

工艺研究

PECVD 制备 Al-Al₂O₃ 复合阻氢涂层的研究

银陈, 陈长安, 张鹏程

(表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621700)

[摘要] 为了提高不锈钢的阻氢性能, 利用 PECVD(等离子体增强化学气相沉积)技术在不锈钢表面上制备了 Al 薄膜, 经真空热氧化处理(480℃)获得了 Al-Al₂O₃ 复合薄膜。用表面分析手段 SEM、XRD、EDS 和 XPS 对所制备涂层的表面形貌、相结构、表面成分、表面元素的化学态进行了分析, 并对其进行了阻氢性能研究。结果表明: 该技术能够获得均匀、致密复合薄膜; 在低于 350℃ 时, 阻氢效果非常好, 几乎没有渗透, 在 350℃ 到 450℃ 之间, 阻氢因子能够达到 250 左右, 但在高于 450℃ 后, 渗透非常明显。

[关键词] PECVD; 复合薄膜; 阻氢因子; Al-Al₂O₃

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0041-03

Research of Al-Al₂O₃ Resisting Hydrogen Composite Films Prepared by PECVD

YIN Chen, CHEN Chang-an, ZHANG Peng-cheng

(State key Laboratory of Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621900, China)

[Abstract] For the sake of improving hydrogen resistance property of stainless steel, Al film was prepared on surface of stainless steel by plasma enhanced chemical vapor deposition, Al-Al₂O₃ composite films were obtained by vacuum thermal oxidation(480℃). The films surface morphologies, phase structures, composition and elements chemical valence were all analyzed by SEM, XRD, EDS and XPS surface analysis methods. Whereafter its deuterium resistance property was researched. Results indicate that the composite films are uniformity and smooth and compact, under 350℃, deuterium resistance property is perfect, even no penetration; between 350℃ and 450℃, PRF can reach 250; but penetration is very distinct over 450℃.

[Key words] PECVD; Composite films; PRF; Al-Al₂O₃

0 引言

氩工艺设施中, 提取罐、氩纯化铀床和 TCAP 系统管道等一般采用不锈钢管道制成, 氩在其中的溶解和渗透是氩工艺中不可忽视的问题。在不改变不锈钢基体性能的前提下, 利用表面改性在不锈钢表面镀上涂层, 对提高不锈钢的阻氢性能具有重要的价值。

据文献报道^[1], 在已知的阻氢材料中, Al₂O₃ 等陶瓷涂层阻氢效果理想, 具有极低的氢渗透率。但陶瓷材料本身的特性决定其不致密, 内部存在微裂纹、内应力大、与基体结合不牢等缺陷, 不能经受热循环的考验, 因而阻氢性能得不到充分体现^[2]。而将铝作为过渡层, 与基体形成合金, 既使得涂层与基体紧密地结合在一起, 又使其阻氢性能得到充分的体现。

Al-Al₂O₃ 复合涂层的制备方法很多, 主要有化学气相沉积(CVD)^[3-4]、物理气相沉积(PVD)^[5]以及热浸^[6]等方法; 但 CVD 法具有沉积温度过高, PVD 法电镀性差, 热浸法膜基结合不牢

等缺陷, 而等离子增强化学气相沉积技术(PECVD)是在 CVD 和 PVD 基础上发展起来的新技术, 兼具二者的优点, 大大拓展了气相沉积技术的应用领域。本课题就是利用 PECVD 技术, 制备了 Al-Al₂O₃ 复合涂层, 并对其性能进行了研究。

1 试验方法

1.1 试验装置及薄膜的制备

等离子体试验装置由 4 部分组成: 加热系统、电源及控制系统、供气系统、真空及测量系统, 如图 1 所示。原材料采用三甲基铝, 用氩气作载气。试验前不锈钢材料作如下处理: 首先打磨和金相抛光; 然后乙醇、丙酮超声清洗各 15min; 再用乙醇和丙酮的混合液超声清洗 15min; 最后用吹风吹干, 放入反应室, 辉光清洗 15min。反应基本条件如下: 三甲基铝 300sccm; 直流 100V; 脉冲 650V; 频率 40kHz; 占空比 40%; 温度 300℃; 真空室压强 45Pa 沉积 40min 后, 关闭离子源和铝源, 将温度升高至 480℃, 加入 100sccm O₂ 热氧化处理 1h, 关闭整个系统, 自然冷却至室温。

