

# Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tritium Permeation Barriers by Detonation Jet Spray Technology

Shu-lan Guo, Yong-jie Lu, Ying Wei, Zhi-gang Wu, Ping Zhao, Zhi-rong Song

China Academy of Engineering Physics, P.O.Box 919-71, Mianyang 621900, Sichuan, P.R.China

E-mail: IterChina@163.com

**Abstract:** The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating at the surface of 1Cr18Ni9Ti stainless steel was fabricated by detonation jet spray technique and its hydrogen permeability was measured. The SEM observation showed the coating composite was compact, homogeneous and free from defect, coupled with a better interfacial combination and a stronger resistance to cooling-heating cycles. The deuterium permeability of the coating is lower about three orders of magnitude than that of 1Cr18Ni9Ti stainless steel at 1.03MPa and 400°C and 600°C.

**Keywords:** detonation jet spray technology, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, permeability

## 爆炸喷涂制备氧化铝阻氚层

郭淑兰, 卢勇杰, 魏英, 武志刚, 赵萍, 宋志蓉

中国工程物理研究院, 四川绵阳, 621900

E-mail: IterChina@163.com

**摘要:** 以爆炸喷涂工艺在不锈钢材料上喷涂制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 测定了涂层的防氚渗透性。通过 SEM 观察涂层表面致密、无缺陷, 与基体结合强度高, 抗冷热循环能力强; 在 1.03MPa 的氚气压力差下, 400°C 和 600°C 时氚在涂层中的渗透率分别比同一条件下氚在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢中的渗透率低约 3 个数量级。

**关键词:** 爆炸喷涂, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 渗透性

### 0 引言

聚变能是人类能源问题的潜在解决方案, 聚变堆涉氚系统存在许多高温组件, 如贮氚铀床、各种反应器等, 这些组件很多都是采用不锈钢材料制作。在常温下, 不锈钢对氚具有较低的溶解度和渗透率, 氚的渗透量可以忽略不计。但在高温下 (某些高温组件工作温度可达 800K 以上), 氚在不锈钢中的溶解度和渗透率急速增大, 氚的渗透量增大。这将导致氚的流失, 同时将对氚处理操作人员和环境安全构成危害, 对不锈钢材料进行表面改性, 在其表面制备防氚渗透层是一种非常有希望的解决方案。

陶瓷材料具有很低的氢溶解度、扩散率和渗透率, 是性能优秀的阻氚材料<sup>[2]</sup>, 但由于其固有的脆性, 很难加工成贮氢、氚容器。我们可以采用表面涂层技术在不锈钢表面制备合适的陶瓷涂层, 达到防氚渗透的效果。

爆炸喷涂<sup>[1]</sup>是利用 O<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的混合物点火后产生的爆轰波将涂层材料喷涂于基体材料上的一种涂层制备技术, 该技术具有基体温度低、颗粒速率高、涂层

**基金项目:** 国防基础科研项目 (A1520070076) 和国家磁约束核聚变能研究专项 (2010GB112000)

孔隙率低、涂层与基体结合强度高<sup>[4]</sup>等优点。本研究采用爆炸喷涂技术在不锈钢表面制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 研究其防氚渗透性能, 考察其应用于氚工艺的可行性。

### 1 实验

根据爆炸喷涂工艺以及检测设备的具体要求, 设计了平板状、圆片状和圆柱体三种性状的样品。平板状和圆片状样品用于涂层物化特性和结合强度的测定工作; 圆柱体样品用于防氚渗透性能的测定。采用国产 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 Ni 包 Al 粉作为喷涂的原料, 其技术指标见表 1。

表 1 合金原料技术指标

Table.1 Technology index of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiAl

	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni 包 Al 材料
粒度	200 目~15μm	140 目~325 目
成份	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥99.0% 其它氧化物<1%	Al : 4~6%; 杂质<2.5% %; Ni: 余量

本研究共制备了三批实验样品，第一、二批为平板状和圆片状样品，无底层和有底层；第三批为圆柱状样品。根据第一批样品实验结果，对爆炸喷涂工艺进行了优化，获得的第二批样品涂层性能比第一批有了较大的提高。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层厚度分析

采用工业 CT 对样品涂层厚度进行了检测，结果见表 2，涂层的总厚度介于 240 $\mu\text{m}$ ~600 $\mu\text{m}$  之间，圆柱体样品的厚度比较均匀，但是同一批圆片状样品，其厚度差异比较大。

