



CLAM钢表面Fe-Al合金渗层的制备

韦炳军 胡立 向鑫 杨飞龙 张桂凯 王欢

Preparation of Fe-Al alloy layer on CLAM steel

Wei Bing-Jun Hu Li Xiang Xin Yang Fei-Long Zhang Gui-Kai Wang Huan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 70, 036801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20200762

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200762>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化物隔离对Si基片上生长L10相FePt薄膜磁性的影响

Effects of oxide isolation layer on magnetic properties of L10 FePt film grown on Si substrate

物理学报. 2018, 67(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180387>

微重力下Fe-Al-Nb合金液滴的快速凝固机理及其对显微硬度的影响

Rapid solidification mechanism of Fe-Al-Nb alloy droplet and its influence on microhardness under microgravity condition

物理学报. 2017, 66(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106401>

真空磁场热处理温度对不同厚度的Ni₈₈Cu₁₂薄膜畴结构及磁性的影响

Influence of magentic annealing temperature on microstructure and magnetic properties of NiCu alloy film

物理学报. 2020, 69(9): 097401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191942>

Al0.17Ga0.83As/GaAs(001)薄膜退火过程的热力学分析

Thermodynamic analysis of Al0.17Ga0.83As/GaAs (001) in annealing process

物理学报. 2018, 67(8): 080503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172718>

退火温度对Ta₂O₅/SiO₂多层反射膜结构和应力特性的影响

Effect of annealing temperature on structure and stress properties of Ta₂O₅/SiO₂ multilayer reflective coatings

物理学报. 2019, 68(11): 114208 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182247>

合金元素对钢中NbC异质形核影响的第一性原理研究

First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel

物理学报. 2017, 66(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.168101>

CLAM 钢表面 Fe-Al 合金渗层的制备*

韦炳军 胡立 向鑫 杨飞龙 张桂凯 王欢[†]

(中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳 621900)

(2020 年 5 月 20 日收到; 2020 年 9 月 11 日收到修改稿)

FeAl/Al₂O₃ 阻氯涂层具有高阻氯因子、耐腐蚀和耐高温等优良性能, 是 ITER 首选的阻氯涂层。Fe-Al 合金渗层对 Al₂O₃ 膜层的形成质量有重要的影响。本文采用了 AlCl₃-EMIC 离子液体电镀法在 CLAM 钢表面镀铝, 然后利用热处理使 Al 与基体相互扩散制备 Fe-Al 合金渗层。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能量散射谱仪研究了热处理时间和温度对渗层组织结构的影响。结果表明: 渗层厚度随着热处理温度和时间的提升而增大, 试样表面逐渐由富铝相向贫铝相转化。在不同热处理条件下获得的渗层与 CLAM 钢基体结合紧密, 无孔洞等缺陷。热处理时间一定时, 热处理温度对渗层生长速率的影响符合 Arrhenius 关系, 拟合计算出 CLAM 钢的渗铝 Arrhenius 活化能为 78.48 kJ/mol。在 640 °C 和 760 °C 时, 渗层中金属间化合物的生长受晶界扩散速率与体扩散速率的共同影响。在综合考虑合理的渗层厚度、表面 Fe-Al 合金相、热处理成本的情况下, 较优的热处理工艺为 700 °C/10 h。

关键词: Fe-Al 合金渗层, 热处理, 电镀铝, CLAM 钢

PACS: 68.35.Fx, 68.35.Rh, 68.55.Nq, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.70.20200762

1 引言

低活化铁素体/马氏体钢 (reduced activation ferritic/martensitic steel, RAFM 钢) 具有高抗辐照肿胀能力、低热膨胀系数和较好的液态锂铅相容性等优点, 是未来聚变堆最佳候选材料之一^[1-4]。目前由中国自主研发的 RAFM 钢有两种型号, 分别为 CLF-1 钢和 CLAM 钢。由于 RAFM 钢为体心立方结构, 它拥有比面心立方结构的奥氏体钢更大的原子间隙, 氢同位素更容易渗透。实验表明, 氢在 CLAM 钢中的扩散比在 316L 奥氏体钢中快 1—2 个量级^[5]。另一方面, 渗透进入不锈钢中的氢会衰变产生 He, He 原子在不锈钢的晶界等缺陷位置形成气泡后将会导致材料严重脆化, 恶化材料的机械性能。此外, 氢可同不锈钢中的 C 等合金元素

相互作用产生相应的氯化物, 造成永久性污染^[6]。为了将 RAFM 钢的氯污染和氯渗透控制在可接受的范围内, 一个有效的方法是在 RAFM 钢表面制备一低氯同位素渗透率的涂层, 即阻氯涂层。因具有高的阻氯因子、高电绝缘性、耐高温、相容性好等优势, FeAl/Al₂O₃ 阻氯涂层成为当前各国研究的热点^[7-10]。

FeAl/Al₂O₃ 阻氯涂层的制备可分为两步: 第一步是在一定条件下使基体与铝相互扩散, 获得 Fe-Al 合金渗层; 另一步是氧化, 即对基体表面 Fe-Al 合金层进行氧化, 获得致密的 Al₂O₃ 膜层。由于氧化过程是在 Fe-Al 合金渗层上进行的, 因此渗层的表面形貌及组织结构对 Al₂O₃ 膜层的质量有重要的影响。研究表明, 渗层的制备过程受多种因素影响。袁晓明等^[11] 采用粉末包埋法在 RAFM 钢基体上制备 Fe-Al 渗层, 发现在 750 °C 时钢表面出

* 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (批准号: 2018YFE0313100)、国家自然科学基金 (批准号: 11975213) 和中国工程物理研究院院长基金 (批准号: YZJJLX2017008) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: wanghuan_2001@163.com

现渗铝剂颗粒烧结现象, 在 650 ℃ 时, 渗层生长不完整且存在较多孔洞, 而在 700 ℃ 下可获得致密完整的 Fe-Al 渗层。Parushothman 等^[12]研究了热浸铝中熔融态铝内的 Si 元素含量及浸泡温度对渗层的影响, 发现 Fe-Al 合金渗层的厚度随铝溶液中 Si 元素含量的增大而减小, 同时 Si 含量为 1%, 6% 和 11% 铝溶液中获得的涂层中平均缺陷密度分别为 21%, 11% 和 3%。Chen 等^[13]也发现了在 CLAM 钢基体表面热浸铝过程中, 外层 Al 涂层的厚度随着浸泡温度和时间的变化不明显, 而内层 Fe-Al 合金层厚度随浸泡温度和时间的提升显著增大。可见, 合理的互扩散条件(温度、时间、铝源成分及状态等)是获得均匀致密的 Fe-Al 合金渗层的关键。

