

DOI: 10.11973/jxgccl201906001

FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制与低温制备技术的研究进展

胡立¹, 张桂凯², 唐涛^{1,2}

(1.表面物理与化学重点实验室, 江油 621907; 2.中国工程物理研究院材料研究所, 江油 621908)

摘要: 应用基体渗铝+选择性氧化法制备由 FeAl 合金过渡层及其表面 Al₂O₃ 薄膜组成的 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层是当前防氚渗透技术的首选, Al₂O₃ 薄膜是决定 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层服役性能的关键。综述了 FeAl 合金及其涂层的表面氧化行为, 包括铝的选择性氧化、氧化热力学和动力学行为以及氧化机制, 介绍了基体元素对 Al₂O₃ 薄膜形成和结构的影响以及阻氚涂层表面 Al₂O₃ 薄膜低温制备技术的研究进展, 展望了 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层的未来研究方向。

关键词: FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层; 氧化行为; Al₂O₃ 薄膜; 低温制备

中图分类号: TL62

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)06-0001-07

Research Progress on Formation Mechanism and Low Temperature Preparation Technology of Al₂O₃ Film on Surface of FeAl/Al₂O₃ Tritium Permeation Barrier

HU Li¹, ZHANG Guikai², TANG Tao^{1,2}

(1.Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621907, China;

2.Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621908, China)

Abstract: Preparation of FeAl/Al₂O₃ tritium permeation barrier consisting of FeAl alloy transition layer and Al₂O₃ film on the layer's surface by substrate aluminization and subsequent selective oxidation is now the first choice of tritium permeation barrier technology. The Al₂O₃ film plays a key role on the service performance of FeAl/Al₂O₃ tritium permeation barrier. Surface oxidation behaviors of the FeAl alloy and coating, including selective oxidation of Al, oxidation thermodynamic and kinetic behavior and oxidation mechanism, are reviewed. Influence of substrate elements on Al₂O₃ film forming as well as its structure and the low temperature preparation technology of Al₂O₃ film on surface of the tritium permeation barrier are described. The future research direction of FeAl/Al₂O₃ tritium permeation barrier is proposed.

Key words: FeAl/Al₂O₃ tritium permeation barrier; oxidation behavior; Al₂O₃ film; low temperature preparation

0 引言

氚渗透控制直接决定了氚聚变堆的氚自持及环境放射性氚安全^[1-2], 即使在“不涉及放射性氚”的清洁氢能系统中, 高温条件下不加控制的氢渗透也会因氢同位素易燃、易爆而引发整个系统的非核安

全问题^[1]。因此, 防止聚变能/氢能系统中钢结构材料的氢同位素渗透是国内外长期联合攻关的关键技术之一。在钢结构材料表面制备阻氚涂层是降低氚(氢)渗透最有效的途径之一^[1]。

目前, 主流的阻氚涂层可分为氧化物涂层(Al₂O₃、Y₂O₃、Cr₂O₃、Er₂O₃、SiO₂、ZrO₂等)^[3]、钛基陶瓷涂层(TiN、TiC、TiC/TiN等)^[4]、硅化物涂层(SiC、Si₃N₄、SiC/Si₃N₄等)^[5]、铝化物涂层(FeAl/Al₂O₃、AlN等)^[6]和复合材料等类别。其中, Al₂O₃ 因氚渗透降低因子(PRF, 为基体与带涂层基体氢渗透率的比值)远大于其他材料, 且具有电阻率高、耐

收稿日期: 2018-04-10; 修订日期: 2019-03-26

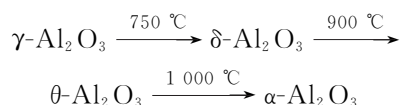
基金项目: 国家磁约束聚变能发展研究专项项目(2017YFE0300304)

作者简介: 胡立(1994—), 男, 四川成都人, 硕士研究生

导师: 唐涛研究员

高温以及与锂铅相容性好等优点而成为目前阻氦性能最好的涂层材料。然而,金属基体与氧化物陶瓷间的线热膨胀系数差异较大,热失配明显,导致涂层极易脱落。主流的解决方法是在基体和涂层之间形成具有梯度功能的过渡层。以 FeAl 合金为过渡层的 FeAl/Al₂O₃ 涂层体系具有良好的综合性能,因而成为国际热核聚变实验堆计划(ITER)各参与国优先选择的阻氦涂层体系^[1]。FeAl 合金梯度过渡层渐变的成分与结构不仅缓解了基体与 Al₂O₃ 涂层间的热匹配问题,而且 FeAl 合金过渡层中的铝原子活性高,在使用过程中能夺取与其他原子结合的氧原子而形成 Al₂O₃,从而使涂层具有自修复功能。

