

316L 不锈钢基体氧化铝涂层的氢渗透性能

李 帅, 何 迪, 刘晓鹏, 张 超, 王树茂, 于庆河, 邱昊辰, 蒋利军

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘 要: 在 316L 不锈钢上采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)法沉积了氧化铝涂层。使用 XRD、SEM 分析氧化铝涂层的物相和微观形貌, 采用气相氢渗透装置对涂层氢渗透行为进行表征。结果表明, 973 K 退火处理后涂层为非晶氧化铝, 涂层均匀、完整, 厚度为 190 nm。氧化铝涂层的氢渗透压力指数为 0.56~0.78, 说明氢渗透过程机制为表面过程和体扩散过程共同控制。氧化铝涂层的表观氢渗透率为 $P = 1.99 \times 10^{-6} \exp(-117 \times 10^3/RT) \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{1/2})$ 。氧化铝涂层的氢渗透激活能为 117 kJ/mol, 远高于 316L 不锈钢的 66.6 kJ/mol, 涂层对氢的渗透具有明显的阻挡作用。此外, 在 873~973 K 氧化铝涂层对 316L 不锈钢的氢渗透阻挡因子(PRF)为 59~119, 涂层氢渗透阻挡性能优异。

关 键 词: 氧化铝; MOCVD; 氢渗透; 316L 不锈钢

中图分类号: O484 文献标识码: A

Hydrogen Permeation Properties of Alumina Coating on 316L Stainless Steel

LI Shuai, HE Di, LIU Xiao-Peng, ZHANG Chao, WANG Shu-Mao, YU Qing-He, QIU Hao-Chen, JIANG Li-Jun

(Department of Energy Materials and Technology, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Alumina coatings were deposited on 316L stainless steel by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). The phase and microstructure of coatings were examined by XRD and SEM, and the hydrogen permeation behavior of coating was measured by a gas-phase hydrogen permeation apparatus. The results show that the alumina coating is amorphous after thermal annealing at 973 K, and the coating is smooth, intact and 190 nm of thickness. The hydrogen permeation pressure exponents of the coating are 0.56–0.78, which indicates the hydrogen permeation of coating is surface and diffusion limited. The apparent hydrogen permeability of the coating is $P = 1.99 \times 10^{-6} \exp(-117 \times 10^3/RT) \text{ mol}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}^{1/2})$. The permeation activation energy of the coating is 117 kJ/mol, which is much higher than that of 316L stainless steel with value of 66.6 kJ/mol. Thus, the alumina coating effectively suppresses the hydrogen permeation in 316L. Furthermore, the hydrogen permeation reduction factors (PRF) of the alumina coating on 316L are 59–119 at temperatures 873–973 K, and the alumina coating offers excellent hydrogen permeation suppression performance.

Key words: alumina; MOCVD; hydrogen permeation; 316L stainless steel

涉氢应用领域广泛存在氢在不锈钢中的扩散和 渗透问题, 氢的渗透不仅会造成不锈钢结构材料的

氢脆,还会降低器件的使用性能。例如,在太阳能热发电用真空集热管中,氢在 300~400℃工作温度下对 316L 不锈钢的渗透造成氢析出富集,导致集热管热损失增加,降低发电效率^[1]。在核聚变反应堆中,工作温度 500~600℃下,作为燃料的放射性氢同位素氚在反应堆第一壁、增殖包层 316L 不锈钢器件中产生严重的渗透,造成燃料氚的泄漏和浪费以及对环境的放射性污染^[2-3]。因此,开展不锈钢基体氢渗透阻挡涂层研究,对降低氢及氢同位素的渗透泄漏具有重要意义。

