

Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层的制备和阻氦性能

张高伟, 韩文妥, 张 磊, 易晓鸥, 刘平平, 詹 倩, 万发荣

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为提高 AlN 涂层的稳定性和阻氦性能, 提出“Ti-AlN”结构涂层。采用磁控溅射法在 316L 不锈钢基体表面制备了结构致密、总厚度约 500 nm 的 Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层。对该涂层样品进行不同的真空热处理后, 采用 SEM、XRD、AES 等手段分析涂层样品在热处理前后的微观形貌和结构变化, 并对涂层样品在 200~600 °C 的阻氦性能进行测试和分析。结果表明, 仅热处理温度为 760 °C 时, Ti-AlN 界面反应生成少量的 Al₃Ti 相。在所有涂层样品中, 热处理温度为 700 °C、升温速率为 1.5 °C/min 的涂层表现出最优的阻氦性能, 其 600 °C 的 PRF(permeation reduction factor) 高达 536。当热处理温度升高至 760 °C 或升温速率达到 2.5 °C/min 时, 表层 AlN 层的开裂程度更为严重, 并导致涂层的阻氦性能显著降低。另外, 所有涂层样品的 PRF 均随渗透温度的降低而急剧减小, 表明氦气渗透过程中的温度变化会引起该多层涂层阻氦性能的失效。

关键词: 聚变堆; 氦渗透; Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层; 阻氦性能

中图分类号: TG178.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3943-06

钒合金具有服役温度高、抗辐照性能优异、活化性低、与液态氦增殖剂(如纯锂和锂铅合金等)相容性好等诸多优点^[1-3], 是一种极具应用潜力的聚变堆液态包层候选结构材料。然而, 由于钒合金与氢同位素有很强的亲和力, 氦会通过渗透等方式进入钒合金基体, 不仅会造成氦的损失, 氦滞留还会引起钒合金力学性能的显著降低^[4], 从而造成安全隐患。

目前, 国际上解决氦渗透问题的主要方案就是在结构材料表面应用阻氦涂层^[5]。作为阻氦涂层, 其必须满足稳定性的要求。在所有候选材料中, AlN 材料因具有优异的结构稳定性和抗辐照性能、高电阻率(可以解决磁流体动力学压降问题^[6])、有潜力实现原位制备和修复等诸多优点^[7,8], 被视为最有应用前景的候选涂层材料之一。近期的一些研究表明, AlN 涂层还具有较好的阻氦性能。Wang 等人^[9]的研究表明, 厚度约 400 nm 的 AlN 涂层在 250 °C 时的 PRF 可达 144; 但是, 其 PRF 在 600 °C 时会降低至 36, 即在较高温度区间的阻氦性能偏低(对于 Li-Pb 液态包层, 需阻氦涂层的 PRF 值 > 100^[10]; 对于液态 Li 包层^[11], 阻氦涂层的 PRF 值可稍低)。此外, 由于 AlN 和钒合金之间的热膨胀系数存在较大差异^[12,13], 单层 AlN 涂层在制备和服役过程中很容易在热应力等因素的作用下出现裂纹等贯穿性缺陷。一旦 AlN 涂层与钒合金同时浸入液态 Li 中, 钒合金基体会从 Li 中吸收 N³⁻, 从而破坏 AlN 涂

层的溶解平衡 ($\text{AlN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{Li}) + \text{N}(\text{Li})$), 导致 AlN 涂层的分解加剧^[14]。

应用复合涂层是提高 AlN 涂层稳定性的有效途径之一, 目前已有相关研究。例如, Vitkovsky 等人^[15]提出并制备了“钒合金/AlN/Cr”复合涂层, 旨在利用表层金属 Cr 层将液态 Li 和 AlN 涂层隔离。但研究发现, 金属 Cr 长期暴露在液态 Li 中会发生脆化现象^[16]。为进一步提高 AlN 涂层的稳定性, 作者提出“Ti-AlN”结构涂层, 该结构涂层具有以下几方面的优点: ① V-Ti 相图表明^[17], 钒、钛 2 种金属在高温下可以无限固溶, 且冷却过程中也不会形成脆性的金属间化合物, 可获得高质量的接合界面^[11]; ② 钛的热膨胀系数介于钒合金和 AlN 之间^[18], 可以降低复合涂层的内应力; ③ Ti 与 AlN 在较高温度下会发生界面反应而生成氮化物和铝化物层^[19], 以期进一步提高涂层的阻氦性能^[20,21]。

