

# FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻氚涂层制备技术的研究进展

向 鑫, 张桂凯, 汪小琳, 赖新春

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜层是聚变堆氚增殖包层及辅助涉氚系统结构材料首选的阻氚涂层。其制备过程通常需要铝化和氧化 2 个步骤, 铝化是 Al 原子与基体 Fe 原子通过相互扩散在基体表面形成铁铝固溶体 (Fe,Al) 或 Fe-Al 金属间化合物过渡层; 氧化是使铝化涂层表面选择性氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。该阻氚涂层的制备可采用物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、热浸铝化 (HDA)、包埋渗铝 (PC)、等离子体喷涂 (PS) 和电化学沉积 (ECD) 等技术。相对而言, CVD、HDA 和 PC 等 3 种技术有较好的应用前景, 有望成为聚变堆中 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层工程化制备的候选技术; 而 ECD 技术因其制备过程容易控制、涂层性能稳定、可涂镀复杂结构件等特点在 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层制备方面颇具吸引力。

**关键词:** FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 阻氚涂层; 制备技术

**中图分类号:** TL62<sup>+</sup>7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)02-0522-07

在聚变堆氚增殖包层及其辅助涉氚系统中, 最广泛考虑的候选结构材料主要有低活性铁素体/马氏体钢、奥氏体钢和高 Cr 马氏体钢等。然而, 因具有低原子半径和较强的反应活性, 放射性氚极易通过扩散渗入包层结构材料或通过结构材料渗入到其它系统或环境中, 造成氚的放射性污染、燃料损失及材料的氢脆和氦脆等; 同时, 氚与氢一样易燃、易爆。因此, 考虑到聚变堆的经济性、安全性和环境友好性, 氚通过结构材料的渗透必须降低或消除。目前, 除了可靠的包容和涉氚系统结构设计外, 涂覆阻氚涂层是减少氚透过结构材料渗透的最有效措施之一<sup>[1]</sup>。

常见的阻氚涂层可分为氧化物涂层、钛基陶瓷涂层及它们的复合涂层等。通常, 单一涂层热失配较大、结合力较差、部分涂层的氚渗透降低因子 (PRF) 较小, 有时难以满足像聚变堆一类工况下的性能要求。另一方面, 复合涂层与基体结合力好、可缓解热失配、增加氚陷阱及减少氚扩散路径, 因而具有优越的阻氚性能, 成为阻氚层研究热点和发展方向<sup>[2-4]</sup>。在复合阻氚涂层中, 因具有 PRF 高、热失配小、冶金结合、相容性好及自修复性能等优势, FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层尤为受到关注<sup>[2,3]</sup>, 已被欧盟、中国、美国、印度氚增殖包层作为优先发展的阻氚涂层之一<sup>[5-7]</sup>。

FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层的制备通常为两步过程即铝化和氧化 2 个步骤<sup>[2,3]</sup>: 铝化就是通过一定铝源中的 Al 原子与钢基体 Fe 原子间的相互扩散在基体表面形

成铁铝固溶体 (Fe,Al) 或 Fe-Al 金属间化合物过渡层; 氧化就是根据选择性氧化原理, 使铝化涂层表面选择性氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。根据铝源的引进方式, FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层的制备技术主要有物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、热浸铝化 (HDA)、包埋渗铝 (PC)、等离子喷涂 (PS) 和电化学沉积 (ECD) 等。以上技术各有其特点, 因而制备的 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的质量和阻氚性能差异明显。在聚变堆中, 常需要在大尺寸复杂形状结构容器表面或内壁制备性能优良的阻氚涂层, 这需要根据不同的工艺条件选择合适的涂层制备技术。目前, 阻氚涂层研究主要集中在涂层制备工艺及性能优化阶段, 目的是提高涂层的质量和完整性, 并努力向工程应用推进。鉴于此, 本文综述了阻氚涂层的制备技术, 比较了各自的优缺点, 并分析了有望成为聚变堆中 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层工程化制备的候选技术。

## 1 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层阻氚机理

聚变堆中氚在结构材料中的渗透主要由气体或等离子体驱动<sup>[8]</sup>。前者是因结构材料两侧氚的浓度差引起, 后者是由荷能等离子体注入所致。因此, 阻氚涂层的首要目的是增加氚在材料中的渗透壁垒, 其阻氚性能将取决于涂层的材料、完整性及涂层与基底材料的界面特性等。目前, 阻氚涂层研究主要集中在制备工艺和性能优化阶段, 而对涂层的阻氚机理研究相对

收稿日期: 2014-12-18

基金项目: 国家磁约束核聚变研究专项 (2013GB110006)