氧化铝是优异的不锈钢氢渗透阻挡涂层材料,目前针对氧化铝阻挡涂层的研究主要集中于聚变反应堆的氚渗透阻挡领域^[2-8]。与其它氢渗透阻挡涂层材料相比,如 Cr₂O₃、SiC、TiN/TiC、Al/Fe、Er₂O₃ 等,氧化铝具有氢渗透率低、化学稳定、热力学稳定、硬度高、耐磨等特点。氧化铝的氢渗透率低,比奥氏体不锈钢氢渗透率低 6~7 个数量级^[9]。氢在氧化铝陶瓷中的扩散方式为氢原子扩散, H₂ 在氧化铝表面离解后,与晶格中的氧形成 O-H 键,氢原子获得一定能量后,从一个晶格氧迁移至另一个晶格氧,直到表面解吸形成 H₂^[10]。Levchuk 等^[6]制备的 1 μm 厚的氧化铝涂层对 Eurofer 马氏体不锈钢 700~800℃ 的 PRF 为 10³,表现出良好的氢渗透阻挡性能。

目前,氢渗透阻挡涂层的制备方法主要有化学气相沉积^[3]、包埋渗铝^[4]、磁控溅射^[5]、离子束辅助沉积^[6]和溶胶-凝胶^[11]等。MOCVD 通过金属有机物先驱体在加热条件下的热分解沉积氧化物涂层,与传统的化学气相沉积^[3]和物理气相沉积^[5-6,12]相比,MOCVD 可在较低温度下,在复杂器件表面上沉积氧化物^[8,13-16]。例如,Hishinuma 等^[13]利用 MOCVD 在内径 17 mm 的长圆管内壁成功制备了均匀 Er₂O₃ 涂层。MOCVD 是制备氧化铝涂层的常见方法^[8,14-16]。在不同的铝先驱体中,乙酰丙酮铝由于其成本低、

无毒、加热下蒸气压合适等优点,是制备氧化铝广泛使用的先驱体^[17]。乙酰丙酮铝在 580 K 发生分解生成氧化铝,分解产生的气体主要有乙酰丙酮、丙酮、二氧化碳等^[15]。

目前,针对氧化铝阻挡涂层的研究主要集中于涂层的原位氧化、化学气相沉积、物理气相沉积制备及涂层的氢渗透性能测试^[2-7]。本工作采用 MOCVD 技术在 316L 不锈钢上制备氧化铝涂层,使用 XRD、SEM 和气相氢渗透装置对氧化铝涂层的物相、微观结构和氢渗透性能进行了表征和分析。

1 实验

采用 MOCVD 在 316L 不锈钢基体上沉积氧化铝涂层。316L 不锈钢基体尺寸为 φ29 mm×0.5 mm。不锈钢基体经砂纸打磨处理后,分别在丙酮和乙醇中超声清洗 15 min。使用乙酰丙酮铝(Al(acac)₃, ≥99.8%)作为先驱体,乙酰丙酮铝挥发温度为 120℃。氢气作为载气,流速为 20 sccm。水气为反应气体由氢气载带进入反应室。氧化铝涂层沉积过程中反应室压强为 1.2~1.4 kPa,沉积温度为 623 K,沉积时间为 2 h。随后,沉积得到的氧化铝涂层在氩气氛中 973 K 退火处理。

采用场发射扫描电镜(SEM, S4800 Hitachi)对涂层微观形貌进行观察。使用掠入射 X 射线衍射(XRD, D/max2500 Rigaku)分析涂层物相组成。氧化铝涂层的氢渗透性能采用气相氢渗透装置进行评价,氢渗透装置示意图如图 1 所示,采用氢同位素氚气作为渗透气体。真空室用样品分隔为上游真空室和下游真空室。上游真空室为进气端充气,下游真空室为渗透端由分子泵持续抽真空,渗透端的背底真空度 ≤5×10⁻⁵ Pa。氚气渗透通量由四极质谱仪(HPR30,