离子液体电镀具有镀层厚度可控、绕镀性好、工艺简单和经济安全等优点, 近年来在制备 FeAl/Al₂O₃ 阻氯涂层上备受关注^[4,10,14–16]。中国工程物理研究院 Zhang 等^[15,16]采用“离子液体电镀铝+热处理+选择氧化”技术路线, 经过系统的工艺优化研究在奥氏体钢表面制备阻氯性能良好的 FeAl/Al₂O₃ 涂层, 600—727 ℃ 涂层的氯渗透率降低了 2—3 个数量级。Krauss 等^[4]分别采用有机质子惰性电解质和离子液体两种电镀体系在 Eurofer 钢表面镀铝, 发现离子液体体系下获得的铝涂层晶粒更细小, 表面更加光滑。热处理后的样品在液态 Pb-15.7Li (550 ℃, 0.1 m/s) 中暴露 12000 h 仍能保护基体免受腐蚀, 径向腐蚀速率为 10—20 μm/a。本文采用离子液体电镀法在 CLAM 钢基体上制备铝镀层, 再通过热处理使基体中的 Fe 原子与镀层中的 Al 原子相互扩散反应, 获得均匀致密的 Fe-Al 合金渗层, 重点探讨了不同热处理温度和时间对 Fe-Al 合金层形貌和组织结构的影响。

2 实验

2.1 铝镀层制备

电镀在氮气保护气氛的手套箱内进行。电镀阳极采用纯度为 99.999% 的铝丝, 螺旋放置于电镀槽内, 经磷酸、无水乙醇超声清洗并干燥后移入手套箱内。阴极材料为 CLAM 钢试样, 尺寸为 Φ20 × 1 mm。CLAM 钢的化学成分如表 1 所列。CLAM 钢试样经砂纸打磨, 丙酮、无水乙醇超声清洗后干燥, 移入手套箱内待用。采用摩尔比为 AlCl₃:EMIC=2:1 混合溶液作为电镀液。

表 1 CLAM 钢的化学成分 (wt%)

Table 1. Chemical composition of CLAM steel (wt%).

Cr	W	V	Ta	Mn	C	Si	Fe	Bal
9.00	1.50	0.20	0.07	0.45	0.10	0.01		

在电镀前对 CLAM 钢试样进行电化学前处理, 去除试样表面的钝化层, 使镀层与基体直接接触, 保障良好的镀层质量。前处理电流密度为 15 mA/cm², 时间 15 min。电镀参数如下: 电流密度为 10 mA/cm², 时间 96 min, 此参数下的铝镀层理论厚度为 20 μm。为消除浓度差极化, 电镀过程使用恒温磁力搅拌器搅拌离子液体。

2.2 热处理

镀铝后的 CLAM 钢试样转移至快速升温管式电炉内在空气气氛中进行热处理, 制备 Fe-Al 合金渗层。具体热处理参数列于表 2 中。试样经 30 min 升温至所需温度并保温相应时间, 后随炉冷却。

表 2 热处理条件

Table 2. Annealing condition.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature/℃	640	640	640	700	700	760	760	760
Annealing time/h	4	20	50	4	10	4	10	20

热处理完毕, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面和截面形貌, 利用能量散射谱仪 (EDS) 获取 Fe-Al 合金渗层元素浓度分布信息。使用 X 射线衍射谱仪 (XRD) 分析试样表面的物相结构。通过对 EDS 和 XRD 的测试结果, 结合 Fe-Al 合金二元相图分析样品截面的相组成。

3 实验结果与讨论

3.1 铝镀层的形貌

在铝镀层理论厚度均为 20 μm 的情况下, 电镀电流密度分别为 10 mA/cm² 和 15 mA/cm² 获得的镀层表面及截面形貌如图 1 所示。图 1(b) 中界面处形成了白色线条是由于 SEM 扫描时发生了二次电子边缘效应。该现象可能是因为样品膜基结合力较差或镀层与基体硬度差异较大所导致。由 SEM 结果分析, 不同电镀电流密度下的试样均无漏镀现象, 表面铝晶粒呈柱状生长。借助 Image J 软件对不同电镀电流密度下的镀层在放大 500 倍

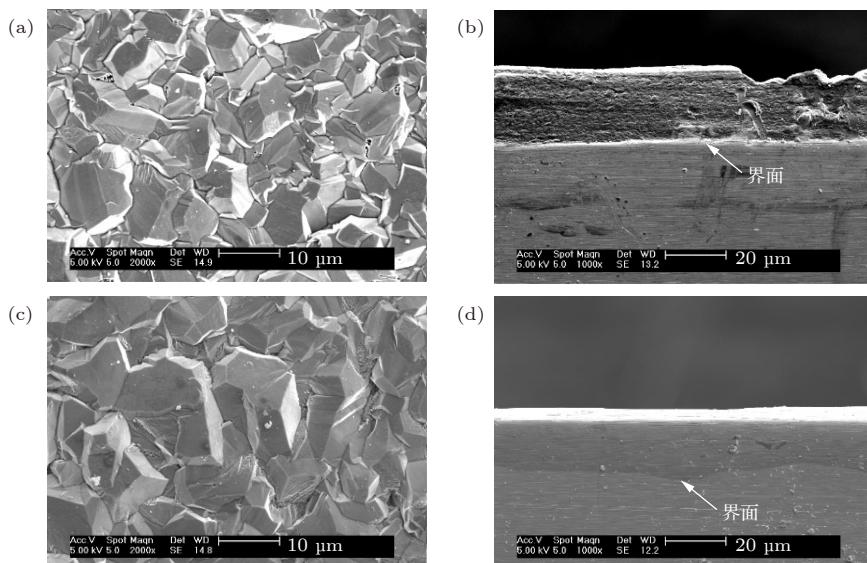


图 1 不同电镀参数下铝镀层表面 (a), (c) 及截面 (b), (d) 形貌 (a), (b) 电流密度为 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 68 min; (c), (d) 电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 96 min

Fig. 1. Surface (a), (c) and cross-sectional (b), (d) SEM micrographs of aluminum coatings under different electroplating parameters: (a), (b) Current density is $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 68 min; (c), (d) current density is $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 96 min.

