doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181205002

# 轰击离子能量对 V<sub>2</sub>AIC MAX 相涂层结构 及力学性能的影响

## 赵公澍<sup>1,2</sup>, 葛芳芳<sup>2</sup>, 程晓英<sup>1</sup>, 黄 峰<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院,上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 先进能源材料工程实验室,宁 波 315201)

**摘 要:**采用物理气相沉积 (PVD) 磁控溅射沉积方法,通过改变轰击离子能量制备高密度的 V<sub>2</sub>AlC 涂层,并探究不同 轰击离子能量对涂层结构和性能的影响。利用能谱仪测试、X 射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜、原子力显微镜对涂层 的化学组成、相结构、表面与截面形貌进行分析,同时利用纳米压痕测试评价 V<sub>2</sub>AlC 涂层力学性能。结果表明,提高 轰击离子能量从 15 eV 到 35 eV 可以有效使得 V<sub>2</sub>AlC 涂层致密化,且降低涂层表面粗糙度~50% (从~20.2 nm 到~11.9 nm), 同时提高涂层的硬度~50% (从~14 GPa 到~21 GPa),与杨氏模量~20% (从~309 GPa 到~363 GPa)。但当轰击离子能量升高 到 50 eV 时,Al 元素含量急剧下降,涂层由 V<sub>2</sub>AlC 相转变为 V<sub>2</sub>C 与 VC 多相混合。轰击离子能量的提高有效改善 V<sub>2</sub>AlC 涂层的结构,提高 V<sub>2</sub>AlC 涂层的硬度,杨氏模量,但需控制轰击离子能量改变范围才可实现结构与性能最优化。 **关键词:**离子辅助;MAX 相涂层;磁控溅射;微观结构;力学性能

中图分类号: TG174.444

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2019)03-0080-08

## Effects of Bombarding Ions Energy on Structure and Mechanical Properties of V<sub>2</sub>AlC MAX-phase Coatings

#### ZHAO Gongshu<sup>1,2</sup>, GE Fangfang<sup>2</sup>, CHENG Xiaoying<sup>1</sup>, HUANG Feng<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444; 2. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** MAX phases are among popular surface protective coatings for the zirconium alloy cladding materials, because of their remarkable chemical, physical, electrical, and mechanical properties. Preparing the MAX-phase coatings at low temperature, without any cost of properties, especially the mechanical properties, is of technological importance in practical applications. The low-energy ion bombardment assistance was introduced to prepare the high density V<sub>2</sub>AlC coatings by magnetron sputtering. The chemical composition, phase structure, surface morphology, cross-sectional structure of the coatings deposited at different bombardment ion energy were characterized by energy dispersive spectrometer, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscope and atomic force microscope. The mechanical property was tested by nanoindentation. The results show that the increase in the bombardment ion energy from 15 eV to 35 eV can effectively densify the V<sub>2</sub>AlC coating and reduce the surface roughness of the coating by about 50% (from 20.2 nm to 11.9 nm), while increasing the hardness of the coating by about 50% (from 14 GPa to 21 GPa), and Young's modulus about 20% (from 309 GPa to 363 GPa). However, when the bombardment ion energy increases to 50 eV, the Al element content decreases dramatically, and the phase structure of the coating is transformed from V<sub>2</sub>AlC to V<sub>2</sub>C and VC mixed. The increase in the bombardment ion

收稿日期: 2018-12-05; 修回日期: 2019-04-18

通信作者: 黄峰 (1973—), 男, 研究员, 博士; 研究方向: PVD 硬质防护涂层; E-mail: huangfeng@nimte.ac.en

基金项目: 国防科技工业核动力技术创新中心 (HDLCXZX-2018-ZH-038)

Fund: Supported by Nuclear Power Technology Innovation Center of National Defense Technology Industry (HDLCXZX-2018-ZH-038)

引用格式:赵公澍, 葛芳芳, 程晓英, 等. 轰击离子能量对 V2AIC MAX 相涂层结构及力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(3): 80-87. ZHAO G S, GE F F, CHENG X Y, et al. Effects of bombarding ions on structure and mechanical properties of V2AIC MAX-phase coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 80-87.

