

CNIC-01648
CAEP-0110

铀上纳米涂层研究
STUDY ON NANO-COATING ON URANIUM
(In Chinese)

中国核情报中心
China Nuclear Information Centre

CNIC-01648
CAEP-0110

铀上纳米涂层研究

张永彬 鲜晓彬 吕学超 郎定木 李科学 唐凯
(中国工程物理研究院, 绵阳, 621900)

摘要

在不同水解条件下(不同 pH 值、水醇盐比以及不同陈化时间), 采用溶胶-凝胶法在铀上制备了 SiO_2 和 TiO_2 涂层样品。利用扫描电镜观察表面形貌, 分析了水解条件对涂层质量的影响。初步得出了铀上 SiO_2 和 TiO_2 涂层较佳的制备工艺。对所制备涂层进行高温水汽腐蚀实验, 结果表明, 涂层具有一定的防腐蚀性能。

关键词: 涂层 溶胶-凝胶 防腐蚀

Study on Nano-Coating on Uranium

(In Chinese)

ZHANG Yongbin XIAN Xiaobin LU Xuechao LANG Dingmu

LI Kexue TANG Kai

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900)

ABSTRACT

The SiO₂, TiO₂ coatings on uranium have been prepared by sol-gel method under different processes. By evaluating the coating quality with SEM, the optimal process parameters have been determined. Corrosion test shows that the coatings have anticorrosion property.

Key words: Coating, Sol-gel, Anticorrosion

前言

金属铀具有十分活泼的性质，在大气中容易遭受腐蚀形成各种腐蚀产物，从而影响其使用性能。为此人们进行了大量的研究，采用各种方法对铀表面进行改性以提高其防腐蚀性能。在铀表面制备涂层是一种常用的表面改性方法，目前对铀上电镀、蒸镀、溅射等方法制备金属薄膜都进行了较多的研究。近来发现，在金属表面制备 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等陶瓷薄膜能有效地提高金属的防腐蚀性能，当薄膜中晶粒尺寸达到纳米量级时，由于量子尺寸效应及晶界作用逐渐增强，薄膜将具有更高的硬度、耐磨性能及新的表面物理化学性能。然而电镀、蒸镀、溅射镀膜等方法制备纳米陶瓷薄膜较为困难，先进的薄膜制备技术溶胶-凝胶法为解决这一问题提供了新的途径。溶胶-凝胶法采用金属有机化合物（醇盐）或无机盐通过水解形成溶胶，将溶胶涂覆于基片上，溶胶发生聚合反应形成凝胶。经干燥、焙烧最终形成氧化物薄膜^[1]。目前该技术广泛地用于制备各种金属氧化物纳米粒子薄膜及粉体^[2]。相对于其它薄膜制备技术，溶胶-凝胶法在制备金属氧化物薄膜方面具有不可比拟的优越性。该方法所需设备简单；用该方法能够在复杂的工件上制备薄膜；制备工艺控制灵活，通过控制水解条件能够制备出均匀、致密、纳米或非晶薄膜^[3]。国内外对溶胶-凝胶法制备纳米薄膜的研究报道也很多，Sanctis 等人利用溶胶-凝胶法在合金钢上制备出了 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 涂层，对在不同腐蚀环境中及 1100 °C 高温下的应用作了研究，结果表明，这些涂层起到了有效的保护作用^[4]。R. Golberg 等人利用溶胶-凝胶法在 SmCo_5 磁铁上制备了 SiO_2 涂层，该涂层成膜温度仅为 80 °C。该涂层使磁铁在酸性条件下腐蚀速率大大降低。Shinji Hirai 等人利用溶胶-凝胶法在铝上制备了具有优良防腐蚀性能的 ZrO_2 涂层^[5]。李青等人在不锈钢上制备了 SiO_2 和 ZrO_2 等陶瓷涂层，均不同程度地改善了基体的防腐蚀性能，其中 SiO_2 涂层使不锈钢在 900 °C 高温下的腐蚀速率降低了 100 多倍^[6]。但利用该技术在金属铀表面制备防腐蚀涂层研究未见报道。本研究拟利用溶胶-凝胶法在铀上制备 SiO_2 和 TiO_2 等纳米薄膜，为提高铀及其他金属材料的防腐蚀性能探索新的方法。