作者简介: 向 鑫, 男, 1982 年生, 博士生, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3636483, E-mail: xiangxin-7s@caep.cn

滞后。针对阻氦涂层中氢同位素的渗透过程,提出了复合层模型、面积缺陷模型和表面控制模型等3种渗透模型<sup>[1,8]</sup>。可见,阻氦涂层对氢同位素渗透的阻滞作用源于涂层材料的表面效应或体相效应。根据氢同位素渗透相关实验结果可初步归纳出吸附位竞争作用机理、缺陷增强扩散机理和基团阻滞作用机理等3种可能的阻氦机理<sup>[8]</sup>。就 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氦涂层而言,理论和实验研究均表明该涂层具有优良的阻氦渗透性能源于外层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[3,9]</sup>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中氢原子的扩散是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl 中氢渗透过程的决速步<sup>[9]</sup>。第一性原理研究<sup>[10,11]</sup>表明,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻滞氢渗透在热力上的主要原因是平衡状态下  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 H<sub>i</sub><sup>+</sup> 的浓度极低;而在动力学上的作用机理为:在 500~700 °C 范围,当氢渗透压力大于 17 kPa 时,氢原子围绕  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) 面第3层氧原子旋转阻滞了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氢渗透过程;当压力小于 1 kPa 时,氢分子在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) 面第2和第4原子层的铝原子之间位置上方的极性解离阻滞了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氢渗透过程。

## 2 阻氦涂层制备技术

### 2.1 物理气相沉积 (PVD)

PVD 是在真空条件下,通过蒸发、溅射或电离等物理过程将源材料转化为气态原子、分子或离子,并进而在基体表面沉积成膜的一种技术,具有适用范围广、沉积温度低、膜厚可控等优点。Zywitzki 和 Hoetzsch<sup>[12]</sup>利用脉冲磁控溅射在 Ar-O<sub>2</sub> 混合气体中于 X10CrAl24 钢基底上沉积了 4~6  $\mu$ m 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层。随着基体温度从 350 °C 升高到 680 °C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶型由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向热力学稳定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变。Serra 等<sup>[13]</sup>用闭场非平衡磁控溅射在 MANET II 钢基底上沉积了 1.5  $\mu$ m 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,并发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂镀后基底的氦渗透率在 300~500 °C 范围最高可降低约 4 个数量级。郝嘉琨等<sup>[14]</sup>则综合考察了 316L 不锈钢基底上磁控溅射镀铝的各项性能,包括抗氧化、抗热冲击、抗辐照、反应活性、氦渗透率等特性。可见,PVD 技术可用于 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻氦涂层的制备。然而,PVD 技术均镀性差、难以在复杂形状结构件表面成膜,而且薄膜与基体的结合力很差,容易脱落。因此,PVD 技术在阻氦涂层制备方面的应用相对较少,主要见于阻氦涂层的早期研究中。

双辉离子渗金属技术是我国自主开发的技术,其基本原理是利用低真空条件下气体放电所产生的低温等离子体使材料表面形成具有特殊物理、化学性能的合金层,因此也可看成是一种 PVD 技术。目前,南京航空航天大学在双辉离子渗金属技术制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

Al-Cr、Al-Cr-Si 等氧化物阻氦涂层上做了很多工作<sup>[15,16]</sup>。以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的制备<sup>[15]</sup>为例,首先利用双层辉光离子渗金属技术在 316L 不锈钢表面渗铝制得约 10  $\mu$ m 厚的渗铝层;然后渗铝层在 600 °C 低温下氧化处理后形成以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主并含有少量  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化层。渗透性能测试表明,该 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层具有良好的阻氦渗透性能,600 °C 时其氦渗透率比基体降低了 3 个数量级。然而,双辉离子渗金属技术仍属于 PVD 技术,因此在 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氦涂层的制备特别是工程化制备上的潜力有限。

### 2.2 化学气相沉积 (CVD)

CVD 指的是将含有薄膜组成元素的单质或化合物供给基体,并通过气相作用或化学反应形成固态薄膜的沉积过程。该技术所需设备简单,薄膜成分连续可调,膜表面均匀致密,能镀复杂形状的工件,已被确定为美国 DCLL TBM 阻氦涂层的制备技术<sup>[7]</sup>。然而,目前 CVD 技术制得的阻氦涂层质量不稳定,阻氦性能差别很大,需要进一步优化制备工艺才能制备出质量稳定、性能优良的阻氦涂层<sup>[17]</sup>。另一方面,常规 CVD 技术的沉积温度较高(1100~1200 °C)<sup>[18]</sup>,易导致基体组织的再结晶与生长,引起工件力学性能、形状和尺寸的改变;且涂层中存在热应力,涂层易脱落。为此,开发了等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)、低压化学气相沉积 (LPCVD)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和流化床化学气相沉积 (CVD-FBR) 等多种技术,可在较低温度下沉积出优质涂层。目前,前 2 种技术在阻氦涂层制备中的应用还未见报道,而后 2 种技术近年来得到快速发展<sup>[19-22]</sup>。