Keywords: ion assist; MAX-phase coating; magnetron sputtering; microstructure; mechanical property

0 引 言

performance.

上世纪 50 年代人类第一座核反应堆诞生以 来,耐用核材料的选择和制备问题一直是制约核 反应堆发展的重要因素。在众多提高事故容错燃 料 (AFT) 系统安全性的解决方案中,对现役的错 合金包壳材料进行涂层表面改性被认定更为可靠 和实用<sup>[1-3]</sup>。MAX 相材料,因为它在抗辐照性、耐 腐蚀性和抗氧化性方面具有良好的潜能,特别是 在高温下的应用而被当做事故容错材料的有力竞 争者。然而,由于其复杂的沉积过程,例如制备 温度高、基体要求高等, MAX 相涂层的实际应用 受到诸多限制<sup>[4]</sup>。例如 Ti<sub>2</sub>AlC<sup>[5]</sup>, Nb<sub>2</sub>AlC<sup>[6]</sup> 与 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub><sup>[7]</sup>在700~900 °C条件下外延合成。Yeom 等[8] 在锆合金基底上用直流磁控溅射的方法制得 Ti-Al-C 涂层后增加激光退火工艺获得 MAX 相,但这样的两步法过程相对复杂。同时,较纯 制备态 Ti<sub>2</sub>AlC 涂层需要大于 900 ℃ 的制备温度<sup>[9-10]</sup>。 对于相同 211 体系的 MAX 相材料, V<sub>2</sub>AlC<sup>[11]</sup> 与 Cr<sub>2</sub>AlC<sup>[12]</sup> 均具有较低的理论熔点,可以在较低温 度下获得晶态纯相。而与 V2AlC 相比, Cr2AlC 的 抗辐照性能较差,块体材料的辐照试验表明其辐 照后容易导致材料非晶化[13-14]。因此, 文中选择钒 基 211 相 V<sub>2</sub>AlC 作为材料体系进行研究。在前期 工作中,采用磁控溅射方法在非晶基底上低温 (<600 °C) 制备了 V<sub>2</sub>AlC MAX 涂层 (一步法),这 为其应用奠定了一定的基础[15]。但是,该类涂层 结构较疏松、致密度不高是其发展的一个关键瓶 颈。Wang 等<sup>[16]</sup>的研究表明 V<sub>2</sub>AlC 涂层具有较疏 松的结构其辐照后产生的氦效应较为明显,氦原 子在涂层界面附近易发生迁移和聚集行为。因 此,在低温条件下非外延制备致密的 V<sub>2</sub>AlC 涂 层,并且具有良好的力学性能显得尤为重要。

许多报道认为,低温沉积的 MAX 相涂层表 现出无定形或成分不均匀的结构,其性能也较 差,例如硬度值 (~12 GPa)<sup>[17-19]</sup>。Wilhelmsson 等 在 450 ℃ 条件下沉积 V-Ge-C 发现 Ge 元素偏析及 二元碳化物非晶现象, Sigumonrong 等在 750 ℃ 条件下沉积得到的 V<sub>2</sub>AlC 硬度值为 11.5 GPa。气 相沉积是远离相平衡的过程,特别在相对较低的 温度 (<0.3 Tm, 其中 Tm 是熔点)下, 表面或体积 上沉积原子扩散受限,导致相当部分的成分、拓 扑、形态失序保留在薄膜中,从而也会降低性能 优势[20]。因此,在不能提高基体温度的前提下, 可以使用低能量惰性离子 (例如 Ar+) 的辅助轰击 来提高沉积原子在表面供额外的轰击诱导迁移 率,即在沉积过程中,Ar<sup>+</sup>与涂层表面发生弹性碰 撞,使得涂层表面与靠近表面位置大量原子移 动。由于向上的动量转移,最终导致表面原子的 重新排列<sup>[21]</sup>。在之前的尝试<sup>[15]</sup>中,通过引入低能 量 (~15 eV) 离子轰击,在硅片 (100) 及康宁玻璃 上低温 (<600°C) 成功实现了制备单相多晶 V<sub>2</sub>AlC 涂层。然而,涂层表现出薄 (~0.6 μm) 且疏 松的结构,以及令人不满意的力学性能(例如,低 硬度~14 GPa)。这些观察结果表明~15 eV 的离子 轰击仍然不足以在之前的工作中充分消除结构与 性能缺陷。因此,必须进一步调节离子轰击能 量,以获得结构致密且兼具较好的力学性质的 V<sub>2</sub>AIC MAX 涂层。