本研究中, 利用磁控溅射工艺在 316L 基体表面制备了 Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层。通过真空热处理和氦气渗透实验, 研究了不同的热处理工艺对该涂层的微观结构和阻氦性能的影响, 并就涂层样品在不同温度下的阻氦性能以及渗透过程对其微观结构和阻氦性能的影响进行分析。

1 实 验

1.1 涂层样品的制备

收稿日期: 2022-02-20

基金项目: 国家重点研发计划专项(2017YFE0301400); 北京市自然科学基金(2182043)

作者简介: 张高伟, 男, 1987 年生, 博士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: gaoweizh@outlook.com

考虑到钒合金无法与氦渗透装置的不锈钢管路实现高质量焊接，因而选择 316L 不锈钢作为 Ti/AlN/Ti/AlN 涂层样品的基体材料。采用机械加工获得尺寸为 $\Phi 25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的 316L 基体样品若干，用砂纸打磨和机械抛光处理后在丙酮溶液中进行 30 min 超声波清洗，取出烘干。

利用英国 Mantis 磁控溅射系统制备 Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层，分别采用纯 Ti (纯度 99.99%) 和 AlN (纯度 99.6%) 为靶材，溅射工作气体分别为高纯氩气(99.999%) 和高纯氮气 (99.999%)。Ti、AlN 涂层的磁控溅射分别采用直流(direct current, DC)和射频(radio frequency, RF)模式，具体工艺参数如表 1 所示。

1.2 涂层样品的热处理与表征

采用上海科恒实业发展有限公司生产的箱式电阻加热炉 (FP-40) 对部分涂层样品进行高温真空热处理，热处理工艺参数如表 2 所示。利用日本电子公司 (JEOL) 生产的 JSM-5600 扫描电子显微镜观察涂层微观形貌，通过日本理学公司 (Rigaku Corporation) 生产的 Rint 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射) 分析涂层的物相组成，其测量角度 2θ 范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ ；利用纳米扫描俄歇系统 (PHI 700) 的 Auger Electron Spectroscopy (AES) 技术分析涂层沿厚度方向的 Ti、Al 元素浓度分布情况。

表 1 Ti、AlN 涂层的制备工艺参数

Table 1 Deposition parameters for Ti and AlN film

Parameter	Ti	AlN
Sputtering type	DC	RF
Base pressure/ $\times 133.3 \text{ Pa}$	3.4×10^{-8}	2.3×10^{-8}
Substrate temperature/ $^\circ\text{C}$	300	300
Power/W	45	110
Target-substrate distance/mm	100	100
Gas flow ratio, Ar:N ₂	1:0	3:1
Working pressure/ $\times 0.1333 \text{ Pa}$	5.3	7.1
Deposition rate/nm h ⁻¹	48	44
Deposition thickness/nm	120	130

表 2 涂层样品的热处理参数

Table 2 Heat treatment conditions of the coated samples

No.	Heating rate/ $^\circ\text{C min}^{-1}$	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h
1	1.5	700	4
2	2.5	700	4
3	1.5	760	4
4	2.5	760	4

1.3 渗透实验

氦气渗透实验使用的是“氢同位素渗透测量系统”^[9]。该测量系统由上游腔室和下游腔室 2 个部分组成：上游腔室与氦气瓶相通，氦气引入上游腔室后经涂层样品渗透至下游腔室。渗透实验前，先通过机械泵和分子泵将上游、下游腔室的压力均抽至 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以上，然后利用加热炉将腔室温度升至目标温度 600°C (渗透实验均是从高温到低温)，加热炉的温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，升温速率为 1.5°C/min 。渗透实验开始时，将压力为 0.16 MPa 的氦气从氦气瓶引入上游腔室，并利用安装在下游腔室的质谱仪监测氦气渗透量的电流信号 I 。