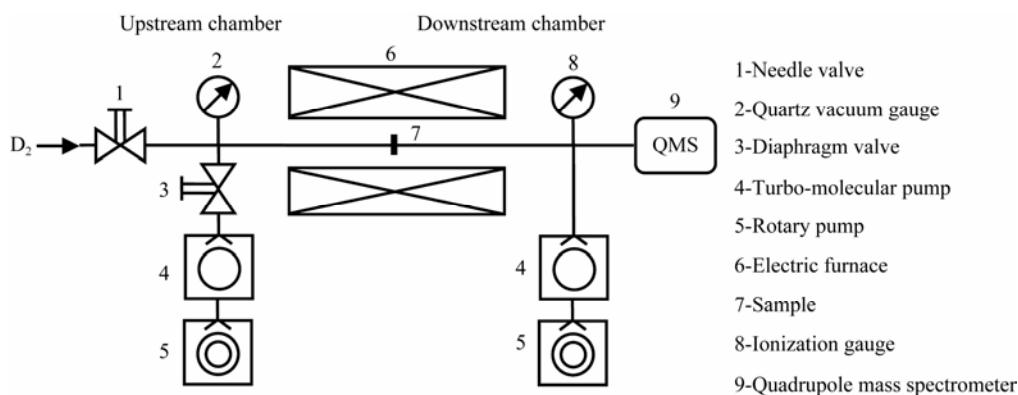


图 1 氢渗透装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the hydrogen permeation apparatus

Hidden)实时监测。用电阻炉加热试样。氢测试温度范围为 873~973 K。

2 结果与讨论

图 2 是氧化铝涂层的 XRD 图谱, 可以看出, 衍射峰对应 316L 不锈钢的 Cr-Ni-Fe-C 相(JCPDS 31-0619)。XRD 图谱上没有出现氧化铝衍射峰, 因此氧化铝涂层为非晶氧化铝。一般, 沉积温度低于 1073 K 条件下, MOCVD 沉积的氧化铝涂层为非晶氧化铝, 研究报道的非晶氧化铝的最高沉积温度略有不同^[14, 16]。通过后期退火处理, 非晶氧化铝会发生结晶转变。MOCVD 沉积的非晶氧化铝经 1070 K 热处理后转变为 γ -Al₂O₃, 经 1380 K 热处理后则转变为 α -Al₂O₃^[16]。本工作中, 氧化铝涂层的后期退火温度为 973 K, 氧化铝涂层为非晶氧化铝, 与文献报道结果相符。

图 3 是 316L 不锈钢氧化铝涂层表面和断面的 SEM 照片。由图 3(a)可以看出, 氧化铝涂层表面均匀完整, 无微裂纹; 从图 3(b)可以看出氧化铝涂层厚度均匀, 约为 190 nm, 涂层结构致密, 无微孔或裂纹存在。

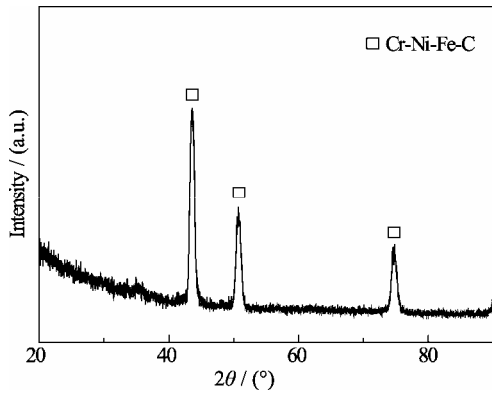


图 2 316L 不锈钢氧化铝涂层 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the alumina coating on 316L stainless steel

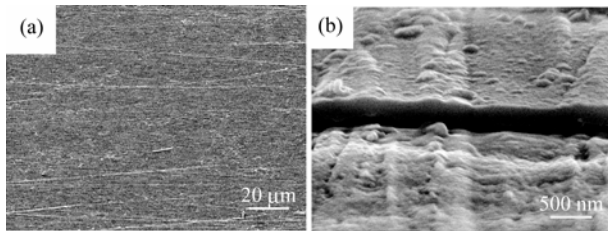


图 3 316L 不锈钢上氧化铝涂层的 (a) 表面和(b) 断面 SEM 照片
Fig. 3 Surface (a) and cross section(b) SEM images of the alumina coating on 316L stainless steel

