

电弧复合磁控溅射结合热退火制备 Ti_2AlC 涂层

李文涛^{1,2} 王振玉² 张栋² 潘建国¹ 柯培玲² 汪爱英²

1 宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315201

2 中国科学院宁波材料技术与工程研究所中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201

摘要 利用电弧复合磁控溅射技术制备不同 Ti/Al 比的 Ti-Al-C 涂层, 结合后续的热退火处理制备 Ti_2AlC 相涂层。利用 SEM、EDS、XRD、Raman 光谱仪和 TEM 等研究了 Ti/Al 比及退火温度对退火后 Ti-Al-C 涂层的相和微观结构的影响。结果表明, Ti-Al-C 沉积态涂层为富 Al 层和 TiC_x 层交替堆垛的多层结构, 涂层表面大颗粒较少且结构致密。Ti/Al 比对退火后涂层中的相结构有重要的影响: 当 Ti/Al 比为 2.04 时, 退火后涂层中 Ti_2AlC 的纯度和结晶度最高; Ti/Al 比过高(3.06)时, 退火后涂层中形成 TiC 和 Ti_3AlC 杂质相, 而低 Ti/Al 比(0.54)则大幅度降低 Ti_2AlC 相的纯度和结晶度。同时, 退火温度很大程度影响 Ti_2AlC 相的形成, 当沉积态涂层中 Ti/Al 比为 2.38 时, Ti_2AlC 相涂层形成的最佳退火温度为 750 °C, 偏低的退火温度(600 °C)下, 原子不能充分扩散, 难以形成 211 结构的 Ti_2AlC 相, 而退火温度过高时(900 °C)涂层中存在较多的 TiC 、 $TiAl_x$ 等杂质相。

关键词 电弧复合磁控溅射, Ti_2AlC , Ti-Al-C 涂层, Ti/Al 比, 退火温度

中图分类号 TB37

文章编号 0412-1961(2019)05-0647-10

Preparation of Ti_2AlC Coating by the Combination of a Hybrid Cathode Arc/Magnetron Sputtering with Post-Annealing

LI Wentao^{1,2}, WANG Zhenyu², ZHANG Dong², PAN Jianguo¹, KE Peiling², WANG Aiyong²

1 Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315201, China

2 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: KE Peiling, professor, Tel: (0574)86685036, E-mail: kepl@nimte.ac.cn

Supported by National Science and Technology Major Project of China (No.2015ZX06004-001), China Postdoctoral Science Foundation (No.2018M632513), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No.LQ19E01002) and Ningbo Municipal Key Technologies Research and Development Program (No.2017B10042)

Manuscript received 2018-06-29, in revised form 2018-12-17

ABSTRACT Nuclear power generation provides a reliable and economic supply of electricity, due to low carbon emissions and relatively few waste. However, the reaction between zirconium and steam at high temperature is accompanied by the release of large amounts of hydrogen gas, which will bring serious consequences. After the Fukushima nuclear accident, the concept of accident-tolerant fuels (ATF) has been proposed and widely investigated. In terms of nuclear claddings, one key requirement is reduced oxidation kinetics with high-temperature steam and hence significantly reduced heat and hydrogen generation. An economical and simple method could be the preparation of protective coatings on the surface of zirconium alloys to improve the oxidation resistance. The MAX phase has been considered to be

资助项目 国家重大科技专项项目 No.2015ZX06004-001, 中国博士后基金项目 No.2018M632513, 浙江省自然科学基金项目 No.LQ19E01002 及宁波市工业重点攻关项目 No.2017B10042

收稿日期 2018-06-29 定稿日期 2018-12-17

作者简介 李文涛, 男, 1988年生, 硕士生

通讯作者 柯培玲, kepl@nimte.ac.cn, 主要从事气相沉积技术与应用的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2018.00285

one of the most promising coating materials for nuclear cladding coatings. In this work, Ti-Al-C coatings with different Ti/Al ratios have been deposited on Zirlo alloy using a hybrid arc/magnetron sputtering method, and the Ti_2AlC coatings were obtained by post-annealing. The effects of Ti/Al ratios and annealing temperatures on the phase and microstructure of Ti-Al-C coatings after annealing were studied by SEM, EDS, XRD, Raman spectrometer and TEM. It is found that Ti-Al-C coatings with different Ti/Al ratios deposited by the hybrid cathode arc/magnetron sputtering are a multi-layer structure of an alternative Al-rich layer and TiC_x layer. The as-deposited coatings are compact with a small amount of large particles. The Ti/Al ratio has an important influence on the phase structure of the annealed coating. When the Ti/Al ratio is 2.04, the highest purity and crystallinity of Ti_2AlC are obtained. TiC and Ti_3AlC impurities will form within the coating at a higher Ti/Al ratio (3.06), while the purity and crystallinity of Ti_2AlC will decrease at a lower Ti/Al ratio (0.54). In addition, the annealing temperature affects the formation of Ti_2AlC to a great extent. When the Ti/Al ratio is 2.38, the optimum temperature for Ti-Al-C coatings to Ti_2AlC coatings is at 750 °C. The atom cannot diffuse fully at a lower annealing temperature (600 °C), which is difficult to form the Ti_2AlC phase, while a higher annealing temperature (900 °C) will enable the formation of Ti_2AlC coatings with more TiC , $TiAl_x$ and other impurities.

KEY WORDS hybrid cathode arc/magnetron sputtering, Ti_2AlC , Ti-Al-C coating, Ti/Al ratio, annealing temperature

MAX 相(M 是过渡族金属元素, A 主要是第三或第四主族元素, X 是C或N)是一种三元层状高性能陶瓷材料。 MAX 相属于 $P63/mmc$ 空间群,其晶体结构由 M_2X 八面体层和 A 原子层交替排列组成。在 MAX 相晶体结构中, M 和 X 原子通常以强的共价键和离子键结合,而 M 和 A 或 M 之间通常以弱共价键和金属键结合。独特的晶体结构和键合方式使得 MAX 相兼具金属和陶瓷的特性而被广泛关注^[1,2]。其中, Ti_2AlC 具有低密度、低热膨胀系数、高抗氧化和抗腐蚀性等优点,尤其在中子辐照条件下具有高的稳定性。近年来,与金属 Cr ^[3]、 SiC ^[4]和 $FeCrAl$ ^[5]涂层类似, Ti_2AlC 的 MAX 相涂层被认为是最有潜力的核包壳涂层候选材料之一,尤其是作为事故容错条件下的高温防护材料而备受关注^[6]。

对于 Ti_2AlC 的合成而言,块体 Ti_2AlC 是利用单元素或三元化合物粉末通过热等静压(HIP)的方法进行合成的^[7,8],但是较高的制备温度增加了其生产成本,并且大尺寸 Ti_2AlC 块体材料的合成目前还无法实现,这些都限制了 Ti_2AlC 材料的实际应用。近年来, Ti_2AlC 涂层被广泛关注,其制备方法主要有喷涂和物理气相沉积(PVD) 2种。Maier等^[9]利用喷涂法制备 Ti_2AlC 涂层,然而所制备的涂层通常比较疏松且内部多孔。磁控溅射和真空阴极电弧沉积等PVD技术因其低温沉积、大面积均匀可控、制备的涂层结构致密等诸多特性而被广泛用于 Ti_2AlC 等 MAX 相涂层的制备。研究人员^[10-15]利用磁控溅射沉积技术在不同基底上成功制备了 Ti_2AlC 涂层;Guenette等^[16]和Rosén等^[17]利用阴极电弧沉积技术也得到了 Ti_2AlC 涂层。

