

溶胶 pH 值对氢化锆表面阻氢膜层性能的影响

鞠红民^{1,2}, 陈伟东^{1,3}, 闫淑芳¹, 刘婷¹, 马文^{1,3}, 韩继鹏⁴

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 烟台南山学院, 山东 烟台 265713; 3. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051; 4. 内蒙古自治区锅炉压力容器检验研究院, 呼和浩特 010020)

摘要: **目的** 采用溶胶-凝胶法在氢化锆表面制备氧化锆阻氢膜层, 探究溶胶 pH 值对阻氢膜层性能的影响。**方法** 以正丙醇锆为前驱体, 通过滴加盐酸分别得到 pH 值为 1、3、5、7、9 的溶胶。利用扫描电子显微镜 (SEM)、激光共聚焦显微镜 (CLSM) 和 X 射线衍射仪 (XRD), 分析了氧化锆膜层的截面形貌、表面形貌和物相组成, 并利用真空脱氢实验测试了膜层的阻氢性能。**结果** 溶胶 pH 值影响溶胶的涂覆性能, 致使氢化锆基体表面所得膜层的连续性、均匀性及厚度存在差异。溶胶 pH 值的变化对形成膜层的物相组成没有显著影响, 所得膜层由单斜相氧化锆 ($m\text{-ZrO}_2$) 和四方相氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$) 组成。当 pH 值在 1~9 范围内时, 随着溶胶 pH 的增加, 膜层中 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数和 PRF 值均呈现出先升高后降低的变化趋势, $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数介于 13.16%~46.84% 之间, 膜层的 PRF 值介于 10.13~19.46 之间。**结论** 溶胶 pH 值影响溶胶的涂覆性能, 进而影响膜层质量、膜层中各物相的含量以及膜层的阻氢效果。当溶胶 pH 值为 3 时, 溶胶涂覆性能良好, 所得氧化锆膜层均匀、连续, 膜层较厚且致密, 膜层中 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数最大, 为 46.84%, 同时膜层的氢渗透降低因子 (PRF 值, Permeation Reduction Factor) 达到最大值 19.46。

关键词: 氢化锆; 溶胶-凝胶法; 氧化锆; 阻氢膜层; PRF 值

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0098-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.014

Effect of Sol pH Values on Properties of Hydrogen Resistance Films on the Surface of Zirconium Hydride

JU Hong-min^{1,2}, CHEN Wei-dong^{1,3}, YAN Shu-fang¹, LIU Ting¹, MA Wen^{1,3}, HAN Ji-peng⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Yantai Nanshan University, Yantai 265713, China; 3. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings Technology, Hohhot 010051, China; 4. Inner Mongolia Autonomous Region Boiler Pressure Vessel Inspection and Research Institute, Hohhot 010020, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare ZrO_2 films on the surface of zirconium hydride, so as to investigate the effects of Sol pH on hydrogen resistance films. With zirconium n-propoxide as precursor, the sol with pH values of 1, 3, 5, 7 and 9 was ob-

收稿日期: 2018-07-06; 修订日期: 2018-10-12

Received: 2018-07-06; Revised: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51164023, 51364026); 内蒙古自然科学基金 (2016MS0505)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51164023, 51364026); Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2016MS0505)

作者简介: 鞠红民 (1990—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面技术。

Biography: JU Hong-min (1990—), Male, Master, Research focus: surface technology.

通讯作者: 陈伟东 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为锆铪冶金、表面技术。邮箱: weidongch@163.com

Corresponding author: CHEN Wei-dong (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: zirconium, hafnium metallurgy, surface technology. E-mail: weidongch@163.com

tained by adding hydrochloric acid. The cross-sectional morphologies, surface morphologies and phase composition of the as-prepared ZrO_2 coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscope (CLSM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Hydrogen permeation resistance performance was characterized by vacuum dehydrogenation experiment. The pH of precursor solution had a considerable influence on the film properties and caused difference to the continuity, uniformity and thickness. In contrast, there was no significant change in phase composition, and the ZrO_2 films obtained at varied pH mainly consisted of monoclinic phase (m- ZrO_2) and tetragonal phase (t- ZrO_2) zirconia. The volume fraction of t- ZrO_2 and permeation reduction factor (PRF) value of the film exhibited a downward parabolic trend when the pH value was increased from 1 to 9, and the volume fraction of t- ZrO_2 and PRF value varied in the range of 13.16% to 46.84% and 10.13 to 19.46, respectively. The pH values of precursor solutions has a considerable effect on the paintability of the sol, thus exerting a direct effects on the quality, phase composition and hydrogen permeation resistance of the ZrO_2 films. Particularly, the optimized ZrO_2 -film coated zirconium hydrides are obtained at the pH value of 3, and the thick films are dense, continuous and uniform, where the max volume fraction of t- ZrO_2 and PRF (permeation reduction factor) value are 46.84% and 19.46, respectively.