FeAl/Al₂O₃ 阻氦涂层的制备通常包括渗铝和氧化两个步骤^[6]:渗铝是指通过铝源中铝原子与钢基体中铁原子的相互扩散而在钢表面形成铁铝固溶体或 FeAl 金属间化合物过渡层的过程;氧化是指依据选择性氧化原理,使过渡层表面选择性氧化形成一层 Al₂O₃ 薄膜的过程。FeAl/Al₂O₃ 阻氦涂层在气体环境中的 PRF 可以达到 10³,甚至上万,这其中既有 FeAl 合金过渡层的贡献,又有 Al₂O₃ 薄膜的贡献。但是,氦及其同位素在 FeAl 合金中更易扩散^[7],这意味着 Al₂O₃ 薄膜是决定 FeAl/Al₂O₃ 阻氦涂层最终服役性能的关键。Al₂O₃ 具有多种相结构(α 、 δ 、 γ 、 θ),各个相之间的转换关系如下:



其中,研究较多的是 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃。亚稳态 θ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 为针状,形成的氧化膜相对比较稀疏;稳态 α -Al₂O₃ 为脊状,形成的氧化膜较致密,能够有效阻止氦气渗透。研究表明, α -Al₂O₃ 的 PRF 在 10³ 以上,而 γ -Al₂O₃ 的仅为 40~70^[8]。因此,FeAl/Al₂O₃ 阻氦涂层最期望形成 α -Al₂O₃ 薄膜。

为了给广大科研人员提供参考,作者综述了 FeAl 合金及其涂层的氧化行为,以及表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制与制备技术的最新研究进展,重点分析了 FeAl 合金中铝的选择性氧化、氧化热力学和动力学行为、氧化机制以及基体合金元素对 Al₂O₃ 薄膜形成及结构的影响。

1 FeAl 合金及其涂层的氧化行为

在 FeAl 合金过渡层表面制备 Al₂O₃ 薄膜的方

法主要包括热氧化法、热喷涂法、气相沉积法和微弧氧化法等。其中:微弧氧化法可在室温下制备得到 α -Al₂O₃ 薄膜, α -Al₂O₃ 由亚稳态 Al₂O₃ 在局部高温作用下向稳态转变而获得,但薄膜中还存在亚稳态 γ -Al₂O₃ 以及非晶相^[9];热喷涂法制备的 Al₂O₃ 薄膜与基体的结合强度低,力学性能较差^[10];应用物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)等方法得到的 Al₂O₃ 薄膜的结合强度和热失配性能也有待提高;热氧化法则通过对含铝合金或表面层进行高温氧化获得 Al₂O₃,其应用范围较广。

1.1 化学成分对 FeAl 合金氧化行为的影响

由于铁、铝氧化物的热力学稳定性相差较大,当 FeAl 合金中较活泼组元铝的含量足够高时,在高温氧化过程中其表面发生选择性氧化形成铝氧化物薄膜,即 FeAl 合金发生铝选择性氧化。Wagner 理论指出只有当 FeAl 合金中铝含量达到一定值时才会发生铝的选择性氧化,铝含量较低时则发生铁、铝的内氧化^[11]。GESMUNDO 等^[12]发展了 Wagner 理论,从理论上计算得到在纯氧、900 °C 条件下,形成保护性 Al₂O₃ 薄膜的最低铝原子分数为 0.27%。但试验结果表明此临界铝含量的理论计算值远远低于实际所需的铝含量^[13]。TOMASZEWICZ 等^[14]研究发现:在不同温度氧化时 FeAl 合金表面形成的氧化物分为 3 种,分别为铁的氧化物(同时发生铝的内氧化)、铁和铝的混合氧化物以及 Al₂O₃;提高温度有利于 Al₂O₃ 的形成,但是二元铁铝合金的铝原子分数必须达到 16% 以上时才能形成比较理想的保护性 Al₂O₃ 薄膜。

在涉氦工程系统中,基体材料大多为 FeCr 基钢,渗铝后表面形成的 FeAl 合金涂层中常含有一定量的铬元素,因此 FeAl 合金体系演变为 FeCrAl 合金体系。由 FeCrAl 合金体系的氧化相图^[15]可见:发生铝的内氧化时,铝质量分数应低于 2%,铬质量分数低于 15%,而仅当铝质量分数大于 8% 时才会发生选择性氧化生成 Al₂O₃ 薄膜;铬含量的提高能降低 FeAl 合金体系形成 Al₂O₃ 薄膜的临界铝含量。当将铬含量保持在一个相对较低的水平时,随着铝含量的增加,FeCrAl 合金表面的氧化膜逐渐由铁的氧化物薄膜转变为铁和铝的混合氧化物薄膜,再转变为 Al₂O₃ 薄膜。

GULBRANSEN 等^[16]研究了铬质量分数 23%、铝质量分数 5% 的铁基合金在氧分压 10 kPa、温度 800~1 100 °C 条件下的氧化行为,发现在试验条件