的 SEM 图像中进行了统计分析。当电镀电流密度为 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 铝镀层平均颗粒尺寸为 $6.4 \mu\text{m}$, 明显小于电镀电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下铝镀层的平均颗粒尺寸 ($12.8 \mu\text{m}$)。这是由于在一定电镀电流密度范围内, 电流密度越大, 基体表面生长点多, 吸附原子扩散距离短, 形核更快; 同时大电流使基体表面吸附原子浓度增大, 易聚集使得晶核形成概率更大, 晶核生长速度快, 因此晶体尺寸小。

电化学前处理后, 一方面去除了试样表面的钝化层, 使铝镀层与基体直接接触, 保障镀层的结合质量。另一方面, 从镀层的截面形貌上看, 前处理后的基体表面呈起伏状, 使得铝镀层与基体接触面积增大, 也有利于增强膜基结合力^[17]。电镀电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下的镀层与基体界面间无缺陷, 结合更紧密。

图 2 所示的 XRD 分析结果表明, 在基体表面形成了纯铝涂层, 其中 (200) 面衍射峰 ($2\theta = 44.801$) 强度显著, 说明了电镀过程中, 铝涂层具有 (200) 面择优生长的特性。张桂凯等^[18]曾对电镀铝镀层的组织和形貌进行了系统的研究, 认为镀层的 (200) 面对离子液体中的 Al_2Cl_7^- , EMI^+ 或者其他杂质有较强的选择吸附能力, 杂质的阻化作用导致该面生长速度减慢, 成为了保留面, 因此镀层才会呈现 (200) 面择优取向生长。

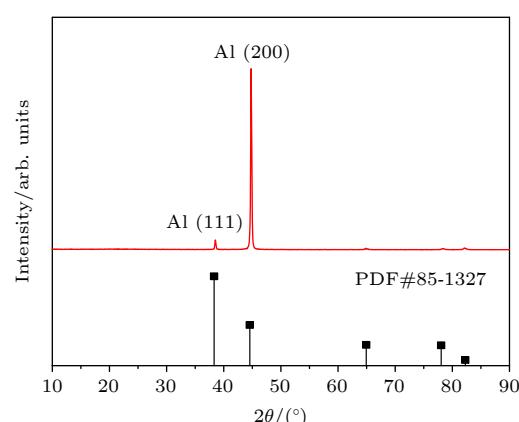


图 2 电镀电流为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时铝镀层的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of Al coating at $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

3.2 热处理温度对渗层组织结构的影响

选择在 640°C , 700°C 和 760°C 三个温度下分别对试样进行 4 h 的热处理实验。 640°C 下试样表面形貌如图 3(a) 所示, 表面为棱形颗粒状疏松物质, 局部出现脱落。表 3 列出了图 3(b) 中各点的 EDS 能谱分析结果, 可以看出试样表面棱形颗粒状物质为 Al 及 Al_2O_3 , 剥落处裸露部分为 $\text{Fe}-\text{Al}$ 合金, 这说明了基体与铝镀层间已发生扩散。此温度下 Al 为固态 (Al 熔点为 660°C), 其与基体间的扩散相对缓慢, 因此试样表面存在未参与扩散的 Al 。而 760°C 下铝镀层熔化为液态, 试样表面也呈现出明显的熔融状态, 如图 3(c) 所示。

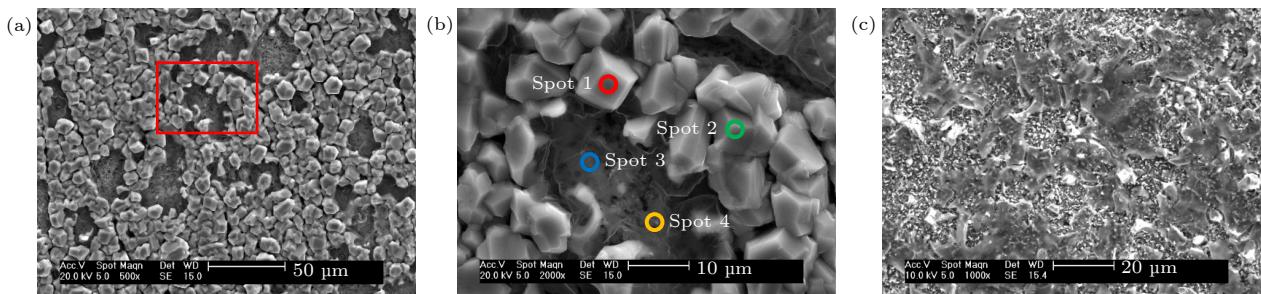


图 3 不同温度热处理 4 h 后试样表面形貌 (a) 640 °C; (b) 图 (a) 中红色方框处局部放大; (c) 760 °C

Fig. 3. SEM micrographs (surface) of samples after annealing for 4 h at different temperatures: (a) 640 °C; (b) magnification of the red box area in (a); (c) 760 °C.

表 3 640 °C/20 h 下试样表面 EDS 能谱分析 (at%)

Table 3. EDS elemental analysis of sample surface at 640 °C for 4 h (at%).

Spot	Al K	Fe K	Cr K	O K	Possible
1	95.74	—	—	4.26	Al, Al ₂ O ₃
2	89.82	—	—	10.18	Al, Al ₂ O ₃
3	58.81	16.72	1.56	22.92	—
4	57.38	16.69	—	25.93	—

图 4 为厚度为 20 μm 铝镀层的试样在 640 °C, 700 °C 和 760 °C 温度下经过 4 h 热处理后的截面 SEM 形貌。可以看到渗层与基体间无孔洞或间隙，结合紧密。结合图 4 中各试样截面 EDS 线扫描结果，发现从表面至基体中心，渗层中 Al 原子含量随扫描深度逐渐降低，而 Fe 原子含量逐渐增大。

同时为了确定渗层表面的相组成，对试样进行了 XRD 测试，结果如图 5 所示。从 EDS 线扫描结果可以看出，640 °C 下渗层厚度约为 7 μm，Al 原子含量在 65% 左右，从 XRD 图谱上看出其表面的合金相主要是 Al 和 Fe₂Al₅ 相，这也进一步印证了试样表面存在未能参与扩散的 Al。700 °C 下，由于温度已高于铝的熔点，此时试样表面铝镀层为液态。Fe 在固体铝中的溶解度为 0.02%，而在液态 Al 中的溶解度达 44%，因此液态铝下扩散进行得更快^[19]。此时获得的渗层厚度约为 12.5 μm，表面形成了 Fe₂Al₅ 和 FeAl₂ 混合相。而在 760 °C 下试样截面呈现较为明显的内外两层结构，内外两层界面约在距表面 10 μm 处。此时渗层总厚度达 24 μm 左右。可见，温度越高，Fe, Al 原子扩散越快，渗层

