

316L 不锈钢包埋渗铝涂层制备及动力学研究

王 军^{1,2} 刘超男¹ 梁超飞² 张东勋² 王振卫¹ 张 静² 王 韡² 姜金耀³

1(上海应用技术大学 化学与环境工程学院 上海 201400)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(上海大学 材料科学与工程学院 上海 201900)

摘要 包埋渗铝技术是制备阻氚涂层常用工艺,其中形成的 Fe-Al 渗层微观组织对最终形成 Al₂O₃ 涂层的阻氚性能有重要影响。选取 AlCl₃(1 wt%)为催化剂,在 316L 不锈钢基体表面上开展了粉末包埋渗铝工艺试验,采用扫描电镜、X 射线能谱分析、X 射线衍射等测试手段,分析了渗铝温度和保温时间对基体表面 Fe-Al 渗层的相结构、微观结构、成分组成的影响,并建立了渗铝过程的动力学模型。试验结果表明:渗铝层由铁铝相组成,存在一定量的铁铝铬、铁铝镍析出物;高的渗铝温度有利于渗铝层的生长,1 023 K 以上渗铝层出现明显分层现象;延长渗铝时间能够提高 Fe-Al 渗层的厚度,但对其物相组成没有影响。根据以上结果,对 Fe-Al 渗层形成过程进行动力学分析,发现渗铝温度对渗层生长速率的影响符合 Arrhenius 关系,获得了 316L 不锈钢包埋渗铝的 Arrhenius 活化能约为 79.23 kJ·mol⁻¹。同时,拟合出了渗铝时间与涂层厚度的关系式为 $h=14.585t^{1/2}+19.514$ 。

关键词 阻氚涂层, 包埋渗铝, Fe-Al 渗层, 催化, 扩散动力学

中图分类号 TL341

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030606

Formation and kinetics of aluminide coating on 316L stainless steel by pack cementation process

WANG Jun^{1,2} LIU Chaonan¹ LIANG Chaofei² ZHANG Dongxun² WANG Zhenwei¹
ZHANG Jing² WANG Wei² JIANG Jinyao³

1(College of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201400, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201900, China)

Abstract [Background] Pack cementation aluminizing technology is a common method for preparing tritium barrier coatings, and its relative parameters during the preparation process have an important influence on the microstructure of the aluminide layer and the tritium barrier properties of the *in-situ* oxidized Al₂O₃ coating.

[Purpose] This study aims to investigate the effects of pack aluminizing conditions on the microstructure of the Fe-Al layer and analyze the related kinetic analysis of the aluminizing process. [Methods] First of all, a pack aluminizing process activated by 1 wt% AlCl₃ was used to fabricate aluminide coatings on the substrate of 316L

国家自然科学基金(No.11935011)资助

第一作者: 王军, 男, 1998 年出生, 2020 年毕业于安徽工程大学, 现为硕士研究生, 研究领域为阻氚涂层制备与性能检测

通信作者: 张东勋, E-mail: zhangdongxun@sinap.ac.cn; 王振卫, E-mail: wangzhenwei@sit.edu.cn

收稿日期: 2022-09-06, 修回日期: 2022-11-08

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11935011)

First author: WANG Jun, male, born in 1998, graduated from Anhui Polytechnic University in 2020, master student, focusing on preparation and performance testing of tritium permeation barrier

Corresponding author: ZHANG Dongxun, E-mail: zhangdongxun@sinap.ac.cn; WANG Zhenwei, E-mail: wangzhenwei@sit.edu.cn

Received date: 2022-09-06, revised date: 2022-11-08

stainless steel in the 923 K to 1 173 K range. Then, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the cross-sectional microstructure and composition of the aluminized layer. Finally, the effects of aluminizing temperature and time on the microstructure and composition of the aluminized layer were analyzed, and the kinetic parameters of the formation of the Fe-Al layer and the relationship between aluminizing time and the thickness of the aluminized layer were further obtained. **[Results & Conclusions]** The experimental results show that the main phases of the aluminized layer are Fe_2Al_3 and FeAl with a certain amount of FeAl(Cr, Ni) precipitates. The high aluminizing temperature would accelerate the growth of aluminized layer and lead to the formation of a thick intermediate layer between the substrate and outer aluminized layer above 1 023 K. Simultaneously, extending the aluminizing time could increase the thickness of the Fe-Al layer, but has no effect on the phase composition. The relation between aluminizing temperature and the growth velocity of the Fe-Al layer is in accord with Arrhenius' equation, and the relative activation energy of the aluminizing process is about $79.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. During the process of pack aluminizing, the relationship between the aluminizing time and the Fe-Al coating thickness is $h=14.585t^{1/2}+19.514$.

Key words Tritium permeation barrier, Pack aluminizing, Fe-Al layer, Catalysis, Diffusion kinetics