由于渗透到下游的氦气的电流值 I 与氦气渗透量 J 成正比，因此，涂层的阻氦系数 PRF 可以由式(1)计算得到^[9]，即

$$\text{PRF} = \frac{J_{\text{uncoated}}}{J_{\text{coated}}} = \frac{I_{\text{uncoated}}}{I_{\text{coated}}} \quad (1)$$

其中， J_{uncoated} 、 J_{coated} 分别为相同实验条件下测得的基体材料表面无阻氦涂层和有阻氦涂层时的稳态氦渗透速率，而 I_{uncoated} 、 I_{coated} 分别为对应条件下质谱仪监测的稳态电流信号值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与结构分析

图 1 是 Ti/AlN/Ti/AlN 涂层样品在热处理前的表面和截面 SEM 形貌。可知，涂层结构致密，其总厚度约 500 nm。但在较高放大倍数下可观察到 AlN 层表面存在较多的不规则分布的微裂纹，如图 1 中箭头所示。

涂层样品分别经 700 和 760 $^\circ\text{C}$ 热处理 4 h 后的表面 SEM 形貌如图 2 所示。可知，当热处理升温速率为 1.5°C/min 时，涂层表面的开裂程度较未热处理样品稍有加剧，如图 2a 和 2c 所示；当升温速率提高到 2.5°C/min 时，涂层样品表面的微裂纹进一步增加，其中热处理温度为 760 $^\circ\text{C}$ 涂层样品开裂情况明显加剧，如图 2c 和 2d 所示。由于 316L 不锈钢基体的热膨胀系数大约是 AlN 涂层的 4 倍^[22]，AlN 涂层在高温热处理时会受到较大的拉应力，因此，过高的热处理温度或升温速率均会加剧涂层的开裂。

涂层样品热处理前后的 XRD 图谱如图 3 所示。未热处理的涂层样品出现了 316L 基体衍射峰以及 Ti 层的 (002) 衍射峰和 AlN 层的 (002)、(200) 2 个衍射峰。当涂层样品在 700 $^\circ\text{C}$ 热处理 4 h 后，AlN (002) 衍射峰基本无变化，基体的衍射峰出现了轻微的左移，Ti (002) 衍射峰则完全消失。基体衍射峰的左移可能与其在热处理过程中的应力释放有关。当热处理温度升高至 760 $^\circ\text{C}$ 时，涂层样品的 XRD 图谱与 700 $^\circ\text{C}$ 热