316L 不锈钢上氧化铝涂层的稳态氢渗透通量 J 可由式(1)表示^[3]:

$$J = \frac{P \cdot p^n}{d} \quad (1)$$

其中, J 为氢渗透通量, P 为有效氢渗透率, p 为氢气压强, n 为压力指数, d 为试样厚度。当 $n=0.5$ 时, 氢渗透完全由体扩散过程所控制; 当 $n=1$ 时, 氢渗透完全由表面过程所控制。图 4 是相同工艺条件下制

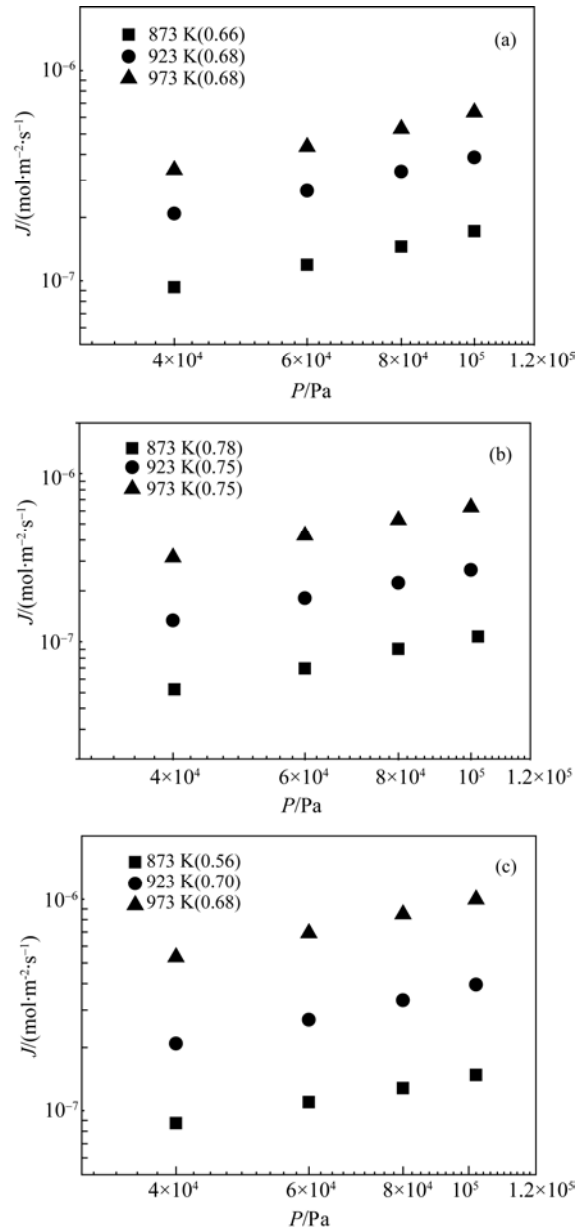


图 4 316L 不锈钢氧化铝涂层在不同温度下的稳态氢渗透通量随压强变化关系

Fig. 4 Steady state permeation flux of the alumina coatings on 316L stainless steel as a function of pressure at different temperatures

Numbers in the parenthesis are the pressure exponents n ;
(a, b, c) Three series samples prepared in the same conditions