KEY WORDS: zirconium hydride; sol-gel method; zirconia film; hydrogen resistance films; PRF value

氢化锆具有中子捕获截面小、含氢密度高、热稳定性好等特点,是核工业中理想的中子慢化材料^[1],但在工作温度范围内,氢化锆中的氢析出会影响其使用寿命^[2],在氢化锆表面制备阻氢膜层可提高慢化材料的使用寿命^[3]。研究证实,氧化物是一种较好的阻氢渗透材料^[4]。在氢化锆表面制备氧化物阻氢膜层的方法有微弧氧化法、原位氧化法、电镀法、溶胶-凝胶法等^[5-8]。其中,溶胶-凝胶法具有操作简单、合成温度低、材料成分可控、适于复杂构型基体、易获得稳定且涂覆性能好的溶胶等特点,因而备受重视^[9]。已有研究表明,采用溶胶-凝胶法可在氢化锆表面制备具有一定阻氢效果的膜层^[10]。

影响溶胶-凝胶法制备阻氢膜层的因素较多,其中,溶胶 pH 值决定着溶胶中 H^+ 和 OH^- 的数量,对溶胶凝胶过程的影响较大,是控制凝胶时间、涂覆性能及膜层质量的重要参数^[11]。范秀娟等以氧氯化锆无机盐类为前驱体,在氢化锆表面制备了氧化物阻氢膜层,发现溶胶 pH 值影响凝胶形成过程中的水解和缩聚进程,进而影响氧化锆膜层的阻氢效果,随着溶胶 pH 增加,膜层的厚度及质量呈现出先增加后减小的趋势,并得出溶胶 pH=5 时可获得较为理想的氧化锆膜层^[12]。但是,以氧氯化锆为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备阻氢膜层时,胶体极易出现沉淀、涂覆性能差等问题,而选用正丙醇锆为前驱体时,不仅能够提高胶体的稳定性,还可以改善溶胶的涂覆效果。对于以金属醇盐为前驱体的溶胶体系,通过探究热处理温度及 Zr^{4+} 浓度对膜层的影响规律可知^[8,13],与氧氯化锆相比,正丙醇锆为前驱体可获得厚度及致密性更加良好的氧化锆膜层,但溶胶 pH 值对所制备氧化锆阻氢膜层的影响尚不明确。鉴于此,本文以正丙醇锆为前驱体,采用溶胶-凝胶法在氢化锆表面制备具有防氢渗透功能的氧化锆膜层,通过滴加盐酸来控制溶胶的 pH 值,研究 pH 值对溶胶涂覆效果、膜层物相组

成及其阻氢性能的影响,期望对氢化锆表面氧化物阻氢膜层的制备技术提供指导。

1 试验

1.1 膜层制备

实验将氢化锆($\text{ZrH}_{1.8}$)基体线切割成 $\phi 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆柱试样,用水砂纸逐级打磨,然后将试样依次使用丙酮、无水乙醇和去离子水在超声波振荡器中清洗 20 min,放入干燥箱中干燥备用。

以正丙醇锆($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$,质量分数 70%)为前驱体,正丙醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$,分析纯)为有机溶剂,乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$,分析纯)为络合剂,二乙醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$,分析纯)为成膜促进剂,制备溶胶,其中 $n(\text{Zr}^{4+}) : n(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) : n(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2) = 2 : 43 : 13$ 。采用盐酸调节溶胶的 pH 值,分别获得 pH 值为 1、3、5、7、9 的溶胶。将所得溶胶在室温下密封陈化。

采用浸渍提拉法将上述溶胶涂覆于氢化锆试样表面,待溶胶干燥后,将其置于马弗炉内升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,随炉冷却至室温,对样品进行表征和性能测试。

1.2 组织观察及性能测试

文中采用 Quanta FEG 650 型场发射电子显微镜(FE-SEM)观察膜层的截面形貌。采用涡流测厚仪测量膜层厚度。采用 LSM-700 激光共聚焦显微镜(CLSM)观察膜层的表面形貌。采用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪(XRD)分析膜层的物相组成。膜层的阻氢性能采用真空脱氢实验进行测试,该方法是将涂膜后的试样在真空条件下于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 50 h,通过测量样品的失氢量来评价膜层的阻氢效果,阻氢效果用氢渗透降低因子(PRF, Permeation Reduction Factor)^[14-15]表述。膜层中单斜相氧化锆的体积分数