1 实验

1.1 样品制备

按照以下工艺制备涂层：

(1) 将 20 ml 正硅酸乙酯溶于 40 ml 无水乙醇中，按照表 1 加水量及 pH 值制备了多种 SiO_2 溶胶。黏度计测量溶胶黏度。

(2) 贫铀样品用水砂纸磨至 600[#]，去除表面氧化层，然后采用三氯乙烯无水乙醇清洗，吹干，取部分样品在硝酸中钝化。将所配置的溶胶进行陈化。每隔一定时间测量溶胶的黏度。并每隔 24 h 利用浸渍法在贫铀样品上制备凝胶，干燥 2 h。

(3) 制备样品在真空炉中 250 °C 焙烧 2 h。

(4) 5 ml 钛酸丁酯溶于 40 ml 无水乙醇中，按照表 1 加水量制备了多种 TiO_2 溶胶。黏度计测量溶胶黏度。

(5) 2 g 硝酸银溶于 40 ml 无水乙醇中，加入 5 ml 钛酸丁酯。

表 1 溶胶水解条件

pH	R	
	4	10
7	A ₁₁	A ₁₂
3	A ₂₁	A ₂₂

注：A₁₁~A₂₂为样品编号，R为水与钛酸丁脂摩尔比。

(6) 所配置的溶胶进行陈化。并每隔一定时间测量溶胶黏度，利用浸渍法在贫铀样品上制备凝胶，干燥 2 h。

(7) 制备样品在真空炉中 250 °C 焙烧 2 h，

1.2 样品表征及防腐蚀分析

溶胶黏度采用 NDJ-53 型旋转黏度计测量。利用 KYKY1010B 型扫描电镜观察样品表面形貌，高温水汽腐蚀实验考核涂层的防腐蚀性能。

2 结果与讨论

在实验初期虽然对铀表面进行了处理，但利用溶胶-凝胶法在铀上制备二氧化硅、二氧化钛涂层容易起皮剥落。经过钝化的铀基片上制备的涂层也容易起皮剥落，这与文献中所报道的表面钝化层能提高涂层结合强度不一致。分析原因主要是由于铀极易腐蚀而在表面形成多种松散氧化产物，在干燥、焙烧过程中产生应力，致使涂层剥落。为此实验中尽量缩短铀与大气接触时间，基片经砂纸水磨后，立即用三氯乙烯擦洗，进行浸渍制膜。钛酸丁脂水解、缩合速度很快，采用盐酸做催化剂能够改变钛酸丁脂的水解、缩合速度，使凝胶过程易于控制。但盐酸引入了氯离子，同铀基材作用导致涂层结合强度降低，涂层将起皮剥落。后采用硝酸做催化剂，结合情况有所改善。溶胶陈化过程中将发生水解、缩合反应，溶胶出现凝胶化，溶液的黏度将增大，图 1 是溶胶黏度随时间变化曲线。从图上可以看出 pH 值对溶胶的黏度有较大的影响。一般认为水的加入量影响醇盐的水解速度及水解程度。pH 值影响醇盐的水解及聚合速度。在酸性介质中由于水合金属阳离子的质子化，相互之间有电荷排斥作用，因而聚合速度受到抑制，随 pH 值升高，水解速度减慢，而聚合速度加快。如果水解比聚合速度慢，会形成长而高度支化的聚合物链；如果水解和聚合速度相当，那么聚合物链较短且支化和交联度不大；如果聚合速度大于水解速度，钛离子紧紧结合在一起，结果形成氢氧化物沉淀。在本实验中 pH=7 时，聚合速度大于水解速度形成沉淀，所形成涂层呈颗粒状，与基底结合不好（如图 2 (c) 所示）。R=10 时，水过量，加速了醇盐水解速率，所成聚合物链短，且交联度不大，成膜质量不佳，涂层易开裂剥落（如图 2 (b) 所示）（放大倍数 4000，25 keV）。R=4 是钛酸丁脂完全水解所需的加水量，且聚合速率大于水解速率。加入硝酸能够有效地降低聚合速度，形成溶胶。在此条件下可以制备出较好的涂层（如图 2 (a) 所示）。此外，我们还尝试了硝酸盐类作为添加剂以期降低缩合速度，经反复试验，确定硝酸银作为添加剂效果较好。通过以上多次实验，探索出了在铀上制备二氧化钛涂层工艺参数：pH=3，R=4，陈化时间 2 h 或 pH=7，R=4，加入硝酸银 2 g/40 ml。