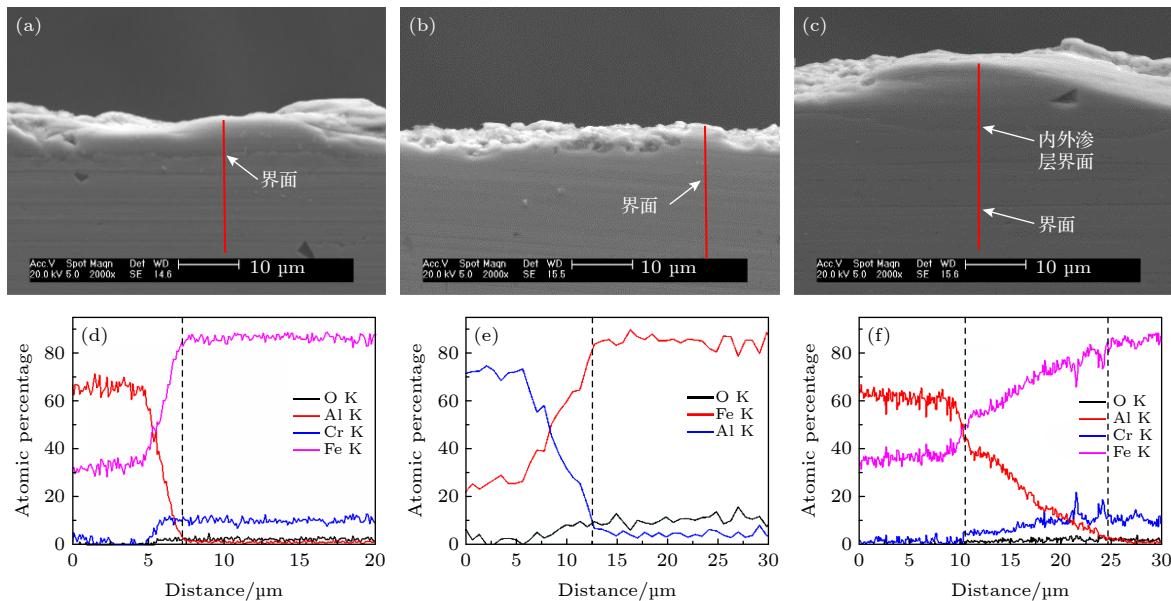


图 4 不同温度下热处理 4 h 后试样 SEM 截面形貌及 EDS 元素分析结果，其中 SEM 截面图中红线为线扫描位置，白色箭头指示了相应 EDS 曲线图中虚线位置 (a), (d) 温度为 640 °C; (b), (e) 温度为 700 °C; (c), (f) 温度为 760 °C

Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs and EDS element analysis of samples after annealing for 4 h at different temperature. The red lines in the cross-sectional SEM micrographs are scanning lines, and the white arrows indicate the position of the dotted line in the corresponding EDS graphs. (a), (d) The temperature is 640 °C; (b), (e) the temperature is 700 °C; (c), (f) the temperature is 760 °C.

厚度更大, 表面获得的 Fe-Al 合金相种类也不同, 并逐渐由富铝相向贫铝相转变.

将渗层厚度 L 的对数与 $1/T$ 进行拟合, 结果如图 6 所示. 两者呈线性关系, 表明热处理温度对渗层生长速率的影响符合 Arrhenius 关系, 可以用下面公式表示^[20–23]:

$$L = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

式中 L 为渗层厚度, 单位为 μm ; A 为频率因子, 单位为 μm ; E_a 为活化能, 单位为 J/mol ; R 为摩尔气体常数, 单位为 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, 单位为 K . 对(1)式两边取对数有

$$\ln L = -\frac{E_a}{RT} + \ln A. \quad (2)$$

可见, Arrhenius 曲线的斜率便是 $-E_a/R$. 由图 6 可知, 拟合直线斜率为 -9.44 , 则可计算得到 $E_a = 78.48 \text{ kJ/mol}$. 而镀铝 21-6-9 不锈钢在 $650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的渗铝 E_a 为 116.9 kJ/mol ^[23], 高于相同温度范围

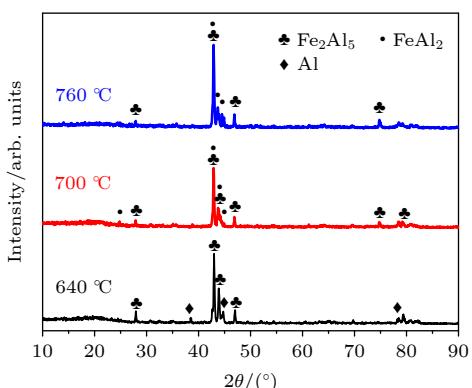


图 5 热处理 4 h 后的各试样 XRD 谱

Fig. 5. XRD patterns of samples after annealing for 4 h.

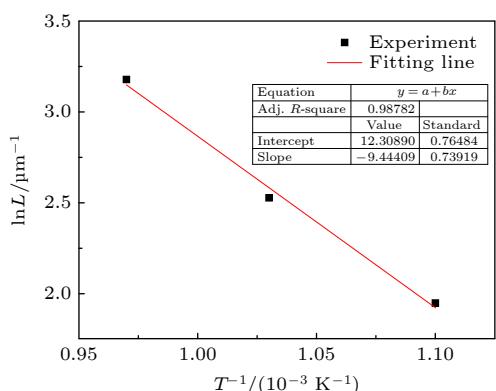


图 6 Fe-Al 合金渗层厚度与热处理温度的关系图

Fig. 6. Relationship between Fe-Al alloy's thickness and annealing temperature.

内的 CLAM 钢 Fe-Al 合金渗层的活化能, 说明了 CLAM 钢中 Fe-Al 扩散反应速率更大.

3.3 热处理时间对试样组织结构的影响

Fe-Al 合金渗层的形成过程包含着复杂的物理化学反应. 扩散初期, 原子在位错、晶界附近发生富铝相形核、生长和转变. 在基体表面形成 Fe-Al 合金, 此阶段主要形成无序状态的 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 . 随着 Fe, Al 原子互扩散的进行, 当 Fe_2Al_5 晶粒铺满基体表面后, Al 原子由于浓度差异开始向基体中心扩散, 涂层厚度也开始增大. 沿中心方向, Al 原子浓度逐渐降低^[23].

为了考查热处理时间对渗层形成的影响, 选择在 $640 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $760 \text{ }^\circ\text{C}$ 两个温度下进行实验. 试样在 $640 \text{ }^\circ\text{C}$ 下分别处理 4 h, 20 h 和 50 h 后的截面形貌及 EDS 线扫描结果如图 7 所示. 其中, 图 7(c) 中最外层为未完全渗透的铝及其在热处理过程中与空气反应生成的氧化铝, 呈疏松状, 约为 $7 \mu\text{m}$. 渗层分内外两层, 内层为成分渐变的过渡层, 内外层界面明显, 该处 Fe 和 Al 原子百分比相等. 而渗层与基体间无明显界面(图中白色箭头处), 结合紧密. 4 h, 20 h 和 50 h 下渗层总厚度分别约为 $7 \mu\text{m}$, $14 \mu\text{m}$ 和 $16 \mu\text{m}$. 可见, 在 $640 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 随着热处理时间延长到一定程度后, 渗层厚度增大幅度并不显著. XRD 测试结果如图 8 所示, 经过 4 h, 20 h 和 50 h 热处理后, 试样表面均存在未参与扩散的 Al 和 Fe_2Al_5 相. 此时, 获得的 Fe-Al 合金渗层均比较薄, 而且此温度下获取更厚的渗层, 花费的时间成本成倍增加.