然而,PVD沉积过程往往远离热力学平衡态,沉

积原子的冷却速率极快,因此难以形成晶体学上较为有序的结构^[18],尤其 Ti_2AlC 具有长的 c 轴(1.36 nm)^[19]和大晶胞的复杂结构。目前 MAX 相涂层的高纯、高结晶相制备存在一定困难,而影响涂层纯度和结晶度的最主要因素是涂层成分和沉积温度。温度是获得 MAX 相结构至关重要的工艺参数,例如,Li等^[20]分别在370和500 °C制备 Cr_2AlC 涂层,370 °C时只得到由 $\alpha-(Cr, Al)_2O_3$ 、非晶中间层和 Cr_2AlC 构成的三层结构,而500 °C时可获得 Cr_2AlC 单层结构;Tang等^[19]研究了Ti-Al-C涂层在退火温度为600~900 °C条件下的相结构变化,结果表明,800 °C时 Ti_2AlC 相的纯度和结晶度最高,过低的温度会有 $TiAl_3$ 杂质相生成,而过高的温度导致 Ti_2AlC 相的结晶度降低;Su等^[21]研究了沉积温度在600~710 °C变化时Ti-Al-C涂层的相结构变化,发现沉积温度为615 °C时,涂层的纯度和结晶度最优。以上结果表明,无论是采用一步法还是两步法(低温沉积结合后续热处理)制备 MAX 相涂层,温度对涂层的相结构均具有显著的影响。此外,涂层的成分对相结构的影响也非常关键,比如,Liu等^[22]通过调节涂层中Al含量来制备高纯 Cr_2AlC 涂层,当涂层中Cr/Al比为2.09时, Cr_2AlC 的纯度最高,且随着涂层中Al含量的增加,第二相 Al_8Cr_3 和 Cr_7C_3 的含量分别发生了不同程度的变化;Li等^[23]利用磁控溅射结合后续退火研究靶材成分对涂层相结构的影响,发现靶材中Ti:Al:C原子比分别为3:2:2和4:3:2时,经退火后分别得到了纯的 Ti_3AlC_2 相和 Ti_2AlC 相。

综上,成分和温度对 MAX 相的形成有着至关重要的影响。然而,涂层中Ti、Al相对含量的变化对

Ti₂AlC 成相的影响鲜有报道,且两步法制备 Ti₂AlC 涂层时退火温度对涂层相结构的影响规律也有待阐明。本课题组前期工作^[24]提出采用阴极电弧复合磁控溅射技术结合后续热处理的方法,可实现铝基 MAX 相涂层的高质量制备。该方法综合了阴极电弧沉积和磁控溅射沉积技术的优点,在大幅度减少电弧大颗粒的同时,获得高的沉积速率和膜-基结合力,制备出致密、强结合、高稳定性的铝基 MAX 相超厚涂层。本工作通过改变样品位置调控 Ti、Al 相对含量,利用电弧复合磁控溅射沉积技术,在 Zirlo 型锆合金表面设计制备了不同成分的 Ti-Al-C 涂层,在 600~900 °C 范围内进行后续热处理,筛选 Ti₂AlC 涂层的最佳 Ti/Al 成分窗口和热退火温度,探究其成相机理,为后续制备高质量 Ti₂AlC 涂层提供理论和实验参考。

1 实验方法

本实验采用自主研发的 H650 型磁控溅射复合电弧沉积系统制备 Ti-Al-C 涂层。涂层设备示意图如图 1 所示。分别采用尺寸为直径 128 mm×15 mm 的 Ti 靶(99.9%Ti)作为电弧靶材,尺寸为 400 mm×100 mm×7 mm 的 Al 靶(99.9%Al)为磁控靶材,尺寸为 16 mm×10 mm×2 mm 的 Zirlo 合金作为基底。将

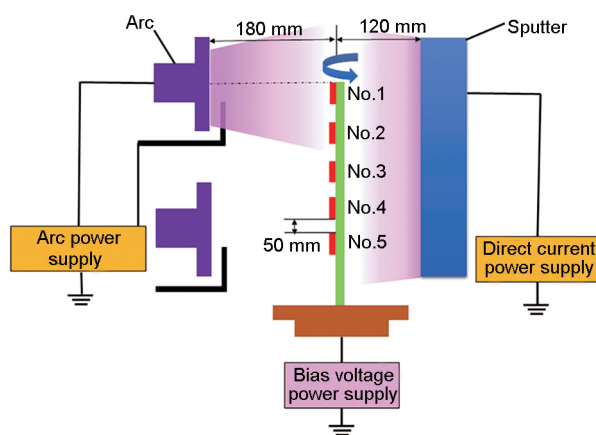


图 1 电弧复合磁控溅射示意图

Fig. 1 Schematic of the hybrid cathodic arc/magnetron sputter (No. 1~No. 5 samples were suspended from top to bottom on a rotating sample holder in the chamber)

金相抛光至 5 μm 的 Zirlo 合金基底经过丙酮、酒精分别超声清洗 15 min 后干燥,将 No. 1~No. 5 样品从上至下依次悬挂在镀膜室的旋转样品支架上,其中 No. 1 样品与圆形电弧中心在同一水平线上,相邻样品之间的距离为 50 mm,样品与磁控靶材之间的水平距离为 120 mm。抽真空至腔体真空度达到 3.0×10^{-3} Pa 以下时,开始沉积涂层。整个涂层沉积过程分为以下几步:(1) 离子束刻蚀,首先向腔室里通入 40 mL/min 的 Ar (纯度 99.999%),同时将样品旋转至离子束源正前方,在保证样品架自转的情况下对基底进行离子束刻蚀 40 min,以去除样品表面的氧化层及其它污染物;(2) 通入 50 mL/min 的 CH₄ 气体(纯度 99.999%),将样品架公转至阴极电弧源前方后保持自转,利用阴极电弧在基底表面沉积 TiC 过渡层,其目的是增强膜-基结合力,并阻止后续退火过程中 Ti-Al-C 涂层和基底之间的元素互扩散;(3) 将样品架置于溅射源前,设定好工艺参数后开始沉积 Ti-Al-C 涂层。具体涂层沉积工艺如表 1 所示,整个沉积过程中不加热。

待涂层沉积结束后,将样品置于管式炉内,在 Ar 气氛保护下进行退火处理。本实验先对 No. 1~No. 5 样品在 800 °C 退火 1 h,接着将 No. 1 样品分别在 600、650、700、750、800、850 和 900 °C 退火 1 h,退火过程中所采用的升温速率为 6 K/min。退火升温速率选择 6 K/min 一方面是为了尽可能使得涂层结晶温度降低,另一方面是为了避免过快加热速率对涂层性能产生影响。

