



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111206217 A
(43)申请公布日 2020.05.29

(21)申请号 202010218178.9

(22)申请日 2020.03.25

(71)申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72)发明人 曹国钦 胡俊华 邵国胜 仵康康

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 王红培

(51) Int. Cl.

C23C 14/08(2006.01)

C23C 14/16(2006.01)

C23C 14/35(2006.01)

G21C 3/07(2006.01)

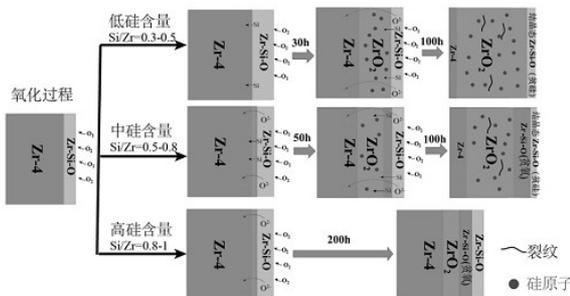
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于步骤如下:(1)靶材选取,选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,单晶硅片作为镀膜基底;(2)涂层制备:将Zr-4靶材接到与直流电源相连的靶位,将Si靶材接到与射频电源相连的靶位上,首先在镀膜基底上沉积Zr-4层,Zr-4层的厚度为800nm,之后采用反应共溅射的方法沉积Zr-Si-O薄膜。本发明涂层制备使用高真空单室三靶磁控溅射系统,涂层成分均匀、结构致密、膜基结合力好。此外,本发明制备的Zr-Si-O非晶涂层具有优异的抗氧化性及良好的耐腐蚀性能,可应用于反应堆元件的包壳材料及其他燃料组件结构部件,提高使用寿命。



1. 一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于步骤如下:

(1) 靶材选取

选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,单晶硅片作为镀膜基底;

(2) 涂层制备

将Zr-4靶材接到与直流电源相连的靶位,将Si靶材接到与射频电源相连的靶位上,先在镀膜基底上沉积Zr-4层,Zr-4层的厚度为800nm,之后采用反应共溅射的方法沉积Zr-Si-O薄膜。

2. 根据权利要求1所述的核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中靶材的厚度为6mm,直径大小为3英寸。

3. 根据权利要求1所述的核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中工作气压为0.5 Pa,Ar的气体流量为20-30 sccm,Zr-4采用直流电源,溅射功率为65-120W。

4. 根据权利要求1所述的核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用反应共溅射的方法沉积Zr-Si-O薄膜时,打开工艺气体阀门通入Ar和O₂,将Ar的气体流量设置为20-30 sccm,将O₂的气体流量设置为4-6 sccm,将真空腔室内的气压调整到3-5 Pa,Si靶材采用射频电源功率为60W-100W,之后进行沉积。

5. 根据权利要求1所述的核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,其特征在于:所述Zr-Si-O薄膜的厚度为200-400nm。

一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷涂层防护领域,具体涉及一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法。

背景技术

[0002] Zr合金目前大量用作核燃料包壳材料,但其氧化腐蚀行为限制了燃料组件的寿命。新型燃料包壳的研发需要长期的时间,并且成本较高,从科学实验到量产要有系统的产业链条支持。合金元素的微量添加和调节即会引起组织结构以及性能的极大变化。截止到目前,影响锆合金抗腐蚀的关键因素尚不清楚,我国曾引进法国M5管材技术,最终却没做出M5成品来。涂层技术是短期内最有效的方式,涂层技术的引入不会改变整个结构材料的基本性能,却可以显着提高其耐腐蚀性并减少操作过程中的吸氢量。建立完整的核级锆防护链,研制自主知识产权的核级锆合金产品,实现核级锆材的延寿,延长换料周期,已经尤为迫切,也是支撑我国核电“走出去”战略实施关键。

[0003] 在锆包壳材料上进行了表面改性,以提高防腐性能和抗氧化性能具有可行性。为了在工况条件下对包壳材料提供有效的保护,表面涂层必须均匀致密且具有良好的抗氧化性。陶瓷涂层有着耐高温、耐腐蚀、抗辐照、低蠕变等优异的性能,在核反应堆中有着很大的应用前景。研究表明通过在陶瓷中加入合适的元素以及控制陶瓷材料的成型工艺,制备出非晶陶瓷,使其内部原子的排列由长程有序变为长程无序可改善陶瓷材料脆性的缺点,避免陶瓷涂层在氧化过程中由相变产生的缺陷。此外,非晶陶瓷涂层具有低的氧扩散系数以及高温下抗腐蚀性能,这归因于其致密且无边界特征。非晶氧化物膜可以容易地消除界面原子键的晶格失配,利用原子键合的柔韧性消除界面之间的应变并导致低的界面吉布斯能量,为金属基底提供保护。