$760 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对试样分别进行 4 h, 10 h 和 20 h 的热处理. 各条件下试样形貌及 EDS 线扫描结果如图 9 所示. $760 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ 热处理条件下的试样渗层总厚度达 $24 \mu\text{m}$ 左右. $760 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ 下, 结合 Fe-Al 合金二元相图, 从 Fe 和 Al 随扫描深度的原子比例变化来推测, 渗层从表面至基体可分为 Fe_2Al_5 层、 FeAl_2 层及混合相形成的过渡层, 总厚度约为 $35 \mu\text{m}$. $760 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ h}$ 试样的渗层总厚度约为 $45 \mu\text{m}$, 由于热处理时间足够长, Fe 与 Al 之间扩散反应更加充分, 试样表面已经由富铝相 Fe_2Al_5 或 FeAl_2 向 FeAl 相转变. 图 10 所示的 XRD 分析结果也说明了这一点. $760 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ 热处理条件下可观察到 Fe_2Al_5 和 FeAl_2 混合相. $760 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ 时 Fe_2Al_5 相主要衍射峰强度减弱, FeAl_2 相部分衍射峰开始出

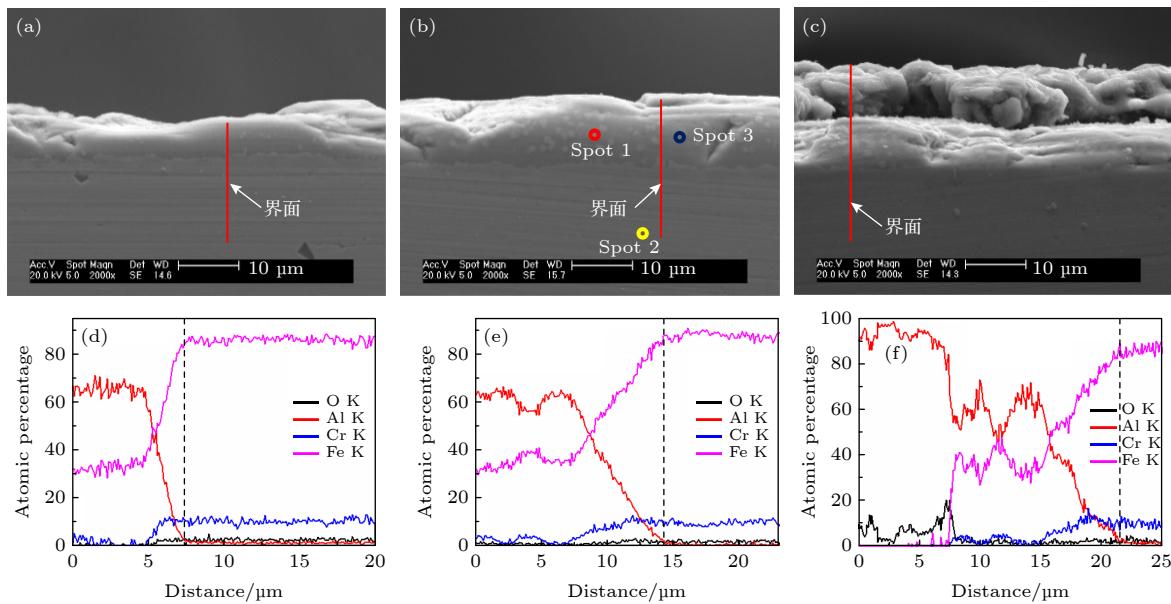


图 7 640 ℃热处理不同时间后试样 SEM 截面形貌及 EDS 元素分析结果, 其中 SEM 截面图中红线为线扫描位置, 白色箭头指示了相应 EDS 曲线图中虚线位置 (a), (d) 处理时间为 4 h; (b), (e) 处理时间为 20 h; (c), (f) 处理时间为 50 h

Fig. 7. Cross-sectional SEM micrographs and EDS element analysis of samples after annealing at 640 ℃ for different time. The red lines in the cross-sectional SEM micrographs are scanning lines, and the white arrows indicate the position of the dotted line in the corresponding EDS graphs: (a), (d) Heating time is 4 h; (b), (e) heating time is 20 h; (c), (f) heating time is 50 h.

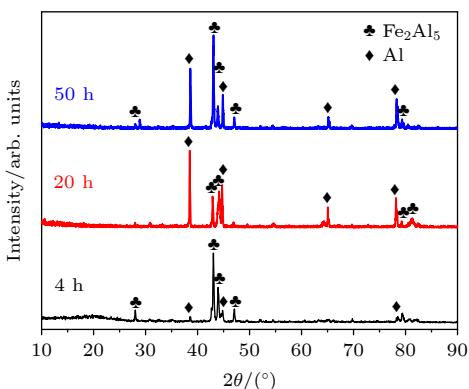


图 8 640 ℃热处理后的各试样 XRD 谱

Fig. 8. XRD patterns of samples after annealing at 640 ℃.

现. 到 760 ℃/20 h 时, FeAl_2 相已经逐渐向 FeAl 相转变. 由 Fe-Al 二元相图推测出热处理过程中最先生成的应该是 FeAl_3 , 但该相不稳定, 易转化为 Fe_2Al_5 相, 因此在 XRD 谱图上未检测出 FeAl_3 相的存在. 可见, 随着热处理时间的增加, Fe 与 Al 原子间持续进行扩散, 渗层表面逐步由富铝相向贫铝相生长, 即 $\text{FeAl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl}_2 \rightarrow \text{FeAl}$.

在 640 ℃下热处理后的截面形貌中均观察到渗层中分布着不规律的白点. 760 ℃/4 h 下也能观察到少许白点, 但却未在 760 ℃/10 h 和 760 ℃/20 h 的试样中观察到此现象. 选取图 7(b) 中的 3 个位置进行 EDS 扫描, 结果如表 4 所列. 从 EDS

扫描结果来看, 白点主要由 Fe, Al, Cr 元素组成, 其中 Cr 原子含量为 4.33%, 而其附近渗层中 Cr 原子含量为 1.26%. 可见白点为 Cr 富集的 Fe-Al 合金. 张桂凯等^[24]在对 HR-2 不锈钢镀铝样品进行 700 ℃/2 h 热处理后, 发现约 5 μm 的外层渗层中弥散着相当数量的白点, 但并未对该现象作进一步的解释. 李亚江等^[25]研究 Fe_3Al 合金与 Q235 和 Cr18-Ni8 钢之间的扩散焊时发现, 在扩散焊界面过渡区均观察到了白色的第二相, $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Q}235$ 形成的白点 C, Cr 含量较基体高, 而 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Cr}18\text{-Ni}8$ 钢样品的白点 Cr, Ni 含量较高. 形成此现象的原因有可能是: 在热处理过程中, 基体中 Cr, Si, Mn 等元素在迁移过程中容易富集于缺陷处, 引起 Cr 的偏聚. 在与铝镀层相互扩散过程中, 由于 Cr 在 Al 内的溶解度很小, Fe 原子与铝原子的互扩散要比 Cr 原子更快, 导致富集点中的 Cr 未能完全扩散, 形成了无规则分布的白色第二相. 随着扩散

表 4 640 ℃/20 h 下试样截面 EDS 能谱分析 (at%)

Table 4. EDS elemental analysis of sample cross section at 640 ℃ for 20 h (at%).