备的氧化铝涂层在不同温度下氢渗透通量随压强的变化曲线。在 873~973 K 温度下, 三组氧化铝涂层试样的氢渗透压力指数 n 分别为: 0.66~0.68、0.75~0.78、0.56~0.70。氧化铝涂层的压力指数介于 0.5 与 1 之间, 表明氢渗透过程存在一定的表面效应, 涂层对氢渗透过程起到了阻挡作用。理想状态下, 不锈钢基体致密、无缺陷陶瓷涂层的氢渗透完全由表面过程控制, 氢渗透过程压力指数 n 为 1^[18]。但是, 涂层的制备和使用过程中, 不可避免存在针孔、微孔洞、裂纹, 涂层剥落等缺陷, 这是陶瓷涂层的氢渗透阻挡性能比理论数值低的主要原因^[19]。Hatano 等^[11]在含氙气氛下进行了氧化锆涂层氙浓度测试, 结果表明涂层的晶界、气孔等缺陷处的氙浓度要高于晶粒位置。含缺陷涂层在缺陷处会形成氢的快速扩散通道, 其氢渗透过程由表面过程和体扩散过程共同控制, 氢渗透压力指数 n 低于理论值 1^[19]。Chikada 等^[20]在 SiC 涂层的氢渗透测试中发现涂层的氢渗透压力指数接近 0.5, 即氢渗透过程主要由体扩散过程控制, 光学显微镜观察证明该 SiC 涂层存在明显剥离, 氢在涂层剥离部分形成快速扩散。虽然在本工作的氧化铝涂层微观形貌观察中未发现明显的孔洞、裂纹(如图 3 所示), 但涂层可能存在一定程度的微孔、微裂纹等缺陷, 从而使氢渗透过程由表面过程和体扩散过程共同控制。

图 5 是 316L 不锈钢以及氧化铝涂层的氢渗透率随温度变化曲线。通常, 316L 不锈钢表面存在以 Cr_2O_3 为主要成分的氧化层, 使氢渗透过程由体扩散和表面过程共同控制, 影响不锈钢氢渗透测试的准确性^[21]。为了防止氢渗透过程中 316L 不锈钢的氧化现象, 在氢渗透测试前对不锈钢新鲜表面化学镀钯以消除氧化层影响, 确保不锈钢氢渗透过程完全由体扩散过程控制。如图 5 所示, 316L 不锈钢的氢渗透率 $\ln P$ 与温度倒数 $1/T$ 呈良好的线性关系, 在

测试温度范围内遵循 Arrhenius 关系。经最小二乘法处理, 316L 不锈钢的氢渗透率为 $P = 2.29 \times 10^{-7} \exp(-66.6 \times 10^3/RT) \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 。本实验得到的 316L 不锈钢氢渗透激活能为 66.6 kJ/mol, 与文献报道数据符合良好(如表 1 所示), 这也证明了氢渗透测试实验的准确^[21]。

由前面讨论已知, 不锈钢氧化铝涂层的氢渗透压力指数 n 介于 0.5 与 1 之间, 氢渗透过程为体扩散和表面过程共同控制。但是, 为直观对比 316L 不锈钢与不锈钢氧化铝涂层的氢渗透性能, 仍采用公式 (1) 和 $n=0.5$ 的条件计算氧化铝涂层的氢渗透率, 计算得到的渗透率称为表观氢渗透率。氧化铝涂层的表观氢渗透率随温度变化曲线如图 5 所示, 氧化铝涂层的氢渗透率 $\ln P$ 与温度倒数 $1/T$ 呈较好的线性关系。氧化铝涂层的表观氢渗透率为 $P = 1.99 \times 10^{-6} \exp(-117 \times 10^3/RT) \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 。不同研究人员报道的氧化铝氢渗透的激活能存在一定差异, 本工作的氧化铝涂层氢渗透激活能为 117 kJ/mol, 而郝嘉琨的报道数值为 169.7 kJ/mol^[5], Serra 等^[18]的报道数值为 97.4 kJ/mol, 这主要是由氧化铝结晶状态、微