[0004] 在反应堆的正常条件下,在Zr合金表面上形成一层原位氧化膜,作为钝化膜,这确实导致了耐腐蚀性的一些提高。但是由于其弱韧性和高硬度,氧化膜通常包含小孔和波浪状裂纹,同时氧化物相变带来明显的体积膨胀和由此产生的裂纹。这可以作为腐蚀性介质的短扩散途径。Si掺杂氧化锆中可以使得氧化锆层非晶化。研究表明在ZrO₂薄膜中掺杂SiO₂的体积含量超过30 at. %时,形成的SiO₂-ZrO₂薄膜为非晶薄膜。此外,氧化锆层中的带电氧空位数由于俘获Si原子中的电子而降低,氧化锆的离子迁移率通过氧空位调节,这就导致氧离子在氧化层中的迁移率降低,因此Si元素的加入可以提高氧化层的阻氧能力。Si有良好的半导体性能以及低热中子吸收截面,这就使得Si元素在核包壳材料领域有着很大的应用前景。

发明内容

[0005] 本发明提出了一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,涂层制备使用高真空单室三靶磁控溅射系统,该技术制备的涂层成分均匀、结构致密、膜基结合力好。此外,本发明制备的Zr-Si-O非晶涂层具有优异的抗氧化性及良好的耐腐蚀性能,可应用于反应堆

元件的包壳材料及其他燃料组件结构部件,提高使用寿命。

[0006] 实现本发明的技术方案是:

一种核电用Zr-Si-O非晶防护涂层的制备方法,步骤如下:

(1) 靶材选取

选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,单晶硅片作为镀膜基底;

(2) 涂层制备

将Zr-4靶材接到与直流电源相连的靶位,将Si靶材接到与射频电源相连的靶位上,

确认靶材与阳极框绝缘、与腔体绝缘;将清洗过后的Si片放进磁控溅射真空仓内并置于旋转加热台上;关闭真空仓盖,通过机械泵和分子泵将腔室的气压抽到 5×10^{-4} Pa以下;打开工艺气体阀门通入Ar,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20-30 sccm,并通过调节分子泵的插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa;开启DC电源,将DC电源的电流调整到0.400A(± 0.005 A),电压为190V(± 2 V),打开把头挡板,预溅射15分钟,充分去除靶材上的氧化膜;预溅射之后,打开衬底遮挡板,开始溅射镀膜;在该电源功率下,沉积60分钟,Zr-4层的沉积厚度约为800nm;Zr-4层沉积完成之后,关闭DC电源,关闭靶材遮挡板,关闭衬底遮挡板,关闭工艺气体阀。

[0007] 之后采用反应共溅射的方法沉积Zr-Si-O薄膜,打开工艺气体阀门通入Ar和O₂,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20-30 sccm,将O₂的气体流量设置为4-6 sccm,并通过调节分子泵的插板阀,将真空腔室内的气压调整到3-5 Pa(± 0.01 Pa);射频(RF)电源预热完成之后,打开Si靶材的把头遮挡板。打开RF电源,调整功率,待Si靶材起辉后,调整分子泵插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa;对Si靶材进行预溅射,时间为15分钟;预溅射之后,打开Zr-4靶材的把头遮挡板,打开DC电源,调整DC电源的电压电流。打开衬底遮挡板,进行共溅射。共溅射完成之后,依次关闭衬底遮挡板、DC电源、RF电源、把头遮挡板、工艺气体阀门、气体流量计、分子泵插板阀、分子泵、机械泵,最后破真空将样品取出。

[0008] 步骤(2)中,在非晶Zr-Si-O薄膜沉积过程中,为了提高膜层的均匀性,基底以一定的速率旋转,工作气压范围在0.5 Pa左右;Zr-4采用直流电源功率为65W-120W,Si靶材采用射频电源功率为60W-100W;靶材与基底之间的距离为4.5cm。