根据 $m\text{-ZrO}_2(\bar{1}11)$ 、 $m\text{-ZrO}_2(111)$ 、 $t\text{-ZrO}_2(101)$ 晶面的衍射峰积分强度进行计算,其计算公式如下^[16]:

$$X = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (1)$$

$$v_m = \frac{1.311X}{1 + 0.311X} \quad (2)$$

其中, X 为膜层中单斜相氧化锆衍射峰与四方相氧化锆衍射峰的积分强度比, v_m 为膜层中单斜相氧化锆的体积分数。

2 结果及分析

2.1 溶胶 pH 值对氧化锆膜层截面形貌的影响

图 1 为不同溶胶 pH 值下在氢化锆基体表面获得的氧化锆膜层的截面 SEM 图。当溶胶 pH 值较小时,氢化锆表面的氧化锆膜层较薄、不连续,且致密性较差,如图 1a 所示。随着溶胶 pH 值的增大,溶胶的涂覆性能明显改善,当 pH 值在 3~7 范围内时,溶胶的黏度适中,涂覆性能较好,可在氢化锆表面获得完整、连续且致密的氧化锆膜层,如图 1b、d 所示。当溶胶 pH 值继续增大至 9 时,可以获得连续的氧化锆膜层,但膜层中存在较多的裂纹,致密性变差,如图 1e 所示。

示。溶胶的 pH 值亦可影响氧化锆膜层的厚度,由图 1 可知,当溶胶 pH 值为 3 时,所得氧化锆膜层最厚,其厚度约为 $16.1 \mu\text{m}$ 。

溶胶 pH 值是影响溶胶涂覆性能的主要因素, pH 值会影响溶胶中 H^+ 和 OH^- 的浓度,当 pH 值较小时,溶胶内的 H^+ 浓度较高,过多的 H^+ 阻碍了正丙醇锆的水解过程,抑制了醇盐的缩聚过程^[17],生成的聚合物交联度低,胶体的涂覆性能差,进而影响到膜层的连续性、致密性及厚度。适宜的 pH 值可以有效抑制正丙醇锆的水解过程,并促进缩聚反应的进行,形成稳定的氧化锆溶胶,从而获得涂覆性能良好的胶体。此外,溶胶中 H^+ 和 OH^- 的浓度改变会使胶粒表面的电荷量发生变化,当胶粒的表面呈电中性时,对应的 pH 值为零电点 (pH_{PZC} , Point of charge)^[18],此时,胶粒间通过布朗运动相互碰撞的几率相同,胶粒分布均匀,有利于膜层生长。当 pH 值过小或者过大时,在静电力的作用下,胶体粒子间的排斥力增大,造成胶体粒子难以聚集长大,在后续热处理过程中形成的氧化锆膜层的连续性和均匀性变差^[19]。当溶胶 pH 值为 3 时,膜层的连续性和致密性好,膜层较厚,说明以正丙醇锆为前驱体的氧化锆溶胶体系的零电点 (pH_{PZC}) 可能在 3 附近^[20]。