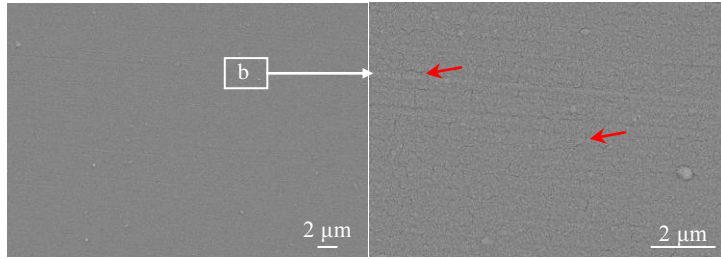


图 1 涂层样品的表面 SEM 形貌

Fig.1 Surface SEM morphologies of the as-deposited coatings on 316L

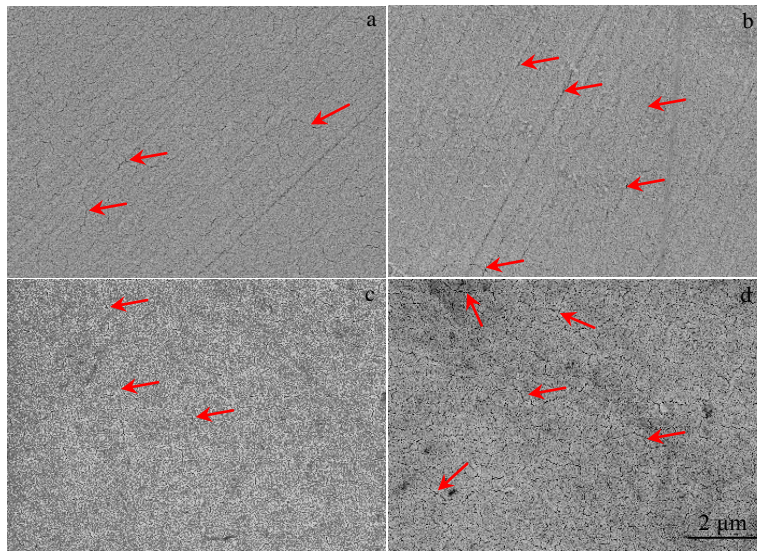


图 2 涂层样品热处理后的表面 SEM 形貌

Fig.2 Surface SEM morphologies of the coated samples at different heat treatment temperatures and heating rates for 4 h: (a) 700 °C, 1.5 °C/min; (b) 700 °C, 2.5 °C/min; (c) 760 °C, 1.5 °C/min; (d) 760 °C, 2.5 °C/min

处理的样品基本相同, 不同点是在基体衍射峰左侧临近位置又出现了较弱的 Al_3Ti 相的衍射峰。 Al_3Ti 相是典型的 AlN-Ti 界面反应产物^[23,24]。

对 Ti/AlN/Ti/AlN 涂层样品靠近表面的 AlN 层、Ti 层及其界面进行 AES 分析, 其结果如图 4 所示。可知, 未经热处理的涂层在 Ti-AlN 界面处的 Ti、Al 元素的浓度急剧变化, 如图 4a 所示, 即 AlN-Ti 界面处元素的相互扩散或反应并不明显。当涂层样品经 700 °C 热处理 4 h 时, Ti-AlN 界面过渡层的溅射时间增加了约 1 倍, 且 Ti、Al 元素的浓度分布曲线略微平缓, 如图 4b 所示, 表明 AlN-Ti 界面处发生了明显的元素的相互扩散。当热处理温度提高至 760 °C 时, Ti-AlN 界面间的扩散反应层厚度进一步增加, Ti、Al 元素的浓度曲线变化变得更为平缓, 如图 4c 所示。但是, 上述 2 种热处理条件下涂层界面处的 Ti、Al 元素浓度曲线均未出现明显的平台区间, 这也意味着并没有明显的 Al 化合物层或 Ti 化合物层形成。

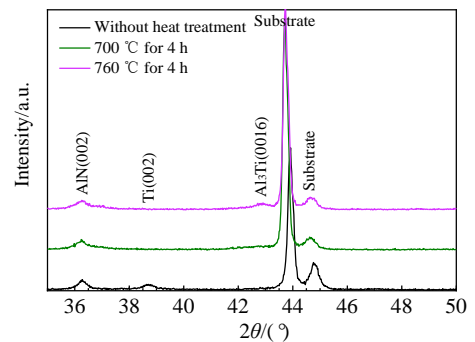


图 3 涂层样品经不同热处理条件的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the coated samples under different heat treatment conditions

2.2 渗透实验

图 5 是不同热处理的涂层样品在氦气渗透实验中测得的电流信号曲线和相应的 PRF 值。对于未经热处理的涂层样品 (曲线 b), 其在 600、500 °C 下的 PRF