MOCVD 是利用金属有机物作为前驱体,通过加热使其分解从而在基体上沉积成膜。Natali 等<sup>[19]</sup>采用异丙基二甲基铝作为前驱体,于 653 K 含氧和水的气氛中在不锈钢表面制得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,但涂层中存在碳、氢杂质。Li 等<sup>[20]</sup>以乙酰丙酮铝作为铝源,并采用水汽通入的方式,在 316L 不锈钢基底上制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,解决了 MOCVD 涂层制备中碳残留的技术难题。近些年,因具有较高和均匀的传质和传热速率、温度分布均匀、处理过程弹性可控、环境友好及可在低于 600 °C 温度下制备涂层等特点,CVD-FBR 技术受到广泛关注<sup>[21,22]</sup>。Leal 等<sup>[21]</sup>用 CVD-FBR 技术在 P-92 铁素体钢基底沉积了约 8  $\mu$ m 的铝化涂层,增强了基材的抗蒸气氧化性能。Sánchez 等<sup>[22]</sup>还发现,CVD-FBR 沉积铝扩散层的生长速率和成分与流化床中反应气体成分和沉积时间有关。随着反应气体中 HCl 量和沉积时间的增加,形成的铁铝金属间相层的厚度相应增加。综上可见,MOCVD 和 CVD-FBR 技术既具有 CVD 技

术的优点,又克服了其高温沉积的缺点,在 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氦涂层的制备方面有很好的应用前景。

### 2.3 热浸铝化 (HDA)

HDA 技术是将经过前处理的钢样浸入一定温度的熔融铝或铝合金中适当时间,使铁原子和铝原子相互扩散和反应,从而在钢表面形成 Fe-Al 金属间化合物层,达到表面防护和强化的目的。在阻氦涂层制备方面,德国 FZK<sup>[13,23]</sup>首先开发了相应的 HDA 工艺:先将不锈钢基体浸入 Ar 气氛保护的 700 °C 铝液 30 s 形成一层约 20~30 μm 厚的脆性金属间相 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>,然后在 950~1075 °C 热氧化处理形成从内到外分别为 α-Fe(Al)、FeAl 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 3 层结构。各层的厚度和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的类型取决于所选的热处理制度。MANET II 钢表面经热浸镀 1.5 μm 厚铝涂层后,可获得的最大氦 PRF 为: 260 @ 743 K、1000 @ 573 K<sup>[13]</sup>。Yao 等<sup>[24]</sup>比较了 MANET II 钢热浸铝涂层 (120~140 μm) 在气相和液相 Pb-17Li 中的氦 PRF,在气相中 PRF 为 620 @ 573 K、260 @ 623 K;而在液相中急剧下降为 24~25 @ 573 K、12~30 @ 623 K。可见, HDA 涂层的结构和性能与基底材料、热处理及应用环境有关。此外,在热氧化过层中由于 Kirkendal 效应,铁原子和铝原子的扩散速率并不相同,极易在涂层中形成空洞甚至空洞带<sup>[25]</sup>,导致涂层阻氦性能的一致性较差。在 300~450 °C 温度范围, HDA 涂层 (120~150 μm) 较优的氦 PRF 高达 10<sup>4</sup>,而较差的氦 PRF 仅为 10<sup>[26]</sup>。HDA 涂层中空洞的形成可通过 2 种途径予以消除或抑制<sup>[27,28]</sup>。Glasbrenner 等<sup>[27]</sup>用热等静压 (HIP) 技术成功地抑制了 HDA 涂层中的 Kirkendal 空洞,且 HIP 处理还有利于脆性 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 向 FeAl 的转变。另一方面,添加一定量合金元素特别是稀土元素在熔融铝锭中也可有效抑制涂层/基体界面孔洞的形成和生长,提高涂层的致密性<sup>[28]</sup>。由此可见,只要解决了涂层的稳定性、均匀性和致密性等问题, HDA 技术在 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氦涂层制备中的应用很有前景。可以预见,若 HDA 工程化技术得以突破,要在复杂形状如管道内壁制备阻氦涂层,只需将熔融铝液抽过管道即可。