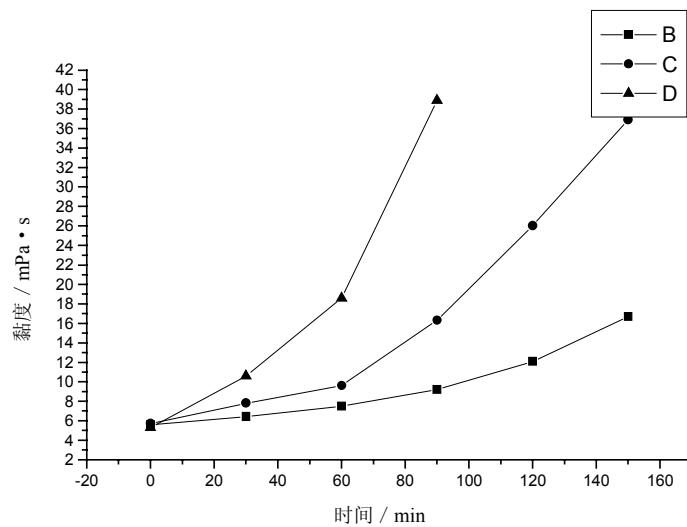


图 1 TiO_2 溶胶黏度随凝胶时间变化曲线

B: $\text{pH}=3, R=4$; C: $\text{pH}=3, R=10$; D: $\text{pH}=7, R=4$.

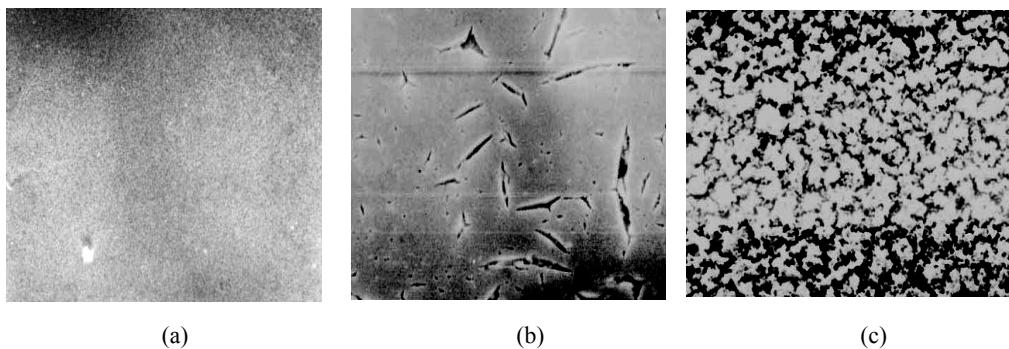


图 2 铌上 TiO_2 表面形貌像

(a) $\text{pH}=3, R=4$, 陈化时间 2 小时; (b) $\text{pH}=3, R=7$, 陈化时间 2 小时;

(c) $\text{pH}=7, R=4$, 陈化时间 30 分钟。

二氧化硅水解、缩合速率较慢（如图 3 所示），不加入催化剂也能够制备涂层。但是由于二氧化硅溶胶具有较大的表面张力，如果陈化时间过短，溶胶黏度太小，溶胶在铌表面呈滴状，不发生浸润，无法制备出薄膜；陈化时间太长，溶胶黏度过大，基片吸附的溶胶过多，干燥焙烧过程中发生龟裂。并且通过试验总结出 $\text{pH}=3, R=4$ 陈化时间 160 小时左右或 $\text{pH}=7, R=4$ ，陈化时间 90 h 左右，涂层质量较好（如图 4 所示）。

对所制备的二氧化硅、二氧化钛涂层进行了高温水气（温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度 100%）加速腐蚀实验，考核其防腐蚀性能，表 2 是样品增重情况。另外我们还进行了二氧化钛涂层室内环境腐蚀试验（温度：室温、湿度 65%~85%），经两个月考核样品增重小于 0.2 mg，而裸铌增重 1.73 mg。可以看出，二氧化钛薄膜具有一定的防腐蚀作用。影响薄膜防腐蚀性能主要有以下几个因素：（1）薄膜的致密性；（2）薄膜的厚度；（3）薄膜与基

