

GH3535合金表面渗铝层原位氧化 工艺研究

梁超飞^{1,2} 刘卫¹ 张东勋¹ 王韡¹ 王军^{1,3} 夏晓彬¹

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(上海应用技术大学 上海 201400)

摘要 高温工况下钍基熔盐堆中存在氚泄漏的风险,建立氚渗透屏障涂层有助于应对这一问题。采用包埋渗铝和原位氧化工艺,在GH3535合金表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 复合阻氚涂层,重点分析了氧化温度和真空度对氧化铝薄膜微观结构的影响。利用掠入射X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等手段对氧化铝薄膜表面及截面的微观形貌、相构成进行了实验分析。实验结果表明:低氧分压能降低氧化铝薄膜的形成速度,促进形成更致密、表面平整的薄膜;高的氧化温度有利于形成 α 相氧化铝及更厚的氧化铝薄膜,但会大大增加表面缺陷。1.2 Pa真空度气氛、850 °C氧化温度、72 h氧化时间是较优的原位氧化工艺参数,可以在GH3535合金基体表面获得性能较好的氧化铝薄膜,其相结构为 γ 和 α 相,厚度约为0.8 μm ,且表面致密无缺陷。

关键词 钍基熔盐堆, 氚控制, 渗铝层, 原位氧化, 氧化铝薄膜

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.050204

Study on the *in-situ* oxidation process of aluminizing layer formed on GH3535 superalloy

LIANG Chaofei^{1,2} LIU Wei¹ ZHANG Dongxun¹ WANG Wei¹ WANG Jun^{1,3} XIA Xiaobin¹

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

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201400, China)

Abstract [Background] Under high-temperature operating conditions, the tritium would be generated inside the core of thorium-based molten salt reactor (TMSR) and probably diffuse through the structural material into the environment. Establishing an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ composite tritium permeation barrier coating may help address this issue. [Purpose] This study aims to explore the optimal preparation process, especially the *in-situ* oxidation process. [Methods] The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ composite coating was prepared on the surface of GH3535 alloy by pack cementation aluminizing (PCA) followed by vacuum *in-situ* oxidation, and the effects of oxidation temperature and vacuum on the microstructure of Al_2O_3 films were analyzed by experiments. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscope (TEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to characterize the phase composition and crystal structure of the alumina film, as well as

国家自然科学基金(No.11935011)资助

第一作者: 梁超飞, 男, 1995年出生, 2018年毕业于南京理工大学, 现为博士研究生, 研究领域为氚辐射防护涂层

通信作者: 夏晓彬, E-mail: xi Xiaobin@sinap.ac.cn; 张东勋, E-mail: zhangdongxun@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-12-06, 修回日期: 2023-03-01

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

First author: LIANG Chaofei, male, born in 1995, graduated from Nanjing University of Science and Technology in 2018, doctoral student, focusing on tritium radiation protective coatings

Corresponding author: XIA Xiaobin, E-mail: xi Xiaobin@sinap.ac.cn; ZHANG Dongxun, E-mail: zhangdongxun@sinap.ac.cn

Received date: 2022-12-06, revised date: 2023-03-01

morphologies of the surface and cross-section. **[Results]** The experimental results show that the low oxygen partial pressure can increase the forming temperature of alumina film, but can form a more compact film with flat surface. Higher oxidation temperature is conducive to the formation of thicker alumina films, but also greatly increases the surface defects. **[Conclusions]** By *in-situ* oxidation process at 1.2 Pa-850 °C-72 h, alumina thin films with good properties can be obtained on the surface of GH3535 alloy: The phase of film contains γ and α , the thickness is about 0.8 μm , and the surface is compact without defects.

Key words Thorium-based molten salt reactor, Tritium control, Aluminized layer, *In-situ* oxidation, Al_2O_3 film

钍基熔盐堆核能系统(Thorium Molten Salt Reactor Nuclear Energy System, TMSR)是第四代先进核能系统的6种候选堆型之一,具备独特的优势,有望缓解我国能源和环境问题的窘迫现状^[1-3]。由于使用特殊的燃料盐载体(“Flibe”),TMSR堆芯内部会产生一定量的氚,并且主要以气体分子的形式存在^[3-4]。氚作为氢的一种放射性同位素,原子半径小,在高温工况下极易扩散通过合金结构材料造成泄漏,带来放射性安全问题^[5-6]。GH3535高温合金在运行温度(最高可达700 °C以上)下具有较高的抗氟盐腐蚀性和结构强度,是由我国独立开发用作TMSR的候选结构材料^[7]。