表 2 涂层厚度的工业 CT 检测结果

Table.2 Checks result of Coating thickness by industry CT

样品编号	规格(mm)	测量厚度 ( $\mu\text{m}$ )	
2-16	$\Phi 20$	290~440	
圆片状	2-18	$\Phi 20$	300~400
	A-5	$\Phi 20$	500~600
	A-9	$\Phi 10$	240~280
	B-2	$\Phi 18$	330~350
圆柱形	1#	$\Phi 30$	500~600
	2#	$\Phi 30$	500~600
	3#	$\Phi 30$	500~600

注：A 为无底层，B 与 2 为有底层，圆柱体为有底层。

### 2.2 涂层表面成分分析

采用 X 射线衍射对样品涂层表面成分进行了分析，典型的表面特征谱图见图 1。从图 1 中可以看出：涂层表面成分是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，这是由于在爆炸喷涂的高温条件下， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转换成为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由于涂层

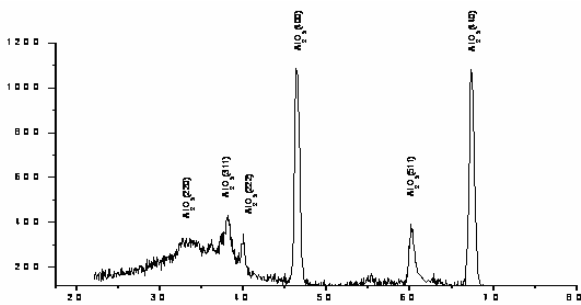


图 1 X 射线衍射图谱

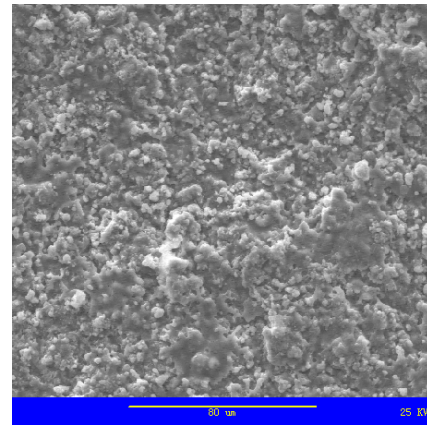
Fig.1 Analyses result of X-ray diffraction

可能存在一定的内应力，导致各衍射峰比标准图谱略有后移。

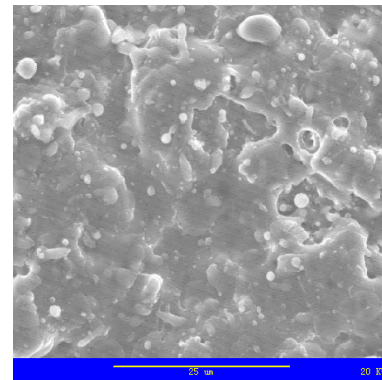
### 2.3 涂层表面形貌分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品涂层表面形貌进行了分析，典型的表面特征图像见图 2。

图 2 (a) 是第一批样品的表面形貌 SEM 分析图像，从中可以看出：涂层表面由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒和熔融态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成；颗粒粒度小于  $10\mu\text{m}$ ，比较均匀；熔融区域无裂纹和微孔。图 2 (b) 是第二批样品的表面形貌 SEM 分析图像，从中可以看出：涂层表面由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒和熔融态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成，颗粒粒度非常小，且熔融态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占绝大部分；熔融区域无裂纹和微孔；整个表面致密，无裂纹和微孔。这种状态使涂层与基体的应力降得更低，结合力更强。



(a) 600 $\times$



(b) 2000 $\times$

图 2 涂层表面形貌的 SEM 分析图像

Fig.2 Analyze result of coating surface by SEM

### 2.4 涂层结合强度测试

本研究采用弯曲试验法对第一批无底层的平板状样品进行了结合强度的定性测试，测试结果见表 3。涂层的结合强度在 30MPa 左右。

表 3 涂层弯曲试验法测试结果

Table.3 Bending experiment result of the coating

试样弯曲前度数	试样弯曲后度数	试验现象
180°	160°~180°	基本无变化
	150°~160°	涂层产生裂纹

130°~150°	涂层部分脱落
<130°	涂层大部分脱落

### 2.5 涂层抗冷热循环能力测试

采用热震法以 A、B 两类试验条件对圆片状样品涂层的抗冷热循环能力进行了测试。

A 类试验条件为：将样品加热至 450℃，保温 35 分钟，再自然冷却，观察样品状态。剔除不合格样品，继续按上述条件做 600℃和 700℃的热震试验。

B 类试验条件为：将 A 类试验后的合格样品加热至 700℃，保温 35 分钟，再放入 20℃的冷水中进行急冷，观察样品状态。剔除不合格样品，重复试验。试验结果见表 5。