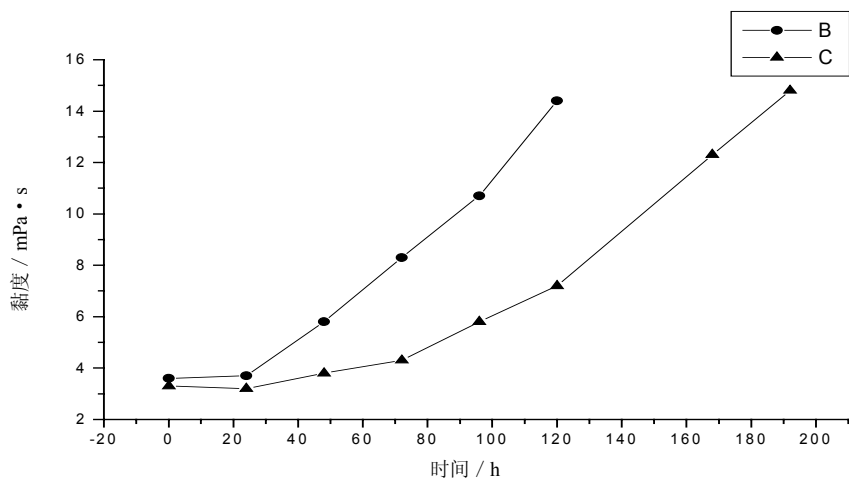
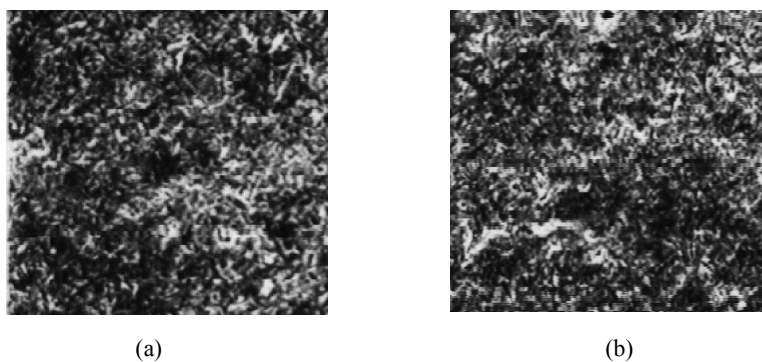


图3 SiO₂溶胶黏度随凝胶时间变化曲线

B: pH=3, 水醇比=4; C: pH=7, R=4.



(a)

(b)

图4 铀上SiO₂表面形貌像

(a) pH=3, R=4, 称化时间160 h, (b) pH=7, R=4, 称化时间90 h.

表2 铀上二氧化硅、二氧化钛涂层高温水汽腐蚀实验

时间/h	裸铀/ mg	铀上二氧化钛薄膜 mg	铀上二氧化硅薄膜 mg
2	1.64	0.13	0.76
4	2.20	0.28	1.97
24	腐蚀严重黑色粉末	2.30 mg 样品成黑色	腐蚀严重黑色粉末

材的结合情况。有报道通过加入防裂剂（络合物）能够改善凝胶的孔结构，均化毛细管直径，使液相一致蒸发，降低干燥过程中引起的薄膜开裂，提高薄膜的致密性。目前正在进行此实验。目前薄膜的厚度还较薄，根据以往经验和文献报道，膜厚不超过 0.3 μm ，从氧化膜防腐蚀机理上讲，薄膜的防腐蚀能力主要是阻止氧、氢等离子向金属中扩散。膜厚过小导致防腐蚀性能降低。向溶胶中添加纳米氧化物颗粒能够制备出较厚的薄膜，这也是今后研究的主要方向。

3 结论

(1) 详细地研究了制备工艺对成膜质量的影响，探索出铀上制备 SiO_2 和 TiO_2 涂层的制备工艺。

(2) 所制备的涂层具备一定的防腐蚀性能。

参考文献

- 1 李青, 黄元龙. 溶胶凝胶法与金属表面改性. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3): 214~222
(LI Qing, HUANG Yuanlong, Sol-gel method and surface modification of metal. Corrosion Science and Protection Technology, 1997, 9(3): 214~222)
- 2 汪信, 陆路德. 纳米金属氧化物的制备及应用研究的若干进展. 无机化学学报, 2000, 16(2): 213~217
(WANG Xin, LU Lude. Progress of preparation and application of metal oxide nanocrystallines. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 16(2): 213~217)
- 3 张永彬. TiO_2 光催化薄膜的制备及性能研究. 云南大学硕士学位论文, 2000, 5
(ZHANG Yongbin. Study on preparation and property of TiO_2 photocatalytic film. Master Thesis of Yunnan University, 2000, 5)
- 4 Santics O De, Gomez L, Pellegri N. Protective glass coating on metallic substrates. J Non-Cryst Solid 1990, 121:338~343
- 5 Shinji Hirai, et al. Chemical corrosion resistance coating on aluminum substrates by the sol-gel process. J. Japan Inst. metal, 2000, 64(3): 195~201
- 6 李青, 陈艳. 金属陶瓷涂层耐蚀性能及影响因素的研究. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 167~171
(LI Qing, CHEN Yan. Study on corrosion resistance of ceramic coatings on metal. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2000, 20(3): 167~171)