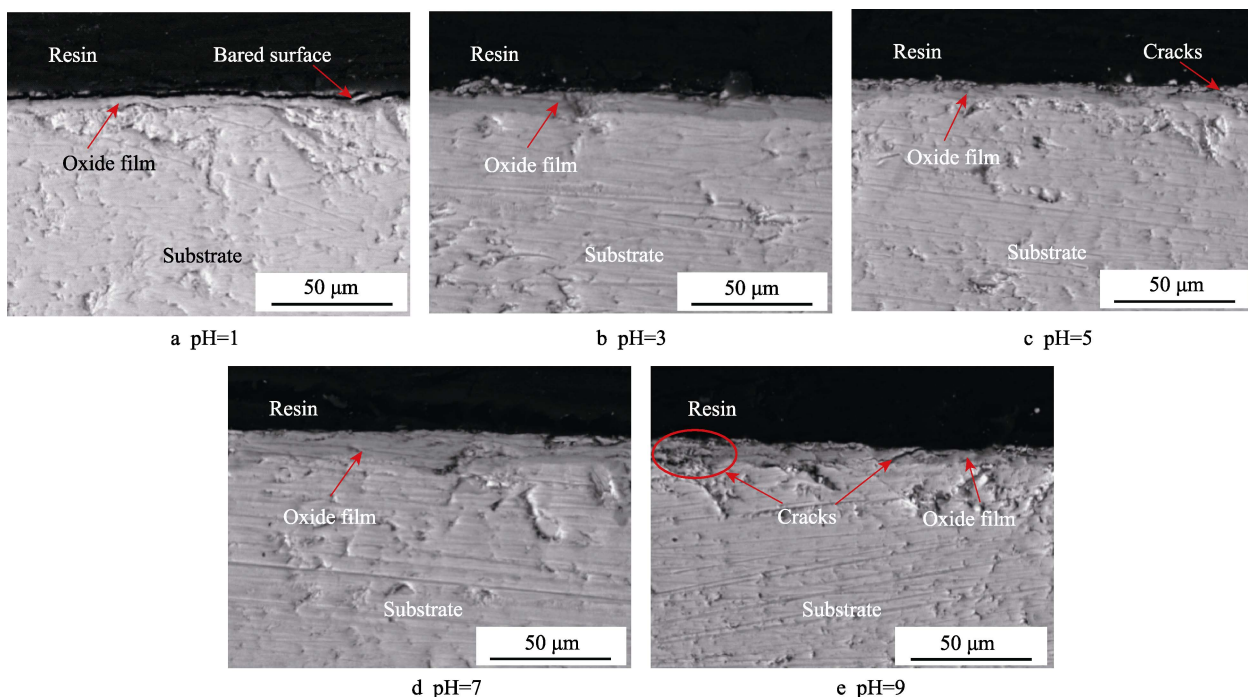


图 1 不同溶胶 pH 值下氢化锆表面所得氧化锆膜层的截面 SEM 图

Fig.1 SEM cross-section images of zirconia films on the surface of zirconium hydride under different pH values of sol

2.2 溶胶 pH 值对氧化锆膜层表面形貌的影响

为了进一步考察溶胶 pH 值对溶胶涂覆性能的影响,对膜层的表面形貌进行分析。不同溶胶 pH 值下所得氧化锆膜层的表面 3D 形貌如图 2 所示。从图 2

可以看出,在不同溶胶 pH 值下,氢化锆基体表面氧化锆膜层的均匀性、连续性以及表面粗糙度有差异,但随着溶胶 pH 值的增加,膜层的表面形貌未呈现出明显的规律性。当溶胶 pH 值为 3 时,氧化锆膜层连续均匀,表面粗糙度 (R_a) 为 $0.536 \mu\text{m}$,表明溶胶的