利用配有能谱仪(EDS)的 Quanta FEG-250 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面和截面进行观察,且采用 EDS 对涂层的成分进行分析;利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对退火态样品的相组成和结构进行分析;采用波长为 532 nm 的 Renishaw in Via 显微共聚焦 Raman 光谱仪测试沉积态和退火态样品的相结构;采用 TF20 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对涂层微观结构和形貌进行观察,其中 HRTEM 样品由 Auriga 型聚焦离子束(FIB)系统制备。

表 1 Ti-Al-C 涂层沉积参数
Table 1 Deposition parameters of Ti-Al-C coatings

Procedure	Ar flow mL · min ⁻¹	CH ₄ flow mL · min ⁻¹	Pressure Pa	Bias voltage V	Current / A		
					Ion gun	Arc	Sputter
Etching	40	-	-	-300	0.2	-	-
TiC layer	200	50	3.99	-100	-	70	-
Ti-Al-C layer	200	15	3.99	-200	-	60	8.0

2 实验结果和讨论

2.1 成分对退火后相结构的影响

表2为各样品的EDS分析结果。可以看出, No.1样品退火后, 涂层中Ti/Al比升高, 其原因主要有:(1) 在高温退火过程中Al的扩散活性比Ti更高, 从而造成在高温时有大量的Al向基底和涂层界面处扩散^[15]; (2) Al熔点低(660 °C), 且具有更低的饱和蒸气压, 高温退火过程中容易挥发而损失^[25,26]。No.2和No.3样品退火后Ti/Al比降低, 而No.4和No.5样品经历退火后Ti/Al比又出现小幅度上升。这主要是退火过程中Al向基底和表面扩散及Al的挥发损失共同作用的结果。

No.1~No.5样品沉积态表面形貌的SEM像如图2所示。可以看出, 涂层表面存在一些大颗粒和凹坑, 其中大颗粒主要是由电弧液滴形成, 凹坑则是涂层沉积过程中部分大颗粒剥落所导致。与单一磁控溅射^[11]或阴极电弧^[27]制备的涂层表面形貌不同, 本实验所得到的涂层表面结构致密且大颗粒较少, 与该方法所制备的Ti₂AlN涂层^[24]一致。进一步观察可知, No.1~No.4样品表面大颗粒呈现逐渐增多的趋势, 其中, No.1和No.2样品除了表面大颗粒较少之外, 涂层结构致密, 并且大颗粒数量明显少于采用电

弧离子镀技术制备的Cr₂AlC涂层^[27]。此外, 由于电弧离子镀技术所喷射的不同尺寸大颗粒分布于沿靶平面不同的方向^[28], 因此, 随着样品位置逐渐远离电弧等离子区均匀区, 形貌变得相对疏松, 如图中No.4和No.5样品所示。由于利用电弧复合磁控溅射制备MAX相涂层的过程中, 涂层的生长同时受到电弧和磁控的影响, 当样品处于电弧等离子体均匀区时, 涂层中大颗粒主要由电弧熔池喷射产生; 当样品偏离电弧等离子区而处于磁控等离子区时, 涂层表面大颗粒的产生主要受磁控溅射的影响, 从而产生No.5样品中类似“菜花状”大颗粒, 这是磁控溅射技术类似“菜花状”团簇生长所致, 该团簇结构在磁控溅射涂层中较为普遍。

图3给出了No.1~No.5样品经800 °C、1 h退火后表面形貌的SEM像。可以看出, 退火态表面形貌与沉积态涂层的表面形貌基本相似。不同的是, 退火过程中各原子经过充分扩散后, No.1~No.3涂层表面的凹坑结构变得不明显。

为了进一步分析不同位置处涂层的结构变化, 图4给出了No.1~No.5样品退火后截面形貌的SEM像。可以看出, 整个涂层(包括TiC过渡层)的厚度先增大后减小, 最大为No.2样品(10.2 μm), 最小为No.5样品(6.2 μm)。这说明No.2样品位置涂层的沉积速率最高, 而No.5样品因远离电弧源而导致其沉积速率大幅度降低。此外, 对比No.1~No.5样品可知, No.4样品结构较为疏松, 主要是因为No.4样品中大颗粒数量最多且尺寸较大, 这说明大颗粒的数量及尺寸影响了涂层的致密程度。另外, No.4和

表2 No.1~No.5样品中涂层在沉积态和退火态时的Ti/Al比
Table 2 Ti/Al ratios of No.1~No.5 coatings in as-deposited and annealed samples

Sample	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
As-deposited	2.38	2.04	1.64	0.66	0.42
As-annealed	3.06	1.75	1.09	0.99	0.54

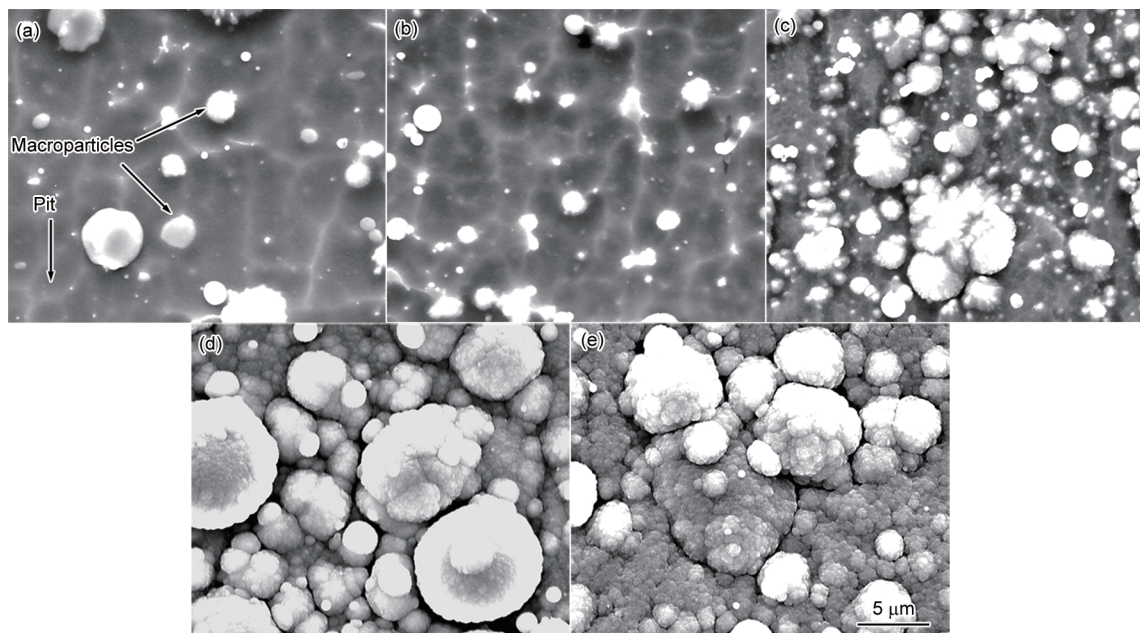


图2 No.1~No.5沉积态涂层表面形貌的SEM像

Fig.2 Surface SEM images of No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c), No.4 (d) and No.5 (e) coatings in as-deposited samples