氚增殖包层是聚变试验堆中重要组成部分,其产生的氚在高温下能够迅速透过结构材料向外扩散,导致氚损失、材料氢脆、环境污染等问题^[1-4]。在管道结构材料表面上制备一层阻氚涂层被认为是解决氚扩散的有效途径^[5-8]。Fe-Al/ Al_2O_3 复合涂层具有高的阻氚因子、优秀的铝锂相容性、较好的热适配性及自我修复等独特性能,成为目前研究中优选的阻氚涂层体系^[9-11]。复合涂层中的Fe-Al渗层可以缓解 Al_2O_3 涂层和基体间的热失配,降低 Al_2O_3 涂层在温度变化过程中开裂的风险;同时铁铝渗层成分对 Al_2O_3 涂层的生长和性能也有重要影响,FeAl过渡层有利于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的形成,但在涂层附着力、硬度和表面外观上存在不足,在FeAl₂过渡层表面上形成的 Al_2O_3 涂层与基底连接紧密、硬度高、表面外观好,但主要由非晶相组成, Fe_2Al_3 是脆性相,容易导致表面形成的 Al_2O_3 薄膜开裂^[12]。Fe-Al/ Al_2O_3 涂层的制备方法主要有化学气相沉积、热浸镀铝+原位氧化、包埋渗铝+原位氧化、电镀沉积+原位氧化等^[13-15]。其中,包埋渗铝具有工艺成熟、操作方便、适用于各种形状尺寸的样件等特点^[16-18],已成了产氚过程中阻氚涂层制备的研究热点。在包埋渗铝过程中,常见的催化剂有NaF、 NH_4Cl 、 AlCl_3 等^[19],如Huang等^[20]以NaF为催化剂,采用包埋渗铝+原位氧化工艺在316L不锈钢表面成功制备了FeAl/ Al_2O_3 复合涂层,并探讨了温度对涂层制备的影响;Majumdar等^[21]以 NH_4Cl 为包埋渗铝催化剂,研究了渗铝过程中不同Fe-Al层的形成过程,采用可控氧化法探讨了 Al_2O_3 薄膜的形成过程和相变行为;Sun等^[22]在渗铝工艺中采用 AlCl_3 为催化剂,制备出厚度约为60 μm 的致密且具有延展性的铝化物涂层。其中,以 AlCl_3 为催化剂时涂层主要通过Al元素向内

扩散形成,形成的涂层整体较为致密且与基体连接紧密;同时部分结构材料为合金钢,高温渗铝后会降低合金钢的机械性能,而 AlCl_3 比其他催化剂具有更低的气化温度,在相对低的温度下也能得到一定厚度的渗铝层^[23-24]。然而,采用 AlCl_3 为催化剂的包埋渗铝试验研究较少,尤其是渗铝工艺条件对渗层的影响及动力学过程不是十分明确。

本文以低含量 AlCl_3 (1 wt%)为催化剂,在316L不锈钢基体上开展不同工艺条件(渗铝温度和时间)的粉末包埋渗铝试验,并利用扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、X射线能谱分析(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)等测试手段对渗铝层截面形貌及物相组成进行表征,分析了渗铝温度和时间对渗铝层形貌和成分的影响,并进一步获得了Fe-Al渗层形成的扩散动力学参数及渗铝时间与渗铝层厚度的关系。

1 试验

1.1 样品制备

将316L不锈钢基体切割成尺寸为30 mm×25 mm×1 mm的试样,分别使用10~80 μm 碳化硅砂纸磨去表面氧化层,进行抛光处理后,置于丙酮中超声清洗10 min。包埋试验的渗剂混合物按照8 wt% Al+1 wt% AlCl_3 +91 wt% Al_2O_3 进行配比称量。将配置好的渗剂装入刚玉坩埚(\varnothing 45 mm×50 mm,厚度约为3.5 mm,50 mL)中,试样放置于坩埚内渗剂中间位置。盖上坩埚盖后,其连接处采用高温胶水密封,进行相关的固化处理:室温静置24 h-353 K保温2 h-423 K保温2 h。固化完成后,将坩埚放入马

弗炉中,以 $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至设定温度,保温设定时间后随炉冷却。待坩埚冷却至室温后取出样品,放入超声清洗机清洗表面残留渗铝剂粉末后烘干并进行称重。渗铝试验在 $923\sim 1\,173\text{ K}$ 范围内进行,主要分为不同温度和不同渗铝时间的渗铝试验。

1.2 表征与测试方法

采用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪以粉末衍射模式表征 Fe-Al 渗层的物相组成。扫描 2θ 角范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,以连续方式扫描,扫描的步长和滞留时间分别是 0.02° 和 0.5 s 。对于渗铝层的微观结构,使用附带能谱仪的 LEO 1530VP 型扫描电子显微镜,重点分析了 Fe-Al 渗层截面形貌、成分分布等,研究不同渗铝条件对其的影响规律。

2 结果和讨论

2.1 渗铝温度对 Fe-Al 层的影响

图 1 为不同渗铝温度下渗铝 5 h 制得 Fe-Al 渗层的 XRD 图谱,结果表明:铝在高温下扩散进入基体表面,能形成一定厚度的渗铝层。根据图 1 衍射峰位置发现渗铝层的物相主要由 FeAl_3 、 Fe_2Al_5 、 FeAl 、 Fe_3Al 等组成,与采用 NH_4Cl 作催化剂时所形成的渗铝层成分一致^[21,25-26]。根据衍射峰的相对高度,可以得出在 $923\sim 1\,173\text{ K}$ 的范围内: Fe_2Al_5 的含量,随着温度的升高呈现先增高后减小的趋势;而 FeAl_3 和 Fe_3Al 的含量随温度而升高。与李宁宁等^[18]的试验结果对比发现, Fe_2Al_5 的含量随温度变化规律保持一致,但是在 Fe_3Al 的变化上略有不同,原因在于其渗铝剂中催化剂含量、渗铝温度及时间都与本试验存在一定差异,导致铁铝原子扩散速率不同^[19,27]。

