度上升至 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，试样开头放氢）；开头记录时间和放出氢气的体积。

3.1.2 析氢曲线

做完析氢试验取出试样觉察试样外表有裂痕消灭，边角有破损。

图 3.2 和图 3.3 是依据记录的时间和析出氢气体积的读数做出的曲线

。

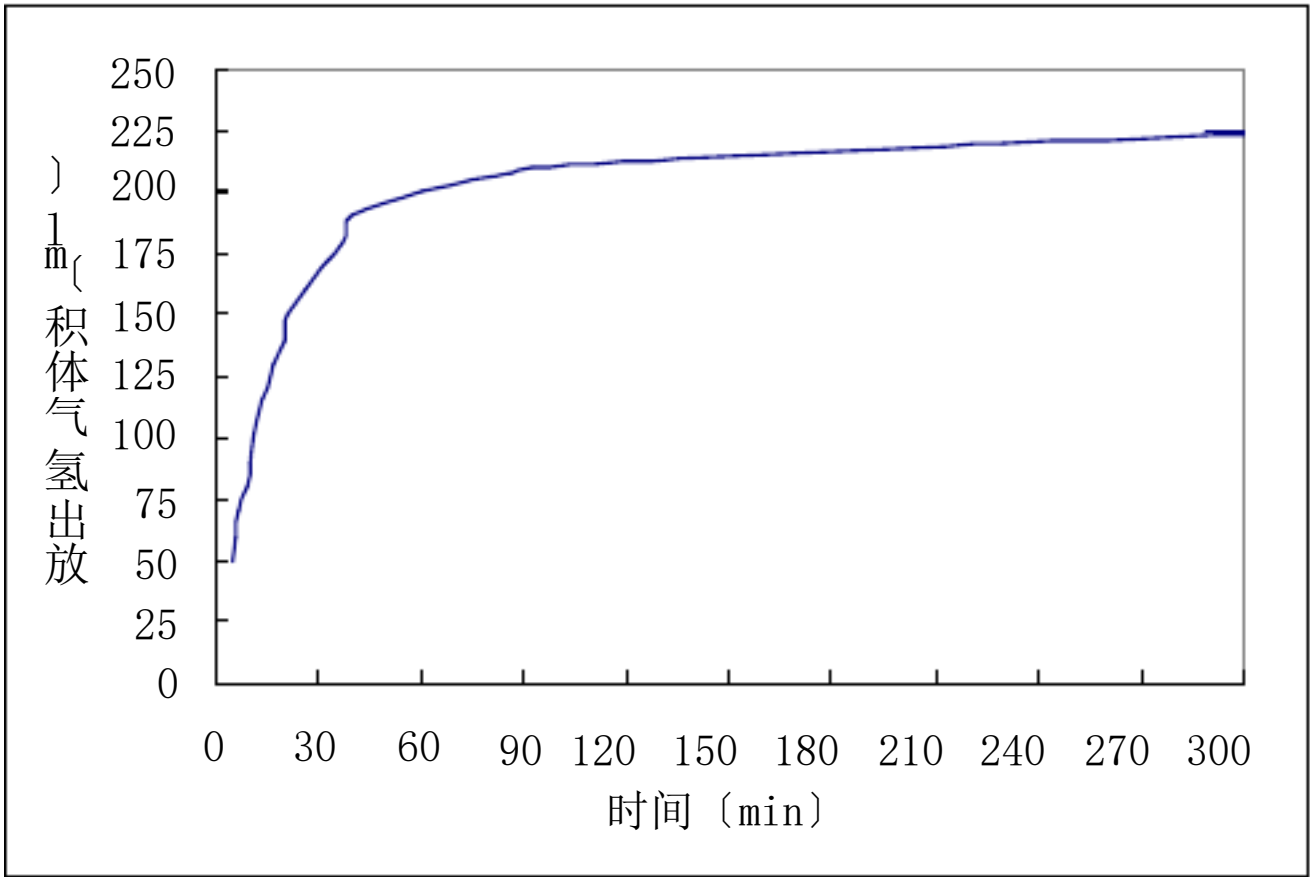


Fig. 3.2 Hydrogen diffusing curve of sample 1

图 3.2 试样 1 的析氢曲线

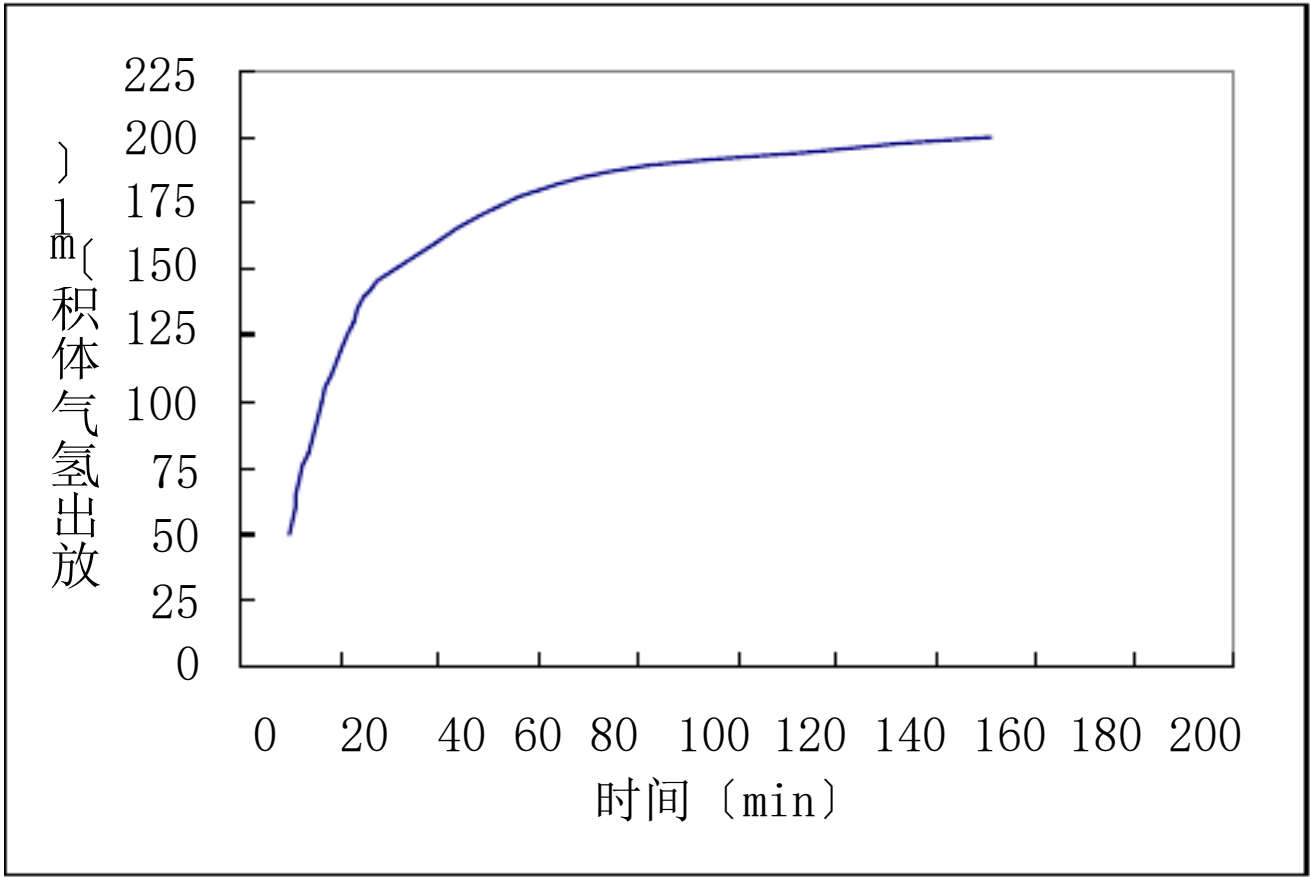


Fig. 3.3 Hydrogen diffusing curve of sample 2

图 3.3 试样 2 的析氢曲线

图 3.2 为试样 1 的放氢曲线，图 3.3 为试样 2 的放氢曲线。
对于试样 1：

放出氢气的量为 $a=0.225/2.24=0.0101\text{mol}$

试样 1 的物质的量为 $b=10.5436/93.021=0.1133\text{mol}$

试样 1 放出氢的百分比为 $c=\frac{2 \times a}{1.801 \times b}=9.9\%$ 。

对于试样 2：

放出氢气的量为 $a=0.2/2.24=0.0893\text{mol}$

试样 2 物质的量为 $b=10.8163/93.021=0.1163\text{mol}$