[0009] 步骤(2)中,高能量的等离子体持续轰击靶材表面将产生很高的热量,为了防止靶材熔化,在靶材的下方连续不断的通入循环水,将多余的热量带走,同时循环水的热量被外接的水冷机带走,使整个系统的温度不至于太高。

[0010] 所述步骤(1)中靶材的厚度为6mm,直径大小为3英寸,靶材成分为99.999%。

[0011] 所述步骤(2)中工作气压为0.5 Pa,Ar的气体流量为20-30 sccm,Zr-4采用直流电源,溅射功率为65-120W。

[0012] 所述的非晶Zr-Si-O涂层中,元素均匀分布,无结晶相出现,结构均匀,膜的厚度为200-400nm。

[0013] 从元素选择角度:设计和制备抗氧化涂层,关键在于涂层结构的稳定性,以及对氧扩散的阻碍作用。陶瓷涂层相对于金属涂层在高温氧化方面有着优良的结构稳定性。氧化锆是锆合金原位生长的锆合金保护涂层,与锆合金结合力稳定;纯硅作为涂层在高温下展现出了良好的抗氧化性能,同时Si可以使得整个体系非晶化,可以修复陶瓷涂层内部的空洞和裂纹;因此选用Zr、Si、O三种元素。

[0014] 从Zr-Si-O涂层结构角度:在锆合金表面原位形成的氧化锆存在晶界、缺陷以及晶型转变内应力,Si的加入有助于形成非晶Zr-Si-O涂层,不存在氧离子快速扩散通道,达到阻氧的效果。另外体系中Si的存在可以修复氧化锆结晶产生的裂纹和空洞,达到一个自修复的目的,从而增强Zr-Si-O涂层的结构稳定性。

[0015] 从实验结果的角度:首先制备了结晶态的氧化锆涂层作为对比参照,然后在氧化锆中添加硅元素,当Si/Zr为0.3-0.5时,在经历了400°C、30h氧化后,Zr-Si-O薄膜明显展示出了更好的保护效果。但是在经历了400°C不同时间空烧氧化后,涂层中的硅元素逐渐向内部扩散,这主要是因为涂层内部原子排列比较疏松。说明该涂层本身在氧化环境下并不稳定,元素扩散激活能较小,由于化学势的作用,硅元素通过固相界面向内扩散。由于硅含量的减少,涂层逐渐演变成结晶态的氧化锆涂层,进而失去阻氧能力。考虑到硅氧键比锆氧键更短,Si/Zr提升到0.5-0.8时,硅的内扩散仍然存在,涂层的结构稳定性和阻氧能力得到一定的提高。随着氧化的进行涂层演变为双层结构layer 1和layer 2,主要由于发生了界面反应:Zr基底中的Zr与Zr-Si-O涂层中的氧发生反应,因此Zr-Si-O层底部形成了一个Zr-Si-O的贫氧层即为layer 2。由于硅离子的内扩散和layer 2层的生长,Zr-4合金层还是持续不断受到氧离子的侵袭,氧化来源主要是外界扩散的氧和Zr-Si-O层中的氧。需要说明的是,当硅含量很低的时候,由于外界氧的扩散极易发生并与锆基底结合,氧化物基体界面处的氧分压较高,因此Zr-Si-O涂层和锆合金界面没有反应发生和贫氧层layer 2的出现。

[0016] 为了进一步提升涂层的稳定性和原子排列密度,制备了Si/Zr为0.8-1的涂层。在样品氧化时,涂层中Si的内扩散几乎消失,主要是因为随着硅含量的增加Zr-Si-O中键合逐渐演变成三维网络模式,键能得到增强。此时涂层中的元素扩散激活能升高,底部的Zr-4层氧化膜厚度成抛物线变化,并逐渐趋于稳定。需要说明的是,在氧化初期涂层中的氧同样有部分通过界面扩散至Zr-4层,快速演变为双层结构,并且layer 2的厚度趋于稳定,layer 1/layer 2的界面不再推移。随后的氧化中layer 2的厚度轻微的减少,是因为layer 2少量的氧继续发生轻微内扩散。当layer 2层中的氧含量降至10 at. %时,基本演变成一个非晶锆硅层,此时氧原子的内扩散基本停止,达到一个稳定的阻氧效果。通过对氧化动力学行为进行曲线拟合发现其明显优于文献报道的常规锆合金。