图 2 为分别在 $923\sim 1\,173\text{ K}$ 下渗铝 5 h 制得样品的截面 SEM 结果,不同温度下样品渗铝层比较致密,整体较为平滑且无孔洞,与基体连接紧密无缝隙。随着渗铝温度的升高,涂层厚度明显增加, 923 K 下渗铝层总厚度为 $10\ \mu\text{m}$,当渗铝温度升高到 $1\,173\text{ K}$ 时,涂层总厚度达到了 $130\ \mu\text{m}$ 。该试验结果与文献中得出的结论一致,发现在 $823\sim 1\,173\text{ K}$ 的范围内开展渗铝试验,渗层厚度随温度的升高有明显的增长,在 $1\,173\text{ K}$ 下渗铝层厚度达到 $120\ \mu\text{m}$ ^[21]。高的渗铝温度导致原子振动能变大,增强了铁、铝原子的扩散能力,即在一定范围内升高温度,涂层厚度则会明显增加^[27-28]。从图 2 可以看出,渗层表面存在一层稀疏的孔洞,且随着渗铝温度的升高孔洞变得更加密集,这可能是因为渗铝温度的升高导致催化剂的活性变强,渗剂中的铝元素向内扩散得更快,同

时高温条件下熔融的铝与氧化铝粉末及渗铝层表面粘结在一起,从而在渗铝层表面形成孔洞^[20,29]。由此发现,温度对渗铝过程的影响较大。

对渗铝层和基体的界面处放大观察后发现,在 $1\,023\text{ K}$ 及以上渗铝试验后的样品中,出现了清晰的双层结构过渡层,即共分为外层、外过渡层和内过渡层,如图 2(c) 所示。同时,随渗铝温度的升高,内、外过渡层的厚度明显增加,如图 2(c)~(f) 所示。

对不同渗铝温度所得样品渗铝层进行 EDS 分析,发现 923 K 和 973 K 制得样品的渗铝层中物相组成无明显差异,如图 3(a) 所示 973 K 下渗铝试样的微观结构。从渗铝层截面的 EDS 结果可以看出,渗铝层中铝元素和铁元素含量分布均匀,这与点扫描所示的成分含量结果一致。表 1 中点 1、点 2 处铝铁含量分别为 $55.14\text{ wt}\%$ 、 $36.94\text{ wt}\%$ 和 $54.24\text{ wt}\%$ 、 $36.62\text{ wt}\%$,Fe 和 Al 的原子比约为 $1:3$,结合铁铝相图可以推测渗铝层主要物相为 FeAl_3 ,与图 1 中的 XRD 分析结果一致。随着渗铝温度的升高,渗铝层中内外扩散层明显增厚,如图 3(b) 所示 $1\,173\text{ K}$ 渗铝试验样品的截面微观结构。从其线扫描结果可以看出,铝含量在外层、外扩散层、内扩散层中逐渐降低,其中渗铝层外层、外过渡层、内过渡层的厚度分别约为 $33\ \mu\text{m}$ 、 $55\ \mu\text{m}$ 、 $32\ \mu\text{m}$ 。针对渗铝层中不同分层位置,分别进行点扫描分析其主要成分含量,结果如表 1 中(点 3~5)所示。由点扫描结果看,点 3 位于渗铝层外层中,铁铝原子比约为 $1:3$,铝化物主要成分为 FeAl_3 ,与低渗铝温度下单一渗铝层的成分一致;点 4 位于外过渡层中,铁铝原子比约为 $2:3$,表明外过渡层中物相组成不唯一,主要为 Fe_2Al_5 和 FeAl 两相的混合物;点 5 处位于内扩散层中,铝含量突然降低至 $8.18\text{ wt}\%$,而铁含量升高至 $65.24\text{ wt}\%$,铁铝原子比约为 $1:0.25$,说明铝原子固溶在基体中。

同时,对比高低渗铝温度的线扫描数据,发现渗

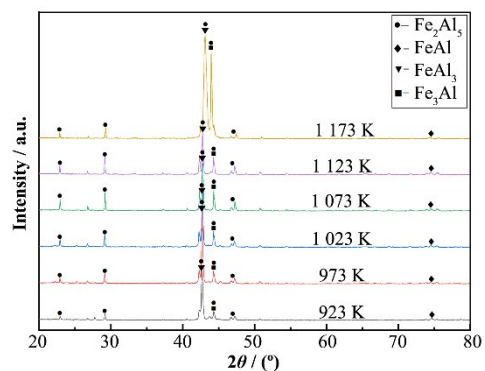


图 1 不同渗铝温度下渗铝 5 h 后制备的 Fe-Al 渗层 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the Fe-Al layer fabricated after 5 h at various temperatures