下均能生成以 α -Al₂O₃ 为主的氧化膜,且该氧化反应速率的控制机制为金属的气相传质。HAGEL^[17]报道了铬质量分数 24.6%、铝质量分数 4% 的铁基合金在氧分压 10 kPa、温度 700~1 200 °C 条件下的氧化行为,发现在试验条件下均能形成 Al₂O₃ 薄膜,且随着温度的升高,薄膜中的 Al₂O₃ 由非晶亚稳态 θ -Al₂O₃ 转变为稳态 α -Al₂O₃。张志刚等^[13]研究发现:Fe-10Al 合金在 900, 1 000 °C 下氧化时均不能生成纯 Al₂O₃ 薄膜,而是形成铁铝混合氧化物薄膜,但在合金中添加质量分数分别为 5%, 10% 的铬后,形成了具有保护性的 Al₂O₃ 薄膜;铬可以取代合金中的不活泼组元铁,使三元合金在稳态氧化时处于 Al₂O₃+Cr₂O₃ 的固溶体稳定状态,而铬含量极低,因而形成了较纯的 Al₂O₃ 薄膜,可见铬的添加可以降低形成 Al₂O₃ 时所需的临界铝含量;当铬质量分数为 5% 时可以起到愈合作用,当铬质量分数为 10% 时可以抑制薄膜中针状铁氧化物的形成。REGINA 等^[18]研究认为,在 FeAl 基合金中,当铝+铬的质量分数大于 20% 时就可形成 Al₂O₃ 薄膜,从而使合金具有良好的抗氧化性能。

综上所述:要想在 FeAl 合金表面获得纯 Al₂O₃ 薄膜,则要将 FeAl 合金中的铬含量控制在一定范围内,同时尽量提高铝含量;铬的存在有利于 Al₂O₃ 薄膜的形成。

1.2 FeAl 合金及其涂层的氧化热力学行为

发生氧化反应时,氧化物的物理特性决定了反应速率,热力学驱动力决定了反应发生在哪个阶段。由 Ellingham/Richardson 氧势图^[19]可直接得到在特定温度及氧分压下发生氧化反应的 ΔG_0 (标准自由焓变量),通过比较氧化物的稳定性,可以直观地得到氧化反应的择优氧化规律。由该氧势图还可知,在 1 000 °C 时,Al₂O₃ 的分解压远低于铁、铬氧化物的,在低氧分压下,Cr₂O₃、Fe₂O₃ 的形成被抑制,FeAl 合金体系择优氧化生成 Al₂O₃。铝、铬和铁氧化物的吉布斯自由能 ΔG° (298.15 K) 分别为 -1 576.41, -1 129.68, -741 kJ·mol⁻¹·K⁻¹^[20],氧化物生成的先后顺序为 Al₂O₃、Cr₂O₃、Fe₂O₃,这也印证了 FeAl 合金体系氧化时优先生成 Al₂O₃。因此理论上,在高氧化温度及低氧分压条件下,FeAl 合金更易优先生成 Al₂O₃ 保护膜。