1.2 水解处理

由于获得的薄膜中含有少量的碳化铝杂质, 通过参数的改

[收稿日期] 2008-04-03

[作者简介] 银陈(1976-), 男, 四川绵阳人, 工程师, 硕士, 主要从事表面改性的工作。

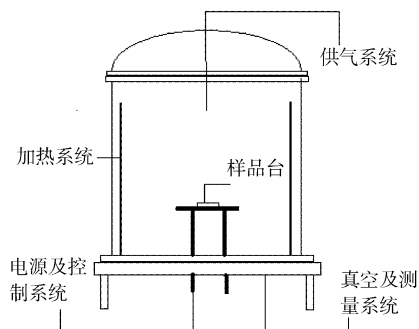


图1 试验装置示意图

Figure 1 Diagram of experimental set-up

变也不能有效去除,故通过在大气中缓慢水解的办法得以控制。原理^[7]: $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$ 。

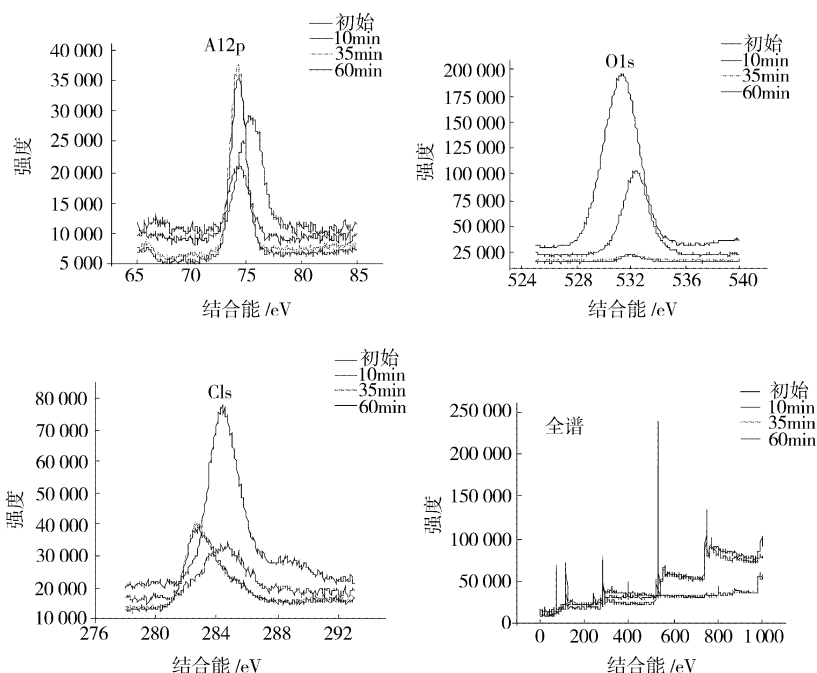


图2 薄膜深剖析后的 Al2p、O1s、C1s 的高分辨谱以及薄膜的全谱

Figure 2 Al2p, O1s, C1s spectra for the film in different depths

74.1eV 峰位;O1s 的含量随着溅射的深入逐渐减少直至消失,结合能右移至 531.9eV;C1s 的含量随着溅射的深入逐渐减少,结合能左移至 282.6eV。通过对膜中各元素含量和结合能的仔细分析,认为 Al2p 可能以原子态 Al、Al₂O₃ 以及 Al₄C₃ 存在,Al₂O₃ 主要位于表层,Al 和 Al₄C₃ 以稳定的比例混合于深层,以 Al 为主;O1s 可能主要以 Al₂O₃ 位于表层,深层几乎不存在;C1s 可能以吸附态 C 以及 Al₄C₃ 存在,C 位于表层,Al₄C₃ 位于深层,而 C 元素及化合物作为杂质应尽量避免或去除。

2.2 涂层的 XRD 分析

将样品(YC0711124)水解后的薄膜从基体上剥离下来,放在玻璃上,经 XRD 分析,得到谱图见图 3。由图 3 可以看出,薄膜所得衍射峰的出峰位置及峰形与标准 Al 峰吻合良好,晶面(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的 2θ 分别出现在 38.78°、44.99°、65.24°、78.38°和 82.70°,由此我们确定所制备的薄膜为 Al 膜。

1.3 膜的分析

用 X 射线光电子能谱仪 XPS(型号:ESCALAB250)测定薄膜成分及化学态;用 X 射线衍射分析仪 XRD(型号:Y-2000)分析薄膜结构;用扫描电子显微 SEM(型号为:KYKY-1010B)观察膜的表面和横截面的形貌;用电子能量散射谱 EDS(型号:Aoran System 6)测定样品中各元素相对含量。