### 2.4 包埋渗铝 (PC)

PC 技术是将工件清洁后埋入由铝源、填充剂和活化剂组成的粉末中,在密闭、真空或气氛保护等环境下加热到特定温度并长时间保温,利用扩散在工件表面形成一定厚度的化合物涂层。该技术无需昂贵设备,工艺简单,能处理复杂形状工件;涂层较厚且均匀,无气孔,结合力大,不易脱落。因此, PC 有望成为阻氦涂层工程化制备的候选技术。

典型的 PC 工艺分为 2 个步骤<sup>[29]</sup>: (1) 以 FeAl 为

铝源,氧化铝为填充剂,氯化铵为活化剂以及在 Ar 气保护下于 650~850 °C 对基体渗铝; (2) 采用 MOCVD 或高温氧化技术形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。在 316L 钢和 DIN1.4914 钢规则小样品表面采用 CVD 技术处理,只要外层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的厚度达到微米级,则所制涂层的氦 PRF 可达 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> <sup>[29]</sup>。占勤等<sup>[30,31]</sup>采用 770 °C 包埋渗铝 +750 °C 真空预氧化处理在 316L 钢表面制得了 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层 (~20 μm),其氦 PRF 高达 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>。然而, PC 技术涂层制备过程中常采用氯化物作为活化剂,易造成核能部件的应力腐蚀<sup>[29]</sup>。同时, PC 技术制膜具有如下缺点:劳动强度大,粉尘严重污染环境,对人体有害渗铝剂用量较多,高温会影响基体材料的组织和性能等。因此,要实现 PC 技术在阻氦涂层制备的工程化应用,可以从至少 3 个方向着手: (1) 开发非氯化物的活化剂; (2) 降低热扩散温度; (3) 提高制备过程中的机械化、自动化水平及渗铝剂的回收利用水平。

### 2.5 等离子体喷涂 (PS)

常见的 PS 技术有大气等离子体喷涂 (APS) 和真空等离子体喷涂 (VPS) 2 种。Italy 的 ENEA<sup>[32]</sup>率先将 PS 技术应用到阻氦涂层的制备上,其典型工艺如下:在大气环境或惰性气氛中,将熔融或半熔融状态 Al 粉末喷涂到钢基体上,然后通过热处理形成铝涂层。APS 技术由于在喷涂过程中易发生氧化,降低了涂层质量,似乎不太适合阻氦涂层的制备<sup>[33]</sup>。同时,因 VPS 技术所制涂层表面的显微组织呈层片状,空洞较多,易脱落,导致涂层 (46~96 μm) 的阻氦性能也欠佳,在 300~450 °C 内其氦 PRF 仅为 2.5~450<sup>[33]</sup>。近年来, PS 技术也常用于聚变堆结构材料<sup>[34,35]</sup>及高温结构材料<sup>[36]</sup>表面功能涂层的制备。Guo 等<sup>[34]</sup>用 APS 技术在 CLAM 钢表面制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,并研究了涂层与液态 LiPb 的相容性;而 Yan 等<sup>[35]</sup>用 VPS 技术在其表面制备了约 200 μm 厚的功能梯度涂层 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,还测试了涂层粘附性及抗热冲击性能,但二者均未给出所制涂层阻氦性能的数据<sup>[34,35]</sup>。总的说来,与 HDA、PC 等相比, VPS 在阻氦涂层制备方面不具备优势,难以用于阻氦涂层的工程化制备上,因而未被选作欧盟 TBM 阻氦涂层的制备技术<sup>[26]</sup>。

### 2.6 电化学沉积 (ECD)

ECD 即电镀在实际生产中已经得到成熟应用,所需设备简单易操作,镀层厚度及成分可控,因此在阻氦涂层制备方面有广阔的应用前景。电沉积涂层技术具有以下优点<sup>[37]</sup>: (1) 电解质和金属表面及金属表面和体相之间的温度和压力无梯度,不会引起涂层中残余应力的存在; (2) 可涂镀复杂几何形状的工件。然

而,铝是高电负性物质,标准电极电位为-1.6 V,使得铝的电沉积只能在无水或质子惰性电解质体系中进行。根据所用电解质类型,铝的电沉积涂层过程又可分为ECA和ECX(X=Al, W, Ta等)2种<sup>[37]</sup>。前者是在有机质子惰性电解质中进行的铝沉积,而后者是在离子液体和金属盐中沉积。相比之下,因离子液体具有熔点和蒸气压低,化学和热稳定性好,电导率高和电化学窗口宽等优点使ECX过程更受青睐。这使得电沉积铝可在室温进行,因此又称为室温熔盐电镀,是20世纪80年代发展起来的新型电沉积技术。