在结构材料表面制备特定的氚渗透障碍涂层(Tritium Permeation Barrier coatings, TPB)来阻止氚的渗透可能是兼具经济性及实用性的方案,且该方法相对其他氚控手段(如双层套管等^[8])更易于工程实现。针对聚变反应堆的TPB已经有了广泛的研究,在现有的阻氚涂层材料及其制备技术中, Al_2O_3 /渗铝层的复合涂层材料^[9-13]及粉末包埋渗铝涂层技术^[14-16]备受关注。 Al_2O_3 /渗铝层的复合涂层中,最外层的 Al_2O_3 薄膜具有优异的阻氚性能,渗铝层作为过渡层可以改善氧化物与合金基体的热不匹配,与基体结合牢靠且提高抗热震性能。在长期服役中,过渡层中的Al原子还可以被重新氧化进而修复产生的微孔和裂纹,因此具有独特的自我修复能力。与其他制备方法相比,粉末包埋渗铝法是一种已经成熟应用于改善合金抗高温腐蚀能力的涂层技术,工艺成熟且可用于复杂形状、大面积工件的渗铝层涂层制备,此外这种工艺不需要惰性气体气氛,无须昂贵前驱体,工艺流程简单且成本低。

粉末包埋渗铝制备 Al_2O_3 /渗铝层的工艺通常包含两步:首先通过渗铝在合金表面进行形成渗铝层,随后通过原位氧化工艺选择性氧化铝元素形成氧化铝薄膜。其中原位氧化过程直接影响氧化铝薄膜相构成、微观形貌及厚度等,进而影响涂层的氚渗透阻止性能,对于原位氧化工艺的研究是十分有必要的。氧化铝存在多种不同相(γ 、 δ 、 θ 和 α),其中 α 相最稳定、致密,具有更好的氚渗透障碍能力。为了选择性

地制备 α 相氧化铝,Zhan等^[16]进行了Fe-Al渗层在980 °C下氧化3~180 min的研究,发现在掺杂Ce的条件下,氧化时间在2 h时早期形成的 γ 相即完全转变为 α 相。Hu等^[17]采用可控氧化气氛(氧分压)条件,在Fe-Al渗层表面通过热氧化形成了氧化铝TPB,发现氧分压在100~1 000 Pa范围内有利于形成 α 相氧化铝。0.5 Pa真空度、700 °C下氧化80 h后,Yin等^[9]在Fe-Al渗层表面成功制备了一层氧化铝薄膜,但主要由 γ 相构成。氧化温度和氧化气氛对氧化铝薄膜相构成、微观形貌及厚度有重要影响,然而,已有的对于形成氧化铝TPB的原位氧化工艺研究多是针对Fe-Al渗层的,对应广泛应用于聚变反应堆的铁基合金,如316L不锈钢,CLAM钢等,目前针对镍基合金的TPB制备工艺还未见报道。Xiang等^[18]进行了一系列的镍基合金渗铝研究,确定了渗铝工艺参数对Ni-Al层相构成、厚度等的影响。Niu等^[19]进行了一系列Ni-Al二元合金氧化过程研究,发现当Ni-Al二元合金中Al含量高于17wt%时即可在氧化过程中形成单一的氧化铝保护层。尽管目前已有相当多的镍基合金渗铝和氧化的研究,但相关研究大多是为了提高镍基合金部件在空气环境中的长期抗高温氧化能力,目前并没有在镍基合金Ni-Al渗层表面选择性制备氧化铝薄膜的原位氧化工艺研究。

为了确定最佳原位氧化工艺参数,本研究采用粉末包埋渗铝工艺于GH3535合金表面制备镍铝(Ni-Al)渗层,随后通过不同的低真空原位氧化工艺制得 Al_2O_3 薄膜。对原位氧化过程进行了深入的分析,重点讨论了氧化温度、真空度气氛(氧分压)对所形成氧化铝薄膜的相组成、微观结构的影响,并提出较为合适的氧化工艺参数范围,为未来TMSR氚控制的阻氚涂层方案提供参考技术支持。

1 材料与方 法

1.1 涂层制备过程

所用GH3535合金主要成分为BaNi-16Mo-7Cr-4Fe,将合金样品切割成矩形薄片,规格为30 mm×

20 mm×1.2 mm, 经过打磨和抛光后使用丙酮和酒精冲洗干净。铝粉(99.99%, 粒径 10 μm)作为供铝剂, 氧化铝粉(α -Al₂O₃, 99.99%, 10 μm)作为惰性填料, 氯化铵(分析纯, >96%)作为活化剂。渗铝剂配比为 8Al-1NH₄Cl-91Al₂O₃(wt%), 渗铝温度和时间分别为 750 °C、5 h, 具体渗铝层制备工艺请参见我们先前的研究^[20], 其中渗铝层的主要成分为 Ni₂Al₃, 并存在有少量 Cr-Al、Mo-Al 沉淀相, 厚度约为 70 μm 左右。