2 结果与讨论

2.1 涂层的 XPS 分析

图 2 是试样 YC070306 利用 XPS 在深剖析 1h 后,分别在原始表面、溅射 10min、35min 以及 60min 所得的谱图。由图 2 可知,Al2p 的含量随着溅射的深入逐渐增加,结合能逐渐左移至

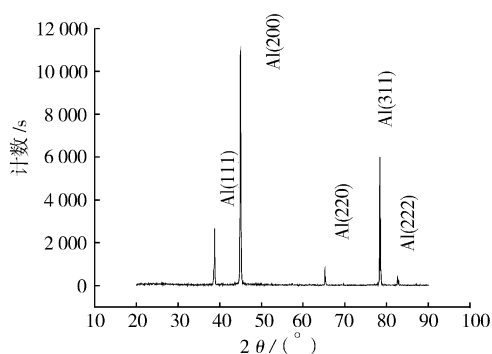


图3 水解后薄膜的 XRD 谱图

Figure 3 XRD spectrum of the film after hydrolyzation

2.3 涂层的 SEM 分析

对样品 1(YC070303,未进行真空热氧化处理)和样品 2(YC070306,460℃处理过的)进行 SEM 分析,如图 4。薄膜 1 不

稳定,表层杂质 Al_4C_3 与大气中的水汽发生反应,从而使表面产生微裂纹,又由于表面吸附了少量的 C 粉,故微观表面显得疏松而不致密;薄膜 2 由于没有暴露于大气环境中,直接经过真空热氧化处理,表面吸附的 C 粉被氧化成氧化物而跑掉,Al 和 Al_4C_3 混合膜表面氧化,形成了均匀、致密的 Al_2O_3 薄膜层,从而获得了稳定的薄膜。

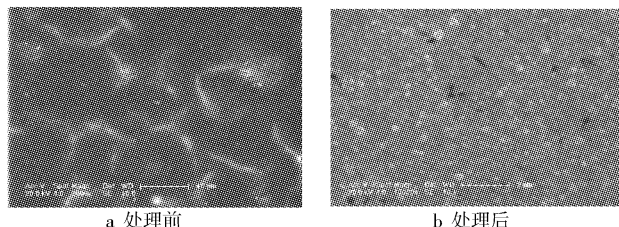


图 4 样品热氧化处理前后的表面形貌
Figure 4 The films surface morphologies before and after thermal oxidation

由于 Al 薄膜中含有大量的 Al_4C_3 杂质,我们知道 Al_4C_3 较容易水解,生成 Al_2O_3 和 CH_4 。对水解后的样品 (YC0711124) 进行了 SEM 分析,如图 5。由图 5a 可知,薄膜的表面产生了贯通的微裂纹,数十纳米大小的晶粒团聚成小块,局部地方的小块由于膜基结合力变差发生了脱落。对该样品加热至 480°C ,在 O_2 的环境中进行真空热氧化处理 1h,由图 5 可见:微裂纹变宽、变深,由于膜基热应变差的缘故,使得其结合力更差,局部的膜块脱落更厉害。水解的方法虽然能很好地去掉杂质碳,但也使膜的质量变差,故应寻求更好的方法。

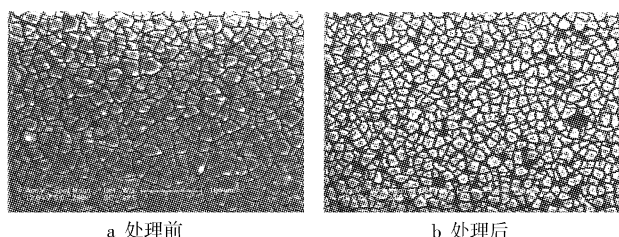


图 5 水解后的样品热氧化处理前后的表面形貌
Figure 5 The hydrolyzed films surface morphologies before and after thermal oxidation

2.4 涂层的 EDS 分析

由于薄膜中碳含量很高,通过改变试验参数没有获得明显的效果,于是通过水解的办法进行了去除碳杂质的尝试。通过图 6 和表 1 分析知道,样品中没有发现碳成分的存在,认为碳杂质得到了很好的去除。膜中 Al/O 原子个数比为 1.64,大大超过 Al_2O_3 中 0.67 的比值,于是认为水解后的薄膜为 Al 膜和 Al_2O_3 膜复合薄膜,主要以 Al 膜存在。