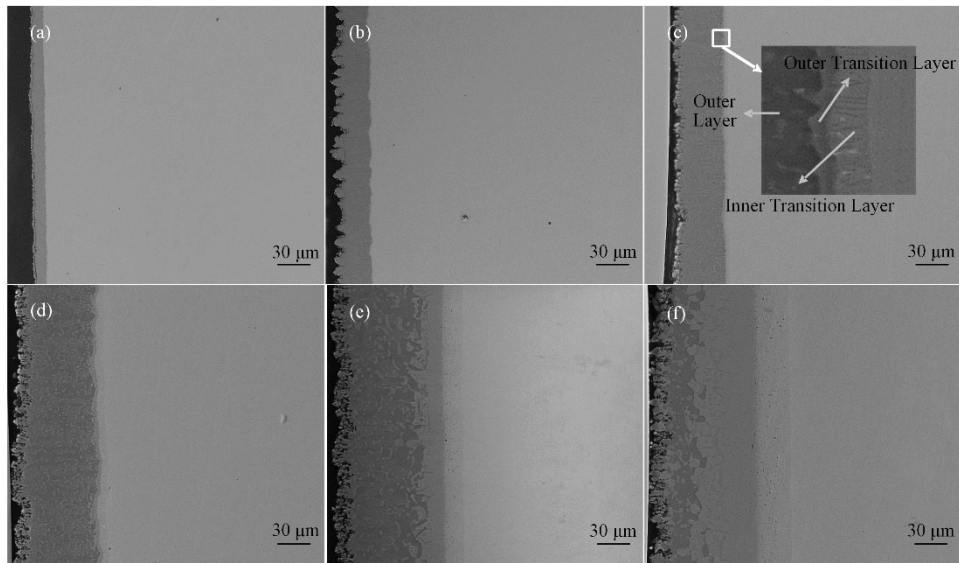


图2 不同渗铝温度下渗铝5 h后制备的Fe-Al渗层截面形貌
 (a) 923 K, (b) 973 K, (c) 1 023 K, (d) 1 073 K, (e) 1 123 K, (f) 1 173 K
 Fig.2 Cross-section morphology of the Fe-Al layers fabricated after 5 h at various temperature
 (a) 923 K, (b) 973 K, (c) 1 023 K, (d) 1 073 K, (e) 1 123 K, (f) 1 173 K

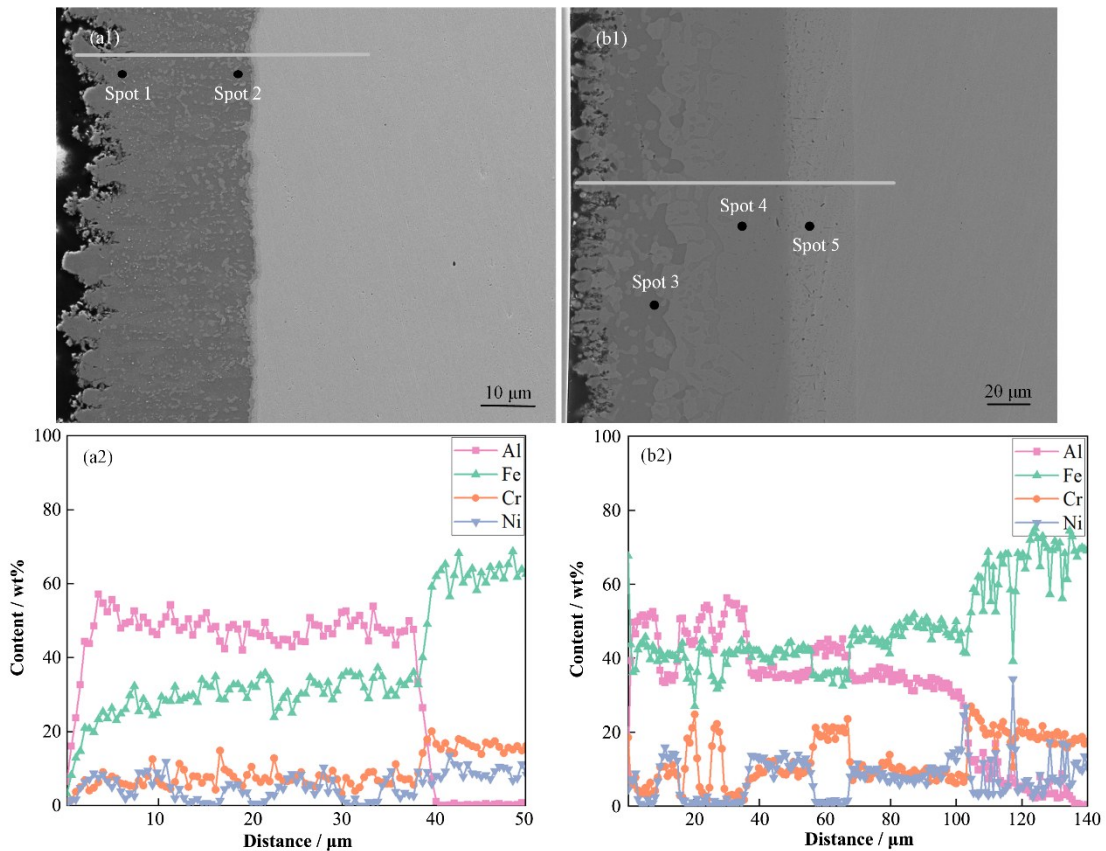


图3 不同渗铝温度下渗铝5 h后制备的Fe-Al渗层截面形貌及成分曲线 (a) 973 K, (b) 1 173 K
 Fig.3 Cross-section morphology and composition curve of the Fe-Al layers fabricated after 5 h at different temperature
 (a) 973 K, (b) 1 173 K

铝温度从973 K升高到1 173 K时,外层和外过渡层中Cr、Ni元素的含量明显增高。这与Majumdar等^[21]的发现相似,其在渗铝层中检测到了 Cr_5Al_8 的

存在。这是由于渗铝温度的升高,外层铝向基底及基底元素向涂层中扩散的速率加快^[30],导致FeAl(Cr)、FeAl(Ni)两相占比不断增加。

表 1 图 3 中各点 EDS 测得的元素成分组成
Table 1 EDS elemental analysis of each point in Fig.3

点	铝	铁	铬	镍
Sport	Al / wt%	Fe / wt%	Cr / wt%	Ni / wt%
1	55.14	36.94	7.01	0.91
2	54.24	36.62	8.03	1.11
3	54.13	42.93	2.94	—
4	34.52	47.46	9.51	8.51
5	8.18	65.24	22.90	3.68