1.3 FeAl 合金及其涂层的氧化动力学行为

合金的氧化动力学曲线包括直线规律、抛物线规律、立方规律和对数规律等 4 种形式。大量研究

工作表明,FeAl、FeCrAl 合金体系的氧化动力学曲线遵循抛物线规律,其数学表达式为

$$x^2 = k_p t \quad (1)$$

式中: x 为氧化膜厚度; t 为氧化时间; k_p 为抛物线速率常数。

然而,由于实际氧化膜中存在大量晶界、位错等缺陷,因此实际的氧化动力学曲线更为复杂。HUTCHINGS 等^[21]研究发现,在高温下 FeAl 合金的氧化速率曲线呈抛物线状,推测在氧化过程中,氧扩散到氧化物与金属界面处,在界面处与金属反应生成氧化物。SAEGUSA 等^[22]得到的 FeAl 合金氧化动力学曲线只在氧化初期符合抛物线规律,随着氧化时间的延长,氧化质量增加低于按抛物线规律得到的理论值,并且氧化温度越高其偏离程度越大,推测是由于富铁瘤状物的生长影响了试验结果。AHMED 等^[23]则得到了不同的结果,FeAl 合金的氧化动力学曲线呈现两段抛物线,后一段的速率常数小于前一段的。ZHANG 等^[24]对 Fe-10Al、Fe-5Cr-10Al、Fe-10Cr-10Al 合金在 900, 1 000 °C 下的氧化行为进行了研究,发现:Fe-10Al 合金在氧化 0~1 h 时的氧化动力学曲线遵循抛物线规律,之后则近似符合直线规律;Fe-5Cr-10Al 合金在氧化 0~2 h 时的氧化动力学曲线遵循直线规律,之后氧化速率下降,由直线规律转变为抛物线规律;Fe-10Cr-10Al 合金的氧化动力学曲线则呈现两段式抛物线,后一段的速率常数小于前一段的。LANG 等^[25]研究认为,FeAl 合金的氧化过程分为 3 个阶段:在氧化初期,FeAl 合金表面在升温过程中快速氧化生成 α -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃,此时的氧化速率快速增大;在氧化中期,随着温度的升高和时间的延长,亚稳态 θ -Al₂O₃ 逐渐向稳态 α -Al₂O₃ 转化,氧化速率达到峰值;在氧化后期,当温度升高到一定值后,只有 α -Al₂O₃ 生成且生成速率较慢,氧化速率开始降低,并随着氧的扩散逐渐减缓,最后氧化过程停止。ALVARADO-OROZCO 等^[26]研究发现,不同相结构(α 、 θ 、 γ) Al₂O₃ 的氧化速率不同,且氧分压越高,氧化越快。BRUMM 等^[27]得到了相同的研究结果,在相同温度下各相的氧化速率按由大到小排序为 θ -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃,且氧化速率随温度的升高而增大。孙祖庆等^[28]研究了 700 °C 下 Fe₃Al 基金属间化合物合金的氧化行为,发现 Fe₃Al(Cr) 合金的氧化质量增加低于 Fe₃Al 合金的,其本质原因是 α -Al₂O₃ 比 γ -Al₂O₃ 更具保护性,Fe₃Al(Cr)

合金表面的氧化膜为纯 α -Al₂O₃ 薄膜, Fe₃Al 合金表面的则为 α -Al₂O₃ 与 γ -Al₂O₃ 的混合薄膜。

1.4 FeAl 合金及其涂层的氧化机制

Al₂O₃ 薄膜的生长是向内扩散的 O²⁻ 和向外扩散的 Al³⁺ 单独或者共同作用的结果, 扩散速率的差异造成不同的 Al₂O₃ 晶型^[29-30]。在 900~1 000 °C 下采用 ¹⁶O 和 ¹⁸O 的两段氧化技术对 Fe-20Cr-5Al 合金进行氧化, 采用二次中子质谱确定同位素分布和氧化膜深度, 结果显示 ¹⁸O 主要富集在合金/氧化膜界面和气相/氧化膜界面处, 由此可以看出氧化膜的生长发生在界面处, 而不是在氧化膜内部; 二次离子质谱分析也表明氧化膜在界面处生长。由此可知: FeAl 合金表面 α -Al₂O₃ 的形成是由于 O²⁻ 内扩散速率大于 Al³⁺ 外扩散速率, 即内向型生长模式; γ -Al₂O₃ 的形成是由于 Al³⁺ 外扩散速率大于 O²⁻ 内扩散速率, 即外向型生长模式。JAMNAPARA 等^[31] 采用等离子体研究了 Al₂O₃ 薄膜的形成机制, 结果表明, 等离子态氧在基体表面的吸附能较低, 使得基体表面氧含量较高, 从而提高了 O²⁻ 内扩散速率, 表现为内向型生长形成 α -Al₂O₃, 而未采用等离子态氧时则表现为外向型生长形成亚稳态 θ -Al₂O₃。但 HUNTZ 等^[32] 在利用类似技术研究 Fe-23Cr-5Al 合金表面 Al₂O₃ 薄膜的生长机制时, 发现 Al³⁺ 向外扩散起主要作用, 并以晶界扩散为主。综上所述, 目前有关 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 薄膜的形成机制尚未形成统一的认识。

2 基体元素对 Al₂O₃ 薄膜形成的影响

SOLIMAN 等^[33] 研究发现, 当基体中碳质量分数由 0.22% 提高到 0.44% 时, 其表面 FeAl 合金涂层高温氧化动力学曲线的速率常数出现数量级的差异。在 800 °C 蒸汽中氧化 1 000 h 时, 采用流化床化学气相沉积 (CVD-FBR) 技术铝化的 HCM12A 钢 (含质量分数 12% 的铬) 的氧化质量增加比相同技术铝化的 P91 钢 (含质量分数 9% 的铬) 的降低了 1/3 左右, 即更高铬含量的 HCM12A 钢在铝化后具有更好的耐高温水蒸气腐蚀性能^[34]。基体中的合金元素也会影响到 FeAl 合金涂层表面 Al₂O₃ 薄膜的形成、表面形貌以及相结构等。如钛、铁、铬能促进 Fe-50Al 合金表面的 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变^[35], 因为这些元素可作为 α 相的异质形核剂, 但基体中的镍却没有该效果。综上所述, 基体元素对 Al₂O₃ 薄膜的形成具有重要的影响。