[0017] 本发明的有益效果是:

本发明利用高真空单室三靶磁控溅射薄膜沉积系统制备涂层,在非晶Zr-Si-O薄膜沉积过程中用的是反应共溅射。共溅射相对于单靶溅射来说,可以通过控制两个靶材功率有效调控锆硅的比例,此外反应溅射比镀纯氧化物靶材的优势在于可以通过调控氧气流量使得镀出来的薄膜氧缺陷可控。

[0018] 本发明涂层结合了非晶以及陶瓷材料的优势,涂层结构致密,在马弗炉(400 °C)中进行了长时间(200 h)氧化实验后,显示出很好的阻氧效果且非晶Zr-Si-O涂层依然稳定存在。表明在该环境下的涂层具有良好的抗氧化性。

[0019] 本发明提供了用于锆合金表面防护的涂层应用,所述的非晶Zr-Si-O薄膜作为抗氧化涂层,应用于核燃料包壳材料的防护,或者其他高温抗氧化领域。重要的特征是,氧化过程中界面形成多级结构的抗氧化非晶层,并且反应界面的形成导致涂层基体之间的结合紧密。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图1为本发明的对比实验Zr-4薄膜在400°C/30小时氧化后截面形貌图和元素分布。

[0022] 图2为本发明的对比实验ZrO₂/Zr-4样品400°C/100小时氧化后的截面形貌图和元素分布。

[0023] 图3为本发明的ZrSiO/Zr-4样品在400°C/100小时氧化截面TEM图像和氧元素含量。

[0024] 图4为本发明的ZrSiO/Zr-4样品不同氧化时间ZrO₂和layer 2厚度。

[0025] 图5为本发明的不同成分下的ZrSiO涂层的抗氧化效果示意图。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 实施例1

选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,用单晶硅片作为镀膜基底,依次用丙酮、酒精、以及去离子水进行超声处理20分钟,然后用高纯氮气气枪吹干备用;当腔室真空度达到 5×10^{-4} mbar左右时,首先沉积Zr-4层。将Zr-4靶材接到与直流(DC)电源相连的靶位上。将Si靶材接到与射频(RF)电源相连的靶位上。腔室的气压达到 5×10^{-4} Pa以下时,打开工艺气体阀门通入Ar,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20sccm,并通过调节分子泵的插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa(± 0.01 Pa);开启DC电源,将DC电源的电流调整到0.400A(± 0.005 A),电压为190V(± 2 V),开始溅射镀膜;在该电源功率下,沉积60分钟,Zr-4层的沉积厚度约为800nm。

[0028] 共溅射沉积非晶Zr-Si-O薄膜的沉积。打开工艺气体阀门通入Ar和O₂,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20sccm,将O₂的气体流量设置为5 sccm,调整分子泵插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa;进行共溅射时,控制Si靶材的RF电源功率为60W,Zr-4靶材的DC电源功率为110W。

[0029] 实施例2

选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,用单晶硅片作为镀膜基底,依次用丙酮、酒精、以及去离子水进行超声处理20分钟,然后用高纯氮气气枪吹干备用;当腔室真空度达到 5×10^{-4} mbar左右时,首先沉积Zr-4层。将Zr-4靶材接到与直流(DC)电源相连的靶位上。将Si靶材接到与射频(RF)电源相连的靶位上。腔室的气压达到 5×10^{-4} Pa以下时,打开工艺气体阀门通入Ar,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20sccm,并通过调节分子泵的插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa(± 0.01 Pa);开启DC电源,将DC电源的电流调整到0.400A(\pm

0.005A),电压为190V($\pm 2V$),开始溅射镀膜;在该电源功率下,沉积60分钟,Zr-4层的沉积厚度约为800nm。

[0030] 共溅射沉积非晶Zr-Si-O薄膜的沉积。打开工艺气体阀门通入Ar和O₂,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为25sccm,将O₂的气体流量设置为6 sccm,调整分子泵插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa;进行共溅射时,控制Si靶材的RF电源功率为80W,Zr-4靶材的DC电源功率为110W。