表 1 膜中成分的分布情况
Table 1 Element distribution of the film

元素	OK	AlK	CrK	MnK	FeK	CoK
质量分数/%	23.8	65.9	1.9	0.9	7.0	0.5
原子数分数/%	36.1	59.3	0.9	0.4	3.1	0.2

2.5 涂层的氘渗透分析

氘的渗透试验在气固反应系统的基础上加装样品室和附属充氢系统上完成的。系统中的气固反应室配备四极质谱仪可监

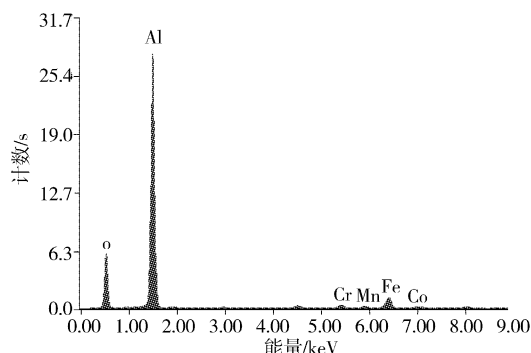


图 6 膜中成分的分布

Figure 6 Element distribution of the film

测气分压的变化,在样品室中,双凹状样品通过焊接和超高真空法兰与测量室相连,由杯状样品将氘通入和渗出部分隔开。试验采用双凹型样品,材料 1Cr18Ni9Ti,内径 50mm,厚度 1mm;薄膜的成分主要是 Al,含有少量的碳化铝,表面有 1 层薄薄的 Al_2O_3 膜;空白样充氘 0.2MPa (相对),样品充氘 0.22 MPa (相对);实验温度从 150°C 到 450°C ,测量点间隔 50°C ;四极质谱仪本底约 10^{-15} A 量级。通过数据分析,样品在低于 350°C 时,阻氘效果非常好,几乎没有渗透,但在高于 450°C 后,渗透非常明显。表 2 是样品 350°C 到 450°C 之间的一些渗透数据,由此我们得到相应的阻氘因子。

表 2 样品的阻氘效果 (渗透率 ϕ : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1/2}$)

Table 2 Deuterium resistance property of the film

温度/K	空白样		样品 YC071026		阻氘因子 ϕ_1/ϕ_2
	离子流/A	渗透率 ϕ_1	离子流/A	渗透率 ϕ_2	
723	3.698×10^{-11}	2.811×10^{-8}	5.054×10^{-13}	3.842×10^{-10}	73.2
673	1.692×10^{-11}	1.491×10^{-8}	8.882×10^{-14}	6.752×10^{-11}	220.8
623	8.951×10^{-12}	6.787×10^{-9}	3.655×10^{-14}	2.778×10^{-11}	244.3

3 结 论

1) 利用 PECVD 技术,经过真空热氧化处理后能获得均匀、致密、稳定的 Al- Al_2O_3 复合薄膜,但存在少量碳化物杂质。

2) 水解的方法虽然能很好去除碳化物,但却使薄膜的质量变差,膜基结合力降低,故寻求最佳的试验参数才是减少或去除杂质的最好办法。

3) 渗氘试验表明,薄膜在 450°C 以下阻氘性能明显,阻氘因子能达到 244 以上。

[参 考 文 献]

- [1] Hollenberg G W, Simonen E P, Kalinin G, et al. Tritium/hydrogen barrier development [J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 28: 190-208
- [2] 谭云,宋仁国. Fe-Ni-Cr 合金表面等离子喷涂氧化铝陶瓷涂层的阻氘性能[J]. 材料保护, 1998, 31(10): 1-2
- [3] Li Xiaoqiang, Yu Gang, Yu Jinnan, et al. Al based coating on martensitic steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 1407-1410

(下转第 48 页)

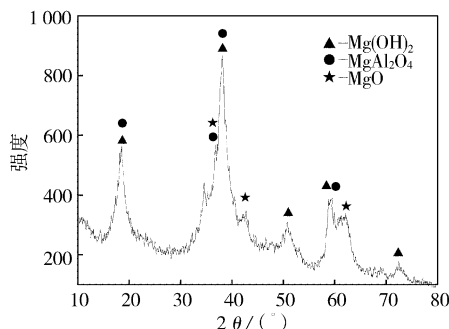


图2 AZ31 镁合金阳极氧化膜表面 X 射线衍射谱

Figure 2 X-ray diffraction spectrum for anodizing films on AZ31 magnesium alloys

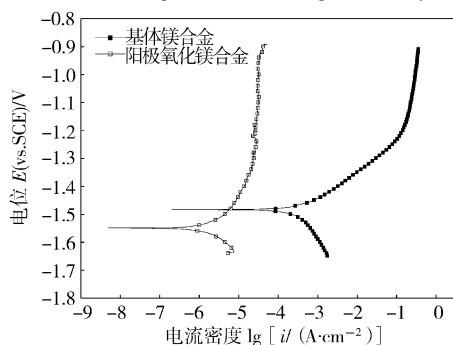


图3 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Figure 2 Polarization curves of magnesium alloy in 3.5% NaCl solution