涂覆效果较好, 如图 2b 所示。当溶胶 pH 值为 7 时, 膜层表面较均匀, 其 R_a 值为 $0.491 \mu\text{m}$, 如图 2d 所示。

当 pH 值为 9 时, 膜层的均匀性和连续性差, 说明溶胶的涂覆性能变差, 如图 2e 所示。

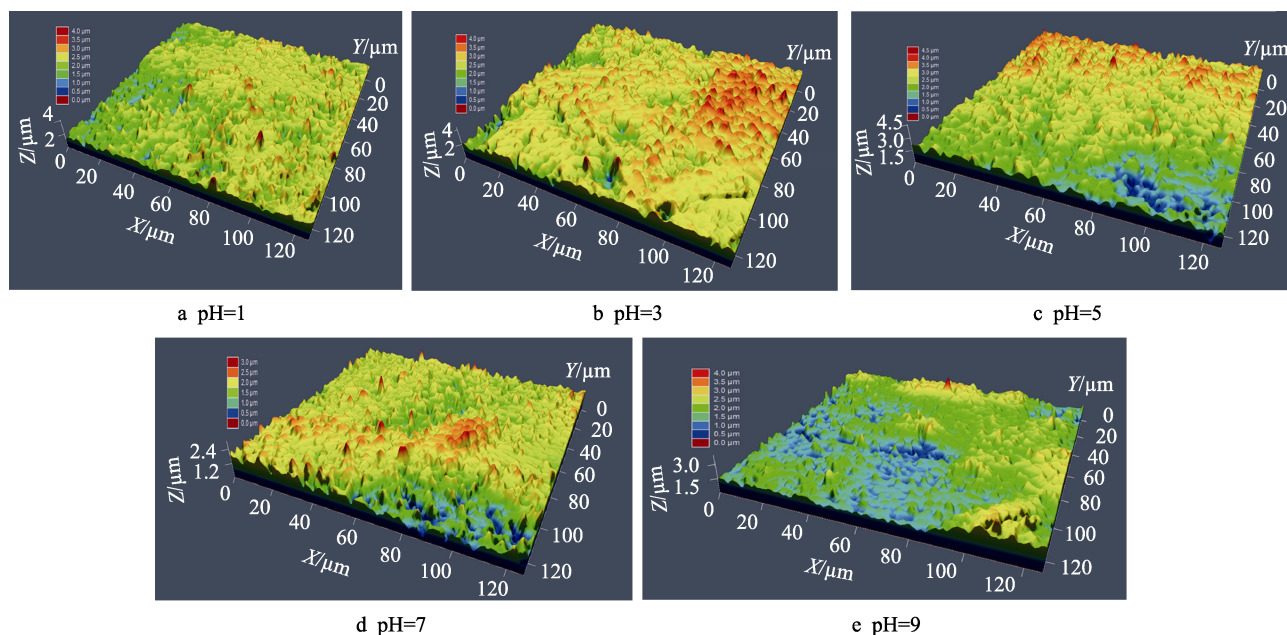


图 2 不同溶胶 pH 值下氧化锆膜层的表面 3D 形貌

Fig.2 3D surface micrographs of zirconia films under different pH values of sol

胶体的涂覆性能直接影响膜层的表面形貌, 当溶胶 pH 值过低或者过高时, 在静电力的作用下, 胶体粒子间的排斥力增大, 胶体的涂覆性变差^[21], 导致在热处理过程中形成的氧化锆膜层的连续性和均匀性变差。当 pH 值为 3 时, 膜层连续、均匀, 膜层的涂覆效果好, 结合图 1 所得结论, 进一步说明以正丙醇锆为前驱体的氧化锆溶胶体系的零电点 (pH_{PZC}) 在 3 附近。当溶胶 pH 值为 7 时, 以正丙醇锆为前驱体的氧化锆溶胶体系呈电中性, 但胶粒表面仍带电荷, 溶胶的涂覆效果较好, 同样可以在氧化锆表面形成较均匀的氧化锆膜层。

2.3 溶胶 pH 值对氧化锆膜层物相组成的影响

图 3 为不同溶胶 pH 值下氧化锆膜层的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 溶胶 pH 值的变化对氧化锆膜层的物相组成没有显著影响, 膜层均由单斜相氧化锆 (m-ZrO_2) 和四方相氧化锆 (t-ZrO_2) 组成, 但随着溶胶 pH 值的变化, 膜层中 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 的体积分数不同。根据 X 射线衍射图谱中氧化锆各相衍射峰的积分强度, 计算出 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 的体积分数如图 4 所示。结果表明, pH 为 1~9 时, t-ZrO_2 的体积分数在 13.16%~46.84% 范围内变化, 随着 pH 的增加, 呈现出先升高后降低的趋势。当溶胶 pH 值为 3 时, 氧化锆中 t-ZrO_2 的体积分数最大, 其值为 46.84%。

通常, 低温下氧化锆以单斜相稳定存在, 温度较高时才会向亚稳态的四方相转变^[22]。从相转变过程所需的晶格畸变能可知^[23], 采用溶胶-凝胶法制备的氧化锆膜层在热处理初期为无定形结构, 而 t-ZrO_2 为亚

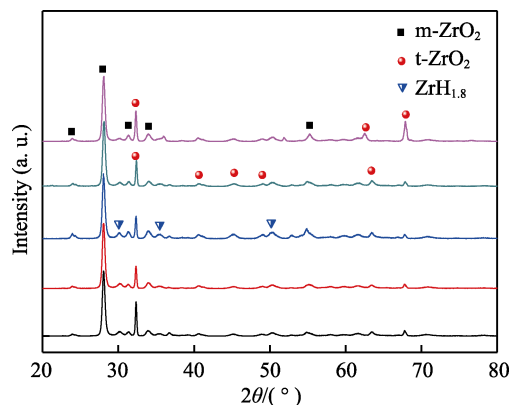


图 3 不同溶胶 pH 值下所得氧化锆膜层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of zirconia films under different pH values of sol

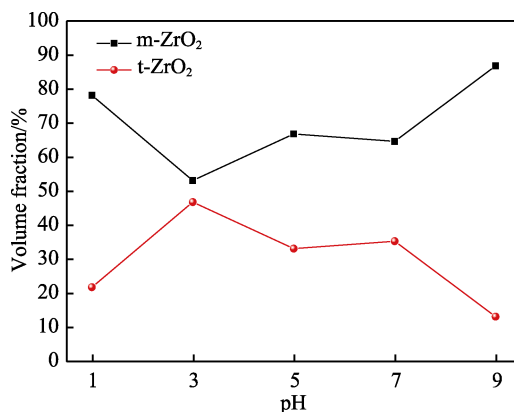


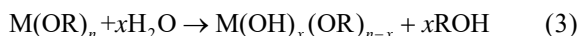
图 4 不同溶胶 pH 下所得氧化锆膜层中 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 的体积分数

Fig.4 Volume fraction of m-ZrO_2 and t-ZrO_2 in zirconia films under different sol pH values

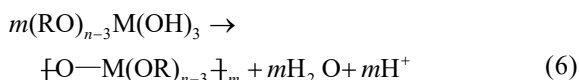
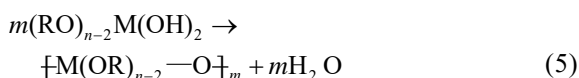
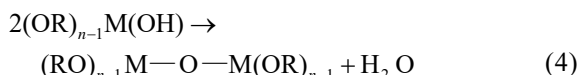
稳态结构, 无定形态的近程有序结构与四方相氧化锆的晶体结构相似, 使得无定形态氧化锆克服较小的晶格畸变能即可转变为 $t\text{-ZrO}_2$ 。因此, 低温下无定形态氧化锆优先形成 $t\text{-ZrO}_2$ ^[14]。随着温度的升高, 低温下亚稳态的 $t\text{-ZrO}_2$ 逐渐转变为 $m\text{-ZrO}_2$, 氧化锆膜层表现为复相结构^[24-25]。

