

# 热喷涂制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层阻氚性能分析

赵佳宁, 许业强

中国原子能科学研究院, 北京 102413

**摘要:** **目的** 为了使对阻氚性能要求不高的领域涂层的制备方法更为简便, 本文提出了采用热喷涂技术制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层的方法并进行性能分析; **方法** 采用试验的方式验证了热喷涂方法制备的 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的阻氚性能及结合力; **结果** 在不锈钢表面喷涂 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层 0.2 mm 后, 氚渗透率可下降 1 个数量级, 增加涂层厚度对阻氚性能无明显提升; 采用划痕实验测定涂层的结合力在 5~10N 范围; **结论** 本文提出了一种较为简便的阻氚涂层制备方法, 分析了热喷涂技术制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚的性能, 为含氚固体废物储存等领域阻氚涂层的选择提供了参考。

**关键词:** 阻氚; Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 氚渗透率

中图分类号: TL75 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2023)02-0146-04

## Tritium permeation resistance of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by thermal spraying

ZHAO Jianing, XU Yeqiang

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413 China

**Abstract:** **Objective** To make the preparation method for coatings more convenient in the field where the requirements for tritium permeation resistance are not high, this paper proposes a method for preparing Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritium permeation barriers by thermal spraying technology and conducts a performance analysis. **Methods** The tritium permeation resistance and adhesion of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by thermal spraying were verified by experiments. **Results** The tritium permeability was reduced by one order of magnitude after a 0.2-mm Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating was sprayed on the stainless steel surface, and the tritium permeation resistance had no significant improvement with the increase in coating thickness; the adhesion of the coating was determined in the range of 5-10 N by scratch tests. **Conclusion** In this paper, a simple preparation method for tritium permeation barrier is proposed, and the tritium permeation resistance performance of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by thermal spraying technology is determined, which provides a reference for the selection of tritium permeation barrier in the field of tritium-containing solid waste storage.

**Keywords:** Tritium permeation resistance; Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Tritium permeability

**Corresponding author:** XU Yeqiang, E-mail: [cefrxyq@163.com](mailto:cefrxyq@163.com)

放射性核素氚的物理半衰期为 12.3 a, 比活度为  $2.62 \times 10^8$  Bq/ $\mu$ g。氚的原子核不稳定, 通过  $\beta$  粒子衰变转变为稳定的氦同位素, 其  $\beta$  射线能量很低, 平均能量为 5.7 keV, 最大能量仅为 18.6 keV。氚极易进入人体, 被人体吸收后, 在 1~2 h 相对均匀分布于体内所有含水的组织和器官中,  $\beta$  射线会照射内部器官产生辐射危害<sup>[1-2]</sup>。因此, 氚的防护尤为重要, 需要对氚的渗透泄漏进行控制, 由于其极强的渗透特性, 降低氚渗透的最有效方法之一就是在涉氚物品上包裹一层阻氚涂层。

国内外对于阻氚涂层开展了多项研究, 对阻氚涂层提出了基本的要求, 首先是对于氚的低渗透率, 涂层致密, 可以有效降低氚的泄漏; 第二是涂层制备的工艺尽可能的简单, 与结构材料可以紧密结合, 并且适应各种形状的结构容器。目前, 常见的阻涂层按照基材进行分类, 包括钛基涂层 (TiN、TiC、TiC/TiN 等)<sup>[3]</sup>; 氧化物涂层 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等)<sup>[4]</sup>; 硅化物涂层 (SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等)<sup>[5]</sup>; 铝化物涂层 (Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN)<sup>[6]</sup> 及它们的复合材料。

涂层类型从多元化(非氧化物、氧化物及它们复合涂层等)发展到如今以氧化物涂层为主且仍在不断地优化和更新涂层制备技术及其工艺。其中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  因渗透率远小于其他材料、高电阻率、耐高温、与锂铅相容性好等优点, 是目前阻氚性能最好的涂层材料之一。考虑到涂层结合力、制备等因素, 以 Fe-Al 合金为过渡层,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜作为外层的复合涂层 (Fe-Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻涂层如图 1) 体系, 可解决热失配导致的易脱落问题<sup>[7]</sup>。

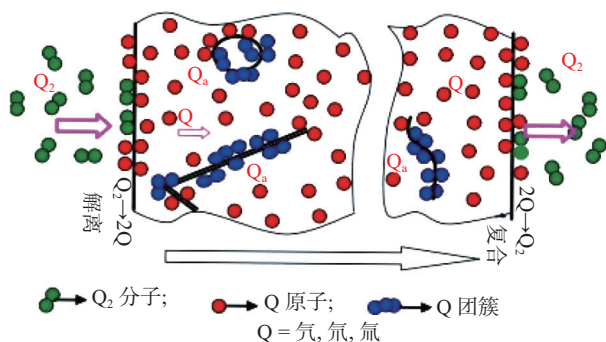


图 1 氢同位素气体在金属壁中的渗透示意图<sup>[10]</sup>

Figure 1 Schematic diagram of permeation of hydrogen isotope gases in the metal wall<sup>[10]</sup>