试样 2 放出氢的百分比为 $c=\frac{2 \times a}{1.801 \times b}=8.5\%$ 。

该试验说明在 700°C ，充一个大气压氩气的条件下，原始氢化锆试样要放出氢气。前 90 分钟放氢速度很快，以后放氢速度降低、渐渐趋近于平缓。两次析氢试验均进展了 5 小时，氢化锆试样都放出了大约 200ml 的氢气，约为试样含氢总量的 10%。

3.2 膜层考验与阻氢缘由的初步分析

3.2.1 膜层考验与测试

氢化锆作为核反响堆的中子慢化剂，工作温度为 $650\sim 750^{\circ}\text{C}$ ，在该温度下氢化锆中的氢很简洁析出，降低了中子慢化作用。将氢化锆（H/Zr 原子比为 1.801）、高纯二氧化碳和磷，放入反响炉里，密封， 450°C 加热反响 120 个小时得到 ZrO_2 氧化膜层。将具有该膜层的氢化锆试样在 700°C 、不同的氩气气氛下进展加热保温，观看试样的氢析出的状况。

在两种不同的环境下对带有氧化膜的氢化锆试样进展加热：一、在自己设计的反响炉里，二、在密封的石英管里。

（1）将试样放入反响炉中，

④ 密封，抽真空至 $6.3\text{E-}3\text{ Pa}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热保温 24 小时

②密封，抽真空至 $6.3\text{E-}3\text{ Pa}$ ，然后充氩气至 0.015 MPa ， $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热保温 24 小时

③密封，抽真空至 $6.3\text{E-}3\text{ Pa}$ ，然后充氩气至 0.035 MPa ， $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热保温 24 小时

④密封，抽真空至 $6.3\text{E-}3\text{ Pa}$ ，然后充氩气至 0.050 MPa ， $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热保温 24 小时

然后将试样随炉冷却，取出。

(2) 将试样放入石英管中，

①抽真空至 $8.4\text{E-}3\text{ Pa}$ ，用火焰封装，放入电阻炉加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温 72 小时，随炉冷却，取出，试样标记为 F10；

②抽真空至 200 Pa ，再充氩气至 0.015 MPa ，然后用火焰封装，放入电阻炉加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温 24 小时，随炉冷却，取出，试样标记为 F77。

3.2.2 高温加热试验结果及初步分析

经过屡次试验观看觉察，反响炉里进展加热保温的试样不管条件怎么样，试样的膜层均发白、起毛、脱皮或有裂痕消灭。而石英管里加热的试样膜层则完好无损。对试样 F77 和 F10 的外表做 XRD，XRD