2.2 渗铝时间对 Fe-Al 层的影响

由图 2 可知, 1 023 K 是试验中开始出现明显过渡层的分界点且涂层整体厚度适中, 随渗铝温度的升高, 过渡层逐渐增厚, 结合图 3 及表 1 点扫描数据可知, 外过渡层中主要由不利于形成致密 Al_2O_3 薄膜的脆性相 Fe_2Al_5 组成。因此, 在 1 023 K 下进行不同渗铝时间的试验, 渗铝时间分别为 2 h、5 h、7 h、10 h, 相关试样的 XRD 分析如图 4 所示。从试样 XRD 结果看, 不同渗铝时间的试样渗层相结构没有明显变化, 说明渗铝时间对渗铝层物相组成没有太大影响, 这与 Xiang 等^[23]结论一致。其中, 渗铝层主要由 $FeAl_3$ 和 Fe_2Al_5 两相组成, Fe_2Al_5 的含量随渗铝时间的延长先增加后减小。这是因为 Fe_2Al_5 相的吉布斯自由能比较小, 在扩散反应中, Fe_2Al_5 相形成后便迅速生长, 当扩散反应进行到一定程度时才开始向其他相转变^[18,31]。

图 5 是 1 023 K 下不同渗铝时间所得样品的截面 SEM 结果及对应线扫描元素分布。可以看出, 渗铝层厚度均匀、致密且无气孔及裂纹、与基体连接紧密。渗铝层与基体的连接处, 均出现了非常薄的外过渡层和内过渡层。根据图 5 可知, 渗铝 2 h、5 h、7 h、10 h 后渗层厚度分别为 41 μm 、50 μm 、60 μm 、

66 μm , 涂层的生长主要集中在外层部分。线扫描结果显示渗铝层中铁铝的相对含量无明显变化, 说明渗铝层主要物相组成基本保持不变。这与 XRD 得出的结果一致, 即延长渗铝时间可以增加涂层厚度, 但是对涂层物相组成没有太大影响^[25]。

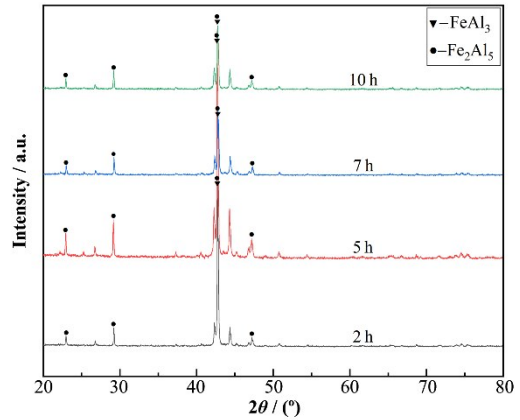


图 4 不同渗铝时间下制备 Fe-Al 渗层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the Fe-Al layer fabricated at various time

2.3 动力学分析

图 6 是涂层厚度 h 的对数与 $1/T$ 的关系图。根据图 6 可知, 渗铝温度在 973~1 123 K 范围内, 涂层厚度对数 ($\ln h$) 与温度 T 倒数 ($1/T$) 间存在非常明显的线性关系, 符合 Arrhenius 公式的规律, 与文献中有关涂层生长动力学的试验结果一致^[18,32]。同时, 923 K 和 1 173 K 下的数值与 973~1 123 K 间的相关性较弱, 原因在于: 铝的熔点为 933 K、923 K 的渗铝温度下铝源未融化, 参与扩散反应的活性铝原子较少, 一定程度上降低了扩散的速度^[33]; 当渗铝温度达到 1 173 K 时, 熔融状态下的铝会与填充剂 Al_2O_3 粘

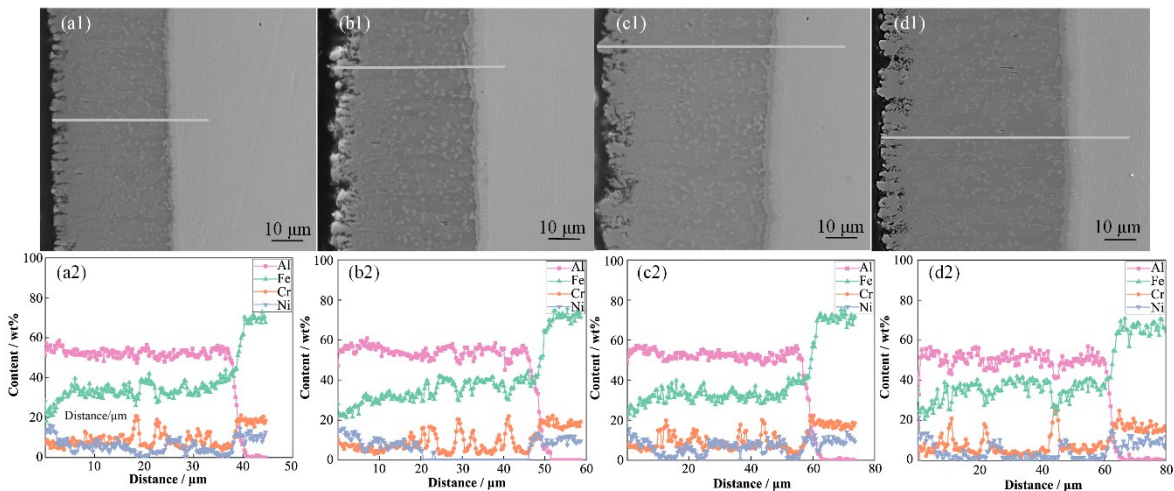


图 5 不同时间制备 Fe-Al 渗层的截面形貌及成分曲线 (a) 2 h, (b) 5 h, (c) 7 h, (d) 10 h
Fig.5 Cross-section morphology and composition curve of the Fe-Al layers fabricated at different time (a) 2 h, (b) 5 h, (c) 7 h, (d) 10 h