Liu等<sup>[38]</sup>采用室温熔盐电镀技术在低碳钢表面制得了光滑致密,且与基体紧密结合的20 μm厚的铝镀层。然而,这类铝镀层的性能还不够理想,需要通过热氧化、退火或HIP处理等技术复合,在涂层表面形成致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷层。这样制得的涂层的阻氦性能较单纯的铝镀层至少提高1个量级,因为其阻氦性能既有铝和铝化物的贡献,又有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的贡献<sup>[17]</sup>。鉴于此,德国FZK和中物院几乎同时提出了室温熔盐电镀+氧化的阻氦涂层制备的技术路线<sup>[2,39]</sup>。FZK针对Eurofer 97和ODS钢采用950 °C高温处理工艺,并考察了其LiPb腐蚀性能,但还未有阻氢渗透性能的报道<sup>[2,37]</sup>。中物院G. K. Zhang等<sup>[3,39]</sup>采用“室温熔盐电镀+650~750 °C低温热处理+选择氧化”的技术路线,经过系统的工艺研究在不锈钢表面制备了具有较好的阻氢渗透性能的FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>阻氦涂层。该涂层由微米级厚的FeAl/Fe<sub>3</sub>Al扩散层及纳米级厚的γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外层组成,层间及界面均无空洞,500 °C涂层的PRF为3000;抗750 °C~室温冷热循环20次以上。可见,室温熔盐电镀技术在阻氦涂层制备上有很大优势;同时,借助电镀的优势,可在管道内壁实现涂层的制备,这对阻氦涂层的工程化制备有重要意义。

## 2.7 其它涂层制备技术

除了PVD、CVD、HDA、PC、PS和ECD等技术外,近年来陆续开发了一些其它阻氦涂层制备技术如溶胶-凝胶(sol-gel)<sup>[40,41]</sup>、金属有机分解(MOD)<sup>[42,43]</sup>和化学密实化<sup>[44]</sup>等。

Sol-gel是湿化学方法中一种很有前途的材料制备技术。该技术的显著特点是:(1)低温合成;(2)特别适合在各种不同形状、不同材料的基底上制备薄膜或涂层材料,并可有效控制涂层的成分和微观结构。Uekia等<sup>[40]</sup>用sol-gel技术在304不锈钢表面制备了约2 μm厚的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层,且涂层与基体之间有一个含Cr和Fe的过渡层,增强了二者间的结合力。Wang等<sup>[41]</sup>采用sol-gel技术在Fe-Cr-Al合金上制备了厚度均匀、无裂纹的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层。该涂层可能对防氦渗透有效,

但还未经实验证实。有意思的是,sol-gel技术制得的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层的晶体结构随制备温度而变<sup>[40,41]</sup>。在500 °C时涂层是无定形结构,而在650 °C时为γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,当温度升高到1100 °C时,又转化为α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[41]</sup>。可见,在阻氦涂层制备方面,sol-gel技术有很好的应用前景,但还需考虑所制涂层的阻氦性能。

MOD技术是在传统sol-gel技术上改进而来的。与sol-gel技术相比,MOD技术具有成本低、操作简便,且不需要严格的无水无氧条件及经过老化阶段,前驱体溶液易保存等优点。目前,还未见MOD技术用于铝化物阻氦涂层制备的报道,但已成功用于Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>阻氦涂层的制备上<sup>[42,43]</sup>。Zhang等<sup>[42]</sup>用Er的低沸点酯和羧酸盐作为液态有机前驱体在SUS430和JLF-1钢上形成了前驱体层,然后经高温烘烤热分解后就形成了Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层。MOD技术所制Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层(~1 μm)能够改善基体的氢渗透性能,但其氢PRF不高,600 °C时在空气中烘烤的涂层其氢PRF仅为15;当在含微量O<sub>2</sub>的Ar气中烘烤时,PRF可提高到100<sup>[43]</sup>。尽管目前MOD技术所制涂层的阻氦性能不佳,但其固有的技术优势对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层的制备具有借鉴意义,还可通过优化制备工艺或与其它技术复合来改善涂层的性能。

化学密实化法由日本原子力研究所开发,用于不锈钢表面SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层的制备<sup>[44]</sup>。通过添加CrPO<sub>4</sub>密实化处理后,SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层的抗热冲击性和高温粘附性显著增强,在873 K气相中316L钢表面涂层(80 μm)的氦PRF最高可达10<sup>3</sup><sup>[44]</sup>。但该方法对基体材料敏感,密实化处理F82H-mod钢后,其表面涂层的阻氦性能显著下降<sup>[44]</sup>。在铝化物阻氦涂层制备方面,化学密实化法是否可行还有待研究。