文中利用通入氩气后电离出的 Ar<sup>+</sup>辅助,在物 理气相沉积过程中轰击涂层表面 (Ar<sup>+</sup>所带有的能 量为 15 eV,35 eV 及 50 eV),在 600 °C 下制备~ 1 µm 厚的 V<sub>2</sub>AlC 涂层,并进一步考察了低能离子 轰击辅助对 V<sub>2</sub>AlC MAX 相涂层的成分、致密性、 表面粗糙度,以及力学性能的影响。

## 1 试 验

#### 1.1 样品制备

采用双靶磁控溅射系统 (MS 450) 分别在硅片 (100) 和康宁玻璃 (Corning) 上沉积涂层。为实现 非外延低温一步 (直接沉积) 制备 V2AIC 涂层,选 取的玻璃基底为非晶惰性基底,其首先满足非外 延生长涂层条件,其次在界面结合处玻璃基底不 会与涂层发生互扩散现象。双靶磁控溅射系统 中,左边 V50C50 靶 (直径 100 mm,纯度为 99.9%) 由中频 (MF) 脉冲电源 (Advanced Energy Pinnacle Plus + 5/5) 驱动,频率为 100 kHz,占空比为 80%; 右边 V<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> 靶 (直径 100 mm, 纯度为 99.99%) 同时由 DC 电源和射频 (RF, CV-1000) 电 源驱动。沉积腔室内的背底真空优于 2×10<sup>-5</sup> Pa; 涂层沉积过程的工作气体为 Ar 气,总气压为 0.7 Pa; 基底温度保持在 600 °C。基底偏压为直 流,通过改变偏压值实现轰击离子能量的改变。 试验前,将两种基底在丙酮、酒精和去离子水中 分别超声清洗 8 min,然后用氮气吹干,以保证基 底的清洁性。保持其它参数一致,只改变轰击离 子能量这一参量,获得"15 eV"、"35 eV"和"50 eV" 3 组样品。

#### 1.2 结构表征及性能测试

采用 X 射线能谱 (EDS, FESEM S4800) 测试 涂层的成分。利用 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8 Advance) 和拉曼光谱 (Raman spectra, Renishaw plc, UK) 对涂层进行相及晶态分析。其中, XRD 采用 θ-θ 模式, Cu 靶 Kα 作为发射源; Raman 的 激发激光波长为 532 nm。通过 Hitachi S4800 高分 辨率场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 AIST-NT Smart SPMTM 1000 原子力显微镜 (AFM) 观察涂 层的表面和横截面形貌。采用质量-体积计算方法 来测定涂层的质量密度。

在室温条件下,采用 MTS-NANO G200 型 (压头为 Berkovich) 纳米压痕仪进行涂层的硬度测 试,其中压头为 Berkovich 金刚石。为了减少基底 对涂层硬度测试的影响,设定压入深度为涂层厚 度的 10% (约 150 nm)。通过 Oliver-Pharr 方法分 析加载卸载曲线得到硬度和压入模量,其中在计 算弹性模量使用的泊松比为 0.2。