表 4 涂层抗冷热循环能力测试结果

Table.4 Cold-heat cycling test result of the coating

试验参数	试验现象			
	第一批		第二批	
样品批次	第一批		第二批	
样品状态	无底层	有底层	无底层	有底层
样品数量	4	4	6	8
A 类试验	450℃	无明显变化	无明显变化	无明显变化
	600℃	无明显变化	无明显变化	1 个样品涂层脱落
	700℃	2 个样品涂层脱落	无明显变化	3 个样品涂层脱落
	第 1 轮	2 个样品涂层脱落	无明显变化	3 个样品涂层脱落
第 2-6 轮	/	无明显变化	/	无明显变化
B 类试验	第 1 轮	/	2 个样品涂层脱落	/
	第 2 轮	/	无明显变化	/
	第 3 轮	/	无明显变化	/
	第 4 轮	/	无明显变化	/

从表 5 中的试验结果可以看出：

无底层的涂层抗冷热循环的能力较差；有底层的涂层在加热至 700℃和自然冷却的多次循环（6 次）下无明显变化。特别值得关注的是，有底层的涂层在加热至 700℃后进行急冷的多次循环下（12 次）大多数无明显变化，证明涂层的抗冷热循环的能力非常好。

### 2.6 涂层防氢渗透性能测试

采用氘对涂层氢渗透率进行了测定。具体方法是：将制备好涂层的圆柱体样品罐以及热充氘罐抽空，向热充氘罐中充入一定压力的氘，以实时采集测定不同温度和压力差下渗透进样品罐中的氘量。计算涂层的渗透系数，与未处理的不锈钢材料进行对比。结果如表 5 所示：

表 5 氘在材料中的渗透实验的渗透率  
Table.5 Permeability of D<sub>2</sub> from the materials

样品编号	样品状态	温度 (K)	Φ (m <sup>3</sup> /m·s·Pa <sup>1/2</sup> )
1#	无涂层	673	5.96×10 <sup>-16</sup>
2#			3.10×10 <sup>-16</sup>
3#			1.91×10 <sup>-19</sup>
4#	有涂层		1.75×10 <sup>-19</sup>
1#	无涂层	873	3.08×10 <sup>-15</sup>
2#			5.79×10 <sup>-15</sup>
3#			4.96×10 <sup>-18</sup>
4#			8.01×10 <sup>-18</sup>

### 3. 结论

根据本研究的结果，可以获得以下结论：

应用适当的爆炸喷涂工艺，可以在不锈钢表面制备出具有一定厚度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层，涂层表面形貌优良，与不锈钢的结合强度高，抗冷热循环能力强。

在 1.03MPa 的氘气压力差下，400℃时，氘在有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢中的渗透率在 10<sup>-19</sup> m<sup>3</sup>/m·s·Pa<sup>1/2</sup> 数量级；600℃时，渗透率在 10<sup>-18</sup> m<sup>3</sup>/m·s·Pa<sup>1/2</sup> 数量级；分别比同一条件下氘在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢中的渗透率低约 3 个数量级。

应用爆炸喷涂技术在不锈钢表面制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层在防氘渗透方面具有一定的应用价值。

### References (参考文献)

- [1] Tang Jianxin, Zhang Aibin. Principle of the detonation gun spray 唐建新, 张爱斌. 爆炸喷涂工艺原理分析. 材料保护. 2000, 33(9): 33-34
- [2] G. Benamatia, C. Chabrolb, A. Perujod, etal. Development of tritium permeation barriers on Al base in Europe. Journal of Nuclear Materials. 1999(271-272):391-395
- [3] Wang Xiaoying, Master's thesis, China Academy of Engineering Physics, 1998 王小英, 硕士论文, 中国工程物理研究院, 1998
- [4] Shilei Han, a, Hualing Lia, Shumao Wang, etal. Influence of silicon on hot-dip aluminizing process and subsequent oxidation for preparing hydrogen/tritium permeation barrier. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7):2689-2693
- [5] D. Stöver, H.P. Buchkremer, R. Hecker, etal. Status of tritium permeation barrier development on austenitic structural al-

- loys. *Journal of Nuclear Materials*, 1982,123(1-3):1541-1546
- [6] A. Aiello, I. Ricapito, G. Benamati, et al. Qualification of tritium permeation barriers in liquid Pb-17Li. *Fusion Engineering and Design*, 2003,69(1-4): 245-252
- [7] C. Fazio, K. Stein-Fechner, E. Serra, et al. Investigation on the suitability of plasma sprayed Fe-Cr-Al coatings as tritium permeation barrier. *Journal of Nuclear Materials*, 1999,273(3): 233-238