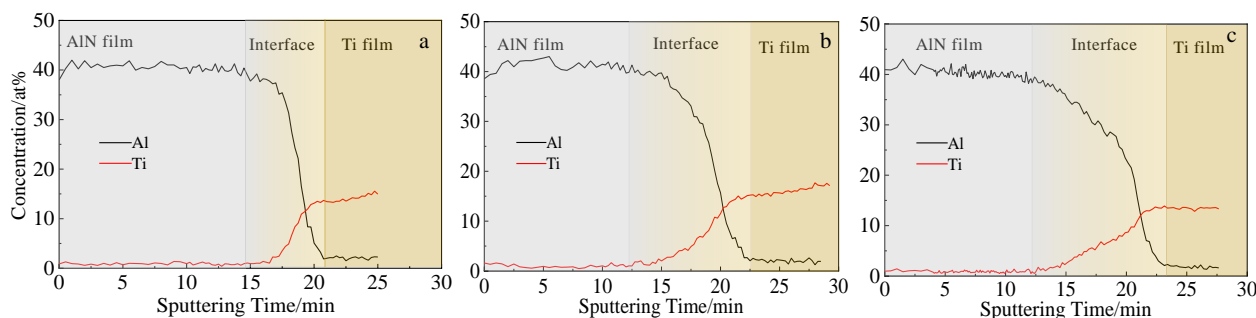


图 4 不同热处理涂层样品沿厚度方向的 AES 分析结果

Fig.4 AES depth profiles of coated samples under different heat treatment condition: (a) as-deposited, (b) 700 °C/4 h, and (c) 760 °C/4 h

值分别高达 560、274，表明涂层在较高温度区间具有非常优异的阻氧性能，但渗透温度降至 350 和 200 °C 时，其 PRF 值则急剧减小为 75 和 3，即 200 °C 时的 PRF 值较 600 °C 下降 2 个数量级以上。对于热处理温度为 700 °C、升温速率为 1.5 °C/min 的涂层样品（曲线 c），其在各温度下的 PRF 值分别为 536、325、90 和 4，即与未热处理的涂层样品相比，该热处理条件下涂层的阻氧性能仅在 600 °C 略有下降，而在其它温度下均有升高，表明相应的热处理条件可在一定温度区间提高该多层涂层的阻氧性能，而提升幅度较小可能与 Ti-AlN 界面反应层的厚度较薄以及存在微裂纹有关。对于热处理温度为 700 °C、升温速率提高至 2.5 °C/min 的涂层样品（曲线 d），各温度下的 PRF 值则急剧降低至 4、4、4 和 2，这应该与涂层中存在更多的微裂纹有关。对于热处理温度为 760 °C、升温速率为 1.5 °C/min 的涂层样品（曲线 e），各温度下的 PRF 值分别为 419、257、72 和 3。与热处理温度为 700 °C、升温速率为 1.5 °C/min 的涂层样品相比，虽然更高的热处理温度使得 Ti-AlN 界面反应层的厚度稍有增加，但并没有使涂层获得更为优异的阻氧性能，表明涂层的开裂情况对其阻氧性能的影响十分显著。对于热处理温度为 760 °C、升温速率提高至 2.5 °C/min 的涂层样品（曲线 f），其各温度下的 PRF 值急剧降低至 8、9、7 和 2。

图 6 是所有涂层样品在渗透实验之后的表面 SEM 形貌。对于未经热处理的涂层样品，如图 6a 中箭头所示，其表面出现了一些明显的线型裂纹，且裂纹的局部位置出现少量灰白色物质。EDS 能谱分析表明，这些堆积物属于 Al、Ti、Fe、Cr 等元素的氧化物，表明涂层的局部位置存在贯穿性的裂纹，且这些裂缝区在渗透实验中发生了一定的氧化反应，这可能与渗透管路的气密性较差有关。对于热处理温度分别为 700 和

760 °C、升温速率分别为 1.5 和 2.5 °C/min 的涂层样品，其表面均出现较多的微裂纹和线性裂纹，如图 6c~6f 中箭头所示。

López-Suárez 等人^[25]的研究表明，在温度为 600 °C、分压为 0.05 MPa 时，氢在纯 Ti 中的溶解度可高达 34at%。根据 Ti-H 相图可知^[26]，在氢渗透过程中，Ti 层基体中会形成大量的氢化物（Ti-D）化合物。相比纯 Ti，这些氢化物具有明显的脆性，很容易发生开裂^[25,26]；另一方面，由于 316L 基体的热膨胀系数远高于 AlN 层和 Ti 层，多层涂层在较高的渗透温度下始终会受到较大的拉应力。分析认为，可能正是由于 Ti 层中大量氢化物的形成和渗透过程中热应力的变化，使得变脆的 Ti 层在渗透过程中发生贯穿性的开裂，而这种开裂情况还会随着渗透的进行而加剧，最终导致涂层的阻氧性能随着渗透温度的降低而急剧下降。