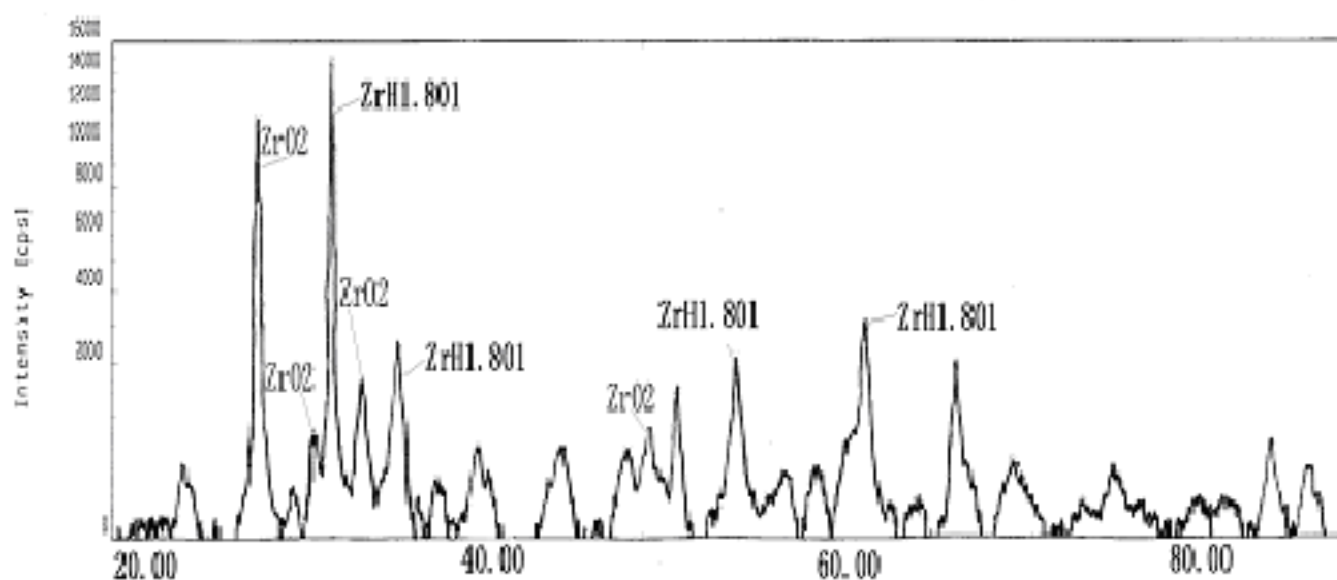


Fig. 3.4 The XRD spectrum for the film of sample F10 [after heating at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 72 hours]

图 3.4 试样 F10 膜层的 XRD 扫描谱 ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 72 小时)

分析说明两个试样膜层的主要成分仍旧是 baddeleyite 构造的 ZrO_2 (图 3.4 列出了试样 F10 的 XRD 扫描谱); 基体的晶体构造仍为 $\text{ZrH}_{1.801}$ 。这说明 $\text{ZrH}_{1.801}$ 在加热到 700°C 并保温 72 小时的条件下其中的氢并没有析出, 可能是外表的氧化锆膜层起到了阻挡氢析出的作用。

而反响炉里的试样膜层被损坏的缘由可能是氧造成的, 由于反响炉体积比较大, 同石英管相比反响炉里氧气确实定含量要高得多。试样外表 baddeleyite 构造的 ZrO_2 和这些氧反响生成了富氧的氧化锆, 其次章曾经提到过这种氧化锆疏松多孔, 根本不能阻氢。而石英管里氧的含量格外格外少, 无法将 baddeleyite 构造的 ZrO_2 氧化成富氧的氧化锆, 所以膜层保存得比较完好。这说明氢化锆和磷、二氧化碳反响得到的试样膜层在高温的状况下不宜和较多的氧接触。

3.3 X 射线光电电子能谱 (XPS) 半定量分析

常见的 XPS 半定量分析方法有以下两种:

1、相对灵敏度因子法

这是 XPS 半定量分析中最为常用的方法。

$$I = KFNA \sigma \lambda TDR \eta \quad (3.1)$$

其中

I — 光电子峰强度;

K — 比例常数;

F — 入射 X 射线光子通量;

N — 外表单位体积内待分析元素的原子数 (对于原子轨道电子光电离) 或分子数 (对于分子轨道电子光电离);

A — 有效狭缝面积 (分析面积 $A' = A/\sin\theta$);

σ — 给定电子轨道光致电离横截面积;

λ — 光电子衰减长度;

T — 谱仪传输效率;

D —监测器检测效率；

R —外表粗糙度因子；

η —谱峰形成效率；

在公式(3.1)中，谱线强度 I 正比于原子数目密度 N ，构成半定量分析的根底，而影响强度 I 的其他因素可以归结为一个灵敏度因子

$$S = KFA\sigma\lambda TDR\eta \quad (3.2)$$

它代表了在特定试验条件下，全部因素综合在一起对光电子峰强度的影响，由于

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{I_1/N_1}{I_2/N_2} \quad (3.3)$$