[0031] 选用Zr-4、纯Si靶材作为溅射靶材,用单晶硅片作为镀膜基底,依次用丙酮、酒精、以及去离子水进行超声处理20分钟,然后用高纯氮气气枪吹干备用;当腔室真空度达到 5×10^{-4} mbar左右时,首先沉积Zr-4层。将Zr-4靶材接到与直流(DC)电源相连的靶位上。将Si靶材接到与射频(RF)电源相连的靶位上。腔室的气压达到 5×10^{-4} Pa以下时,打开工艺气体阀门通入Ar,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20sccm,并通过调节分子泵的插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa($\pm 0.01Pa$);开启DC电源,将DC电源的电流调整到0.400A($\pm 0.005A$),电压为190V($\pm 2V$),开始溅射镀膜;在该电源功率下,沉积60分钟,Zr-4层的沉积厚度约为800nm。

[0032] 共溅射沉积非晶Zr-Si-O薄膜的沉积。打开工艺气体阀门通入Ar和O₂,通过气体流量计将Ar的气体流量设置为20sccm,将O₂的气体流量设置为5 sccm,调整分子泵插板阀,将真空腔室内的气压调整到0.5 Pa;进行共溅射时,控制Si靶材的RF电源功率为80W,Zr-4靶材的DC电源功率为75W。

[0033] 对实例1涂层进行检测,结果如下;

一、涂层质量表征

利用透射电子显微镜(TEM,FEI TecnaiG2 F20)分析涂层样品的截面形貌特征、成分分布和晶体结构。

[0034] 二、涂层的抗氧化性

涂层的抗氧化性实验在马弗炉中进行,温度设置为400℃,时间范围为10~200小时。氧化后的样品通过离子减薄仪制备成TEM截面样品,观察分析截面形貌及成分。通过对比不同时间下钎层的氧化厚度增加情况来判断最佳的非晶Zr-Si-O薄膜的氧化成分。此外采用无涂层保护的钎4合金和氧化钎涂层保护的样品作为对比参照。利用透射电子显微镜(TEM,FEITecniG2 F20)分析了氧化后涂层的结构成分变化,根据样品截面形貌特征变化来判断涂层的抗氧化性及耐腐蚀性,再结合成分分析来判断氧化后的产物。

[0035] 图1显示了无涂层保护的钎4层在400℃/30小时氧化后截面形貌图和元素分布。可以看出整个钎4层均被氧化,并且氧化后出现严重的开裂现象,这是相变诱导的应力开裂,导致材料失效。图2为本发明的对比实验ZrO₂/Zr-4样品400℃/100小时氧化后的截面形貌图和元素分布。从氧元素的线扫结果可以看出Zr-4层已经完全被氧化。

[0036] 实例1中的涂层经过长时间的空气氧化实验后的结果如图3所示,根据EDS成分分析可知,随着氧化的进行,非晶Zr-Si-O薄膜演变为稳定的双层结构,并且界面处结合良好。随着氧化时间的增加下面的钎氧化层厚度有限,成典型的抛物线形式,并且layer2层趋于稳定,如图4所示,相对于传统氧化钎钝化层展现出了良好的抗氧化性能。