Spot	Al K	Fe K	Cr K	O K
1 (白点)	62.81	32.87	4.33	—
2 (基体)	—	79.68	8.32	2.35
3 (渗层)	67.53	24.26	1.26	6.95

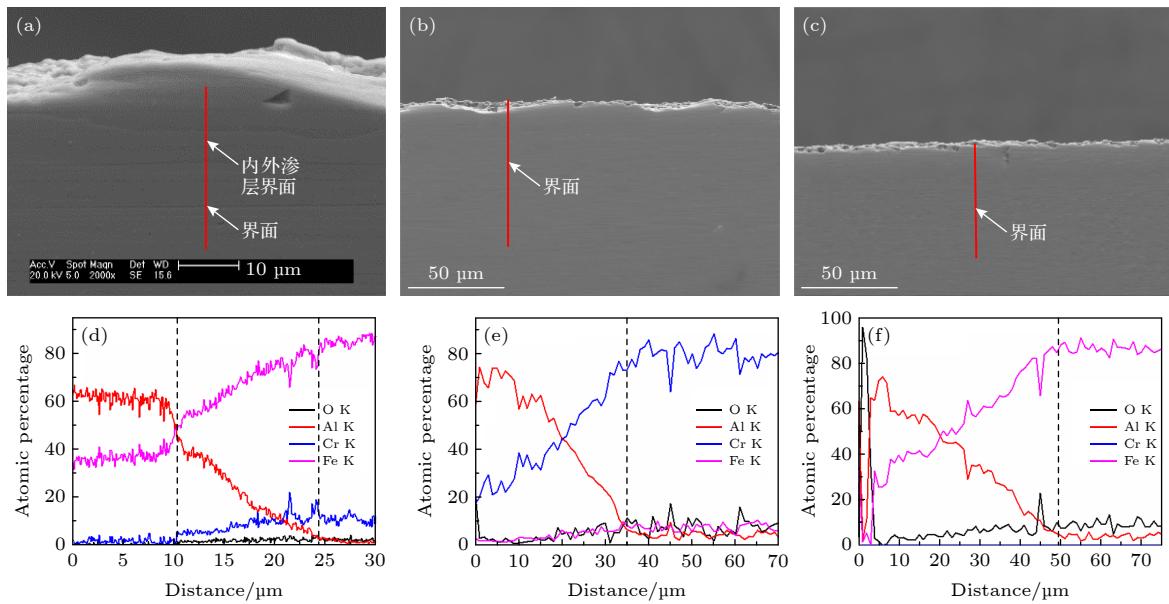


图 9 760 ℃热处理不同时间后试样 SEM 截面形貌及 EDS 元素分析结果, 其中 SEM 截面图中红线为线扫描位置, 白色箭头指示了相应 EDS 曲线图中虚线位置 (a), (d) 处理时间为 4 h; (b), (e) 处理时间为 10 h; (c), (f) 处理时间为 20 h

Fig. 9. Cross-sectional SEM micrographs and EDS element analysis of samples after annealing at 760 ℃ for different time. The red lines in the cross-sectional SEM micrographs are scanning lines, and the white arrows indicate the position of the dotted line in the corresponding EDS graphs. (a), (d) Heating time is 4 h; (b), (e) heating time is 10 h; (c), (f) heating time is 20 h.

的进行, 白点中的 Cr 持续往四周的低浓度区域扩散。当热处理条件足够使其完全扩散后, 白点也随之消失 [26]。

通常来说, 扩散反应形成的金属间化合物厚度 L 与时间 t 之间的关系可以用幂函数表示:

$$L = k \left(\frac{t}{t_0} \right)^n, \quad (3)$$

式中, k 为生长速率常数, 单位为 μm ; t 为反应时间, 单位为 h ; t_0 为单位时间, 这里是 1 h。当幂指数 n 值为 0.5 时, 表明金属间化合物的生长受体扩散速率的控制, 此时其厚度随时间的变化符合抛物

线规律; 当 n 值为 0.25 时, 表明金属间化合物的生长完全受晶界扩散速率的控制, 此时晶粒生长速率与时间也服从抛物线规律 [21,27]。图 11 为本实验中 Fe-Al 合金渗层厚度随热处理时间的变化。利用 (3) 式的幂函数对图中数据进行拟合, 结果如下: 640 ℃时, 幂指数 n 为 0.301; 760 ℃时, 幂指数 n 为 0.386。由于 $0.25 < n < 0.5$, 因此可以推测出热处理温度为 640 ℃和 760 ℃时, Fe-Al 合金渗层的生长均受晶界扩散速率与体扩散速率的共同影响, 晶粒则以偏离抛物线规律的一定速率生长。

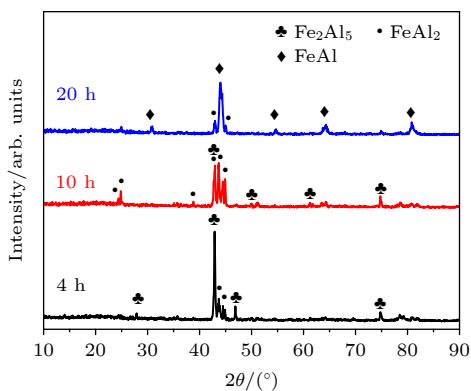


图 10 760 ℃热处理后的各试样 XRD 谱

Fig. 10. XRD patterns of samples after annealing at 760 ℃.

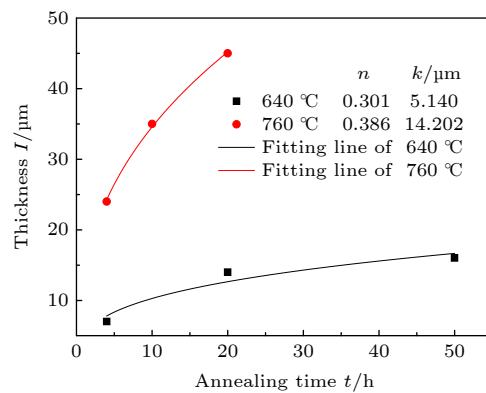


图 11 Fe-Al 合金渗层厚度随热处理时间的变化曲线

Fig. 11. Curves of Fe-Al alloy's thickness vs. the annealing time.