溶胶 pH 的变化可能会影响氧化锆的相转变过程^[17,26]。将正丙醇锆溶于正丙醇中, 其反应通式如下。

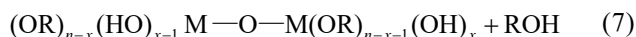
水解反应:



缩聚反应:



此外, 羟基与烷氧基之间也可以缩合:



其中, M(OR)_n 为金属醇盐, n 为金属 M 的原子价, R 代表烷基。在正丙醇锆水解缩聚的过程中, 溶胶的 pH 值不同, 其反应机理不同, 并产生结构、形态不同的缩聚物^[26]。当 pH 值较低时, 正丙醇锆的缩聚反应远大于水解反应, 此时, 水解由 H^+ 的亲电机理引起^[27], 在正丙醇锆完全水解前, 缩聚反应已经开始, 因此得到的缩聚物交联度较低。随着 pH 值的增加, 缩聚物的交联度提高, 更有利于 $t\text{-ZrO}_2$ 的形成。当 pH 值较高时, 体系内的水解反应由 OH^- 的亲核取代引起^[28], 正丙醇锆的水解速度大于亲核速度, 形成结构更加对称、交联度更高的大分子聚合物, 并在热处理过程中更易形成 $m\text{-ZrO}_2$ ^[26,29]。由此可知, 溶胶 pH 值变化会影响后续氧化膜中 $m\text{-ZrO}_2$ 与 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数。本文氧化锆膜层的 XRD 衍射图谱中出现了氢化锆 ($\text{ZrH}_{1.8}$) 的衍射峰, 主要是由于氧化锆膜层较薄, X 射线能够穿透膜层, 进而反映出基体氢化锆 ($\text{ZrH}_{1.8}$) 的衍射信息。

2.4 溶胶 pH 值对氧化锆膜层阻氢性能的影响

图 5 为氧化锆膜层的 PRF 值随溶胶 pH 值的变化曲线。从图 5 可以看出, 随溶胶 pH 值的增加, 膜层的 PRF 值呈现出先增加后减小的趋势。当溶胶 pH 在 1~9 范围内时, 膜层的 PRF 值在 10.13~19.46 之间变化。溶胶 pH 值为 3 时, 膜层的 PRF 值达到最大值, 为 19.46。

阻氢膜层的主要作用是阻碍氢化锆分解时产生的氢原子在氧化锆膜层中的扩散, 阻止氢原子到达自由表面^[30]。四方相结构的氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$) 膜层对氢原子的扩散具有更好的阻碍作用, 从而对基体起到较

好的防护效果^[31]。由图 5 可知, 不同溶胶 pH 值下形成的氧化锆膜层均含有 $t\text{-ZrO}_2$, 且氧化锆膜层的阻氢性能与膜层中 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数变化趋势一致。此外, 膜层厚度也是影响膜层阻氢效果的另一个主要因素。连续、致密、均匀并具有一定厚度的氧化锆膜层, 才能有效地阻止氢化锆中氢原子的析出。本文中, 当溶胶 pH 值为 3 和 7 时, 所获得的氧化锆膜层厚度超过 $10\text{ }\mu\text{m}$, 且质量良好, 因此表现出较好的阻氢性能。

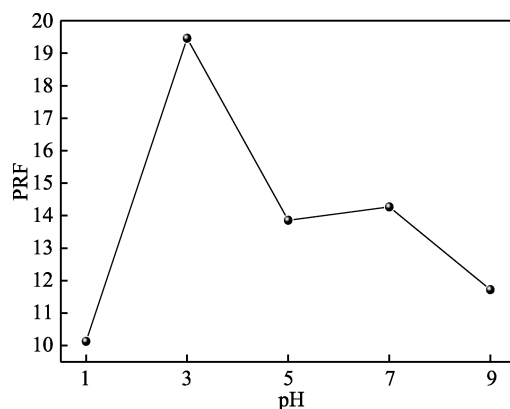


图 5 氧化锆膜层的 PRF 值随溶胶 pH 值的变化曲线

Fig.5 Curve of PRF in zirconia films along with different sol pH values

3 结论

1) 溶胶 pH 值的变化影响溶胶的涂覆性能, 进而影响氧化锆膜层的质量与膜层厚度。溶胶 pH 为 1~9 时, 氧化锆膜层的厚度随着溶胶 pH 值的增加, 呈现出先增大后减小的变化趋势, 当 pH 值为 3 时, 膜层厚度达最大值。