为了克服氧化后样品后续氢同位素扩散渗透实验遇到的密封问题, 将渗铝后样品表面抛光成镜面后, 分别进行不同真空度、不同温度下的原位氧化工艺实验。氧化过程在真空管式炉中进行, 将样品装入管式炉后, 连接好管路, 启动机械泵持续抽真空使系统达到设定真空度(1.2 Pa 或 120 Pa), 通过针阀控制使真空度始终保持在设定值。随后以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度将系统温度升至氧化温度并保温 72 h, 氧化温度范围为 750~900 °C。保温时间结束后, 按照 10 °C·min⁻¹ 的降温速度使系统降低到室温, 期间保持机械泵开启以维持设定的真空度直至系统冷却至室温。

1.2 表征

利用 X 射线衍射分析掠入射模式(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD, D8 Advance)确定表面氧化物薄膜相构成, 2 θ 角扫描范围为 20°~70°, 扫描步长 0.02°, 入射角度为 0.25°; 使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM, Merlin Compact, 德国蔡司; LEO 1530vp, 德国 LEO)

观察涂层表面、截面的微观形貌, 使用 X 射线能谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS, Merlin Compact, LEO 1530vp)确定涂层表面、截面的元素深度分布。使用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-F200)对氧化铝薄膜作进一步的物相及元素分布分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面相构成

为了确定氧化后的涂层相结构, 采用 X 射线掠入射扫描模式(GIXRD)对其进行分析, 由于设备参数限制, 穿透深度在 2 μm 左右。图 1 展示了在 1.2 Pa 真空度, 不同氧化温度(750~900 °C)下氧化 72 h 得到的样品表面 GIXRD 谱图。由图 1 可知, 当氧化真空度为 120 Pa 时, 750 °C 未检测到氧化铝峰, 800 °C、850 °C 下检测到 γ 相氧化铝特征峰(PDF No.29-0063), 并且在 850 °C 下检测到 α -Al₂O₃(PDF No.46-1212)特征峰; 当氧化真空度为 1.2 Pa 时, 在 750 °C、800 °C 时并检测到氧化铝特征峰, 在 850 °C、900 °C 检测到 γ 相氧化铝特征峰及 α -Al₂O₃ 特征峰, 在 900 °C 下 α -Al₂O₃ 特征峰更明显。未检测到氧化铝峰并不意味着没有氧化铝的形成, 原因在于氧化铝薄膜太薄, XRD 的检测精度不够所致。此外, 750 °C 氧化的样品具有很强的 Ni₂Al₃ 特征峰, 并且随着温度的升高, Ni₂Al₃ 特征峰的强度逐渐减弱, 这在不同的氧化真空度下都有所体现, 这可能是由于升高温度促进了 Al、Ni 元素之间的相互扩散, 并最终促进表面区域 Ni₂Al₃ 向 NiAl 的转变。

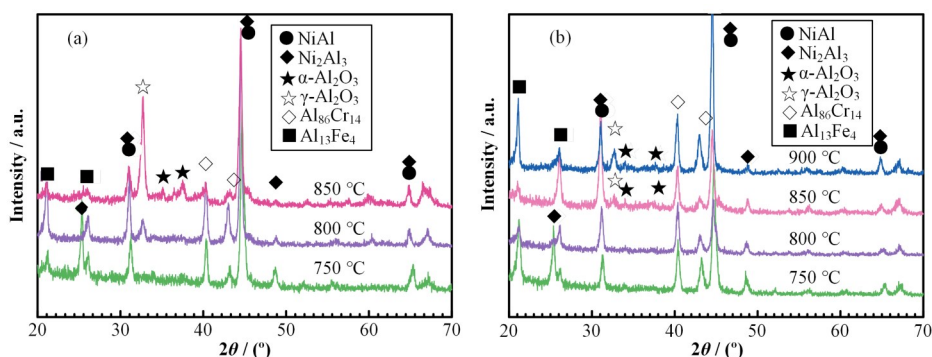


图 1 不同氧化真空度下得到的样品表面 GIXRD 谱图 (a) 120 Pa, (b) 1.2 Pa
Fig.1 GIXRD patterns of samples obtained at different oxidation vacuum (a) 120 Pa, (b) 1.2 Pa

高的氧化温度可提高氧化铝薄膜的生长速度, 促进生成 α 相氧化铝, 同时也有利于促进过渡层由 Ni₂Al₃ 向 NiAl 转换提高韧性。根据 Grabke 等^[21], 在氧化过程中, γ 和 δ 最先低温阶段下生成; 随着温度升高, 在 800~950 °C 时 γ 和 δ 开始转变为单斜晶 θ 相;

在 1 000 °C 以上时则开始向 α 相转变; 900 °C 以上时 θ - α 的转换就已经开始, 在 1 100 °C 以上时这种转换的速度将大大加快。因此, 为了得到较厚的氧化铝薄膜、增加 α 相的量, 涂层制备工艺中的氧化温度应该在 850 °C 及以上较为合适。相对于 1.2 Pa、120 Pa