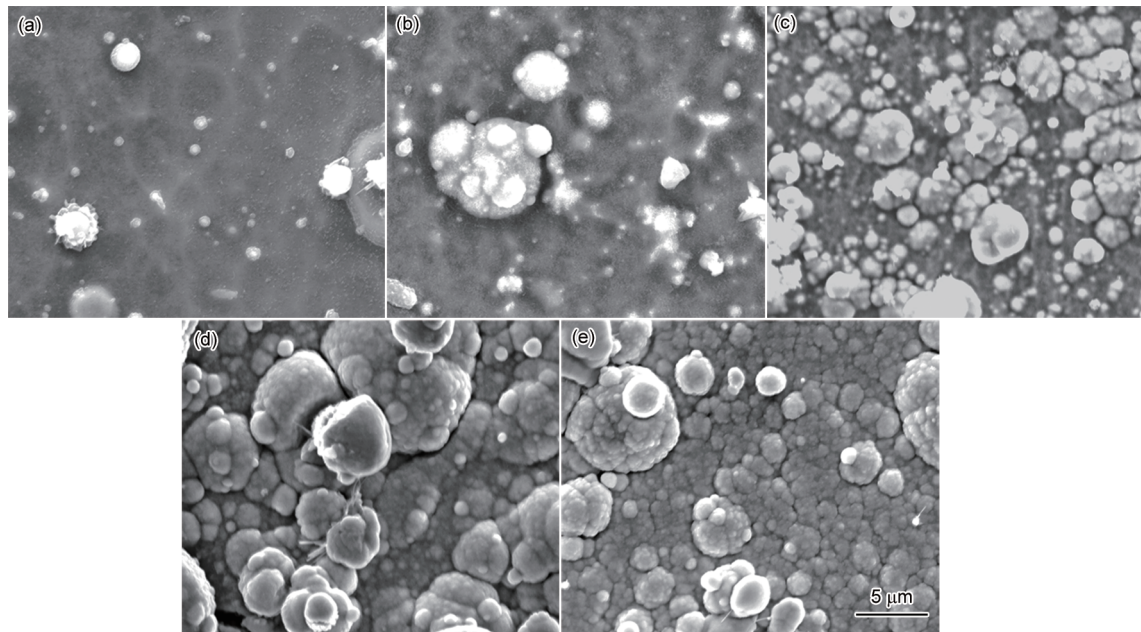


图3 No.1~No.5 退火态涂层表面形貌的SEM像

Fig.3 Surface SEM images of No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c), No.4 (d) and No.5 (e) coatings annealed at 800 °C for 1 h

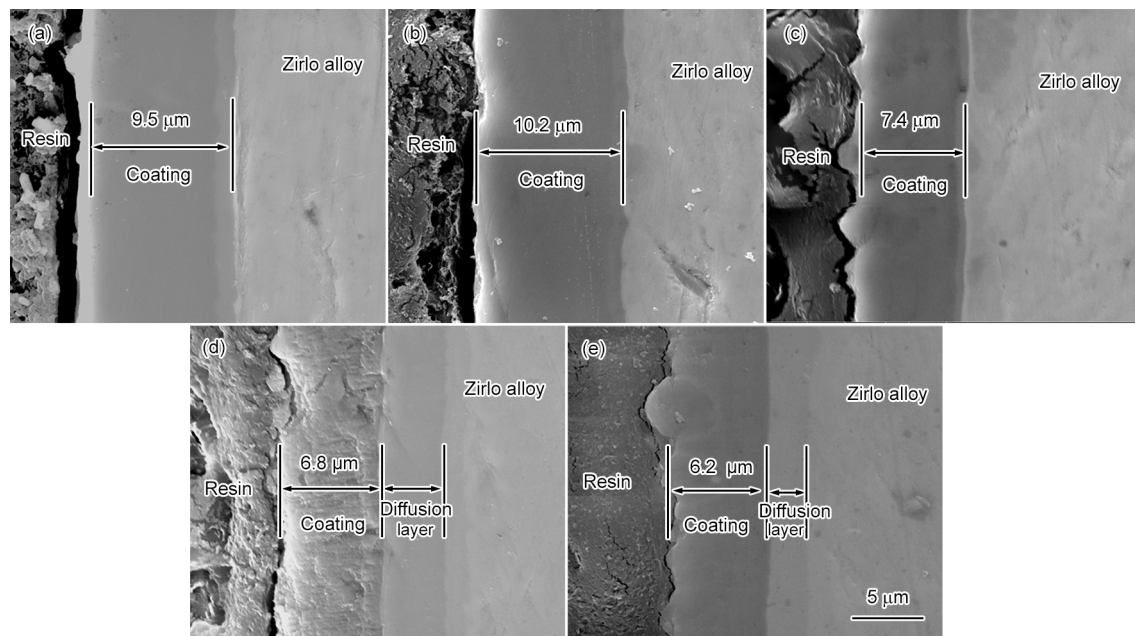


图4 No.1~No.5 退火态涂层截面形貌的SEM像

Fig.4 Cross-sectional SEM images of No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c), No.4 (d) and No.5 (e) coatings annealed at 800 °C for 1 h

No.5 样品截面有明显的扩散层出现, 其它样品截面并没有观察到明显的扩散层。

图5 分别为No.2和No.4样品经800 °C退火以1 h后从表面到基底的线扫描结果和对应的面分布图。从线扫描结果可以看出, No.2样品涂层中靠近膜-基界面处Al含量上升, 由于过渡层的存在, 基底中并没有观察到Al的聚集, 而No.4样品扩散层中Al含量明显升高, 且扩散层中出现Ti元素的平台, 表明退火过程中涂层向基底发生了Ti、Al原子的扩散聚集, 其中, Al原子扩散聚集更为严重。相比较而言, No.2样品没有观察到明显的元素聚集。面分布图

可以更加直观地反映原子的扩散聚集现象。可见, 由于基底距靶材相对位置的变化导致涂层大颗粒数目、涂层致密性、厚度和扩散状态都发生了相应的变化, 同时影响了涂层的成分变化。

图6 给出了No.1~No.5样品经800 °C退火1 h后的XRD谱。可以看出, 随着涂层中Ti/Al比的逐渐降低, XRD谱中13°和39°左右 Ti_2AlC 相特征峰的衍射峰强度出现先增大后减小的趋势, 表明涂层的结晶度先增加后降低。No.1样品的XRD谱中除了有 Ti_2AlC 相衍射峰存在之外, 还有 Ti_3AlC 、 TiC 和少量的 $TiAl_x$ 杂质相存在, 这主要是因为No.1样品沉积态