所以它又反映了同一样品中不同元素〔下标 1, 2〕的每一个原子对相对强度奉献的比例。相对灵敏度因子通常来自于组成的标准化合物的试验值和计算值。一旦有了相对灵敏度因子，就很简洁从一个样品中不同元素的光电子峰强度得到不同元素原子的数目比例

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (3.4)$$

同理，也可以求出样品中某种元素 X 的原子占全部元素原子数目的相对百分比

$$C_x = I_x / \sum I_i \quad (3.5)$$

对于某种元素的窄谱，可以先用高斯型曲线拟合方法分解出不同性质的重量峰〔对应不同的化学态〕，然后用〔3.5〕式计算出组成各重量峰的该种元素原子的相对百分含量 [63,64]。

本试验争论检测所用的 XPS 能谱仪为 KRATOS 公司生产，型号为 XSAM800。本仪器所对应的几种元素的灵敏度因子分别是： C 为 0.4， O 为 0.66， Zr 为 2.1， P 为 0.39。

2、定量参数法 [65,66]

在灵敏度因子中，影响光电子峰强度的各个参数分别赐予考虑，

从而可以回避标准样品所带来的缺乏。各个参数可以选自试验值、计算值或阅历公式，这种方法称为“第一原理模型”。明显各个参数出自于正确的物理模型和公式是格外重要的。

3.4 氢渗透阻挡层阻氢机理分析

为了从微观上分析膜层阻氢的机理，对试样 F4、F77、F10 的膜层进展了氩离子刻蚀和 XPS 扫描。对每个试样的外表氧化膜都刻蚀了三个深度〔分别为距离膜层外表 1000 Å，2023 Å；3000 Å 处〕并在每一个深度上做 XPS 扫描，在得到膜层不同深度处的结合能 (Binding Energy, 单位 eV) 和与结合能相对应的谱线强度 I 后，利用相对灵敏度因子方法计算膜层不同深度处的化学成分及其相对含量，通过分析其纵向深度上的化学组成和其相对含量的变化来解释膜层为什么能够阻氢。

3.4.1 XPS 全谱分析

图 3.5 和图 3.6 是对试样 F10 和 F77 膜层外表所做的 XPS 全谱 (0 Å)。从图中可以看出两个试样的膜层都只含有 Zr、O、C 元素。另外还对每个试样的外表氧化膜都刻蚀了三个深度〔分别在距离膜层外表