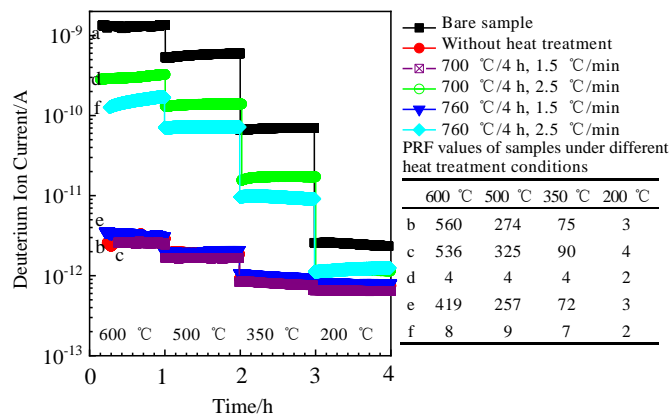


图 5 不同涂层样品的气渗透曲线

Fig.5 Deuterium permeation curves of different coated samples

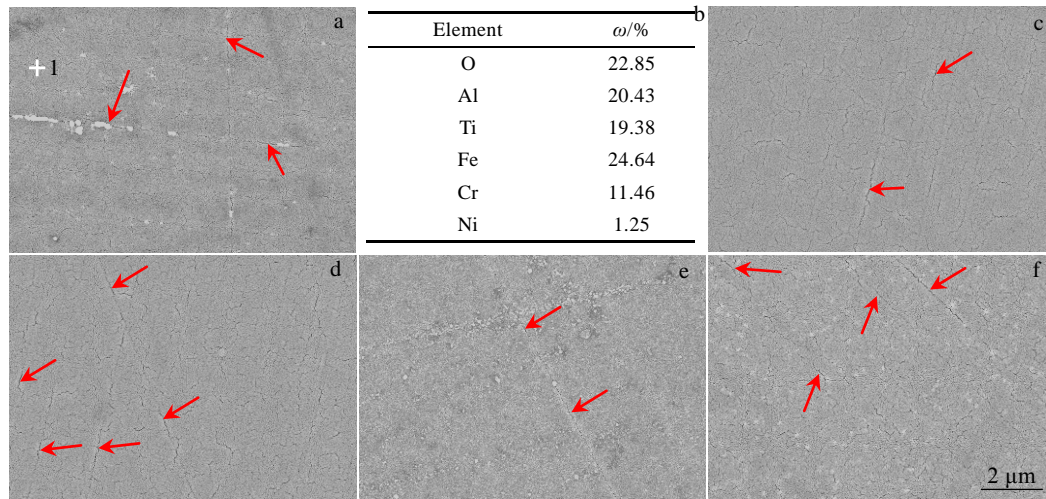


图 6 不同涂层样品的表面 SEM 形貌和 EDS 能谱结果

Fig.6 SEM morphologies of coated samples under different permeation conditions (a, c~f) and EDS result of point 1 marked in Fig.6a (b): (a) as-deposited, (c) 700 °C/4 h, 1.5 °C/min; (d) 700 °C/4 h, 2.5 °C/min; (e) 760 °C/4 h, 1.5 °C/min; (f) 760 °C/4 h, 2.5 °C/min

3 结 论

1) Ti/AlN/Ti/AlN 多层涂层样品在 700 或 760 °C 温度下热处理 4 h 后, 仅 760 °C 热处理样品的 Ti-AlN 界面生成了少量的 Al_3Ti 相。

2) 热处理温度为 700 °C、升温速率为 1.5 °C/min 的 Ti/AlN/Ti/AlN 涂层样品表现出最为优异的阻氦性能, 表明合适的热处理工艺有助于提高涂层的阻氦性能, 但当提高热处理温度至 760 °C 或升温速率至 2.5 °C/min 时, 均会加剧涂层的开裂, 从而导致涂层阻氦性能的降低。

3) 所有涂层样品的阻氦性能均随着渗透温度的降低而急剧下降, 表明氦气渗透过程中的温度变化会导致多层涂层阻氦性能的失效, 这可能与涂层在渗透过程中的开裂加剧有关。