氚作为氢的同位素, 在金属中渗透、扩散方式与氢相同。气态氢原子具有最小的原子半径, 在金属及合金中的扩散以间隙原子的形式迁移, 渗透性很强, 而且很容易被材料内部的缺陷所捕获。氚在衰变后产生的  $\text{He}^3$  具有饱和的电子结构, 与结构材料极不相容, 而且容易在金属晶格内部产生畸变和内应力, 聚集成气泡, 产生严重的氢脆现象, 损害结构材料的使用寿命<sup>[8-9]</sup>。

国际上一般采用氚渗透率减小因子 (tritium permeation reduction factor, T-PRF) 来评价涂层的阻氚性能, T-PRF 是指氚在基体材料与在阻氚涂层材料中的渗透率之比, T-PRF 越大, 涂层的阻氚性能也就越好<sup>[11]</sup>。

张桂凯在中国工程物理研究院科技年报发表文章对阻氚涂层阻滞氢渗透作用机理进行了阐述。该团队获得了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面(中)氢的吸附、解离、侵入、存在形式和扩散等行为的详细微观机制, 并得到红外光谱/正电子湮灭谱实验的验证。结合速率理论, 从基础上提出了典型阻氚涂层工作环境下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻滞氢渗透的作用机理, 当氢渗透压力大于 17 kPa 时, 氢原子围绕  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面第 3 层氧原子旋转阻滞  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中的氢渗透; 当压力小于 1 kPa 时, 氢分子在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面第 2 和第 4 原子层的铝原子之间位置上方

的极性解离阻滞  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中的氢渗透<sup>[12]</sup>。

近年来伴随聚变技术发展研发了多种阻氚涂层, 绝大部分涂层制备工艺要求高, 阻氚性能高, 但是针对一些活度浓度较低的氚产品或含氚固体废物的储存不需要过高的阻氚性能。本文采用一种较为方便的制备阻氚涂层的方法, 并对其阻氚性能进行了验证, 可以证明该涂层可应用在含氚固体废物储存等场景。为了获得热喷涂制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层的阻氚性能和结合力性能, 制备了专门用于实验的样品片, 分别开展了氚渗透实验和结合力检验。

## 1 材料与方法

1.1 氚渗透率实验方法 氚本身具有放射性, 且难以获得, 通常的实验采用氚的同位素氘进行代替性实验, 并且已有相对成熟的经验, 本实验同样采用氘气进行氚渗透率的实验。

渗透实验分别测试了厚度为 3 mm 的不锈钢基体样品片、0.4 mm 和 0.6 mm 带有不同厚度阻氚涂层的样品片, 考虑到样品圆片的直径远大于厚度, 因此氘在金属中的扩散系数与浓度基本无关, 所以可认为氘在本研究中的渗透为一维扩散。

渗透率公式为:

$$\Phi = \frac{J_{\infty} d}{S(P_1^{\frac{1}{2}} - P_2^{\frac{1}{2}})}$$

公式中,  $\Phi$  表示的是渗透率 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1/2}$ );  $J$  表示的是稳态渗透的流量 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $d$  是材料的厚度 (m);  $P_1$  为较高侧的压力 (MPa);  $P_2$  为较低压力 (MPa);  $S$  表示的是渗透的面积 ( $\text{m}^2$ )。根据公式可知, 当  $P_1$  压力远远大于  $P_2$  压力时,  $P_2$  的压力可以忽略不计。

本实验采用四极杆质谱的方法对钢板的氘渗透率进行定量测试。采用 vcr 垫圈密封, 实际氢渗透面积按照垫圈孔径计算  $d = 6.1 \text{ mm}$ 。检漏采用外喷氦的方式进行检漏。检漏在室温下进行, 若质谱无法检测到氦信号, 认为密封良好。原料气采用氘进行, 可以有效降低本底。

上游端连接有氘气气瓶, 可通过针阀在上游端通入确定含量的气体, 并通过真空规进行压力值的监测。下游端配备有四极质谱仪对渗透样品的气体分子进行实时的检测。设备配备有标准漏孔, 可实现渗透气体成分的定量标定。气体驱动渗透的温度可通过电阻加热炉进行控制, 样品的实际温度由与样品接