真空度下氧化得到的样品,在更低的温度(800 °C)下检测到氧化铝特征峰,表明低氧分压可能会减缓氧化铝的生长速度。相同结论在其他文献中也曾被提到,例如Hu等^[17]在980 °C、不同氧分压条件下,研究21-6-9奥氏体不锈钢表面Fe-Al渗层的氧化行为,并发现初始氧化速率常数随氧分压降低(1 kPa→10 Pa)而降低。

2.2 涂层表面微观形貌

图2展示了不同氧化温度下得到的样品表面微观形貌。如图2所示,120 Pa下,750 °C氧化得到的样品表面分布有坑洞状缺陷,800 °C氧化得到的样品表面则存在较多裂纹(箭头所示)。850 °C下得到的样品表面十分粗糙,存在波浪般的起伏,在高倍照片(放大区)下观察到了明显的突刺,呈针状和刀片状,这种特殊形貌会对涂层的力学性能产生不利影响,更会导致后续氦同位素扩散渗透试验时难以密封。在Zheng^[22]的研究中也观察到了类似的晶体形貌,并证明了具有这种独特形貌的晶体为亚稳态相氧化铝(γ 或 θ),这也与前述GIXRD的结果吻合。

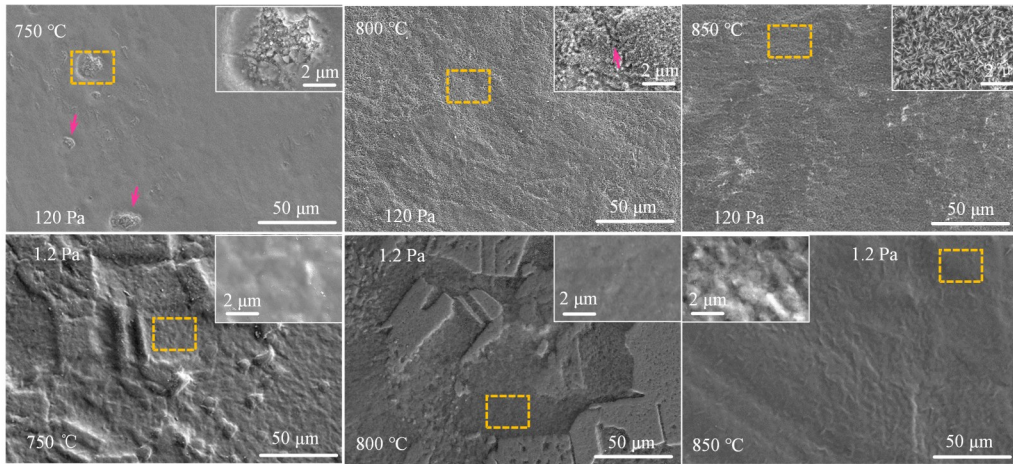


图2 分别在120 Pa、1.2 Pa真空度下,750~850 °C氧化72 h的样品表面微观形貌
Fig.2 Surface morphologies of samples heated at 750~850 °C for 72 h under 120 Pa or 1.2 Pa

相同温度下,120 Pa氧化得到的薄膜表面明显比1.2 Pa氧化得到的表面粗糙更加粗糙,同时孔洞和裂纹等缺陷(箭头所示)的数量也要更多。由此来看,低氧分压有利于减少薄膜表面的缺陷,促进形成更致密的保护性薄膜。这可能是由于低氧分压可以降低氧化铝薄膜的生长速度,这与先前GIXRD的结果相互印证。这在其他研究人员的工作中也有体现,例如Yin等^[9]采用0.5 Pa真空度条件氧化Fe-Al涂层形成 γ -Al₂O₃/Fe-Al阻氦涂层,另外一些研究人员采用降低混合气(Ar/O₂、N₂/O₂等)中氧气的比例来降低氧化速率^[15],还有一些其他研究人员则通过

由于在氧化过程中Al³⁺沿氧化物晶格中的“短路”孪晶界向外扩散,形成了这种典型的氧化铝晶型。

1.2 Pa下,750 °C、800 °C下的样品表面存在类似晶粒形状的凸起,其原因可能是低温和低真空度下氧化铝薄膜生长速度较慢,且在Ni-Al层中不同晶粒表面的生长速度不同,进而显示出薄膜下面Ni-Al层晶粒的轮廓。当氧化温度升高,氧化铝薄膜厚度明显增加,将晶粒表面完全覆盖住进而显示相对平整的薄膜表面。850 °C下的样品较为平整,仅存在微小的起伏,这可能是由于在氧化过程中氧化铝的相转换造成的,氧化铝由亚稳态相向稳态相转变的过程中会发生13.4%的体积收缩^[22],在过快的转变速度下可能会造成裂纹和缺陷,而在较低的相转变速率下,氧化铝薄膜表面形成褶皱以释放多余应力^[21],这种起皱现象预计在更高的氧化温度或更长的氧化时间下会更加严重,过多的褶皱可能会带来氧化铝薄膜剥落的风险。在1.2 Pa时不同温度下氧化得到的样品表面均无可见孔洞和裂隙等缺陷,呈现致密的形貌,由于样品表面衬度低,更高倍率下的图像显得较为模糊,但也未见明显缺陷。