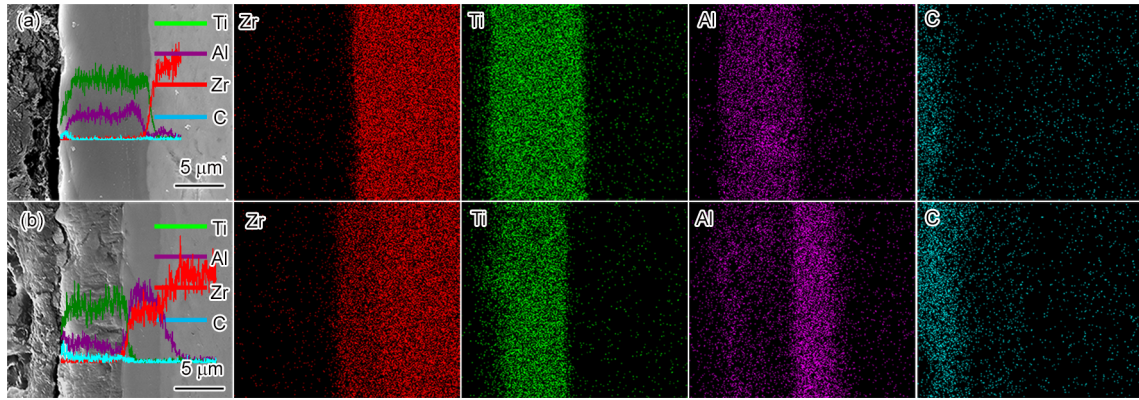


图5 No.2和No.4样品经800 °C退火1 h后截面的线扫描图及面分布图

Fig.5 EDS line-scanning and element mapping results of No.2 (a) and No.4 (b) samples annealed at 800 °C for 1 h

涂层具有较大的Ti/Al比,经退火后Al进一步损失,在相对贫Al的情况下,形成 Ti_2AlC 的同时生成了杂质相。No.2样品衍射峰中除了含有少量的TiC和 $TiAl_x$ 外,已经全部转变为 Ti_2AlC 的衍射峰,此时衍射峰的强度达到最大值,说明涂层中 Ti_2AlC 相的纯度和结晶度都达到最高,其中TiC衍射峰的存在主要受TiC过渡层的影响。结合EDS结果可知, No.2样品在沉积态时Ti/Al比(2.04)已经接近 Ti_2AlC 相的化学计量比,经退火后Ti/Al比降低至1.75,因此在此成分下涂层中有足够的Al可形成 Ti_2AlC 相。可见,在退火工艺一定的条件下,退火后涂层中足量的Al是形成高纯高结晶度 Ti_2AlC 相的必要条件。

No.3样品的XRD谱仍然以 Ti_2AlC 相的衍射峰为主,但与No.2样品相比,衍射峰强度有所降低。从表2的EDS结果可以看出, No.3样品沉积态的Ti/Al比(1.64)已经低于 Ti_2AlC 中Ti、Al的化学计量比,经过退火处理后,Ti/Al比(1.03)进一步降低,接近1,此时有利于金属间化合物 $TiAl_x$ 生成^[29],因此图谱有明显的 $TiAl_x$ 衍射峰出现。同理,由于No.4和No.5样品中存在过多的Al,因此XRD谱中出现了较多的 $TiAl_x$ 衍射峰,13°和39°处 Ti_2AlC 相特征衍射峰已经消失,此时涂层中 Ti_2AlC 相的含量较低。

综上,为获得纯度高且结晶度好的 Ti_2AlC 涂层, No.2样品是最佳的选择,即在Ti/Al原子比接近2:1时。但是综合考虑涂层表面大颗粒和结构致密度, No.1样品具有更优的综合性能。然而,由于众多杂质相存在,成分变化对电弧复合磁控溅射制备 Ti_2AlC 涂层的影响过程比较复杂,相的结构演变过程还需更加深入的研究。

图7为沉积态和退火态的No.1样品的Raman光谱。可以看出, Ti_2AlC 涂层的Raman振动激活模式 E_{1g} 和 E_{2g} 及 A_{1g} 分别位于 275 cm^{-1} 和 364 cm^{-1} 的位置,该结果与文献报道^[30]基本吻合,高而尖的Raman峰表明所制备的 Ti_2AlC 相涂层具有很好的结晶度。

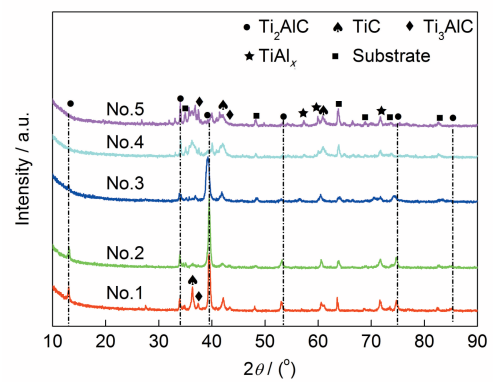


图6 No.1~No.5样品经800 °C退火1 h后的XRD谱
Fig.6 XRD spectra of the No.1~No.5 samples annealed at 800 °C for 1 h

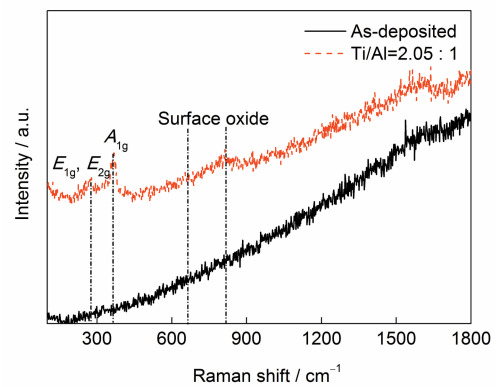


图7 No.1样品退火前后的Raman光谱
Fig.7 Raman spectra of the as-deposited No.1 sample and the annealed one (E_{1g} , E_{2g} and A_{1g} stand for three Raman active modes in MAX phase, respectively)

图8为No.1样品退火前后的HRTEM分析结果。由图8a和b可以看出,沉积态涂层具有层状结构,由线扫描结果(图8b插图)可以看出,这种层状结构由富Al层和富Ti层交替堆垛而成。图8a中插图 of 沉积态涂层的选区电子衍射(SAED)结果,可以看到3个由衍射斑点组成的衍射环,由内向外分别对