2) 溶胶 pH 值对氧化锆膜层的物相组成没有显著影响, 但会影响膜层中 $m\text{-ZrO}_2$ 与 $t\text{-ZrO}_2$ 的相对含量。溶胶 pH 为 1~9 时, 随着 pH 值的增加, 氧化锆膜层中 $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数呈现出先升高后降低的趋势, 当 pH 值为 3 时, $t\text{-ZrO}_2$ 的体积分数最高, 为 46.84%。

3) 以正丙醇锆为前驱体, 当溶胶 pH=3 时, 溶胶的涂覆性能较好, 所得氧化锆膜层均匀、连续, 膜层较厚且致密, $t\text{-ZrO}_2$ 的含量高, 其 PRF 值为 19.46, 阻氢性能良好。

参考文献:

- [1] 杨锋, 尉北岭, 王旭峰. 核级锆合金研究现状及我国核级锆材发展方向[J]. 金属世界, 2016(3): 24-28.
YANG Feng, WEI Bei-ling, WANG Xu-feng. Research advance and future direction of nuclear graded zirconium alloy[J]. Metal world, 2016(3): 24-28.
- [2] GOU S Q, ZHOU B X, YAO M Y, et al. Oxide layers on (0001) plane of zircaloy-4 after corrosion at 360 °C in

- lithiated aqueous solution[J]. *Acta metallurgica sinica (english letters)*, 2015, 28(6): 748-757.
- [3] PISAREV A, TSVETKOV I, YARKO S, et al. Hydrogen permeation through membranes with cracks in protection layer[J]. *Fusion and engineering design*, 2007, 82(15-24): 2120-2125.
- [4] OSKAESSON M, AHLBERG E, SÖDERVALL U, et al. Pre-transition oxidation behavior of pre-hydrided[J]. *Journal of nuclear materials*, 2001, 289(3): 315-328.
- [5] WANG Z G, CHEN W D, YAN S F, et al. Optimization of electrical parameters for micro-arc oxidation of zirconium hydride alloy[J]. *Rare metals*, 2015(9-10): 1-7.
- [6] 刘庆生, 秦丽娟, 常英, 等. CO₂ 反应法制备氧化锆表面氢渗透阻挡层的研究[J]. *表面技术*, 2005, 34(2): 32-34.
LIU Qing-sheng, QIN Li-juan, CHANG Ying, et al. Study on the hydrogen permeation barrier on the surface of the zirconium hydride by the method of CO₂ reaction[J]. *Surface technology*, 2005, 34(2): 32-34.
- [7] 赵平, 孔祥珂, 邹从沛. 氧化锆表面电镀 Cr-C 氢渗透阻挡层分析[J]. *核动力工程*, 2005, 26(6): 581-583.
ZHAO Ping, KONG Xiang-gong, ZOU Cong-pei. Study on hydrogen barrier of Cr-C alloy fabricated by electroplating upon zirconium hydride[J]. *Nuclear power engineering*, 2005, 26(6): 581-583.
- [8] 闫彦同, 陈伟东, 范秀娟, 等. 热处理温度对溶胶-凝胶法制备 ZrH_{1.8} 表面氧化锆膜层的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(6): 1723-1726.
YAN Yan-tong, CHEN Wei-dong, FAN Xiu-juan, et al. Characteristics of zirconia films prepared by sol-gel method on surface of ZrH_{1.8} at different heat treatment temperatures[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2017, 46(6): 1723-1726.
- [9] YAN G Q, CHEN Y, PENG J Q, et al. Research on the properties of multi-component coating on the surface of ZrH_{1.8}[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2017, 46(12): 3838-3841.
- [10] WU M, CHEN Y, PENG J Q, et al. Hydrogen permeation resistance and characterization of Si-Al and Si-Zr composite sol oxide coating on surface of zirconium hydride[J]. *Rare metals*, 2017, 36(1): 55-61.
- [11] HOUNG B, HUANG C L, TSAL S Y. Effect of the pH on the growth and properties of sol-gel derived boron-doped ZnO transparent conducting thin film[J]. *Journal of crystal growth*, 2007, 307(2): 328-333.
- [12] 范秀娟, 陈伟东, 闫淑芳, 等. pH 值对溶胶凝胶法制备 ZrH_{1.8} 表面氧化膜的影响[J]. *稀有金属*, 2014, 38(2): 250-255.
FAN Xiu-juan, CHEN Wei-dong, YAN Shu-fang, et al. Oxide films on surface of ZrH_{1.8} prepared by sol-gel method with different pH value[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2014, 38(2): 250-255.
- [13] 闫彦同, 陈伟东, 白宾, 等. 热处理气氛对 Sol-Gel 法在 ZrH_{1.8} 表面制备氧化锆膜层的影响[J]. *稀有金属*, 2017(2): 179-183.
- YAN Yan-tong, CHEN Wei-dong, BAI Bin, et al. Influence of heat treatment atmosphere on the zirconia films prepared by sol-gel method on the surface of ZrH_{1.8}[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2017(2): 179-183.
- [14] 徐黎岭, 崔硕, 吴立昂, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化锆粉体[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(2): 501-503.
XU Li-ling, CUI Shuo, WU Li-ang, et al. Preparation of zirconia powders by sol-gel process[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2010, 39(2): 501-503.
- [15] YAN G Q, CHEN W D, ZHONG X K, et al. Properties of oxide coating on the surface of ZrH_{1.8} prepared by micro-arc oxidation with different positive voltages[J]. *Rare metals*, 2013, 32(2): 169-173.
- [16] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction[J]. *Journal of the American ceramic society*, 1984, 67(6): C-119-C-121.
- [17] CARUSO R, DE SANCTIS O, MACÍAS-GARCÍA A, et al. Influence of pH value and solvent utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived ZrO₂ powders[J]. *Journal of materials processing technology*, 2004, 152(3): 299-303.
- [18] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤. pH 值对 BaTiO₃ 纳米粉体性能的影响[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(2): 287-290.
LUAN Wei-ling, GAO Lian, GUO Jing-kun. Effect of pH value on the property of BaTiO₃ nano powder[J]. *Journal of inorganic materials*, 1999, 14(2): 287-290.
- [19] BRENIER R, GAGNAIRE A. Densification and aging of ZrO₂ films prepared by sol-gel[J]. *Thin solid films*, 2001, 392(1): 142-148.
- [20] UGAS R, SITTNER F, YEKEHTAZ M, et al. Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 204(12-13): 2064-2067.
- [21] EHRHART G, CAPOEN B, ROBBE O, et al. Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO₂ thin films[J]. *Thin solid films*, 2006, 496(2): 227-233.
- [22] 李海元, 唐永兴, 胡丽丽. 碱催化制备溶胶-凝胶 ZrO₂ 薄膜及性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(s1): 93-96.
LI Hai-yuan, TAGN Yong-xing, HU Li-li. Preparation and characterization of ZrO₂ thin film by sol-gel method[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(s1): 93-96.
- [23] SATO T, OZAWA F, NAKAMURA T, et al. Thermal decomposition of zirconium hydroxide[J]. *Thermochimica acta*, 1979, 34(2): 211-220.
- [24] EL-LATIF M M A, SHOWMAN M S, IBRAHIM A M, et al. Optimizing the preparation parameters of nanocrystalline zirconia for catalytic applications[J]. *Acta metallurgica sinica (english letters)*, 2013, 26(5): 565-573.
- [25] 管昊, 贡湘君, 刘荣, 等. 不同晶型结构纳米 ZrO₂ 的稳定化制备[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(2): 139-143.
GUAN Hao, GONG Xiang-jun, LIU Rong, et al. Preparation of stable nanosized ZrO₂ particles with different