结在一起,抑制了铝原子向基体内扩散,减缓了渗铝层厚度的持续增加^[34]。

在 973~1 123 K 范围内,对涂层厚度对数($\ln h$)与温度 T 倒数($1/T$)进行拟合,如式(1)所示:

$$\ln h = -\frac{Q}{RT} + C \quad (1)$$

式中: h 为涂层厚度, μm ; Q 为活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数,取 8.314 ; T 为温度, K ; C 是常数。

根据拟合结果可知,直线斜率为 -9.53 。计算可得,在 $973\sim 1\ 123\ \text{K}$ 的范围内 316L 不锈钢渗铝活化能为 $79.23\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,不同于 Xiang 等^[24]得出的 $73.33\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这可能是由于本试验的催化剂含量略低且基体材料成分不同,导致试验中铝原子扩散激活能稍高。

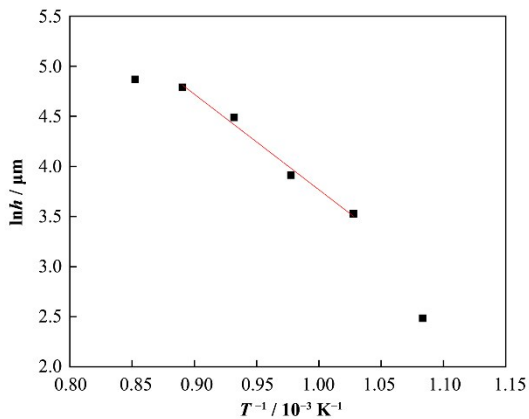


图6 不同渗铝温度和Fe-Al渗层厚度的关系曲线
Fig.6 Correlation curve between the Fe-Al layer thicknesses and different aluminizing temperature

如图5所示,在 $1\ 023\ \text{K}$ 下进行 2 h、5 h、7 h、10 h 的渗铝试验,得到了厚度分别为 $41\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$ 、 $66\ \mu\text{m}$ 的渗铝层。拟合后发现,涂层厚度与渗铝时间呈现近似抛物线关系,可建立渗铝层厚度 h 与渗铝时间 t 的 $t^{1/2}$ 值的曲线(图7)关系式为:

$$h = 14.585t^{1/2} + 19.514 \quad (2)$$

由式(2)可知,当渗铝时间 t 为 0 h 时,涂层已经有了一定的厚度,其原因可能为试样在马弗炉内升温至渗铝温度($1\ 023\ \text{K}$)的过程中,坩埚内渗铝剂的温度已经到达铝的熔点($933\ \text{K}$)和催化剂 AlCl_3 的气化温度,已经开始发生渗铝反应并形成一定厚度的渗铝层^[24]。

结合不同温度和不同渗铝时间下的涂层厚度可知,时间和温度对涂层厚度的生长有较大影响,即在一定范围内升高温度或延长渗铝时间,均能增加涂层厚度。

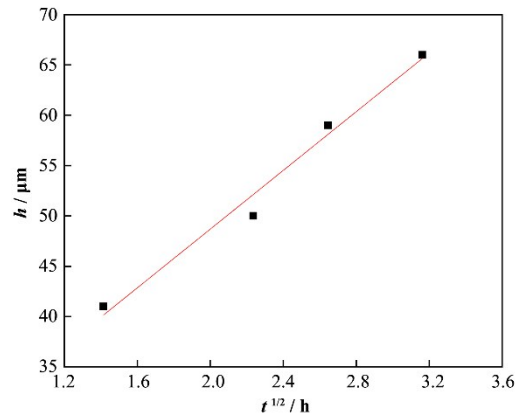


图7 不同渗铝时间和Fe-Al渗层厚度的关系曲线
Fig.7 Correlation curve between the Fe-Al layer thicknesses and different aluminizing time

3 结语

在 $923\sim 1\ 173\ \text{K}$ 下渗铝均能得到 Fe-Al 涂层。涂层整体较为平滑且无孔洞,截面呈现金属光泽,与基体连接紧密无缝隙。

1) 涂层厚度随着渗铝温度的升高而增加,在 $1\ 023\ \text{K}$ 时开始出现明显的过渡层,即分为外层、外过渡层和内过渡层。 $923\sim 1\ 173\ \text{K}$ 下渗铝时,得到的涂层物相主要由 FeAl_3 、 Fe_2Al_3 、 FeAl 、 Fe_3Al 组成;随着温度的升高,内外过渡层的厚度逐渐增厚,铝含量在外层、外扩散层、内扩散层中逐渐降低,分别由不同的铁铝相成分组成。

2) $1\ 023\ \text{K}$ 下进行不同时间的渗铝试验,发现涂层物相无明显变化,都是以 FeAl_3 和 Fe_2Al_3 相为主;渗铝层的厚度随着时间的延长逐渐增加,其中外层的生长最为明显,渗铝 2 h 时外层厚度为 $37\ \mu\text{m}$,时间延长到 10 h 时,外层厚度增加到了 $58\ \mu\text{m}$ 。

3) 渗铝温度对渗铝层生长速率的影响符合 Arrhenius 关系,计算得出在 $973\sim 1\ 123\ \text{K}$ 的范围内 316L 不锈钢的渗铝活化能为 $79.23\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同时,拟合出渗铝时间与涂层厚度的关系式为 $h = 14.585t^{1/2} + 19.514$ 。

作者贡献声明 王军:负责进行试验、数据分析整理、起草文章;刘超男、王振卫:行政、技术支持性贡献;梁超飞、张静、王韡、姜金耀:负责协助实施试验、分析数据;张东勋:负责获取研究经费、指导开展试验、论文写作与修改。

参考文献

- 1 Causey R A, Karnesky R A, Marchi C S. Tritium barriers and tritium diffusion in fusion reactors[J]. Comprehensive Nuclear Materials, 2012, 4: 511 - 549. DOI: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6.