添加活性元素(Y、Pt等)等减轻起皱效应,减少缺陷^[23]。

图3展示了1.2 Pa,900 °C下氧化得到的样品表面形貌:表面则存在点状凸起,高倍率的图像显示表面分布有大量的孔洞等缺陷,这可能会极大地破坏薄膜表面的致密性。这些微孔等缺陷形成的原因可能与Mo元素有关,Cao等^[24]研究发现Mo的添加可以降低富铝氧化物薄膜的保护作用。Ni-Al层中存在富含Mo的沉淀相,Mo的氧化产物(MoO₃)沸点较低,在475 °C以上时即可升华,且升华现象在600 °C以上将变得极为剧烈。尽管Al的化学性质远比Mo

活泼,但仍可以合理推测,高温下,在氧化的开始阶段,小部分 Mo 将与 Al 同时被氧化,Mo 的氧化产物迅速升华、逃逸进而形成孔洞。这将对涂层的阻氩渗透性能产生不利的影响:氩将优先通过孔洞而不经过氧化层渗透进入到合金内部,减弱涂层阻氩效果,这种情况预计在更高温度下将会变得更加严重。

综上所述,为了降低氧化速率,同时防止过快的体积收缩带来的缺陷及裂纹,在氧化过程中有必要选择低氧分压的氧化气氛,1.2 Pa 真空度是较为合适的氧化气氛条件;此外,尽管 GIXRD 结果表明更高的氧化温度有利于氧化铝特别是 α 相氧化铝的生长,但涂层制备工艺中的氧化温度应该在 900 °C 以下,以避免缺陷的产生,850 °C 是较为合适的氧化温度。

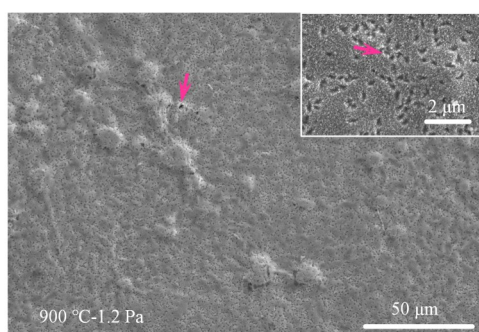


图3 1.2 Pa、900 °C下氧化 72 h 得到的样品表面形貌
Fig.3 Surface morphologies of samples formed at 1.2 Pa-900 °C-72 h

2.3 涂层截面微观形貌

由先前章节讨论可知,1.2 Pa-850 °C-72 h 是较为合适的原位氧化工艺参数,在此条件下制备的氧化铝薄膜表面较为平整,致密无缺陷,主要为 γ 相和 α 相。因此选择对 1.2 Pa-850 °C-72 h 下制得的薄膜样品的截面做进一步的分析以确定整个 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 涂层的纵向结构及厚度。图4展示了 1.2 Pa、850 °C 氧化 72 h 的样品横截面电镜照片以及对应的元素分布。在图4(a)可以看到,整个 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 复合涂层的结构:最外层的氧化薄膜由于太薄而不能观察到,更高倍率下观察到其厚度约为 0.8 μm ,图4(c)、(d)表明,含氧区域厚度约为 0.8 μm ,与氧化膜厚度相对应,氧化铝层与 Ni-Al 中间层中存在极薄的过渡界面,O 元素梯度下降至 0,Ni 元素含量上升,同时 Mo 含量略高。这可能是由于在氧化的过程中表层的 Al 被消耗,进而在过渡层中形成 $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度分布,但这需要相当高的观察技能,未在 SEM 照片中观察到;Ni-Al 过渡层中分布有诸多白色点状沉淀并组合成椭圆状,白色沉淀富含 Al、Mo 元素(图4(b),深度 20 μm 附近),由基体中的 M_6C