参考文献 References

- [1] Gohar Y, Majumdar S, Smith D. *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49-50: 551
- [2] Muroga T, Chen J M, Chernov V M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 263
- [3] Smith D L, Baker C C, Sze D K *et al. Fusion Technology*[J], 1985, 8(1P1): 10
- [4] Chen J M, Muroga T, Qiu S Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 325(2-3): 79
- [5] Muroga T, Pint B A. *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85(7-9): 1301

- [6] Malang S, Leroy P, Casini G P *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 1991, 16: 95
- [7] Hubberstey P, Sample T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 248: 140
- [8] Tanaka T, Suzuki A, Muroga T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 1434
- [9] Wang J, Li Q, Xiang Q Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 102: 94
- [10] Smith D L, Konys J, Muroga T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1314
- [11] Moriyama H, Tanaka S, Sze D K *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 28: 226
- [12] Smith D L, Billone M C, Natesan K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2000, 18(4-5): 213
- [13] Figge S, Kröncke H, Hommel D *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(10): 101 915
- [14] Pint B A, Van J H D, Distefano J R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1344
- [15] Vitkovsky I V, Gorunov A V, Engelko V I *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61-62: 739
- [16] Chopra O K, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 155-157: 683
- [17] Chinnappan R, Panigrahi B K, Walle A. *Calphad*[J], 2016, 54: 125
- [18] Zhang Gaowei(张高伟), Han Wentuo(韩文妥), Cui Lijuan(崔丽娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1537

- [19] Paransky Y, Gotman I, Gutmanas E Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 277: 83
- [20] Tazhibaeva I L, Klepikov A K, Romanenko O G *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 51-52: 199
- [21] Tamura M, Eguchi T. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 2015, 33(4): 41 503
- [22] Ou Ting(欧 婷), Zhang Deku(张德库), Wang Kang(王 康) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2018, 38(10): 846
- [23] Pinkas M, Frage N, Froumin N *et al. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 2002, 20(3): 887
- [24] He X J, Yang S Z, Du Y *et al. Physica Status Solidi*[J], 1996, 157(1): 99
- [25] López-suárez A, Rickards J, Trejo-Luna R. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2003, 28(10): 1107
- [26] Lenning G A, Craighead C M, Jaffee R I. *JOM*[J], 1954, 6(3): 367

Preparation and Deuterium Permeation Properties of Ti/AlN/Ti/AlN Multiple Coatings

Zhang Gaowei, Han Wentuo, Zhang Lei, Yi Xiaou, Liu Pingping, Zhan Qian, Wan Farong

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To improve the stability and tritium permeation resistance of the AlN single-layer coating, a Ti-AlN system coating was proposed. Ti/AlN/Ti/AlN multiple coatings with dense structure and total thickness of about 500 nm were prepared on the substrate surfaces of 316L stainless steel by magnetron sputtering. The coated samples were heat-treated under different conditions, and the microstructure and phase composition before and after heat treatment were analyzed by SEM, XRD and AES. The deuterium permeation experiments at 200~600 °C were then conducted for all the samples. The results show that only some amount of Al₃Ti products are formed at the Ti-AlN interface for all the coated samples heated at 760 °C for 4 h. Among all the coated samples, the coated sample with heat-treated temperature of 700 °C and heating rate of 1.5 °C/min exhibits the best deuterium permeation resistance, and its PRF (permeation reduction factor) value at 600 °C is 536. When the heat-treated temperature is increased to 760 °C or the heating rate is increased to 2.5 °C/min, the cracking of the coating will be obviously aggravated, which lowers the deuterium permeation resistance. On the other hand, with the decrease of the penetration temperature, the PRF values of all the coated samples also decrease sharply, indicating that the temperature change during the deuterium penetration process would cause the failure of the deuterium barrier properties of the multiple coating.

Key words: fusion reactor; tritium permeation; Ti/AlN/Ti/AlN multiple coating; deuterium permeation resistance

Corresponding author: Han Wentuo, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: han-wt@ustb.edu.cn