- crystallographic structures[J]. Chinese journal of materials research, 2014, 28(2): 139-143.
- [26] 曾庆冰, 李效东, 陆逸. 溶胶-凝胶法基本原理及其在陶瓷材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 138-143.
- ZENG Qing-bing, LI Xiao-dong, LU Yi. Principle and applications of sol-gel method to ceramic materials[J]. Polymer materials science and engineering, 1998, 14(2): 138-143.
- [27] 彭定坤, 宛传浩, 杨萍华, 等. 掺钇锆醇盐水解 Sol-Gel 的物化过程及其机理[J]. 物理化学学报, 1996, 12(6): 547-550.
- PENG Ding-kun, WAN Chuan-hao, YANG Ping-hua, et al. Physical chemistry of controlled-hydrolysis of propanol zirconia doped with yttrium nitrite[J]. Acta physico-chimica sinica, 1996, 12(6): 547-550.
- [28] BERRY F J, SKINNER S J, BELL I M, et al. The influence of pH on zirconia formed from zirconium(IV) acetate solution: Characterization by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy[J]. Journal of solid state chemistry, 1999, 145(2): 394-400.
- [29] CHENG H M, WU L J, MA J M, et al. The effects of pH and alkaline earth ions on the formation of nanosized zirconia phases under hydrothermal conditions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(8): 1675-1681.
- [30] 闫国庆. 氢化锆表面多组元阻氢层制备及阻氢机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2017.
- YAN Guo-qing. Fabrication of multi-components coatings on zirconium hydride and research on hydrogen resistance mechanism[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2017.
- [31] 章海霞, 李中奎, 周廉, 等. 氧化膜结构及内应力对新锆合金腐蚀机理的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(12): 1529-1537.
- ZHANG Hai-xia, LI Zhong-kui, ZHOU Lian, et al. Effects of structure and internal stresses in oxide films on corrosion mechanism of new zirconium alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(12): 1529-1537.