2 结果与讨论

#### 2.1 成分及相结构

表1给出了 V-Al-C 涂层在不同轰击离子能量 下的元素组成情况。在轰击离子能量为"15 eV"与 "35 eV"条件下, V-Al-C 涂层的 V:Al 元素比例接 近 2:1。当轰击离子能量为"50 eV"时, Al 元素原 子数分数从 21.8% 显著下降至 6.5%。在 Ti-A-C (A = Si, Ge, Sn, Al)MAX 相系统和 V-Ge-C 系 统中观察到薄膜生长期间 A 元素的偏析和蒸 发<sup>[4]</sup>。该现象很大程度上取决于 A 元素的蒸气 压。例如,在沉积后退火期间, Si 在 1000~ 1160 °C 的真空中开始从 Ti<sub>3</sub>SiC2 薄膜蒸发<sup>[22-23]</sup>。

表 1 不同轰击离子能量下 V-Al-C 涂层的化学成分

Table 1Composition of the V-Al-C coatings grown at differentbombardment ion energy(a/%)

No.	Parameter	V		Al		С	
		Mean	Std.	Mean	Std.	Mean	Std.
1	15 eV	52.9	0.9	23.0	0.5	24.1	1.0
2	35 eV	51.5	1.4	21.8	1.4	26.7	0.8
3	50 eV	53.4	0.7	6.5	1.1	40.1	1.0

另一方面,如果 A 元素具有较高的蒸气压,则可 以在低得多的温度下发生分解,如 Ti<sub>2</sub>InC<sup>[24]</sup>和 Ti2AlN<sup>[25]</sup>所示。以上对于 A 位元素缺失的解释可 能不适合此涂层制备工艺 (只改变轰击离子能 量)。而 Al 元素缺失现象同样出现在 Howe 等[26] 的研究结果中,即随着轰击离子能量增加,Al元 素含量急剧减少。原因是离子辅助膜生长期间在 近表面区域中发生原子碰撞,能量从轰击的 Ar\*转 移到薄膜原子,薄膜构成的元素原子接受能量的 量级不同,AI原子被再次溅射的可能性较高,能 量转移可以估计为  $4m_{Al}m_{Ar}/(m_{Al}+m_{Ar})^2 E_i^{[27]}$ 。在 V-Al-C 体系中, 有~0.98 Ei 转移到 V, ~0.97 Ei 转移 到 Al, ~0.71 Ei 转移到 C, 说明 V 与 Al 原子都有 可能被再溅射,根据 EDS 探测的元素变化,Al 元 素明显减少更多。可能的原因是 MAX相材料中 M-X 键较强, 而 M-A 键较弱, 一定能量条件 下 V-Al 键更容易断裂, Al 原子被再溅射导致涂 层中 Al 元素的急剧减少。