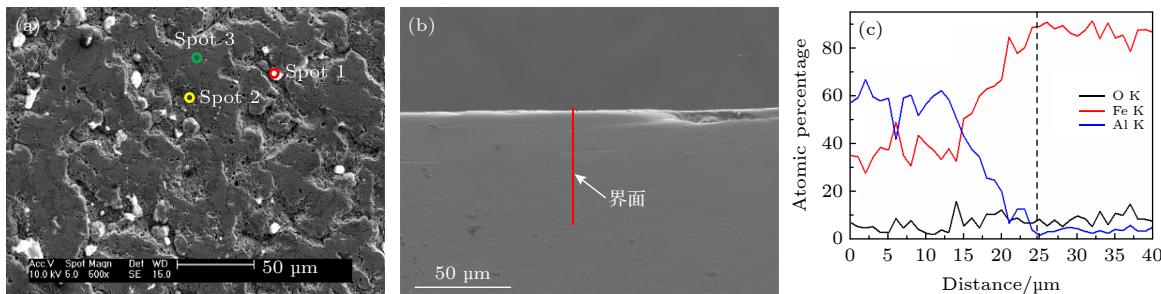


图 12 700 °C/10 h 试样表面、截面形貌和截面EDS线扫描结果

Fig. 12. Surface (a), cross-sectional (b) SEM micrographs and EDS element analysis (c) of samples after annealing at 700 °C for 10 h.

3.4 最优热处理条件的确定

热处理获得的渗层厚度应存在一个最佳数值, 太薄则在后续氧化表面预处理过程中易将渗层消耗尽而使基体裸露, 无法获得均匀致密的氧化膜; 太厚则要求更高的热处理温度或时间, 进一步增加制备成本. 同时, 当表面合金为富铝相时更加有利于 Al_2O_3 膜的形成^[28]. 因此, 通过控制热处理条件可以在镀铝的基体表面获得一定厚度的富铝相 Fe-Al 合金层.

一方面热处理温度越高, 尤其是高于铝熔点时, 渗层生长速率较快; 但另一方面, 过高的温度可能会导致 RAFM 钢基体的高温强度和抗蠕变性能下降, 影响基体的力学性能^[29,30]. 为了尽可能降低对基体性能的影响, 热处理温度越低越好. 因此, 热处理温度较优的选择为 700 °C, 参照 700 °C/4 h 的结果, 适当延长了热处理时间至 10 h, 所得试样表面和截面形貌如图 12(a) 和图 12(b) 所示. 热处理后试样表面呈黑褐色, 打磨去除氧化层后获得亮银色金属光泽的表面. 从图 12(a) 可观察到少量白色物质分布于渗层上, 取所标识的三处位置进行了 EDS 点扫描, 其结果如表 4 所列. 据此可以推断出白色物质为基体 Fe 元素扩散至表面被氧化后形成的氧化物, 同时也说明了试样表面已生成了 Fe-Al 合金渗层. 渗层与基体间结合良好, 未观察到孔洞、缝隙等缺陷, 也无明显界面. 从 EDS 线扫描结果来看, 渗层总厚度约为 25 μm, 包括厚度约为 15 μm 的富铝相 Fe-Al 合金层以及约 10 μm 成分渐变的过渡层.

试样的 XRD 测试结果如图 13 所示, 渗层表面主要由 Fe_2Al_5 和 FeAl_2 相组成, 同时也检测到了 Fe_2O_3 的存在, 结合表面 EDS 结果可以确定分布于表面的白色物质为 Fe_2O_3 . 不论是渗层厚度还

是其 Fe-Al 合金相结构, 该试样均满足后续氧化的基本要求, 因此较优的热处理工艺为 700 °C/10 h.

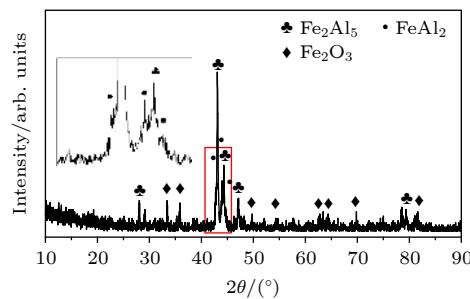


图 13 700 °C/10 h 试样 XRD 测试结果

Fig. 13. XRD patterns of samples after annealing at 700 °C for 10 h.

4 结 论

Fe-Al 合金渗层的制备对 $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 阻气涂层的质量有重要的影响. 为了制备均匀致密的 Fe-Al 合金渗层, 首先采用离子液体电镀铝技术可以在 CLAM 钢表面制备出均匀致密的铝镀层. 镀层呈现 (200) 面择优取向生长, 随着电镀电流密度增大, 表面晶粒尺寸减小. 相比电镀电流密度为 15 mA/cm² 的铝镀层, 10 mA/cm² 下获得的铝镀层与基体结合更加紧密. 对镀铝后的 CLAM 钢进行热处理制备了 Fe-Al 渗层, 渗层与 CLAM 钢基体结合紧密, 无孔洞等缺陷. 热处理初期渗层中弥散着相当数量的白点, 为 Cr 富集的 Fe-Al 合金. 当热处理条件足够使其完全扩散后, 白点也随之消失. 通过对 CLAM 钢表面渗铝的生长动力学特征研究发现, 热处理温度对渗层生长速率的影响符合 Arrhenius 关系, 由此计算出的 CLAM 钢渗铝 Arrhenius 活化能为 78.48 kJ/mol. 在 640 °C 和 760 °C 时, 渗层厚度与热处理时间符合幂函数关系 $L = k(t/t_0)^n$, 其幂指数分别为 0.301 和 0.386. 由

$0.25 < n < 0.5$ 可推测出, 此温度下渗层中金属间化合物生长受晶界扩散速率与体扩散速率的共同影响。为了后续能够在渗层表面制备高质量的氧化铝膜, 综合考虑合理的渗层厚度、表面 Fe-Al 合金相、热处理成本的情况, 较优的热处理工艺为 700 °C/10 h。