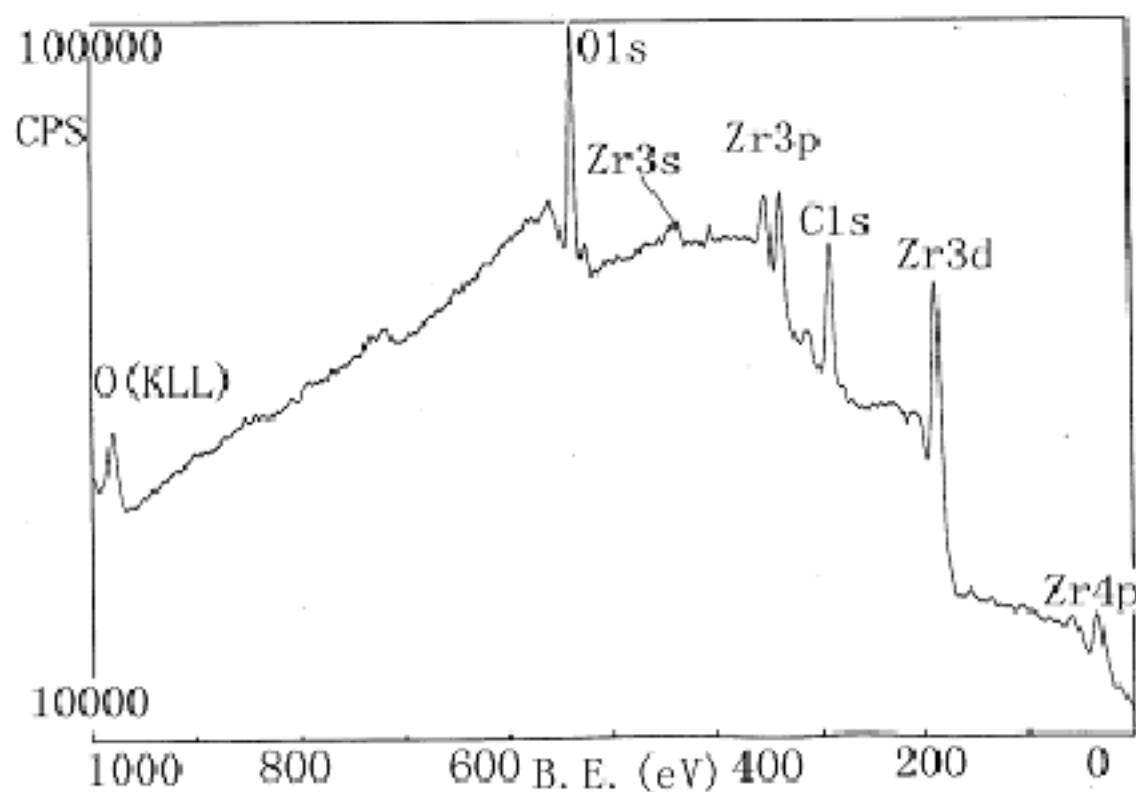


Fig. 3.5 XPS for film of sample F10 (0 Å)

图 3.5 试样 F10 外表的 XPS 全谱图 (0 Å)

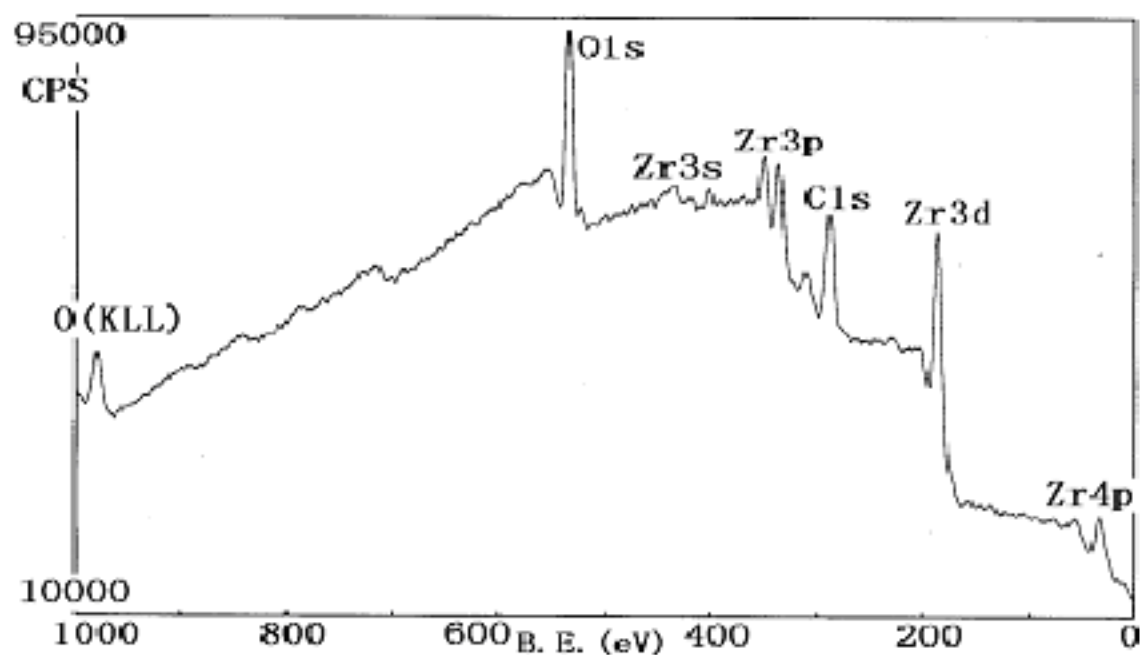


Fig. 3.6 XPS for film of sample F77 (0 Å)