较高的轰击离子能量,例如 50 eV,引起了 A1成分下降,进一步也使涂层的相结构发生改 变。相的确定可以从图 1 的 Raman 谱中看出。



图 1 3 组涂层的 Raman 图谱

Fig.1 Raman spectra of the three kind of bombardment ion energy coatings

"15 eV"与"35 eV"两组样品的 Raman 曲线峰位与 在图 1 中标识的  $ω_i$  相吻合, 与 V<sub>2</sub>C、VC 相在 100~400 cm<sup>-1</sup> 区间的特征峰位置并不一致,对于 M<sub>2</sub>AlC 相, 在 100~400 cm<sup>-1</sup> 区间有 4 种源于 M—Al 键振动的独特激活模式:  $2E^2_g + E^1_g + A^1_g$ , 分别用 ω<sub>i</sub>(i = 1, 2, 3, 4) 标记<sup>[28-30]</sup>, 通常, 4 种模式 中只要出现某些模式即被认定为薄膜中存在 M2AlC 相<sup>[17,31-32]</sup>,这一结果说明当轰击离子能量为"15 eV" 与"35 eV"时, 涂层为 V<sub>2</sub>AlC 单相。对"50 eV" Al 涂层 Raman 光谱进行 Lorentzian 拟合处理 (图 2),由于 Al 元素缺失, M-Al 键峰位强度减弱 (338 cm<sup>-1</sup>), V<sub>2</sub>C 与 VC 在 100~400 cm<sup>-1</sup> 区间的特 征峰出现,说明涂层表层不再是 V2AlC 单相,结 合 XRD 谱图 (图 3) 分析,于 36.0° 处存在强度较 弱的 V<sub>2</sub>AlC 峰,因此涂层转变为 V<sub>2</sub>C, VC 两相 为主导的多相混合。











Fig.3 XRD patterns of the coatings grown at different bombardment ion energy

图 3 中"15 eV"与"35 eV"两种涂层显示出几 乎相同的 XRD 图谱,主要衍射峰位于 35.9°和 63.9°,分别对应为 V<sub>2</sub>AIC 的 (100)、和 (110)。两 种涂层都表现出 (110) 的强织构,但 (110) 峰位随 着轰击离子能量的增加而向较低的 2*θ* 值移动,这 说明涂层中存在压应力,使 (110) 面间距变大。

但当轰击离子能量升高到"50 eV"时,涂层晶体结构由 V<sub>2</sub>AlC 变为与 V<sub>2</sub>C、VC 混合,其中 V<sub>2</sub>C、VC 相与 V<sub>2</sub>AlC 相具有相同的六方结构。因 此,轰击离子能量在一定范围内不会改变涂层的 晶体结构,但轰击能量过高引起相变,涂层晶体 结构发生变化。

"15 eV"与"35 eV"涂层表面显示出三元碳化 物 (MAX 相) 的典型层状特征;轰击离子能量增 加到 50 eV, 涂层的表面变化明显。3 种涂层的表 面 SEM 形貌见图 4。在"15 eV"涂层中 (图 4(a)), 晶粒整体呈现出狭窄的椭圆形形状,并且尺寸较 小,片层特征初现。轰击离子能量增加到 35 eV, 表面由"三明治"状晶粒组成, 且尺寸变大, 片层 状特性变得更加明显。"50 eV"涂层表面的主要 部分由几乎无形的小颗粒组成(图 4(c)), 层状 特征消失。在其他 MAX 相涂层研究中,例如 Cr<sub>2</sub>AlC<sup>[33]</sup>,同样观察到这种层状结构,并且提出 这种暴露出的片层结构与(110)择优取向相关。 强(110)择优取向意味着大多数(110)晶格平面平 行于涂层表面,同时具有~13 Å大距离的(001)薄 层垂直于表面。另一方面,在一些具有(001)择优 取向外延涂层 (Ti2AlC)<sup>[34]</sup> 中,表面形貌出现六边 形形状而不是片层状特征。因此,具有(110)择优 取向的 MAX 涂层中的顶面易于观察到片层状结 构。3种涂层的表面粗糙度随轰击离子能量提高 而降低(图 4)。形貌观察结果与多晶 V2AlC 涂层 的动力学粗糙化和平滑效应相对应[35-36]。No.1 涂 层的表面粗糙, Ra 值为 20.2, No.2 涂层 Ra 值为 11.9,相比较粗糙度降低~50%, No.3 涂层 Ra 值 为 5.0, 粗糙度同样递减~50 %。轰击离子能量升 高,导致原子运动更加充分,表面扩散速率增加 引起平滑生长[37]。通过轰击离子的冲击增强了原 子迁移率。因此, 生长过程中被吸附原子的表面 扩散在更高能量粒子的轰击下为表面平滑提供了 重要的贡献。粗糙度是在所有情况下表面扩散致 使表面平滑生长中的综合效果考量[38-39]。