[0037] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

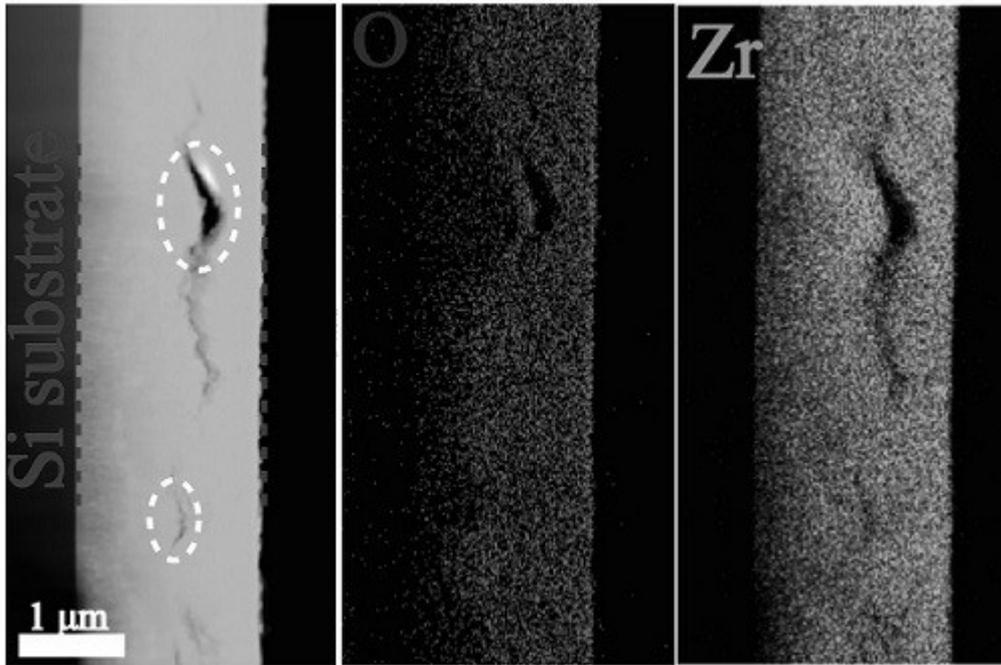