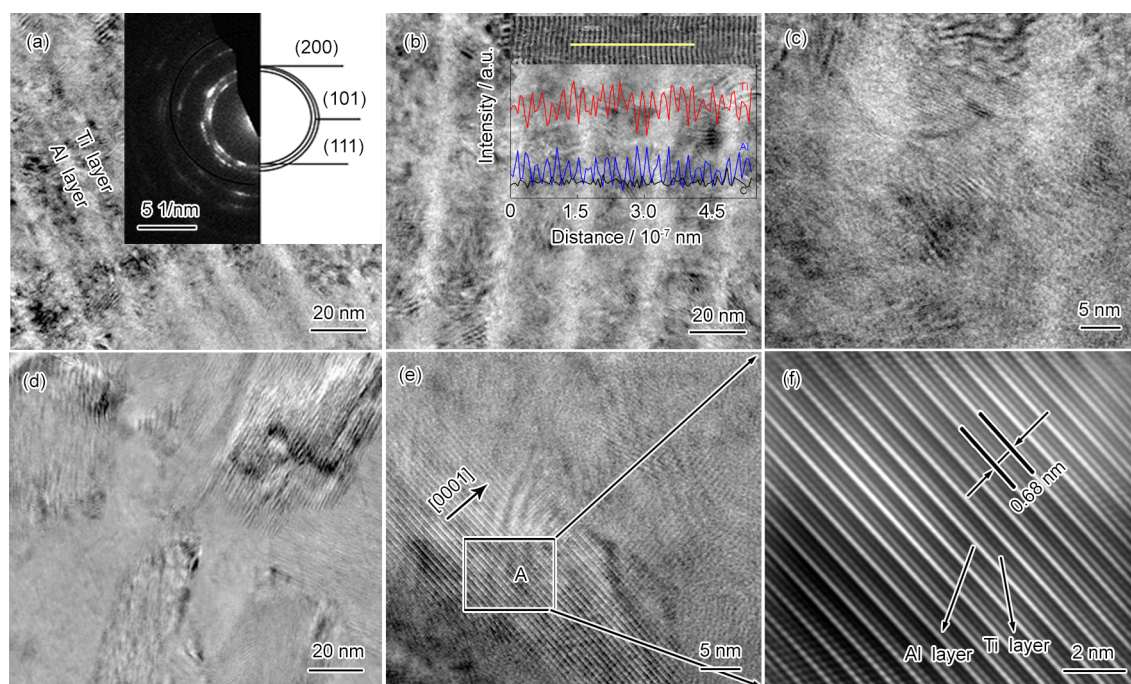


图8 No.1样品中涂层在沉积态及800 °C退火1 h后的HRTEM分析

Fig.8 HRTEM images of as-deposited (a~c) and annealed (d, e) No.1 coatings, and fast Fourier transform image of area A in Fig.8e (f) (Illustration in Fig.8a shows selected-area electron diffraction pattern of as-deposited coating, and inset in Fig.8b shows line scan pattern of the coating surface under TEM, corresponding to the line)

应于TiC的(200)、 α -Ti的(101)和TiC的(111)3个晶面,说明沉积态涂层主要由TiC、 α -Ti以及弥散分布的C组成。图8c显示沉积态涂层已经出现明显结晶,图8d为退火后的HRTEM像。退火过程中原子经历充分扩散后,交替的层状结构消失,涂层呈现出相对均匀的结构。 Ti_2AlC 是由一层Al原子和2层Ti原子沿[0001]方向交替排列的具有 $P63/mmc$ 空间群的六方结构。从图8e可以看出,经退火后涂层中形成了大面积沿[0001]方向生长的 Ti_2AlC 相。图8f为图8e中A区域的Fourier变换图,可以更加清楚看出沿(0001)晶面生长的 Ti_2AlC 相的纳米层状结构,其晶面间距为0.68 nm,与理论数值一致。

2.2 退火温度对涂层的影响

图9给出了No.1样品沉积态及不同温度退火1 h后涂层表面形貌的SEM像。与沉积态涂层相比,在750 °C以下退火时,样品表面形貌没有发生明显的变化,但当退火温度升高至850 °C时,涂层中晶粒明显长大,表面形貌变为片层状结构,当温度上升至900 °C时,片层状结构进一步长大。通常认为,高温会促使晶粒长大,根据Hall-Petch公式^[21],晶粒长大不利于材料的力学性能,高的退火温度可能会降低涂层的力学性能。

图10为No.1样品沉积态和不同温度退火1 h后的截面形貌及其对应的线扫描结果。可以看出, No.1样品经历不同温度的退火处理以后,仍然保持了沉积态涂层高的致密性。线扫描结果显示,在

750 °C以下退火时,涂层中的Al向界面处发生了聚集,而在800 °C以上退火时,Al含量在涂层中部比在表面和界面处高,这主要与Al向界面和表面处的双向扩散有关^[22],而扩散的驱动力主要来源于Al的浓度梯度。由于Al在 Ti_2AlC 相中拥有高的活性,而在锆合金基底中又有高的溶解性,这就决定了Al具有双向扩散的能力。当温度低于750 °C时,Al向基底扩散,而当温度在750 °C以上时,涂层表面Al大量损失,造成了涂层表面与内部的浓度梯度,因此Al从内部向表面扩散。

退火温度会影响涂层中原子的扩散行为,进而影响涂层的相组成及结晶度。图11为No.1样品沉积态和经不同温度退火1 h后的XRD谱。结合图8可以看出,沉积态涂层主要由TiC、 α -Ti、 $TiAl_3$ 和弥散分布于涂层中的C组成。从图11可以看出,600~900 °C退火时,在13°和39°左右 Ti_2AlC 相特征峰的强度和数量均呈现先增后减的趋势,这说明 Ti_2AlC 相含量和结晶度均先增大后减小。与沉积态涂层相比,600 °C退火后XRD谱与沉积态相比并没有太大变化,涂层中无明显的 Ti_2AlC 相衍射峰存在,整个涂层结构与沉积态涂层结构相比未发生明显的变化,说明在600 °C下退火1 h后涂层中各原子还未能满足 Ti_2AlC 相形成的条件,需要更高的退火温度使得原子扩散。当退火温度升高到650 °C时, α -Ti的衍射峰变小,在约13°、34°和39°处出现了 Ti_2AlC (002)、(100)和(103)晶面的衍射峰,同时XRD谱中出现了

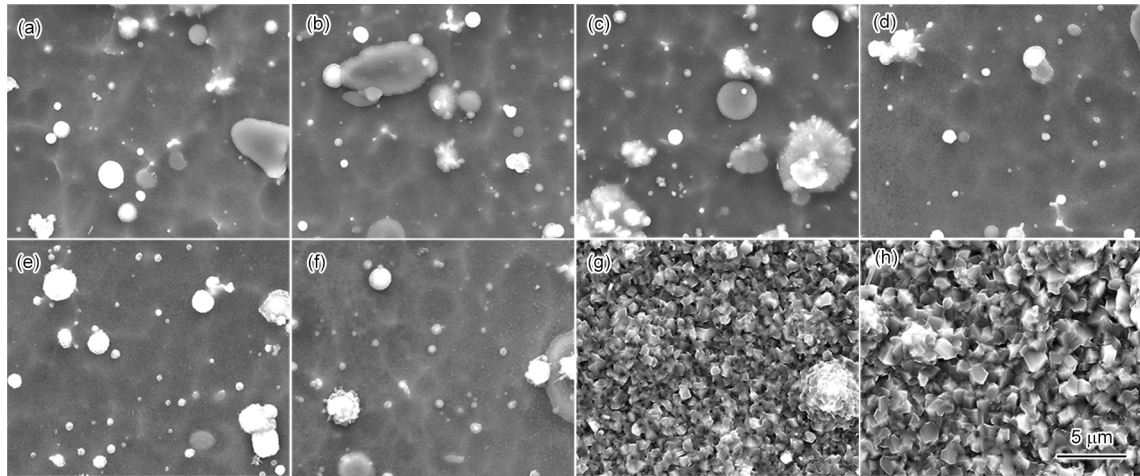


图9 No.1 样品沉积态及经不同温度退火 1 h 后表面形貌的 SEM 像

Fig.9 Surface SEM images of No.1 sample as-deposited (a) and annealed at 600 °C (b), 650 °C (c), 700 °C (d), 750 °C (e), 800 °C (f), 850 °C (g) and 900 °C (h) for 1 h