触的热电偶进行测量。

**1.2 涂层结合力检验方法** 涂层在基体材料的结合力参数非常重要,阻氚涂层用于含氚固体废物储存时会与固废接触,压缩或者运输过程中不可避免会对涂层造成一定的影响,涂层的脱落会直接影响阻氚性能,因此,本文对热喷涂制备的阻氚涂层进行了结合力的检测。

涂层结合力检测方法有很多,可以归纳为定性检测和定量检测。定性检测方法有锉刀法、弯折法、打磨法等,试验结果一般凭经验判断,无具体参数值;定量检测方法有拉伸法、压入法、划痕法等。有效地检测涂层结合力的方法应满足 3 个基本条件:涂层从基体分离,失效发生在界面上;力学模型简单,能得到与界面性能直接相关的力学参量;符合工况,即涂

层在界面上的分离是在较长时间内完成的,而非一次性瞬间破坏<sup>[13]</sup>。

本文对涂层进行了划痕实验,利用带有光滑圆锥形尖部的划针,在涂层表面垂直增加载荷,同时将涂层燕水平方向拖动,这样会在涂层表面产生划痕,当涂层被破坏时所加载的载荷就是涂层与基体的结合力。试验结合切向摩擦力的变化来判断涂层的破坏点,当划针划破涂层时,摩擦系数会发生突变,试验采用该点加载的载荷作为该涂层的结合力。

## 2 结 果

**2.1 渗透率实验结果** 采用不同厚度钢板样品,保持样品真空状态,加热到 200℃ 进行除气,随后加热,测得的渗透通量和渗透率如表 1 所示:

表 1 渗透率测试结果

Table 1 Permeability test results

序号	涂层厚度/mm	样品材料	样品厚度/mm	原料气压/kpa	温度/℃	渗透通量J/(mol/m <sup>2</sup> ·s)	渗透率φ/(mol/m·s·pa <sup>0.5</sup> )
1	0	不锈钢	0.3	100	550	$1.898 \times 10^{-5}$	$1.8002 \times 10^{-11}$
2	0.2	不锈钢	0.4	100	550	$1.27 \times 10^{-6}$	$1.6155 \times 10^{-12}$
3	0.2	不锈钢	0.6	100	550	$7.07 \times 10^{-7}$	$1.3411 \times 10^{-12}$

实验结果表明,热喷涂技术制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层比基体材料氚的渗透率小一个数量级,具备一定的阻氚能力。

**2.2 结合力检验结果** 涂层结合力检验的样品与氚渗透实验样品一致,分别对 0.2 mm 涂层和 0.4 mm 涂层进行了结合力检验,测得结合力均在 5-10 N 范围内,可满足一般储存容器对涂层结合力的要求。

## 3 讨 论

目前阻氚涂层应用较多的是在核聚变领域,聚变堆中包层的作用就是用来导出等离子体热量去发电并产生新的氚燃料。与包层接触的钢基材料一般都有高的渗透率,氚很容易渗透进入结构材料,在后期处理过程中相关部件就要按照中等放射性的含氚废物来处理,有悖于放射性废物处理最小化原则,因此必须增加一层防氚渗透涂层来减少氚的渗透。

在众多阻氚涂层中,Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层具有高的阻氚渗透因子、良好的化学稳定性、较低的氢溶解度和优秀的自我修复能力,被广泛应用于核聚变领域<sup>[14]</sup>。

常规的 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的制备往往要进行涂层浆的制备、涂覆和热处理,也有研究表明可以采用爆炸

涂覆工艺制备涂层,上述工艺在实验室制备涂层样品比较容易实现,但是对于一些结构件或者容器类产品则需要较大规模的设备进行热处理,需要对浆料温度进行严格控制,不便于涂层的制备。

另一方面,除了核聚变领域需要用到阻氚涂层,一些氚工厂或者含氚固体废物处置均需要阻氚涂层来防止氚的渗透。这些应用场景往往氚的活度浓度较低,温度也低于聚变堆领域,因此,对于阻氚涂层的性能也不要求太高,需要便捷的制备方法,所以本文提出的热喷涂技术制备 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,在一定程度上解决了此类问题。

热喷涂技术采用 3 mm 铝丝作为原材料,304 不锈钢基体表面进行打磨处理,在 700~800℃ 将铝丝融化,采用喷枪将高温铝喷涂在基体表面,形成一层铝涂层,同时充入氧气,使表面氧化,再次进行喷涂-充氧操作,最终涂层达到 200~260 μm,形成 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻氚涂层,对该涂层样品进行了氚渗透率检测及涂层结合力检测,试验证明,该涂层在 304 不锈钢表面结合力良好,能够实现阻氚的基本性能。

采用热喷涂技术制备的 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层具备一定的阻氚性能,且结合力良好,针对一些对阻氚特性要