## 3 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>阻氦涂层工程化制备技术

涂层制备工艺是影响阻氦涂层服役效果好坏的关键。然而,从上述铝化物阻氦涂层制备工艺的国内外报道可见,目前铝化物阻氦涂层的研究大多限于实验室规则小样品处理,且主要围绕致密性和复合化提出技术方案以提高涂层的完整性,离工程应用还有较大差距。一方面,各技术制备的铝化物涂层阻氦性能差异明显,PRF从几到几千甚至上万,但通常情况下在气相中的氢PRF低于1000,阻氦效果尚未得到理想发挥。另一方面,有些技术(如PVD)制备的涂层虽然阻氦性能较好,但难以用于形状复杂的氦容器上。

在聚变堆中,常涉及到高温、高压和强辐照下的大规模氦处理,需要在尺寸或复杂形状结构容器表面或内壁制备性能优良的阻氦涂层。目前,CVD<sup>[26]</sup>、HDA<sup>[45]</sup>、PC<sup>[46,47]</sup>和ECD(包括ECA和ECX)<sup>[3,37]</sup>等

技术已用于结构容器表面或内壁 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氙涂层的制备。一端封闭的 Eurofer 钢管表面制备的 CVD 涂层在 280~420 °C 温度范围其气相氢 PRF 约为 6, 而在液态 Pb-Li 中约为 15<sup>[26]</sup>。规格为  $\Phi 29$  mm $\times$ 1.5 mm, 长 100 mm 的 MANET II 马氏体钢容器表面制备的 HDA 涂层在 300~450 °C 气相中的氢 PRF 为 140<sup>[45]</sup>。因涂层与基体间出现空洞和分层现象<sup>[45]</sup>, 且表面不致密, 使 HDA 涂层在液态 Li-Pb 合金中被腐蚀, PRF 降低至 45。相对于小样品, 用 PC 技术在结构容器表面所制涂层的阻氙性能也显著下降。316L 不锈钢管( $\Phi 10$  mm $\times$ 1 mm, 长 250 mm) 内表面制备的 PC 涂层在 235 °C 时的氢 PRF 仅为 34<sup>[46]</sup>, 而在 316L 不锈钢管( $\Phi 10$  mm $\times$ 0.55 mm, 长 150 mm) 外表面制得的 PC 渗铝涂层在 350~550 °C 气相中的氙 PRF 也不高, 在 30~70 范围内<sup>[47]</sup>。依照“欧洲阻氙层工作小组”提出的 ITER 阻氙层性能指标<sup>[37]</sup>, 即 350 °C 时氢气中 PRF>1000, 液态铅锂中 PRF>100, 上述 CVD、HDA 和 PC 技术在氙结构容器表面处理中显然还不能满足要求, 仍需开展深入的工艺研究或开发新的制备技术。

此外, 阻氙涂层还存在漏渗、分布不均匀和制备工艺不稳定等现象<sup>[17]</sup>。因此, 需要进一步完善制备工艺, 开发出具有工业可行性、经济性及异型件镀铝的涂层技术。这可从两个方面着手。一是大力发展复合涂层, 提高涂层的阻氙性能。二是开发新的涂层制备技术或与其它技术如热处理、HIP 等复合。FZK 开发了 ECA 技术, 并完成了涂层的腐蚀性能测试, 同时开发了更为优良的 ECX 技术<sup>[37]</sup>。中物院 G. K. Zhang 等<sup>[3]</sup>采用“ECX+热处理+选择氧化”的技术路线在 321 不锈钢容器( $\Phi 80$  mm $\times$ 2 mm, 长 150 mm) 表面制备的阻氙涂层在 500 °C 气相中, 其氙 PRF 超过 3000; 在 740 °C 气相中, 其氙 PRF 也接近 100, 阻氙性能超过 FZK 的水平, 涂层制备工艺已到达了实用化水平。Glasbrenner 等<sup>[27,48]</sup>则采用 HIP 技术有效地抑制了 F82H-mod 和 Manet 钢表面 HDA 涂层中的 Kirkendall 空洞, 提高了涂层的致密性。

## 4 结束语

目前, FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氙涂层大多限于实验室研究, 离工程应用还有较大差距。涂层的制备特别是工程化制备成为其在聚变堆中应用的技术瓶颈之一。现有阻氙涂层的制备技术各有所长, 但又都存在一些问题。作者认为, FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氙涂层制备技术研究重点应放在以下几个方面:

1) 优化 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的物相和结构。一般说来, FeAl 过渡层对氙渗透的阻滞效果随铝与金属的比