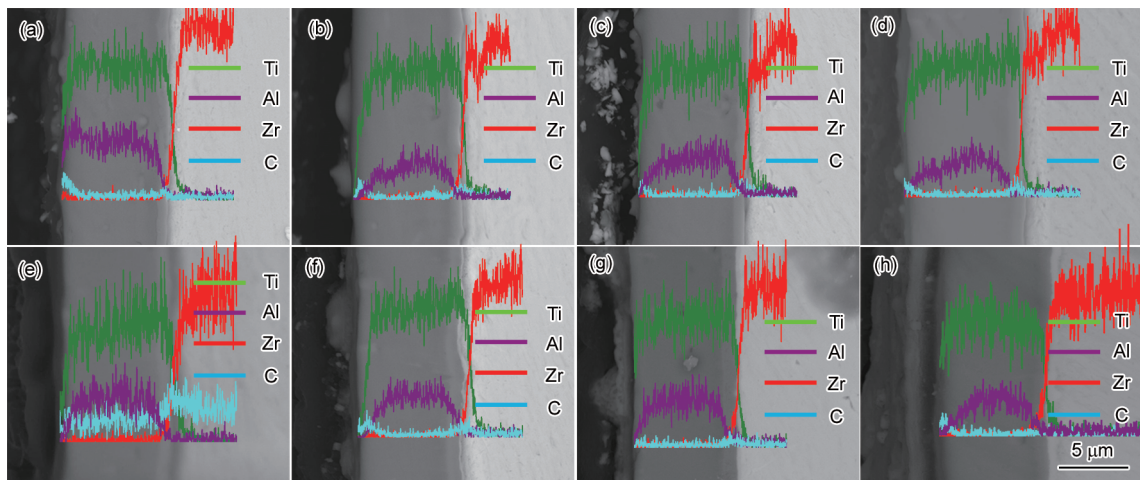


图10 No.1 样品沉积态及经不同温度退火 1 h 后的截面形貌及线扫描图

Fig.10 Cross-section SEM images and EDS line-scanning results of No.1 sample as-deposited (a) and annealed at 600 °C (b), 650 °C (c), 700 °C (d), 750 °C (e), 800 °C (f), 850 °C (g) and 900 °C (h) for 1 h

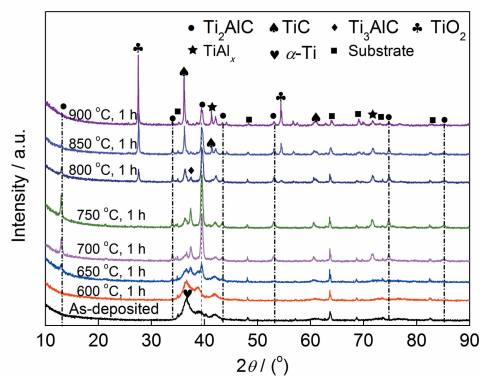


图11 No.1 样品经 600~900 °C 退火 1 h 后的 XRD 谱

Fig.11 XRD spectra of the No.1 sample annealed at 600~900 °C for 1 h

Ti_3AlC 的衍射峰,表明 $\alpha-Ti$ 参与了 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC 的形成。此时 Ti_3AlC 杂质相的生成除了受 Ti/Al 比的影响外,还受较低退火温度的限制,这也是 650 °C 下 Ti_2AlC 含量低和结晶度差的原因之一。

当退火温度升高至 700 °C 时, XRD 谱中 Ti_2AlC 相的衍射峰呈现高而尖的状态,与 650 °C 退火相比, Ti_2AlC 相衍射峰的数量也增多,表明 700 °C 下 Ti_2AlC 相的纯度和结晶度均有所提高。这主要是因为金属 Al 熔点(660 °C)以上进行退火时, Al 的扩散速率明显加剧,从而进行了相对充分的扩散,最终与其它原子通过固-液反应形成了结晶度较好的 Ti_2AlC 相。可见,温度高于 Al 熔点导致的固-液反应可以大幅度增加反应速率,这也是目前多数文献报道 Ti_2AlC 相高温成相的原因之一。当退火温度达到 750 °C 时, Ti_2AlC 的衍射峰变得更加尖锐,表明涂层中 Ti_2AlC 相的结晶度进一步增强。此时,主相 Ti_2AlC 的结晶度最佳。然而,由于 Al 含量的损失导致 Ti_3AlC 相和 TiC 相的衍射峰增强。

800 °C 退火时,与 750 °C 相比, Ti_2AlC 的结晶度降低。值得注意的是, XRD 谱上出现了明显的 TiO_2 衍射峰,并且 TiC 在约 36.2° (111) 面的衍射峰也明显

增强,说明 800 °C 下有 TiO₂ 析出的同时促进了 TiC 相的结晶。这主要是因为高的退火温度使得表层 Al 蒸发损失,促进了 TiC 相的结晶。与此同时,多余的 Ti 与退火炉里残余的 O₂ 结合形成金红石型 TiO₂。

将退火温度进一步升高至 850 °C 时,XRD 谱中 Ti₂AlC 相的衍射峰强度显著减小,且 TiC 和 TiO₂ 的结晶度都有了显著升高,说明在 850 °C 下由于 Al 大量损失已经破坏了 Ti₂AlC 相的结晶条件,且为 TiC 和 TiO₂ 的结晶提供了更加有利的条件,此时 Ti₂AlC 相已完全消失。当温度升高至 900 °C 时,TiO₂ 和 TiC 的衍射峰已变得高且尖锐,而 Ti₂AlC 的衍射峰进一步减小甚至消失。此时,整个涂层中除了含有少量 Ti₂AlC 外,主要由 TiO₂、TiC 和 TiAl_x 组成。

综上,对于 No.1 样品,退火温度为 750 °C 时,涂层中 Ti₂AlC 相纯度和结晶度最高,因此 750 °C 为该成分下制备 Ti₂AlC 涂层的最佳温度。该结论可以通过图 12 所示的 Raman 光谱进一步证实。

同时,利用 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ (其中, D 为晶粒尺寸; $k=0.89$; θ 为衍射半角; λ 为衍射光线波长; β 为衍射峰的半高宽) 计算了 No.1 样品中涂层在 Ti₂AlC (0002) 和 (10 $\bar{1}$ 3) 晶面处的晶粒尺寸。从图 13 可以看出,

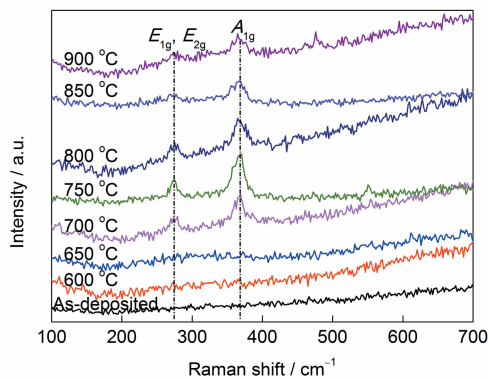


图 12 No.1 样品经 600~900 °C 退火 1 h 后的 Raman 光谱
Fig.12 Raman spectra of the No.1 samples annealed at 600~900 °C for 1 h