- 2 Coenen J W, Antusch S, Aumann M, *et al.* Materials for DEMO and reactor applications-boundary conditions and new concepts[J]. *Physica Scripta*, 2016, **T167**: 014002. DOI: [10.1088/0031-8949/2016/T167/014002](https://doi.org/10.1088/0031-8949/2016/T167/014002).
- 3 Zhang G K, Lu Y J, Wang X L. Hydrogen interactions with intrinsic point defects in hydrogen permeation barrier of α -Al₂O₃: a first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2014, **16**(33): 17523 - 17530. DOI: [10.1039/c4cp01382d](https://doi.org/10.1039/c4cp01382d).
- 4 李昌均, 蔡幸福, 肖明清, 等. 基于 AN-EOS 模型的高压氘泄漏数值模拟[J]. *核技术*, 2022, **45**(7): 070603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.070603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.070603).
LI Changjun, CAI Xingfu, XIAO Mingqing, *et al.* Numerical simulation of high-pressure tritium leakage based on AN-EOS model[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, **45**(7): 070603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.070603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.070603).
- 5 Zhu L, Zheng L, Xie H, *et al.* Design and properties of FeAl/Al₂O₃/TiO₂ composite tritium-resistant coating prepared through pack cementation and sol-gel method[J]. *Materials Today Communications*, 2021, **26**: 101848. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2020.101848](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101848).
- 6 Lyu Y M, Xu Y P, Pan X D, *et al.* Efficient deuterium permeation reduction coating formed by oxidizing the Fe-Cr-Al ferritic steel in reduced oxygen atmosphere at 973 K [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **530**: 151962. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.151962](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151962).
- 7 Yin R, Hu L L, Tang J, *et al.* In-situ oxidation of aluminized stainless-steel to form alumina as tritium permeation barrier coating[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2021, **163**: 112154. DOI: [10.1016/j.fusengdes.2020.112154](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.112154).
- 8 Liu Z, Meng F, Yi L B. Simulation of the effects of different substrates, temperature, and substrate roughness on the mechanical properties of Al₂O₃ coating as tritium penetration barrier[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2019, **30**(4): 62. DOI: [10.1007/s41365-019-0587-1](https://doi.org/10.1007/s41365-019-0587-1).
- 9 Zhang G K, Yang F L, Lu G D, *et al.* Fabrication of Al₂O₃/FeAl coating as tritium permeation barrier on tritium operating component on quasi-CFETR scale[J]. *Journal of Fusion Energy*, 2018, **37**(6): 317 - 324. DOI: [10.1007/s10894-018-0201-2](https://doi.org/10.1007/s10894-018-0201-2).
- 10 Yang F L, Xiang X, Lu G D, *et al.* Tritium permeation characterization of Al₂O₃/FeAl coatings as tritium permeation barriers on 321 type stainless steel containers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **478**: 144 - 148. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2016.06.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.06.001).
- 11 Xiang X, Zhu L G, Yang F L, *et al.* Fe effect on hydrogen interactions with intrinsic point defects and hydrogen migration in α -Al₂O₃ based tritium permeation barriers[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **542**: 152494. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2020.152494](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152494).
- 12 Shi K, Wang L, Zhang W, *et al.* Different Fe(Al) transition coatings on the performance of Al₂O₃ coating [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2020, **160**: 111835. DOI: [10.1016/j.fusengdes.2020.111835](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111835).
- 13 Xiang X, Wang X L, Zhang G K, *et al.* Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(9): 3697 - 3707. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2015.01.052](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.052).
- 14 胡立, 张桂凯, 唐涛. FeAl/Al₂O₃ 阻氘涂层表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制与低温制备技术的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2019, **43**(6): 1 - 7. DOI: [10.11973/jxgccl201906001](https://doi.org/10.11973/jxgccl201906001).
HU Li, ZHANG Guikai, TANG Tao. Research progress on formation mechanism and low temperature preparation technology of Al₂O₃ film on surface of FeAl/Al₂O₃ tritium permeation barrier[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, **43**(6): 1 - 7. DOI: [10.11973/jxgccl201906001](https://doi.org/10.11973/jxgccl201906001).
- 15 吴宝珍, 陈鸿, 孙森, 等. 氧化物陶瓷阻氘涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2020, **49**(4): 132 - 140. DOI: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.015](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.015).
WU Baozhen, CHEN Hong, SUN Sen, *et al.* A review on oxide ceramics for tritium permeation barriers[J]. *Surface Technology*, 2020, **49**(4): 132 - 140. DOI: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.015](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.015).
- 16 Liang C F, Liu W, Xia X B, *et al.* Preparation of α -Al₂O₃/NiAl multilayer coatings on GH3535 superalloy surface by pack cementation and subsequent in situ oxidation[J]. *Vacuum*, 2022, **203**: 111288. DOI: [10.1016/j.vacuum.2022.111288](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111288).
- 17 赵小军, 梁晓, 刘少军, 等. CLAM 钢表面铝化物涂层的制备与铅液相容性研究[J]. *表面技术*, 2022, **51**(2): 276 - 283, 294. DOI: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.027](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.027).
ZHAO Xiaojun, LIANG Xiao, LIU Shaojun, *et al.* Preparation of aluminide coating on CLAM steel surface and compatibility with liquid lead[J]. *Surface Technology*, 2022, **51**(2): 276 - 283, 294. DOI: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.027](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.027).
- 18 李宁宁, 陈咏, 陈希, 等. 包埋渗铝法制备 Fe-Al 渗层及