值 (Al/M) 的增加而增强<sup>[49]</sup>; 而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的各种晶型中,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的阻氙效果最佳<sup>[50]</sup>。同时, 各层的厚度、致密性及缺陷形态和数量等也对涂层的阻氙性能有重要影响<sup>[25,49]</sup>。因此, 必须对 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的成分和结构进行优化以获得最优的阻氙性能。

2) 对 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层进行改性。在铝化物涂层的形成过程中, 铝源中或铝涂层中掺杂的合金元素将对涂层的形成和性能产生重要影响<sup>[25,51,52]</sup>。因此, 可通过掺杂改性提高 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氙涂层的综合性能。

3) 结合 FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氙涂层应用的实际工况。阻氙涂层制备技术的选择和开发还必须考虑其在反应堆中应用的实际工况, 如高温、强辐照、液态金属腐蚀及长时效等; 而且, 实际工程器件还具有面积大、形状复杂等特点。因此, 涂层的完整性、涂层与基体材料的结合力及涂层在腐蚀、辐照及热冲击条件下的长期稳定性等是阻氙涂层制备中必须考虑的问题。

4) 开发新的涂层制备技术或多种制备技术复合。目前, 基于各制备技术的优缺点, 各国根据各氙增殖包层的特点选择了 CVD、PC、HDA、ECD 等作为阻氙涂层工程化制备的候选技术<sup>[6,7,26,37]</sup>。其它制备技术如 MOD、sol-gel 等也可能成为阻氙涂层工程制备的候选技术, 但这些技术还需要解决一些关键的技术问题。因此, 今后应根据实际工程应用需要, 在已有制备技术上, 大力开展新制备技术包括复合制备技术的研发。

## 参考文献 References

- [1] Causey R A, Karnesky R A, Marchi C S. *Comprehensive Nucl Mater*[J], 2012, 4: 511
- [2] Krauss W, Konys J, Holstein N *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2011, 417: 1233
- [3] Zhang G K, Chen C A, Luo D L *et al.* *Fusion Eng Des*[J], 2012, 87: 1370
- [4] Yang F, Wu P, Yan D *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2014, 238: 174
- [5] Kumar E R, Danani C, Sandeep I *et al.* *Fusion Eng Des*[J], 2008, 83: 1169
- [6] Luo D L, Song J F, Huang G Q *et al.* *Fusion Eng Des*[J], 2012, 87: 1261
- [7] Wong C P C, Salavy J F, Kim Y *et al.* *Fusion Eng Des*[J], 2008, 83: 850
- [8] Chang Hua(常华), Tao Jie(陶杰), Luo Xinyi(骆心怡) *et al.* *Mater Mecha Eng*(机械材料)[J], 2007, 31: 1
- [9] Zhang G K, Wang X L, Yang F L *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2013, 38: 5557
- [10] Zhang G K, Wang X L, Xiong Y F *et al.* *Int J Hydrogen*