阻氙涂层在聚变能/氢能系统的产氙包层、化工厂及真空室等不同部位应用时, 将涉及 304、316L、321 等 300 系列奥氏体不锈钢, 以及 Eurofer 97、CLAM 和 ODS 等铁素体或马氏体钢, 这些 FeCr 基钢的主要合金元素铬 (质量分数 7%~22%)、镍 (质量分数 0~15%) 和锰 (质量分数 0~9%) 及其含量存在较大差异。在阻氙涂层形成过程中, 除铁元素外, 钢基体中的其他合金元素也将在高温作用下参与热扩散渗铝和氧化过程, 从而对 FeAl 合金涂层及其表面氧化膜的结构和性能产生影响。向鑫^[36] 探讨了不同铬钢基体表面 FeAl/Al₂O₃ 阻氙涂层的形成过程及阻氙渗透性能, 证实了铝化物阻氙涂层中存在基体效应, 并分析了基体效应的来源及影响因素。目前, 仍需进一步系统研究基体元素对 Al₂O₃ 薄膜形成的影响机制, 从而为不同基体表面 FeAl/Al₂O₃ 阻氙涂层的制备提供指导。

3 阻氙涂层表面 Al₂O₃ 薄膜低温制备技术

在阻氙涂层中, 最期望表面得到 α -Al₂O₃ 薄膜, 但形成 α -Al₂O₃ 的温度高达 1 000 °C, 过高的温度会对基体造成损伤, 从而影响其组织和性能。因此, 如何在低温下制备高质量的 α -Al₂O₃ 是目前阻氙涂层制备技术中亟需解决的问题。

3.1 添加合金元素法 (TEE 效应)

添加合金元素法是指通过添加能够增加形核密度的元素, 使 α -Al₂O₃ 快速优先形成的一种低温制备方法。Al₂O₃ 从亚稳相向稳定相的转变属于晶格重建型转变, 遵循形核生长机制; 而合金元素的添加增加了晶界数量, 为铝、氧提供了扩散通道, 同时也提供了更多的形核质点, 使得形核更加容易, 宏观上表现为 α -Al₂O₃ 相变温度的降低。

铬元素能够降低 α -Al₂O₃ 的形成温度, 且 α -Cr₂O₃ ($a_0 = 0.495$ nm, $c_0 = 1.260$ nm) 和 α -Al₂O₃ ($a_0 = 0.476$ nm, $c_0 = 1.299$ nm) 具有相似的晶格, 可以形成固溶体。ANDERSSON 等^[37-38] 以 Cr₂O₃ 为模板, 在 400 °C 下成功制备出 α -Al₂O₃ 薄膜, α -Al₂O₃ 的形成温度甚至可以低至 280 °C。ZHAN 等^[39] 研究发现, 在形成氧化膜的过程中出现了 α -(Al_xCr_{1-x})₂O₃, 因此推测铬降低 α -Al₂O₃ 形成温度的原因在于 α -Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 均为密排六方 (HCP) 结构, 且晶格常数相近, 在氧化初期铬吸附氧形成 Cr₂O₃, 促进选择性氧化形成 α -Al₂O₃, 同时铝原子取代铬原子形成 α -Al₂O₃。但是, 并非所有

晶型的 Cr₂O₃ 都具有形核作用。EKLUND 等^[40] 研究发现, α -Al₂O₃ 能够在 α -Cr₂O₃ [1014] 晶面上外延生长,而在 [0001] 晶面上则很少形成 α -Al₂O₃。此外, KITAJIMA 等^[41] 认为, 钛和铁也能作为 α -Al₂O₃ 的异质形核剂,且可以促进 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变。

在制备过程中加入具有催化作用的稀土元素,如 钇、铈、钆等能够促进 α -Al₂O₃ 的生长。ROVERE 等^[42] 发现掺杂的钇可以进入到亚稳态 Al₂O₃ 的缺陷中,促使正负离子空位复合而发生结构重组,释放能量,从而使亚稳态 Al₂O₃ 转变为稳态 Al₂O₃,同时还能提高涂层的抗氧化性能。钇的添加还能提高涂层在腐蚀环境中的耐磨性能,采用划痕试验测得不含钇铝化合物涂层的临界载荷为 (257±19) N,含钇的达到 (336±21) N^[43]。铈与钆同样可作为形核剂促使亚稳态 Al₂O₃ 向稳态 α -Al₂O₃ 转变。ZHAN 等^[44] 通过掺杂铈,将形成 α -Al₂O₃ 的温度降至 750 °C,但氧化膜表面出现了少量 Ce₂O₃; Ce₂O₃ 的存在会影响涂层表面的致密性,导致涂层性能的降低。JEDLIŃSKI^[45] 研究了钇和钆的添加对 FeCrAl 合金中 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变的影响,结果表明少量的钇或钆可进入到空穴,提供更多的形核点,从而促进稳态 α -Al₂O₃ 的生成。