($\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$)沉淀发展而来;在 Ni-Al 过渡层与基体的边界处存在一层相互扩散区(Inter-Diffusion Zone, IDZ),由诸多白色沉淀构成。结合图4(b)可知,Ni-Al 层中的 IDZ 中富含 Mo、Cr 元素,Al 元素含量在此区域梯度衰减至 0。在热处理过程中,渗铝层与边界处的 Ni 向外扩散形成 Ni-Al 渗层,而 Cr、Mo 等元素由于扩散速度较慢而在边界处集聚,导致 Ni 含量减少和 Mo、Cr 含量的增加。类似的情况在 Zhou 等^[25]及 Shi 等^[26]的研究中也曾被报道,并且认为 IDZ 中的重原子(例如 W 或 Mo)、Cr、Co 可以阻碍 Al 向基体的进一步扩散,减轻 Al 扩散的影响。由图4(c, d)可知,氧化铝薄膜的厚度约为 0.8 μm ,氧化铝薄膜与 Ni-Al 中间层的界面平滑无可见微孔、裂纹等缺陷,这预示氧化铝薄膜具有良好的附着力和抗剥性能。由图3(c)中 Ni、Al 元素深度分布可知,经过氧化热处理后 Ni-Al 的主要成分仍为 Ni_2Al_3 ,Al 含量在 60wt% 以上。过高的 Al 含量会导致高的脆性,会对涂层的长期服役产生不利影响,Forcey 在他的文章^[11]中指出,Al 含量应该在 30wt% 左右较为合适。此时,在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 涂层的长期服役过程中,一旦外层氧化铝膜出现微小孔洞或裂纹,Ni-Al 中间层的 Al 将重新被氧化以修补裂纹和孔隙,因而具有独特的自我修复能力,保证涂层的长期服役性能。高温热处理会促进 Al 进一步向基体扩散、基体中的 Ni 向外扩散,并引起 Ni-Al 层中 Al 的含量降低,促使 Ni_2Al_3 向 NiAl 转变,这可改善 Ni-Al 层的韧性,但要将 Ni-Al 层中 Al 含量降到 30wt% 左右,850 °C 下保温 72 h 是不够的。为此,可以增加额外的高温退火过程以促使 Ni_2Al_3 转变为 NiAl,改善过渡层韧性^[27];或者通过改变渗铝工艺参数来降低渗铝层的厚度^[20]。

使用 TEM 分析来进一步确定氧化铝薄膜截面形貌及相构成。图5展示了 1.2 Pa-850 °C-72 h 下得到的氧化铝薄膜的 SAED 衍射图,表明薄膜的主要成分为多晶氧化铝,包括 γ 相及 α 相,这与 GIXRD 分析结果一致。Huang 等^[17]进行了 Fe-Al 渗层的氧化工艺研究,发现在 20% O_2 +80% N_2 气氛中,850 °C 下氧化 2 h 后形成了厚度约为 4 μm 的氧化铝薄膜,TEM 衍射分析结果表明为氧化铝单一的 α 相,且表面呈粗糙的颗粒状,证明提高氧分压会提高表面粗糙度。Yin 等^[9]在 0.5 Pa 真空度下使 Fe-Al 涂层样品在 700 °C 的管式炉中退火 80 h 来制备氧化铝薄膜,氧化膜的 TEM 衍射结果表明,氧化铝为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,且厚度仅为 100 nm 左右。在本文中制得的氧化铝薄膜则包含 α 和 γ 相,厚度约为 0.8 μm ,进一步佐证了前文所述提高氧化温度和氧分压有利于生成更厚的氧化层,同时可促进 α 相氧化铝的形成。

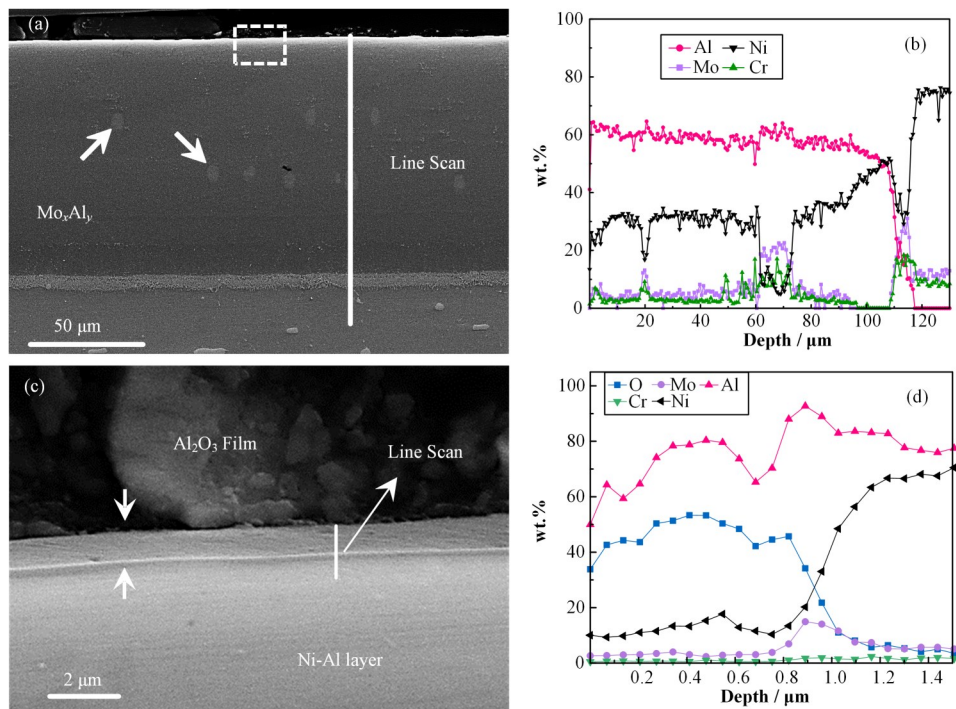


图4 1.2 Pa-850 °C-72 h下得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 涂层全貌(a)及对应元素深度分布(b), (a)中局部放大区(c)及对应元素深度分布(d)