求较低的场景,大大简化了涂层制备的工艺,目前国内已有采用该方案制备防氚渗透固体废物储存桶,在实施 20T 桶内压缩减容后涂层未脱落,外表面未检测到氚,有效的阻止了氚的渗透,该涂层具有的推广应用价值。

**利益冲突** 本研究由署名作者按以下贡献声明独立开展,排名无争议。文章不涉及任何利益冲突

**作者贡献声明** 赵佳宁负责文献调研、整理与分析,文章撰写;许业强负责参与文章撰写,负责审阅与最终版本修订

## 参考文献

- [1] 刘玉龙, 马楠. 核能运转中氚的防护[J]. 中国辐射卫生, 2021, 30 (3): 386-390. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.03.025.
- [2] Liu YL, Ma N. Tritium protection in the operation of nuclear energy[J]. Chin J Radiol Health, 2021, 30 (3): 386-390. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.03.025.
- [3] 高品, 杨宝路, 周强, 等. 氚内照射剂量估算方法的讨论[J]. 中国辐射卫生, 2022, 31 (5): 548-552, 563. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2022.05.004.
- [4] Gao P, Yang BL, Zhou Q, et al. Discussion on dose estimation methods for internal exposure to tritium[J]. Chin J Radiol Health, 2022, 31 (5): 548-552, 563. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2022.05.004.
- [5] Causey RA, Karnesky RA, Marchi CS. Tritium barriers and tritium diffusion in fusion reactors[J]. Compr Nucl Mater, 2012, 4: 511-549. DOI: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6.
- [6] Devia DM, Restrepo-Parra E, Arango PJ. Comparative study of titanium carbide and nitride coatings grown by cathodic vacuum arc technique[J]. Appl Surf Sci, 2011, 258 (3): 1164-1174. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.061.
- [7] Nemanič V, McGuinness PI, Daneu N, et al. Hydrogen permeation through silicon nitride films[J]. J Alloys Compd, 2012, 539: 184-189. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.05.110.
- [8] Zhang GK, Chen CA, Luo DL, et al. An advance process of aluminum rich coating as tritium permeation barrier on 321 steel workpiece[J]. Fusion Eng Des, 2012, 87 (7/8): 1370-1375. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2012.03.015.
- [9] 刘克强.  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$  阻氚涂层的制备及性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- [10] Liu KQ. Preparation and properties of  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$  tritium permeation barrier coatings[D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [11] 朱王晶, 郭建章, 张海兵, 等. 氢在金属中的扩散[J]. 热加工工艺, 2013, 42 (24): 26-31. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2013.24.022.
- [12] Zhu WJ, Guo JZ, Zhang HB, et al. Diffusion of hydrogen in metal[J]. Hot Work Technol, 2013, 42 (24): 26-31. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2013.24.022.
- [13] 王占雷, 向鑫, 闫晶, 等. 氘、氚与 RAFM 钢相容性研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33 (11): 1782-1786. DOI: 10.11896/cldb.18090029.
- [14] Wang ZL, Xiang X, Yan J, et al. Research progress of deuterium and tritium compatibility issues on reduced activation ferritic/martensitic steel[J]. Mater Rep, 2019, 33 (11): 1782-1786. DOI: 10.11896/cldb.18090029.
- [15] Chen CA, Liu LB, Wang B, et al. Assessment of tritiated activities in the radwaste generated from ITER Chinese helium cooled ceramic breeding test blanket module system[J]. Fusion Eng Des, 2016, 112: 569-578. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2016.05.011.
- [16] 张程. 包埋法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  复合阻氚涂层及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [17] Zhang C. Preparation and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  composite tritium permeation barrier by pack cementation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [18] 张桂凯.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻氚涂层的制备、性能及阻氚机制[J]. 工程物理研究院科技年报, 2017(1): 85-89.
- [19] Zhang GK. Preparation, properties and tritium barrier mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tritium barrier coating[J]. Annu Rep China Acad Eng Phys, 2017(1): 85-89.
- [20] 丁旺, 钱闯, 陈耀东, 等. 涂层与基体间结合力的检测与评定方法[J]. 现代车用动力, 2014 (4): 55-58. DOI: 10.3969/j.issn.1671-5446.2014.04.014.
- [21] Ding W, Qian C, Chen YD, et al. Methods of measurement and evaluation of adhesion force between film and base body[J]. Mod Veh Power, 2014 (4): 55-58. DOI: 10.3969/j.issn.1671-5446.2014.04.014.
- [22] 吴文君. 阻氚涂层材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中氢行为的理论研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2022.
- [23] Wu WJ. Theoretical study on the behavior of hydrogen in tritium permeation barrier  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2022.

(收稿日期: 2022-11-14)