3.2 离子轰击法

高能离子轰击可以使 FeAl 合金表面晶体产生缺陷,同时加速原子在表面的移动。由离子轰击产生的晶体缺陷储备有一定的能量,在相转变过程中,这些缺陷释放的能量可以抵消部分反应能垒,从而促进 α -Al₂O₃ 的形成;同时这些缺陷也为形核提供了位置,并促进了原子扩散,从而加快了 α -Al₂O₃ 的形成。JAMNAPARA 等^[31] 对 P91 钢基体进行了铝化和空气低温氧化处理,使其表面生成 θ -Al₂O₃,之后分别在空气与等离子态氧气气氛中进行回火处理,结果显示在空气中回火后表面物相仍然为 θ -Al₂O₃,而在等离子态氧气气氛中回火后生成了 α -Al₂O₃,这是因为等离子态氧在基体表面的吸附能较低,基体表面氧含量较高,使得 O²⁻ 内扩散速率大于 Al³⁺ 外扩散速率,从而形成了 α -Al₂O₃。YOU 等^[46] 应用二极管激光气相沉积法研究了激光能量对 α -Al₂O₃ 形成的影响,发现在激光辅助条件下于 655 °C 时就能获得单相 α -Al₂O₃,此外,在低温下形核起主要作用,在晶体生长中表面扩散受到抑制,使得表面形成了很多细小的颗粒。KYRYLOV 等^[47]

采用离子增强化学气相沉积法在模具钢上沉积了 α -Al₂O₃ 薄膜,研究了基体电流功率密度对 Al₂O₃ 晶型的影响,结果表明,通过增大基体电流密度的方法可抵消温度降低对晶型转变的影响,从而在 580 °C 下制备得到 α -Al₂O₃ 薄膜。

ZYWITZKI 等^[48] 采用反应脉冲磁控溅射法研究了基体温度对 Al₂O₃ 薄膜形成的影响,当基体温度为 330 °C 时,Al₂O₃ 为无定型态,当基体温度升至 480 °C 时出现了 γ -Al₂O₃,当基体温度达到 690 °C 时开始出现 α -Al₂O₃,此时薄膜由 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 组成,而当基体温度达到 760 °C 时,全部转化为 α -Al₂O₃。ROSEN 等^[49] 也进行过类似的研究,发现当基体温度在 200~500 °C 时得到 γ -Al₂O₃,当基体温度上升到 600 °C 时开始出现 α -Al₂O₃,当基体温度上升到 800 °C 时全部转变为 α -Al₂O₃。WALLIN 等^[50] 应用高能 (20~100 eV) 粒子轰击法,在 650 °C 下分别在钼基体和硬质合金上成功制备了 α -Al₂O₃ 薄膜,该研究排除了基体对相变的影响,证明了高能粒子才是形成 α -Al₂O₃ 的主要原因。但 SCHNEIDER 等^[51] 指出,过高的能量会导致 Al₂O₃ 的非晶化,因此需要将离子轰击的能量控制在一定范围内。

4 结束语

阻氚涂层是聚变堆中涉氚系统的关键技术之一。FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层因具有电阻率高、耐腐蚀性能好、氚渗透率低以及高温稳定性好而成为首选的阻氚涂层。目前,研究主要集中在 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层的制备工艺及性能优化等方面,但在涂层形成机制、阻氚机制及部件安全运行等方面还缺乏深入研究。未来 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层的研究应集中在以下 3 个方面:

(1) FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层的形成机制。目前大多研究以形成 γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃ 为主,但并未了解透彻 γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃ 的形成机制。加强 FeAl 合金涂层表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制的理论研究,将有助于指导 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层制备工艺的优化。

(2) 基体元素对 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层的影响。在应用 FeAl/Al₂O₃ 阻氚涂层时,将涉及 300 系列奥氏体不锈钢,以及 Eurofer 97、CLAM 和 ODS 等铁素体或马氏体钢等基体钢,因此需系统研究基体元素对 Al₂O₃ 薄膜形成的影响规律和机制。

(3) 阻氚涂层表面 Al₂O₃ 薄膜的低温制备技

术。 α -Al₂O₃ 薄膜的阻氩效果最优,但制备温度较高(1 000 ℃),这不可避免地会造成基体材料的高温损伤,因此,亟需开发低温制备技术,以在保证基体良好力学性能的前提下制备出完整的 α -Al₂O₃ 薄膜。

参考文献:

- [1] 张桂凯,向鑫,杨飞龙,等.我国聚变堆结构材料表面阻氩涂层的研究进展[J].核化学与放射化学,2015,37(5):310-320.
- [2] CRISTESCU I R, CRISTESCU I, DOERR L, et al. Tritium inventories and tritium safety design principles for the fuel cycle of ITER[J]. Nuclear Fusion, 2007, 47(7):458-463.
- [3] CAUSEY R A, KAMESKY R A, SAN MARCHI C. Tritium barriers and tritium diffusion in fusion reactors [J]. Comprehensive Nuclear Materials, 2012, 4:511-549.
- [4] DEVIA D M, RESTREPO-PARRA E, ARANGO P J. Comparative study of titanium carbide and nitride coatings grown by cathodic vacuum arc technique[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(3): 1164-1174.
- [5] NEMANIĆ V, MCGUINNESS P J, DANEU N, et al. Hydrogen permeation through silicon nitride films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 539: 184-189.
- [6] ZHANG G K, CHEN C A, LUO D L, et al. An advance process of aluminum rich coating as tritium permeation barrier on 321 steel workpiece[J]. Fusion Engineering and Design, 2012, 87(7/8): 1370-1375.
- [7] 山常起.氢同位素在一些材料中的溶解度系数、扩散系数和渗透率[J].中国核科技报告,1992(增刊3):281-300.
- [8] LEVCHUK D, KOCH F, MAIER H, et al. Gas-driven deuterium permeation through Al₂O₃ coated samples [J]. Physica Scripta, 2004: 119.
- [9] 吴艳萍,王庆富,蒋驰,等.1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面 Al₂O₃ 阻氩涂层磁控溅射-微弧氧化法制备技术研究[J].功能材料,2016,47(9):9187-9191.
- [10] FAZIO C, STEIN-FECHNER K, SERRA E, et al. Investigation on the suitability of plasma sprayed Fe-Cr-Al coatings as tritium permeation barrier[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 273(3): 233-238.
- [11] 张永刚,韩雅芳,陈国良,等.金属间化合物结构材料[M].北京:国防工业出版社,2001.
- [12] GESMUNDO F, NIU Y, WANG W. An approximate analysis of the external oxidation of ternary alloys forming insoluble oxides. II: Low oxidant pressures[J]. Oxidation of Metals, 2001, 56(5/6): 537-549.
- [13] 张志刚,张学军,潘太军,等. Fe-Al 和 Fe-Cr-Al 合金在高温下的初期氧化[J].钢铁研究,2007,35(3):38-42.
- [14] TOMASZEWICZ P, WALLWORK G R. Iron-aluminum alloys: A review of their oxidation behavior[J]. Review on High Temperature Materials, 1978, 4(1): 75-105.
- [15] 张志刚, HOU P Y, 牛淼. Fe-xCr-10Al(x=0, 5, 10) 合金在 900 ℃ 的氧化: 第三组元作用的新例子[J]. 金属学报, 2005, 41(6): 649-654.
- [16] GULBRANSEN E A, ANDREW K F. Oxidation studies on the iron-chromium-aluminum heater alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1959, 106(4): 294-302.
- [17] HAGEL W C. The oxidation of iron, nickel and cobalt-base alloys containing aluminum[J]. Corrosion, 1965, 21(10): 316-326.
- [18] REGINA J R, DUPONT J N, MARDER A R. Gaseous corrosion resistance of Fe-Al-based alloys containing Cr additions: Part I: kinetic results[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 404(1/2): 71-78.
- [19] ROBINO C V. Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27(1):65-69.
- [20] 谈萍,陈金妹,汤慧萍,等. FeAl 系合金抗高温氧化性能研究进展[J]. 功能材料,2012,43(增刊1):29-32.
- [21] HUTCHINGS R, LORETTO M H. Compositional dependence of oxidation rates of NiAl and CoAl[J]. Metal Science, 1978, 12(11): 503-510.
- [22] SAEGUSA F, LEE L. Oxidation of iron-aluminum alloys in the range 500—1 000 ℃ [J]. Corrosion, 1966, 22(6): 168-177.
- [23] AHMED H A, SMELTZER W W. Oxidation properties of Fe-Al alloys (1.5—5 a/o Al) in oxygen at 1 173 K [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986, 133(1): 212-216.
- [24] ZHANG Z G, GESMUNDO F, HOU P Y, et al. Criteria for the formation of protective Al₂O₃ scales on Fe-Al and Fe-Cr-Al alloys[J]. Corrosion Science, 2006, 48(3): 741-765.
- [25] LANG F Q, YU Z M, GEDEVANISHVILI S, et al. Isothermal oxidation behavior of a sheet alloy of Fe-40at.%Al at temperatures between 1 073 and 1 473 K [J]. Intermetallics, 2003, 11(7): 697-705.
- [26] ALVARADO-OROZCO J M, MORALES-ESTRELLA R, BOLDRICK M S, et al. Kinetic study of the competitive growth between θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ during the early stages of oxidation of β -(Ni, Pt) Al bond coat systems: Effects of low oxygen partial pressure and temperature [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(2): 726-738.
- [27] BRUMM M W, GRABKE H J. The oxidation behaviour of NiAl: I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys[J]. Corrosion Science, 1992, 33(11): 1677-1690.
- [28] 孙祖庆,黄原定,杨王玥,等. Fe₃Al 基金属间化合物合金强化途径探索[J].金属学报,1993,29(8):20-24.
- [29] HUNTZ A M, HOU P Y, MOLINS R. Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe₃Al [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 467(1/2): 59-70.
- [30] QUADAKKERS W J, ELSCHNER A, SPEIER W, et al. Composition and growth mechanisms of alumina scales on