3 结 论

1) 试验结果表明:组分为 40g/L NaOH, 15g/L KMnO₄,

15g/L KF, 50g/L 添加剂 A, 35g/L Na₃PO₄ 的优化配方能获得孔隙率低、耐腐蚀性能好的镁合金阳极氧化膜。

2) 封孔处理可以有效地封闭阳极氧化膜上的微观裂纹, 提高镁合金表面氧化膜的耐腐蚀性能。

3) 研制的无铬镁合金阳极氧化工艺, 使用低压交流电源, 是一种环保型的生产工艺。

[参 考 文 献]

- [1] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science, technology and application of magnesium [J]. Minerals Metals and Materials Society, 1998, 9:30-34
- [2] Alan Luo, Jean Renand, Isao Nakatsugawa, et al. Magnesium castings for automotive application [J]. JOM, 1995, 7:28-31
- [3] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法 [J]. 材料保护, 2002, 35(7):1-3
- [4] Evangelides, Harry A. Method of electrolytically coating magnesium and electrolyte therefor [P]. US Pat: 2723952, 1955-11-15
- [5] The Dow Chemical Company. Bath for and method of producing a corrosion resistant coating upon light metals. [P]. GB Pat: 762195, 1956-11-28
- [6] 张津, 章宗合. 镁合金及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 227
- [7] 钱建刚, 李荻, 郭宝兰. 镁合金环保型阳极氧化成膜工艺 [J]. 材料保护, 2003, 36(11):38-40
- [8] Hsiao Hounyu, Tsung Huachih, Tsai Wentia. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199:127-134
- [9] 王莹, 张津, 麻彦龙, 等. 镁合金表面处理新进展 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):61-64
- [10] 王莹, 张津, 麻彦龙, 等. 镁合金表面处理新进展 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):61-64
- [11] Wang Deqing, Shi Ziyuan, Zou Longjiang. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate [J]. Applied Surface Science, 2003, 214:304-311
- [12] Yang Ding'ao, YU Zhiming, Fan Liuwu. Al₄C₃ hydration thermochemical analysis for burned carbon-containing refractories with Al [J]. China's Refractories, 2003, 12(1):19-22

(上接第 43 页)

- [4] Dumitrescu L, Maury F. Al₂O₃ coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 419-423
- [5] Kirsten Bobzin, Erich Lugscheider, Michel Maes, et al. Relation of hardness and oxygen flow of Al₂O₃ coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 494:

255-262

2008 西部涂装电镀论坛会成功召开

由中国科学院成都有机化学研究所、四川省化学化工学会、《涂装与电镀》编辑部联合举办的“2008 年西部电镀涂装高层论坛”于 2008 年 4 月 16~17 日在成都雅乐大酒店召开, 并圆满结束。

大会由《涂装与电镀》编辑部主编黄秉升先生主持, 中国科学院成都有机化学研究所索继栓所长致欢迎词, 重庆市电镀协会李荣强秘书长代表兄弟行业协会讲话。中科院成都分院、中科院成都分院有机化学研究所、四川大学、西南交大、材料保护研究所、装甲兵工程学院、《表面技术》、《电镀与环保》、《电镀与精饰》及来自四川、河北、重庆、贵州、郑州的相关行业协会 120 多位代表参加了会议。四川大学黄婉霞教授、材料保护研究所原所长高万振教授、材料保护研究所荣光先生、西南交通大学苟国庆老师、中表协清洁生产指导委员会樊景星副秘书长、四川理工学院化工系颜杰教授、成都表面处理研究会袁诗璞秘书长、重庆市涂料涂装行业协会龙中俊秘书长、三峡油漆股份公司涂料所张传恺高工、中国电子科技集团第 55 所张仲仪高工等就涂料、涂装及表面处理、清洁生产、节能减排等相关课题作了报告。

代表们一致认为此次会议学术气氛浓, 交流广泛。为商家及企业提供了较好的交流平台, 受益匪浅, 对以后的工作有较好的指导作用!