- 其扩散机制[J]. 材料研究学报, 2021, **35**(8): 572 - 582.
- LI Ningning, CHEN Yang, CHEN Xi, *et al.* Preparation method and diffusion mechanism of Fe-Al coating on Q235 low carbon steel by pack aluminizing[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2021, **35**(8): 572 - 582.
- 19 Xiang Z D, Datta P K. Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700 °C [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, **184**(1): 108 - 115. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2003.10.046](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.046).
- 20 Huang J, Xie H, Luo L M, *et al.* Preparation and properties of FeAl/Al₂O₃ composite tritium permeation barrier coating on surface of 316L stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, **383**: 125282. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.125282](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125282).
- 21 Majumdar S, Paul B, Kain V, *et al.* Formation of Al Al₂O₃/Fe-Al layers on SS316 surface by pack aluminizing and heat treatment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, **190**: 31 - 37. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2017.01.002](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.002).
- 22 Sun Y H, Dong J, Zhao P Z, *et al.* Formation and phase transformation of aluminide coating prepared by low-temperature aluminizing process[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, **330**: 234 - 240. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.10.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.025).
- 23 Xiang Z D, Datta P K. Formation of aluminide coatings on low alloy steels at 650 °C by pack cementation process [J]. Materials Science and Technology, 2004, **20**(10): 1297 - 1302. DOI: [10.1179/026708304225022232](https://doi.org/10.1179/026708304225022232).
- 24 Xiang Z D, Datta P K. Kinetics of low-temperature pack aluminide coating formation on alloy steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, **37**(11): 3359 - 3365. DOI: [10.1007/BF02586170](https://doi.org/10.1007/BF02586170).
- 25 Dong J, Sun Y H, He F Y. Formation mechanism of multilayer aluminide coating on 316L stainless steel by low-temperature pack cementation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, **375**: 833 - 838. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.08.005](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.005).
- 26 张文广, 张跃, 李禅, 等. 低温包埋渗铝层组织形貌及性能研究[J]. 热加工工艺, 2014, **43**(4): 135 - 137, 140. DOI: [10.14158/j.cnki.1001-3814.2014.04.034](https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.2014.04.034).
- ZHANG Wenguang, ZHANG Yue, LI Chan, *et al.* Research on microstructure and performance of lower-temperature pack aluminizing layer[J]. Hot Working Technology, 2014, **43**(4): 135 - 137, 140. DOI: [10.14158/j.cnki.1001-3814.2014.04.034](https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.2014.04.034).
- 27 李微, 黄煌, 黄伟颖, 等. 钢表面粉末包埋渗铝的表面状态及元素扩散机理研究进展[J]. 中国表面工程, 2021, **34**(3): 25 - 39. DOI: [10.11933/j.issn.1007-9289.20210207001](https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.20210207001).
- LI Wei, HUANG Huang, HUANG Weiyong, *et al.* Research progress on surface state and element diffusion mechanism of steel with surface coating prepared by pack aluminizing method[J]. China Surface Engineering, 2021, **34**(3): 25 - 39. DOI: [10.11933/j.issn.1007-9289.20210207001](https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.20210207001).
- 28 Zhan Z L, Liu Z, Liu J X, *et al.* Microstructure and high-temperature corrosion behaviors of aluminide coatings by low-temperature pack aluminizing process[J]. Applied Surface Science, 2010, **256**(12): 3874 - 3879. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.01.043](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.043).
- 29 He H, Gou W Q, Wang S X, *et al.* Kinetics of intermetallic compound layers during initial period of reaction between mild steel and molten aluminum[J]. International Journal of Materials Research, 2019, **110**(3): 194 - 201. DOI: [10.3139/146.111735](https://doi.org/10.3139/146.111735).
- 30 Nakamura R, Iijima Y. Activation volume for interdiffusion in bcc ordered and disordered phases of the Fe-Al system[J]. Philosophical Magazine, 2004, **84**(19): 1907 - 1926. DOI: [10.1080/14786430410001664492](https://doi.org/10.1080/14786430410001664492).
- 31 Yener T, Doleker K M, Erdogan A. High temperature oxidation behavior of low temperature aluminized Mirrax® ESR steel[J]. Materials Research Express, 2019, **6**(11): 116407. DOI: [10.1088/2053-1591/ab4541](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4541).
- 32 Lu T, Yao D Z, Zhou C G. Low-temperature formation of aluminide coatings on Ni-base superalloys by pack cementation process[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2010, **23**(3): 381 - 385. DOI: [10.1016/S1000-9361\(09\)60231-4](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(09)60231-4).
- 33 Yener T. Low temperature aluminising of Fe-Cr-Ni super alloy by pack cementation[J]. Vacuum, 2019, **162**: 114 - 120. DOI: [10.1016/j.vacuum.2019.01.040](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.040).
- 34 白薇. 金属表面氧化铝陶瓷膜形成机理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2016.
- BAI Wei. Study on the forming mechanism of alumina ceramic film on metal surface[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2016.