图 3.6 试样 F77 外表的 XPS 全谱图 (0 Å)

1000 Å, 2023 Å; 3000 Å 处) 并做了 XPS 扫描, 这三个深度处的 XPS 全谱和 0 Å 处的 XPS 全谱都格外相像, 也都只含有 Zr、O、C 元素。由于篇幅所限本文不再把这些点的 XPS 全谱全部列出。

表 3.1 试样的试验条件

Table 3.1 The experiment conditions of samples

试样	试验条件描述
F4	450 ℃和 P、CO ₂ 反响 120 小时
F10	450 ℃和 P、CO ₂ 反响 120 小时，放入石英管抽真空至 8.4E-3Pa ，用火焰封装，放入电阻炉加热至 700 ℃、保温 72 小时
F77	450 ℃和 P、CO ₂ 反响 120 小时，放入石英管抽真空至 200Pa ，再充氩气至 0.015MPa ，然后用火焰封装，放入电阻炉加热至 700 ℃、保温 24 小时

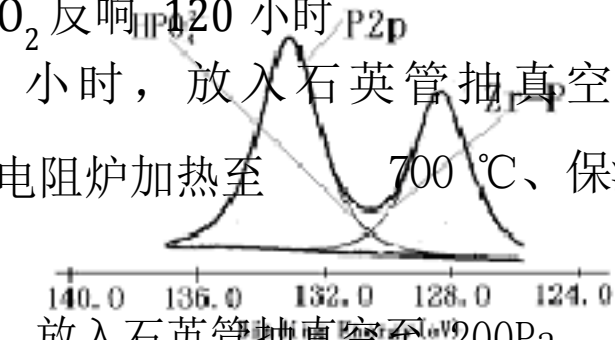


Fig.3.8 P2p spectra for the oxidized film of sample F77

图 3.8 试样 F77 外表氧化膜的 P2p 窄谱图

3.4.2 XPS 窄谱分析

以下是对 F4,F10,F77 三个试样氧化膜层的 Zr、O、P、C 四种元素的 XPS 窄谱的具体分析。表 3.1 列出了各个试样的试验条件。

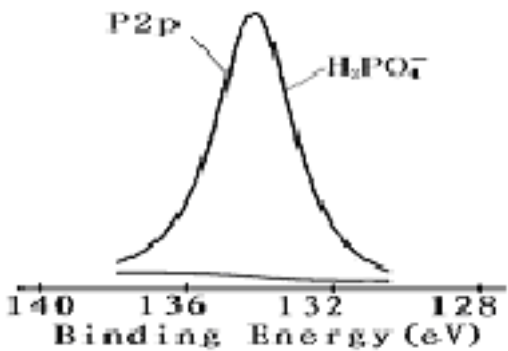


Fig.3.7 P2p spectra for the oxidized film of sample F4

图 3.7 试样 F4 外表氧化膜的 P2p 窄谱图

3.4.2.1 P 的窄谱分析

图 3.7、3.8 分别对应于试样 F4 和 F77 外表（0 Å）的 P2p 窄扫描谱。对两个试样的 P2p 谱进展分解，图 3.7 中（试样 F4）对应于结合能为 532.102eV 的峰是 H₂PO₄⁻。图 3.8 中（试样 F77）对应于结合能 128.331eV 的峰为 Zr-P 键，对应于结合能为

133.100eV 的峰是磷酸氢根 (HPO_4^{2-}), 可见在 F77 的膜层中还存在磷酸氢锆和锆的磷化物。但全部试样在距离膜层外表 1000 Å、2023 Å、3000 Å 处的 XPS 谱都没有检测到 P (F10 外表也没检测到 P), 说明 P 只在膜层表层消灭而没有渗透到膜层内部。

3.4.2.1 Zr 的窄谱分析

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/055242241003011224>