图 4 不同轰击离子能量涂层的 SEM 与 AFM 形貌

Fig.4 SEM and AFM images of the coatings by different bombardment ion energy

如图 5 截面 SEM 形貌显示,随着轰击离子能量的增加,涂层变得更致密。No.1 和 No.2 涂层具

有明显的柱状结构,具有明确的边界。相比之下,柱状结构在 No.2 涂层中更加紧凑。



(a) No.1 (15 eV)

(b) No.2 (35 eV)图 5 不同轰击离子能量涂层截面形貌

(c) No.3 (50 eV)



而"50 eV"涂层的柱状边界已无法清晰分辨。 此外,尽管沉积时间相同,但它们的厚度差别很 大,3个涂层的厚度分别为1.71、0.95和1.00 μm。 从3种图层表面的柱顶可以看出,轰击离子能量 的提高促使了原子运动能力增加,表面扩散更加 充分,逐渐呈现扁平状特征。在膜基结合处, No.1涂层无孔隙与基底破损,No.2开始出现损伤 及部分剥离现象,No.3涂层部分位置完全脱离。 这一现象会导致涂层结合力发生变化,轰击离子 能量提升可以使得涂层自身致密,但影响涂层附 着。另外,如图6所示,当轰击离子能量从15 eV 增加到 35 eV 时,它们的质量密度值从4.06 g/cm<sup>3</sup> 升高到 4.76 g/cm<sup>3</sup>,分别相当于 V<sub>2</sub>AIC 化合物理 论最大密度的 84% 和 99% (4.82 g/cm<sup>3</sup>)<sup>140</sup>。当轰击



图 6 不同轰击离子能量涂层的质量密度

Fig.6 Mass density of the coatings by different bombardment ion energy

离子能量增加到 50 eV 时,涂层质量密度为 5.04 g/cm<sup>3</sup>,大于 V<sub>2</sub>AlC 化合物理论最大密度,这 一质量密度介于 V<sub>2</sub>C 与 VC 两相的密度之间<sup>[41]</sup>。

#### 2.2 力学性能

图 7 显示了不同轰击离子能量涂层的硬度和 压入模量。当轰击离子能量从 15 eV 提高到 35 eV 时, 硬度从 (13.9±4.2) GPa 增加到 (20.4±2.9) GPa, 压入模量也从 (296.5 ± 19.0) GPa 增加到 (348.1 ± 24.2) GPa。No.2 涂层的硬度值在迄今为止报道的 MAX 相薄膜中是相对较高的<sup>[42-43]</sup>,它不仅高于外 延 V<sub>2</sub>AlC 薄膜的报道值 12 GPa<sup>[44]</sup>,而且大约是 V2AlC 块体材料硬度值的 5 倍<sup>[45]</sup>。No.2 涂层的高 硬度主要源于其致密结构。值得注意的是,硬度 通常意味着抗变形能力。MAX 相由于扭结和剪切 带的形成以及晶粒内的分层而变形。涂层的层间 距离一般小于块体材料,尤其是在较致密涂层当 中,这限制了层间滑移或扭结和剪切带的移动性[49, 使得 MAX 相涂层的硬度远大于块体。当轰击离 子能量增加到 50 eV, 涂层硬度达到 24.1 GPa, 与 Berg 等[41] 统计的 V 二元碳化物相近。假设泊 松比为 0.2<sup>[47]</sup>, "15 eV"与"35 eV"涂层的杨氏模量 分别为 308.9 与 362.6 GPa, 接近块体 V<sub>2</sub>AlC<sup>[40, 48]</sup>。 No.3 涂层杨氏模量降低至 317.8 GPa, 模量降低 可能是因为 Al 元素缺失,减少了原来 V-Al 键的 密度。





Fig.7 Hardness and indentation modulus of the coatings by different bombardment ion energy