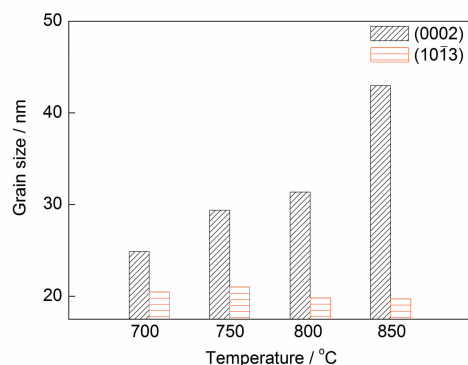


图 13 No.1 样品(0002)和(10 $\bar{1}$ 3)晶面处晶粒尺寸随退火温度的变化
Fig.13 Changes of grain size at (0002) and (10 $\bar{1}$ 3) plane with different annealing temperatures for No.1 sample

(0002)晶面处晶粒尺寸随着退火温度的升高而增大,该结果与高温时涂层晶粒显著增大的结果一致,但是(10 $\bar{1}$ 3)晶面处晶粒尺寸并没有发生较大程度的变化,这可能与(0002)晶面有更低的表面能有关^[33]。

3 结论

(1) 随着样品距离电弧靶材的位置越远,涂层中大颗粒呈现先增多后减少的趋势。

(2) Ti/Al 比对电弧复合磁控溅射结合后续退火制备 Ti₂AlC 涂层相结构有很大的影响,当沉积态涂层的 Ti/Al 比在 2.38~0.42 之间变化时,退火后涂层中 MAX 相的纯度和结晶度呈现先增大后减小的趋势,在 Ti/Al 比为 2.04 时,涂层中 Ti₂AlC 的纯度和结晶度最好。

(3) 对于沉积态涂层中 Ti/Al 比为 2.38 的样品,在退火时间为 1 h 时,750 °C 为制备 Ti₂AlC 相涂层的最佳温度,过高或过低的温度均会产生更多的杂质相。

参考文献

- [1] Barsoum M W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates [J]. Prog. Solid State Chem., 2000, 28: 201
- [2] Eklund P, Beckers M, Jansson U, et al. The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1851
- [3] Yang H Y, Zhang R Q, Peng X M, et al. Research progress regarding surface coating of zirconium alloy cladding [J]. Surf. Technol., 2017, 46(1): 69
(杨红艳, 张瑞谦, 彭小明等. 锆合金包壳表面涂层研究进展 [J]. 表面技术, 2017, 46(1): 69)
- [4] Yueh K, Terrani K A. Silicon carbide composite for light water reactor fuel assembly applications [J]. J. Nucl. Mater., 2014, 448: 380
- [5] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding [J]. J. Nucl. Mater., 2014, 448: 420
- [6] Luo K, Zha X H, Huang Q, et al. Theoretical investigations on helium trapping in the Zr/Ti₂AlC interface [J]. Surf. Coat. Technol., 2017, 322: 19
- [7] Basu S, Obando N, Gowdy A, et al. Long-term oxidation of Ti₂AlC in air and water vapor at 1000–1300 °C temperature range [J]. J. Electrochem. Soc., 2012, 159: C90
- [8] Li S B, Song G M, Kwakernaak K, et al. Multiple crack healing of a Ti₂AlC ceramic [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2012, 32: 1813
- [9] Maier B R, Garcia-Diaz B L, Hauch B, et al. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding [J]. J. Nucl. Mater., 2015, 466: 712
- [10] Frodelius J, Eklund P, Beckers M, et al. Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti₂AlC [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1621
- [11] Feng Z J, Ke P L, Wang A Y. Preparation of Ti₂AlC MAX phase

- coating by DC magnetron sputtering deposition and vacuum heat treatment [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, 31: 1193
- [12] Feng Z J, Ke P L, Huang Q, et al. The scaling behavior and mechanism of Ti_2AlC *MAX* phase coatings in air and pure water vapor [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 272: 380
- [13] Fu J J, Zhang T F, Xia Q X, et al. Oxidation and corrosion behavior of nanolaminated *MAX*-phase Ti_2AlC film synthesized by high-power impulse magnetron sputtering and annealing [J]. *J. Nanomater.*, 2015, 2015: 213128
- [14] Yeom H, Hauch B, Cao G P, et al. Laser surface annealing and characterization of Ti_2AlC plasma vapor deposition coating on zirconium-alloy substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 615: 202
- [15] Tang C, Klimenkov M, Jaentsch U, et al. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and *ex-situ* annealing [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2017, 309: 445
- [16] Guenette M C, Tucker M D, Ionescu M, et al. Cathodic arc co-deposition of highly oriented hexagonal Ti and Ti_2AlC *MAX* phase thin film [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519: 766
- [17] Rosén J, Ryves L, Persson P O Å, et al. Deposition of epitaxial Ti_2AlC thin films by pulsed cathodic arc [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101: 056101
- [18] Shu R, Ge F F, Meng F P, et al. One-step synthesis of polycrystalline V_2AlC thin films on amorphous substrates by magnetron co-sputtering [J]. *Vacuum*, 2017, 146: 106
- [19] Wang J Y, Zhou Y C, Liao T, et al. A first-principles investigation of the phase stability of Ti_2AlC with Al vacancies [J]. *Scr. Mater.*, 2008, 58: 227
- [20] Li J J, Hu L F, Li F Z, et al. Variation of microstructure and composition of the Cr_2AlC coating prepared by sputtering at 370 °C and 500 °C [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 204: 3838
- [21] Su R R, Zhang H L, O'Connor D J, et al. Deposition and characterization of Ti_2AlC *MAX* phase and Ti_3AlC thin films by magnetron sputtering [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 179: 194
- [22] Liu J Z, Zuo X, Wang Z Y, et al. Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr_2AlC coatings by adjustable Al contents [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 753: 11
- [23] Li Y M, Zhao G R, Qian Y H, et al. Deposition and characterization of phase-pure Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets [J]. *Vacuum*, 2018, 153: 62
- [24] Wang Z Y, Liu J Z, Wang L, et al. Dense and high-stability Ti_2AlN *MAX* phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 396: 1435
- [25] Low I M, Pang W K, Kennedy S J, et al. High-temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : A comparative diffraction study [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31: 159
- [26] Wilhelmsson O, Palmquist J P, Nyberg T, et al. Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 1066
- [27] Li J J, Qian Y H, Niu D, et al. Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr_2AlC coating after heat treatment [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 263: 457
- [28] Miernik K, Walkowicz J. Spatial distribution of microdroplets generated in the cathode spots of vacuum arcs [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, 125: 161
- [29] Bandyopadhyay D, Sharma R C, Chakraborti N. The Ti-Al-C system (titanium-aluminum-carbon) [J]. *J. Phase Equilib.*, 2000, 21: 195
- [30] Presser V, Naguib M, Chaput L, et al. First-order Raman scattering of the *MAX* phases: Ti_2AlN , $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, Ti_2AlC , $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, V_2AlC , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 [J]. *J. Raman Spectro.*, 2012, 43: 168
- [31] Hakamada M, Nakamoto Y, Matsumoto H, et al. Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A457: 120
- [32] Tang C C, Steinbrueck M, Stueber M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti_2AlC -coated Zircaloy-4 [J]. *Corros. Sci.*, 2018, 135: 87
- [33] Wang J M, Wang J Y, Zhou Y C. Stable M_2AlC (0001) surfaces ($M=Ti, V$ and Cr) by first-principles investigation [J]. *J. Phys.: Condens Matter*, 2008, 20: 225006

(责任编辑:肖素红)