Fig.4 Cross-sectional SEM images of coating obtained at 1.2 Pa-850 °C-72 h, the whole coating (a) and the element depth distribution corresponding to (b). The enlarged area in (a) (c) and element depth distribution corresponding to (d)

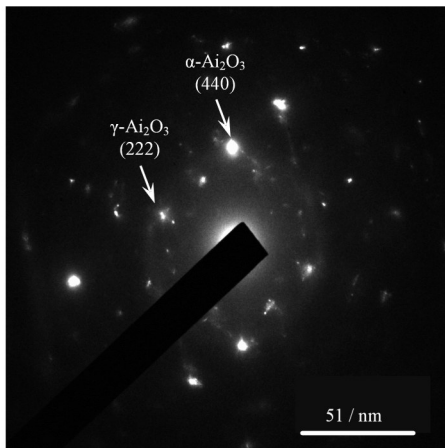


图5 1.2 Pa-850 °C-72 h下得到的氧化铝薄膜TEM衍射
Fig.5 The corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern of Al_2O_3 film obtained at 1.2 Pa-850 °C-72 h

3 结语

在本研究中,首先采用粉末包埋渗铝法制备了Ni-Al渗层,随后通过真空原位氧化工艺形成氧化铝薄膜,成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Al}$ 复合阻氚涂层来应对TMSR中的氚渗透、泄漏问题。研究了不同原位氧化工艺参数对氧化铝薄膜表面形貌、相构成及厚度的影响,并得出较佳氧化工艺参数:氧化真空度为1.2 Pa,氧化温度为850 °C,氧化时间为72 h。研究

发现低氧分压(1.2 Pa)能降低 Al_2O_3 的形成速度,有利于生成更致密、平整的保护性氧化铝薄膜;当氧化温度为850 °C及以上时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被检测到,继续提高氧化温度会导致氧化铝薄膜表面产生较多缺陷;1.2 Pa真空度下,850 °C氧化72 h后得到的氧化铝薄膜表面致密无缺陷,厚度约在0.8 μm 左右,薄膜与Ni-Al中间层的界面平滑且无可见孔洞和裂纹等缺陷,预计有优秀的阻氚渗透能力和足够的附着力及自我修复能力。

作者贡献声明 梁超飞负责设计、实施实验,并负责对数据进行采集、分析,同时负责论文的起草、修改等主要工作;刘卫提供研究经费以及阶段性进展把控;张东勋提供行政、技术及设备支持;王韡负责参考文献的搜集和整理;王军负责文章格式修改和校稿;夏晓彬对文章的知识性内容作批评性审阅。

参考文献

- 徐洪杰,戴志敏,蔡翔舟,等. 钍基熔盐堆和核能综合利用[J]. 现代物理知识, 2018, 30(4): 25 - 34. DOI: 10.13405/j.cnki.xdwz.2018.04.007.
XU Hongjie, DAI Zhimin, CAI Xiangzhou, et al. Thorium-based molten salt reactor and Comprehensive Utilization of Nuclear Energy[J]. Modern Physics, 2018,