图1

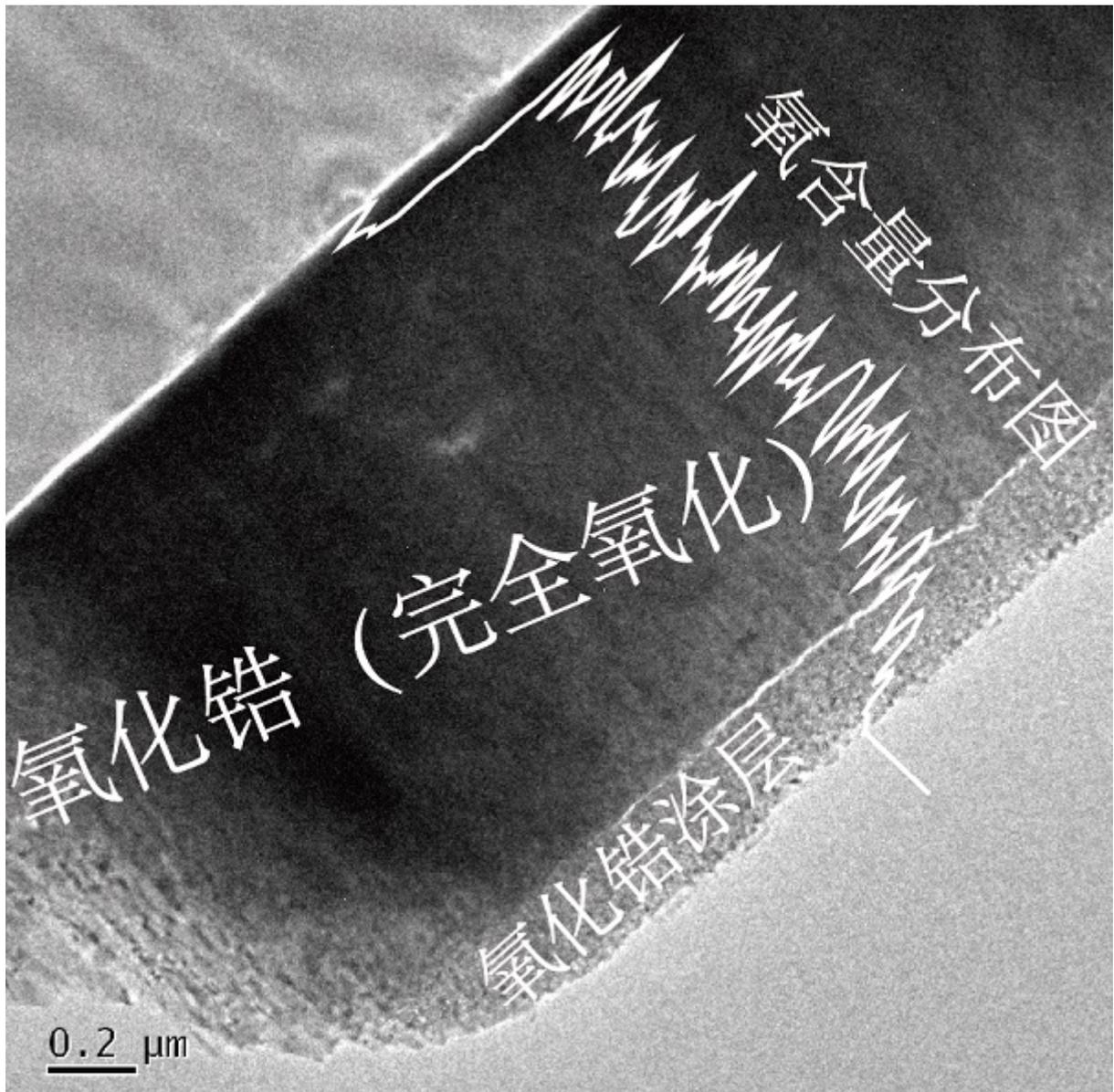


图2

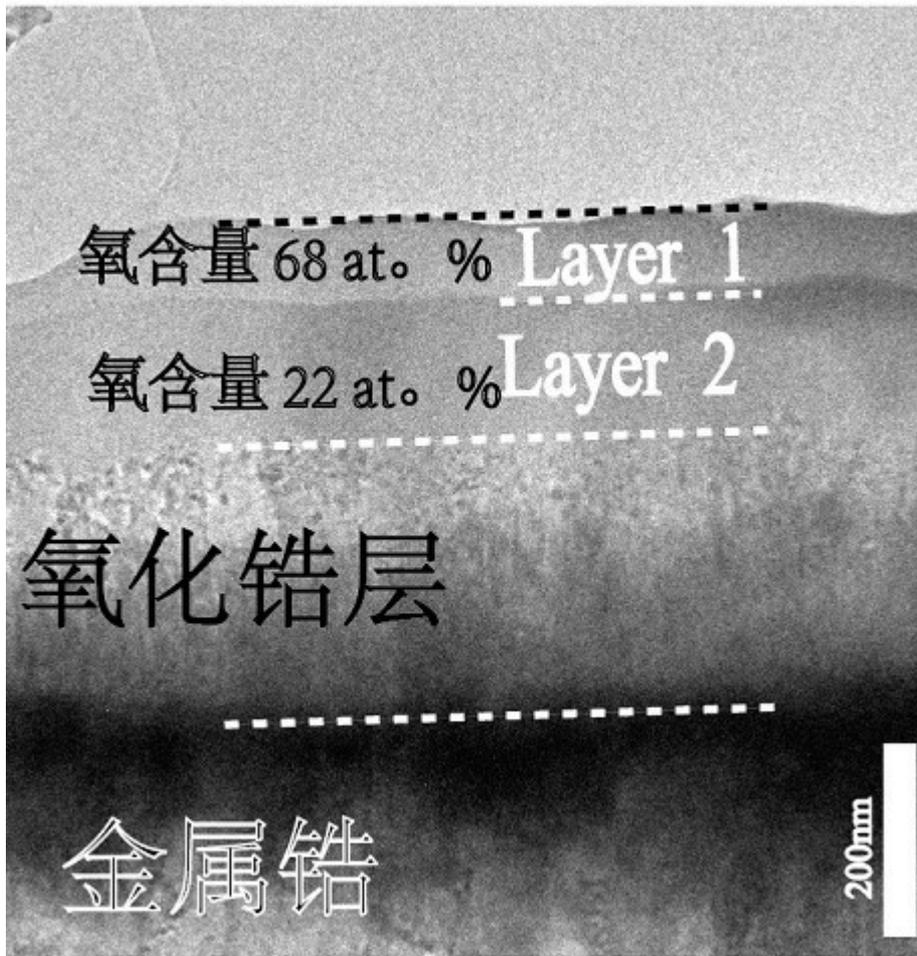