- FeCrAl-based alloys determined by SNMS [J]. Applied Surface Science, 1991, 52(4): 271-287.
- [31] JAMNAPARA N I, MUKHERJEE S, KHANNA A S. Phase transformation of alumina coating by plasma assisted tempering of aluminized P91 steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 464: 73-79.
- [32] HUNTZ A M, ABDERRAZIK G B, MOULIN G, et al. Yttrium influence on the alumina growth mechanism on an FeCr23Al5 alloy[J]. Applied Surface Science, 1987, 28(4): 345-366.
- [33] SOLIMAN H M, MOHAMED K E, EL-AZIM M E A, et al. Oxidation resistance of the aluminide coating formed on carbon steels [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2009, 13(5): 383-388.
- [34] SÁNCHEZ L, BOLÍVAR F J, HIERRO M P, et al. Temperature dependence of the oxide growth on aluminized 9-12%Cr ferritic-martensitic steels exposed to water vapour oxidation[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(11): 3292-3298.
- [35] KITAJIMA Y, HAYASHI S, NISHIMOTO T, et al. Acceleration of metastable to alpha transformation of Al₂O₃ scale on Fe-Al alloy by pure-metal coatings at 900 °C [J]. Oxidation of Metals, 2011, 75(1/2): 41-56.
- [36] 向鑫. 铝化物阻氩涂层中的基底效应研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2016.
- [37] ANDERSSON J M, WALLIN E, HELMERSSON U, et al. Phase control of Al₂O₃ thin films grown at low temperatures [J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1/2): 57-59.
- [38] ANDERSSON J M, CZIGÁNY Z, JIN P, et al. Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2004, 22(1): 117-121.
- [39] ZHAN Q, ZHAO W W, YANG H G, et al. Formation of α -alumina scales in the Fe-Al(Cr) diffusion coating on China low activation martensitic steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 464: 135-139.
- [40] EKLUND P, SRIDHARAN M, SILLASSEN M, et al. α -Cr₂O₃ template-texture effect on α -Al₂O₃ thin-film growth [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(21): 7447-7450.
- [41] KITAJIMA Y, HAYASHI S, NISHIMOTO T, et al. Acceleration of metastable to alpha transformation of Al₂O₃ scale on Fe-Al alloy by pure-metal coatings at 900 °C [J]. Oxidation of Metals, 2011, 75(1/2): 41-56.
- [42] ROVERE F, MAYRHOFFER P H, REINHOLDT A, et al. The effect of yttrium incorporation on the oxidation resistance of Cr-Al-N coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 5870-5875.
- [43] AHMADI H, LI D Y. Mechanical and tribological properties of aluminide coating modified with yttrium[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2/3): 210-217.
- [44] ZHAN Q, YANG H G, ZHAO W W, et al. Characterization of the alumina film with cerium doped on the iron-aluminide diffusion coating[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 442(1/2/3): 603-606.
- [45] JEDLIŃSKI J. Comments on the effect of yttrium on the early stages of oxidation of alumina formers[J]. Oxidation of Metals, 1993, 39(1/2): 55-60.
- [46] YOU Y, ITO A, TU R, et al. Low-temperature deposition of α -Al₂O₃ films by laser chemical vapor deposition using a diode laser [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3906-3911.
- [47] KYRYLOV O, KURAPOV D, SCHNEIDER J M. Effect of ion irradiation during deposition on the structure of alumina thin films grown by plasma assisted chemical vapour deposition[J]. Applied Physics A, 2005, 80(8): 1657-1660.
- [48] ZYWITZKI O, HOETZSCH G, FIETZKE F, et al. Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82(1/2): 169-175.
- [49] ROSÉN J, MRÁZ S, KREISSIG U, et al. Effect of ion energy on structure and composition of cathodic arc deposited alumina thin films [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(4): 303-317.
- [50] WALLIN E, SELINDER T I, ELFWING M, et al. Synthesis of α -Al₂O₃ thin films using reactive high-power impulse magnetron sputtering [J]. EPL (Europhysics Letters), 2008, 82(3): 36002.
- [51] SCHNEIDER J M, SPROUL W D, VOEVODIN A A, et al. Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997, 15(3): 1084-1088.

欢迎来稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告