- 30(4): 25 - 34. DOI: [10.13405/j.cnki.xdwz.2018.04.007](https://doi.org/10.13405/j.cnki.xdwz.2018.04.007).
- 2 LeBlanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, **240**(6): 1644 - 1656. DOI: [10.1016/j.nucengdes.2009.12.033](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033).
 - 3 Jiang D Q, Zhang D L, Li X Y, *et al.* Fluoride-salt-cooled high-temperature reactors: review of historical milestones, research status, challenges, and outlook[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, **161**: 112345. DOI: [10.1016/j.rser.2022.112345](https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112345).
 - 4 吴友朋, 温伟伟, 程金星, 等. 核素氙导出空气浓度控制限值的发展及其应用研究[J]. 核技术, 2021, **44**(2): 020602. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.020602](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.020602).
WU Youpeng, WEN Weiwei, CHENG Jinxing, *et al.* Development and application of control limits of derived air concentration for tritium[J]. Nuclear Techniques, 2021, **44**(2): 020602. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.020602](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.020602).
 - 5 Briggs R B. Tritium in molten-salt reactors[R]. Oak Ridge National Lab, Reactor Technology, 1972. DOI: [10.1016/0029-554X\(71\)90699-9](https://doi.org/10.1016/0029-554X(71)90699-9).
 - 6 吴喜军, 钱楠, 王广华, 等. 熔盐堆中石墨吸附氙的理论研究[J]. 核技术, 2018, **41**(6): 060602. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060602](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060602).
WU Xijun, QIAN Nan, WANG Guanghua, *et al.* Theoretical study of tritium adsorption on graphite in molten salt reactor[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(6): 060602. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060602](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060602).
 - 7 张东勋, 刘卫, 钱渊, 等. 高温下 GH3535 合金中的氢同位素扩散渗透效应分析[J]. 核科学与工程, 2016, **36**(2): 185 - 192. DOI: [10.3969/j.issn.0258-0918.2016.02.007](https://doi.org/10.3969/j.issn.0258-0918.2016.02.007).
ZHANG Dongxun, LIU Wei, QIAN Yuan, *et al.* Analysis of hydrogen isotope effect during the permeation through GH3535 alloy at high temperature[J]. Nuclear Science and Engineering, 2016, **36**(2): 185 - 192. DOI: [10.3969/j.issn.0258-0918.2016.02.007](https://doi.org/10.3969/j.issn.0258-0918.2016.02.007).
 - 8 Allen T. Fluoride-salt-cooled, high-temperature reactor (FHR) development roadmap and test reactor performance requirements white paper[M]. Nuclear Energy University Programs, US Department of Energy, 2013.
 - 9 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).
 - 10 Cao W, Ge S, Song J F, *et al.* A deuterium permeation barrier by hot-dipping aluminizing on AISI321 steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(48): 23125 - 23131. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.10.064](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.064).
 - 11 Forcey K S, Ross D K, Wu C H. The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminizing[J]. Journal of Nuclear Materials, 1991, **182**: 36 - 51. DOI: [10.1016/0022-3115\(91\)90413-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90413-2).
 - 12 Majumdar S, Paul B, Kain V, *et al.* Formation of Al₂O₃/Fe-Al layers on SS 316 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).
 - 13 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).
 - 14 Yuan X M, Yang H G, Zhao W W, *et al.* The pack-cementation process of iron-aluminide coating on China low activation martensitic and 316L austenitic stainless steel[J]. Fusion Science and Technology, 2011, **60**(3): 1065 - 1068. DOI: [10.13182/FST11-A12600](https://doi.org/10.13182/FST11-A12600).
 - 15 Yang H G, Zhan Q, Zhao W W, *et al.* Study of an iron-aluminide and alumina tritium barrier coating[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, **417**(1 - 3): 1237 - 1240. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2011.03.040](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.040).
 - 16 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 - 3): S603 - S606. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2013.04.092](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.092).
 - 17 Hu L, Zhang G K, Wang H, *et al.* Optimum preparation of Fe-Al/ α -Al₂O₃ coating on 21-6-9 austenitic stainless steel [J]. Fusion Engineering and Design, 2019, **148**: 111280. DOI: [10.1016/j.fusengdes.2019.111280](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111280).
 - 18 Xiang Z D, Datta P K. Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels[J]. Acta Materialia, 2006, **54**(17): 4453 - 4463. DOI: [10.1016/j.actamat.2006.05.032](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.032).
 - 19 Niu Y, Zhang X J, Wu Y, *et al.* The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x=0, 5, 10, 15at.%) alloys in 1atm O₂ at 900~1 000 °C[J]. Corrosion Science, 2006, **48**(12): 4020 - 4036. DOI: [10.1016/j.corsci.2006.03.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.03.008).
 - 20 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).
- 21 Grabke H J. Oxidation of NiAl and FeAl[J]. Intermetallics, 1999, **7**(10): 1153 - 1158. DOI: [10.1016/S0966-9795\(99\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00037-0).
- 22 Zheng L, Peng X, Wang F. Comparison of the dry and wet oxidation at 900 °C of η -Fe₂Al₅ and δ -Ni₂Al₃ coatings[J]. Corrosion Science, 2011, **53**(2): 597 - 603. DOI: [10.1016/j.corsci.2010.10.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.003).
- 23 Zhou Y B, Chen H, Zhang H, *et al.* Preparation and oxidation of an Y₂O₃-dispersed chromizing coating by pack cementation at 800 °C [J]. Vacuum, 2008, **82**(8): 748 - 753. DOI: [10.1016/j.vacuum.2007.10.010](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.010).
- 24 Cao Y K, Liu Y, Liu B, *et al.* Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, **29**(7): 1476 - 1483. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65054-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65054-5).
- 25 Zhou Y H, Wang L, Wang G, *et al.* Influence of substrate composition on the oxidation performance of nickel aluminide coating prepared by pack cementation[J]. Corrosion Science, 2016, **110**: 284 - 295. DOI: [10.1016/j.corsci.2016.04.041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.041).
- 26 Shi L, Xin L, Wang X Y, *et al.* Influences of MCrAlY coatings on oxidation resistance of single crystal superalloy DD98M and their inter-diffusion behaviors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, **649**: 515 - 530. DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.07.095](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.095).
- 27 Wang J, Wu D J, Zhu C Y, *et al.* Low temperature pack aluminising kinetics of nickel electroplated on creep resistant ferritic steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, **236**: 135 - 141. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2013.09.040](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.040).