- Energy*[J], 2013, 38: 1157
- [11] Zhang G K, Dou S P, Lu Y J *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 610
- [12] Zywitzki O, Hoetzs G. *Surf Coat Technol*[J], 1997, 94-95: 303
- [13] Serra E, Kelly P J, Ross D K *et al. J Nucl Mater*[J], 1998, 257: 194
- [14] Hao Jiakun(郝嘉琨), Shan Changqi(山常起), Jin Zhujing(金柱京) *et al. Nucl Fusion Plasma Phys(核聚变与等离子体物理)*[J], 1996, 16: 62
- [15] Liu H B, Tao J, Xu J *et al. Appl Surf Sci*[J], 2010, 256: 5939
- [16] Yin Lei(尹磊). *Thesis for Masterate(硕士论文)*[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011
- [17] Zhang Guikai(张桂凯), Li Ju(李炬), Chen Chang'an(陈长安) *et al. Mater Mecha Eng(机械工程材料)*[J], 2010, 34: 5
- [18] Rupp S, Larsson A. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2005, 23: 306
- [19] Natali M, Carta G, Rigato V *et al. Electrochimica Acta*[J], 2005, 50: 4615
- [20] Li S, He D, Liu X P *et al. J Nucl Mater*[J], 2012, 420: 405
- [21] Leal J, Alcalá G, Bolívar F J *et al. Corro Sci*[J], 2008, 50: 1833
- [22] Sánchez L, Bolívar F J, Hierro M P *et al. Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 7626
- [23] Glasbrenner H, Wedemeyer O. *J Nucl Mater*[J], 1998, 257: 274
- [24] Yao Z Y, Chini M, Aiello A *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2001, 14: 435
- [25] Glasbrenner H, Nold E, Voss Z. *J Nucl Mater*[J], 1997, 249: 39
- [26] Konys J, Aiello A, Benamati G *et al. Fusion Sci Technol*[J], 2005, 47: 844
- [27] Glasbrenner H, Stein-Fechner K, Konys J. *J Nucl Mater*[J], 2000, 283-287: 1302
- [28] Zhang W, Fan Z K, Hu P F *et al. J Iron Steel Research Int*[J], 2006, 13: 60
- [29] Forcey K S, Ross D K. *J Nucl Mater*[J], 1991, 182: 36
- [30] Zhan Qin(占勤), Yang Hongguang(杨洪广), Zhao Weiwei(赵巍巍) *et al. Trans Mater Heat Treat(材料热处理学报)*[J], 2008, 29: 158
- [31] Yang H G, Zhan Q, Zhao W W. *J Nucl Mater*[J], 2011, 417: 1237
- [32] Nickel H, Koizlik K. *Thin Solid Films*[J], 1983, 18: 401
- [33] Fazio C, Stein-Fechner K, Serra E. *J Nucl Mater*[J], 1999, 273: 233
- [34] Guo Z H, Huang Q Y, Yan Z L *et al. Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 1469
- [35] Yan Z L, Huang Q Y, Guo Z H *et al. Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 1542
- [36] Tian L H, Li C X, Yang G J *et al. Rare Met Mater Eng*[J], 2012, 41(S1): 467
- [37] Konys J, Krauss W, Holstein N. *Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 2141
- [38] Liu Q X, Zein El Abedin S, Endres F. *Surf Coat Technol*[J], 2006, 201: 1352
- [39] Zhang G K, Li J, Chen C A *et al. J Nucl Mater*[J], 2011, 417: 1245
- [40] Uekia Y, Kunugia T, Morleyb N B *et al. Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 1824
- [41] Wang T S, Pu J, Bo C *et al. Fusion Eng Des*[J], 2010, 85: 1068
- [42] Zhang D X, Kondo M, Tanaka T *et al. Fusion Eng Des*[J], 2011, 86: 2508
- [43] Tanaka T, Muroga T. *Fusion Eng Des*[J], 2013, 88: 2569
- [44] Kuisartov T V, Hayashi K, Nakamichi M *et al. Fusion Eng Des*[J], 2006, 81: 701
- [45] Yao Zhenyu(姚振宇), Chini M, Aiello A *et al. Nuclear Science and Engineering(核科学与工程)*[J], 2003, 22: 36
- [46] Luis A, Sedano C R, Michael A. *J Nucl Mater*[J], 1996, 233: 1411
- [47] Liu Xinyue(刘歆粤). *Thesis for Master Degree(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2006
- [48] Glasbrenner H, Stein-Fechner K, Konys J. *Fusion Eng Des*[J], 2000, 51-52: 105
- [49] Hollenberg G W. *Fusion Eng Des*[J], 1995, 28: 190
- [50] Levchuk D, Koch F, Maier H *et al. J Nucl Mater*[J], 2004, 328: 103
- [51] Han S, Li H, Wang S *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 2689
- [52] Cheng W J, Wang C J. *Surf Coat Technol*[J], 2011, 205: 4726

## Review on Preparation Techniques of FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Tritium Permeation Barriers

Xiang Xin, Zhang Guikai, Wang Xiaolin, Lai Xinchun

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating is the most promising candidate for the tritium permeation barrier (TPB) of structural materials in the tritium breeding blanket and auxiliary tritium handling system in fusion reactors. The preparation process of the FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating generally involves two steps of aluminization and oxidation. Interdiffusion occurs between Al atoms and Fe atoms on the base surface to form (Fe,Al) solid solution or Fe-Al intermetallic transition layer in the aluminization step. In the oxidation step, the aluminide layer surface is selectively oxidized to form Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating can be prepared by the technique of physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), hot-dipping aluminization (HDA), packing cementation (PC), plasma sputtering (PS) and electro-chemical deposition (ECD) et al. Relatively speaking, CVD, HDA and PC techniques are promising in coating preparation, and have potentials to be selected as the candidate engineering preparation technique of FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite TPB coating in fusion reactors. Meanwhile, ECD technique is rather appealing for the preparation of FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TPB coating because of its easy process controlling, stable coat performance and availability of coating complex-shaped structure.

**Key words:** FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; tritium permeation barrier; preparation technique

---

Corresponding author: Xiang Xin, Candidate for Ph. D., China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626720, E-mail: xiangxin-7s@caep.cn