参考文献

- [1] Jitsukawa S, Kimura A, Kohyama A, Klueh R L, Tavassoli A A, van der Schaaf B, Odette G R, Rensman J W, Victoria M, Petersen C 2004 *J. Nucl. Mater.* **329** 39
- [2] Kumar E R, Vyas K N, Jayakumar T 2016 *Fusion Eng. Des.* **109** 1522
- [3] Ding Z N, Yang Y T, Song Y, Zhang L Q, Gou J, Zhang C H, Luo G N 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 112501 (in Chinese) [丁兆楠, 杨义涛, 宋银, 张丽卿, 缪洁, 张崇宏, 罗广南 2017 物理学报 **66** 112501]
- [4] Krauss W, Konys J, Wulf S E 2014 *J. Nucl. Mater.* **455** 522
- [5] Fan D J 2018 *M. S. Thesis* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [范东军 2018 硕士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [6] Trinkaus H, Singh B N 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229
- [7] Yang H G, Zhan Q, Zhao W W, Yuan X M, Hu Y, Han Z B 2011 *J. Nucl. Mater.* **417** 1237
- [8] Xiang X, Wang X L, Zhang G K, Tang T, Lai X C 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 3697
- [9] Purushothaman J, Ramaseshan R, Albert S K, Rajendran, R, Gowrishankar N, Ramasubbu V, Murugesan S, Dasgupta A, Jayakumar T 2015 *Fusion Eng. Des.* **101** 154
- [10] Zhang G K, Xiang X, Yang F L 2015 *J. Nuclear Radiochem.* **37** 310 (in Chinese) [张桂凯, 向鑫, 杨飞龙 2015 核化学与放射化学 **37** 310]
- [11] Yuan X M, Yang H G, Zhao W W 2015 *Mater. Rev.* **29** 66 (in Chinese) [袁晓明, 杨洪广, 赵嵩巍 2015 材料导报 **29** 66]
- [12] Purushothaman J, Ramaseshan R, Albert S K, Rajendran R, Murugesan N, Ramesh C, Gowrishankar N 2017 *Surf. Coat. Tech.* **325** 697
- [13] Chen J, Li X F, Hua P, Wang C Y, Chen K, Wu Y C, Zhou W 2017 *Fusion Eng. Des.* **125** 57
- [14] Wulf S E, Holstein N, Krauss W, Konys J 2013 *Fusion Eng. Des.* **88** 2530
- [15] Zhang G K, Li J, Chen C A, Dou S P, Ling G P 2011 *J. Nucl. Mater.* **417** 1245
- [16] Zhang G K, Chen C A, Luo D L, Wang X L 2012 *Fusion Eng. Des.* **87** 1370
- [17] Zhang S T 2011 *Practical Technology of Electroplating* (Beijing: China Textile & Apparel Press) p32 (in Chinese) [张胜涛 2011 电镀实用技术 (北京: 中国纺织出版社) 第32页]
- [18] Zhang G K, Li J, Chen C A, Xiang X, Ling G P 2010 *Rare Metal Mat. Eng.* **39** 81 (in Chinese) [张桂凯, 李炬, 陈长安, 向鑫, 凌国平 2010 稀有金属材料与工程 **39** 81]
- [19] Wang X Q, Sui Y J, Lv H B 1998 *J. Shanghai Univ.* **4** 661 (in Chinese) [王兴庆, 隋永江, 吕海波 1998 上海大学学报 **4** 661]
- [20] Xiang Z D, Datta P K 2004 *Surf. Coat. Tech.* **184** 108
- [21] Mita M, Miura K, Takenaka T, Kajihara M, Kurakawa N, Sakamoto K 2006 *Mat. Sci. Eng. B* **126** 37
- [22] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese) [胡林华, 戴松元, 王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]
- [23] Zhang G K 2010 *M. S. Thesis* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [张桂凯 2010 硕士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [24] Zhang G K, Li J, Chen C A 2009 *Acta Metall. Sin.* **45** 983 (in Chinese) [张桂凯, 李炬, 陈长安 2009 金属学报 **45** 983]
- [25] Li Y J, Wang J, Puskov U A, Ma H J 2007 *Mater. Sci. Technol.* **15** 469 (in Chinese) [李亚江, 王娟, U. A. Puskov, 马海军 2007 材料科学与工艺 **15** 469]
- [26] Liu Z C, Ren H P, Ji Y P 2015 *New Theory of Solid Phase Transition* (Beijing: Science Press) p56 (in Chinese) [刘宗昌, 任慧平, 计云萍 2015 固态相变原理新论 (北京: 科学出版社) 第56页]
- [27] Tanaka Y, Kajihara M, Watanabe Y 2007 *Mat. Sci. Eng. A* **445** 355
- [28] Zhang Z G, Gesmundo F, Hou P Y, Niu Y 2006 *Corro. Sci.* **48** 741
- [29] Tanigawa H, Gaganidze E, Hirose T, Ando M, Zinkle S J, Lindau R, Diegele E 2017 *Nucl. Fusion* **57** 092004
- [30] Ravikirana, Mythili R, Raju S, Saibaba S, Paneerselvam G, Jayakumar T, Rajendrakumar E 2014 *Bull. Mater. Sci.* **37** 1453

Preparation of Fe-Al alloy layer on CLAM steel*

Wei Bing-Jun Hu Li Xiang Xin Yang Fei-Long
 Zhang Gui-Kai Wang Huan[†]

(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 20 May 2020; revised manuscript received 11 September 2020)

Abstract

Reduced activation ferritic/martensitic steel is one of the candidate materials for tritium breeding module in the fusion reactor. In order to control the permeability of tritium in an acceptable range, coating with low hydrogen isotope permeability, known as tritium permeation barrier, is usually prepared on the surface of such structural materials. The FeAl/Al₂O₃ is the first choice of tritium permeation barrier for many countries, because of its fine performance of high permeation reduction factor, corrosion resistance and high-temperature resistance. The surface morphology and microstructure of Fe-Al infiltrated layer have important influence on the quality of Al₂O₃ coating. In this study, Al coating on the surface of CLAM steel is prepared by electroplating of aluminum from AlCl₃-EMIC. Then the Fe-Al infiltrated layer is obtained by diffusion between Al and substrate by annealing. The effects of annealing time and temperature on the microstructure of Fe-Al infiltrated layer are studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The results show that 20-μm-thick aluminum coating is obtained on the CLAM steel surface by electroplating. The Al coating is uniform and compact, and the size of its surface columnar grain decreases with electroplating current density increasing. Annealing results show that neither hole nor gap is observed between the Fe-Al infiltrated layer and the substrate. In addition, the infiltrated layer is found to be tightly bound to the substrate with a thickness ranging from 7 μm to 45 μm, depending on the annealing parameters. At the initial stage of annealing, Cr enriched Fe-Al alloy is formed evidently. However, such a Cr enrichment disappears at higher annealing temperature or longer annealing time due to diffusion. The surface of infiltrated layer changes from aluminum-rich phase to aluminum-poor phase, and its thickness increases with annealing time or temperature rising. The temperature dependence of the growth rate of Fe-Al infiltrated layer can be described by Arrhenius equation. At this time, the Arrhenius activation energy of aluminization on CLAM steel is calculated to be 78.48 kJ/mol. At 640 °C and 760 °C, the growth of Fe-Al infiltrated layer is controlled by the grain boundary as well as the volume diffusion. When the reasonable thickness and microstructure of Fe-Al alloy layer are used and annealing time or temperature keeps as low as possible, the optimal annealing temperature and time are 700 °C/10 h, respectively.

Keywords: Fe-Al infiltrated layer, annealing, aluminum electrodeposition, CLAM steel

PACS: 68.35.Fx, 68.35.Rh, 68.55.Nq, 68.37.-d

DOI: [10.7498/aps.70.20200762](https://doi.org/10.7498/aps.70.20200762)

* Project supported by the National Magnetic Confinement Fusion Science Program (Grant No. 2018YFE0313100), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11975213), and the Presidential Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. YZJJLX2017008).

† Corresponding author. E-mail: wanghuan_2001@163.com