图3

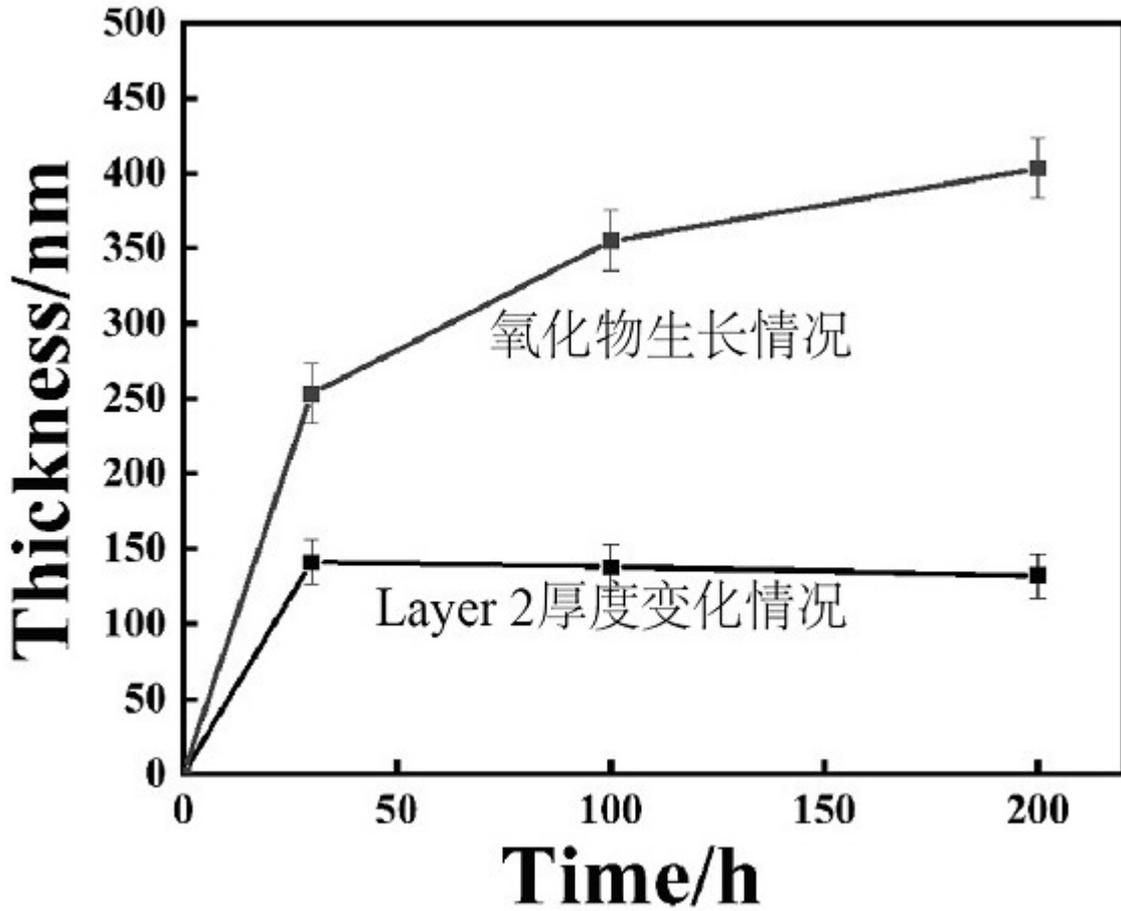


图4

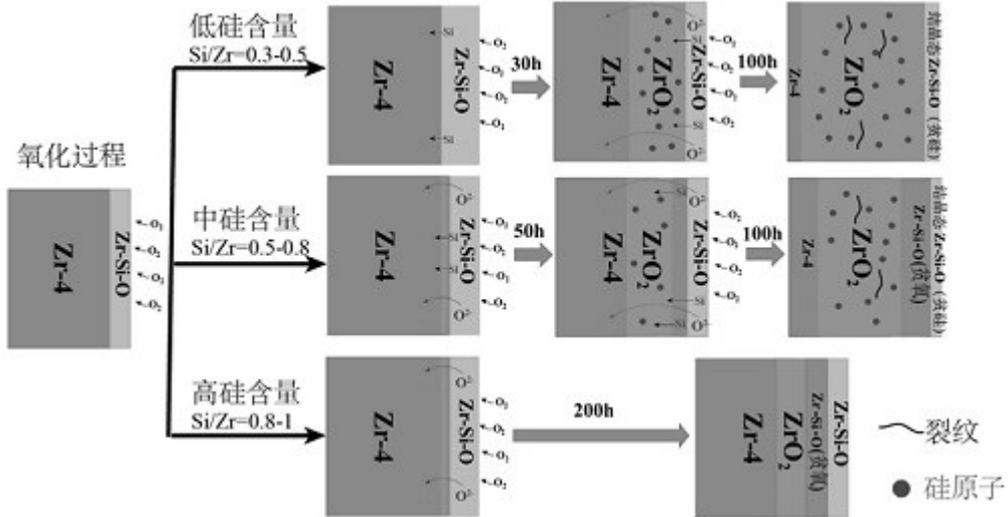


图5