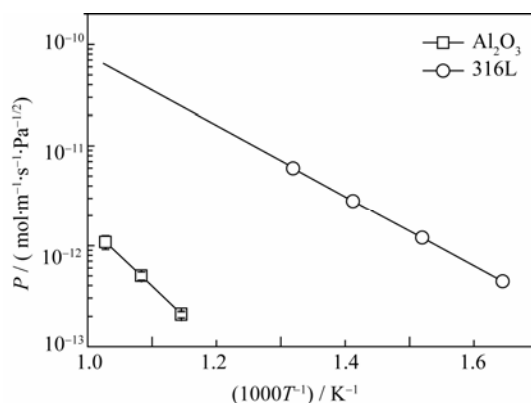


图 5 316L 不锈钢和氧化铝涂层的氢渗透 Arrhenius 曲线
Fig. 5 Arrhenius plots of permeabilities of the alumina coated and bare 316L stainless steel

表 1 不同材料氢渗透数据

Table 1 Hydrogen permeation data of various materials

Material	Temperature /K	Pressure/Pa	$P = P_0 \exp(-E/RT)$		Ref.
			P_0 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$)	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
316L	473-703	10^5	3.90×10^{-7}	64.06	[21]
316L	873-973	$4 \times 10^4 - 1 \times 10^5$	2.29×10^{-7}	66.60	This work
$\text{Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$	604-773	-	1.92×10^{-4}	169.70	[5]
TiN+TiC/HR-1	673-823	$10^3 - 10^5$	1.10×10^{-7}	100.00	[19]
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{F82H}$	773-973	$1 \times 10^4 - 8 \times 10^4$	8.00×10^{-8}	117.00	[22]
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{HR-1}$	723-833	$3.6 \times 10^4 - 1 \times 10^5$	1.40×10^{-7}	71.30	[23]
$\text{Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$	873-973	$4 \times 10^4 - 1 \times 10^5$	1.99×10^{-6}	117.00	This work

观结构的不同造成的^[18]。此外, 氧化铝涂层的氢渗透激活能为 117 kJ/mol, 与 Er₂O₃、Cr₂O₃、TiN+TiC 等氢渗透阻挡涂层的激活能可比(见表 1), 远高于 316L 不锈钢氢渗透扩散激活能 66.6 kJ/mol, 因此氧化铝涂层对氢渗透具有明显的阻挡作用。由图 5 可以计算氧化铝涂层对 316L 不锈钢的 PRF 在 600℃ 为 119, 650℃ 为 82, 700℃ 为 59, 氧化铝涂层有效地降低了 316L 不锈钢的氢渗透率。

3 结论

1) 采用 MOCVD 在 316L 不锈钢基体上沉积的氧化铝涂层, 经过 700℃ 退火处理后涂层为非晶氧化铝, 涂层均匀、完整, 厚度为 190 nm。

2) 氧化铝涂层氢渗透压力指数为 0.56~0.78, 涂层的氢渗透过程机制由表面过程和体扩散过程共同控制。

3) 氧化铝涂层的表观氢渗透率为 $P = 1.99 \times 10^{-6} \exp(-117 \times 10^3 / RT) \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ 。涂层氢渗透激活能为 117 kJ/mol, 高于 316L 不锈钢的 66.6 kJ/mol。氧化铝涂层 600~700℃ 下对 316L 不锈钢的 PRF 为 59~119。

参考文献:

- [1] 库克尔科恩 T, 本茨 N. 吸收管. CN1862143, 2006.
- [2] Forcey K S, Ross D K, Simpson J C B. Hydrogen transport and solubility in 316L and 1.4914 steels for fusion reactor applications. *Journal of Nuclear Materials*, 1988, **160(2/3)**: 117-124.
- [3] Forcey K S, Perujo A, Reiter F, et al. The formation of tritium permeation barriers by CVD. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, **200(3)**: 417-420.
- [4] Shen J N, Li L F, Zhang Y J, et al. Effect of alumina film prepared by pack cementation aluminizing and thermal oxidation treatment of stainless steels on hydrogen permeation. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, **39(z1)**: 73-78.
- [5] Hao J K, Shan C Q, Jin Z J, et al. Behavior of tritium diffusion and permeating through Al₂O₃ film coated on the 316L stainless steel. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 1996, **16(2)**: 62-63.
- [6] Levchuk D, Koch F, Maier H, et al. Deuterium permeation through Eurofer and α -alumina coated Eurofer. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **328(2/3)**: 103-106.
- [7] Zhang G, Li J, Chen C, et al. Tritium permeation barrier-aluminized coating prepared by Al-plating and subsequent oxidation process. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **417(1/2/3)**: 1245-1248.
- [8] Li S, He D, Liu X, et al. Deuterium permeation of amorphous alumina coating on 316L prepared by MOCVD. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **420(1/2/3)**: 405-408.
- [9] Serra E, Benamati G, Ogorodnikova O V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **255(2/3)**: 105-115.
- [10] Belonoshko A B, Rosengren A, Dong Q, et al. First-principles study of hydrogen diffusion in α -Al₂O₃ and liquid alumina. *Physical Review B*, 2004, **69**: 024302.
- [11] Hatano Y, Zhang K, Hashizume K. Fabrication of ZrO₂ coatings on ferritic steel by wet-chemical methods as a tritium permeation barrier. *Physica Scripta*, 2011, **T145**: 014044.
- [12] Lei M K, Yuan L J, Zhang Z L, et al. Al₂O₃ films deposited by plasma source enhanced magnetron sputtering. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(4)**: 887-890.
- [13] Hishinuma Y, Tanaka T, Tanaka T, et al. Er₂O₃ coating synthesized with MOCVD process on the large interior surface of the metal tube. *Fusion Engineering and Design*, 2011, **86(9/10/11)**: 2530-2533.
- [14] Gleizes A N, Vahlas C, Sovar M M, et al. CVD-fabricated aluminum oxide coatings from aluminum tri-isopropoxide: correlation between processing conditions and composition. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, **13(1)**: 23-29.
- [15] Pflitsch C, Muhsin A, Bergmann U, et al. Growth of thin aluminium oxide films on stainless steel by MOCVD at ambient pressure and by using a hot-wall CVD-setup. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201(1/2)**: 73-81.
- [16] Pflitsch C, Viehhaus D, Bergmann U, et al. Organometallic vapour deposition of crystalline aluminium oxide films on stainless steel substrates. *Thin Solid Films*, 2007, **515(7/8)**: 3653-3660.
- [17] Teghil R, Ferro D, Bencivenni L, et al. A thermodynamic study of the sublimation processes of aluminium and copper acetylacetonates. *Thermochimica Acta*, 1981, **44(2)**: 213-222.
- [18] Serra E, Calza Bini A, Cosoli G, et al. Hydrogen permeation measurements on alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(1)**: 15-18.
- [19] Song W H, Du J J. A model for hydrogen isotope permeation through metals with ceramic film barriers. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 1998, **18(3)**: 9-17.
- [20] Chikada T, Suzuki A, Terai T. Deuterium permeation and thermal behaviors of amorphous silicon carbide coatings on steels. *Fusion Engineering and Design*, 2011, **86(9/10/11)**: 2192-2195.
- [21] Sun X K, Xu J, Li Y Y. Effect of composition and heat treatment on hydrogen permeation in austenitic stainless steels. *Acta Metallurgica Sinica*, 1988, **24(3)**: A187-A192.
- [22] Chikada T, Suzuki A, Adelhelm C, et al. Surface behaviour in deuterium permeation through erbium oxide coatings. *Nuclear Fusion*, 2011, **51(6)**: 063023.
- [23] Deng B Q, Huang Q R, Peng L L, et al. Steady state permeation experiments of hydrogen in stainless steel and its composite sample with coated chromium oxidic film. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 1994, **14(4)**: 39-46.