### 3 结 论

利用磁控溅射技术成功制备 MAX 相涂层, 通过改变轰击离子能量得到"15 eV"、"35 eV"、 "50 eV"3 组样品。

(1) 在一定范围内改变轰击离子能量,对 MAX 相涂层的结构与力学性能具有改善作用。轰击离 子能量从 15 eV 增加至 35 eV, V2AlC MAX 相涂 层成分未发生明显变化,均为 V2AlC 单相并具有 (110) 强织构。涂层表面均呈现出 MAX 相特有的 层状特征,且更加光滑(粗糙度降低~50%)。涂层 具有明显的柱状晶特征,随着离子能量增加,涂 层变得致密,柱缝不再明显。"35 eV"涂层具有较 高的硬度值~21 GPa,杨氏模量达到 362.6 GPa。

(2) 过高的轰击离子能量对 MAX 相涂层具有 破坏作用。轰击离子能量增加至 50 eV 时,涂层 中 Al 元素缺失,不再是单相 MAX 相,转变为 V<sub>2</sub>C 与 VC 多相混合。涂层表面无特征,且与基 底结合不佳,有部分脱落现象。虽然硬度值达到 24.1 GPa,但杨氏模量相较于"35 eV"涂层降低 了~12%。

(3) 低能轰击离子能量辅助涂层生长需要在一 定窗口范围内,适当改变轰击离子能量有助于原 子运动,如在低温度下生长的薄膜致密化,残余 应力的改变,织构(取向)的控制,晶粒尺寸的改 变,以及硬度和延展性的改变。

在后续的试验中,我们将应用金属基底(包括 不锈钢、锆合金等)制备涂层,并在核防护工况条 件下探究致密涂层的结构演变特征与涂层自身核 防护性能。

## 参考文献

- ZINKLE S J. Advanced materials for fusion technology[J].
  Fusion Engineering and Design, 2005, 74: 31-40.
- [2] ZINKLE S J, TERRANI K A, GEHIN J G, et al. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448: 374-379.
- [3] YOUNKER I, FRATONI M. Neutronic evaluation of coating and cladding materials for accident tolerant fuels[J]. Progess in Nuclear Energy, 2016, 88: 10-18.
- [4] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: Materials science and thin-film processing
   [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1851-1878.
- [5] WILHELMSSON O, PALMQUIST J-P. Deposition of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> epitaxial films by magnetron sputtering[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85: 1066-1068.
- [6] SHANG L, BABEN M, PRADEEP K G, et al. Phase formation of Nb<sub>2</sub>AlC investigated by combinatorial thin filmsyn-

thesis and ab initio calculations[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 35-41.

- [7] HöGBERG H, HULTMAN L, EMMERLICH J, et al. Growth and characterization of MAX-phase thin films[J].
   Surface & Coatings Technalogy, 2005, 193: 6-10.
- [8] YEOM H, HAUCH B, CAO G, et al. Laser surface annealing and characterization of Ti2AlC plasma vapor deposition coating on zirconium-alloy substrate[J]. Thin Solid Films, 2016, 615: 202-209.
- [9] FRODELIUS J, EKLUND P, BECKERS M, et al. Sputter deposition from a Ti<sub>2</sub>AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti<sub>2</sub>AlC[J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1621-1626.
- [10] TUCKER M D, PERSSON P O Å, GUENETTE M C, et al. Substrate orientation effects on the nucleation and growth of the M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phase Ti<sub>2</sub>AlC[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109: 014903.
- [11] HALLSTEDT B. Thermodynamic evaluation of the Al-V-C system[J]. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2013, 41: 156-159.
- [12] HALLSTEDT B, MUSIC D, SUN Z. Thermodynamic evaluation of the Al-Cr-C system[J]. International Journal of Materials Research, 2006, 97: 539-542.
- [13] HUANG Q, HAN H, LIU R, et al. Saturation of ion irradiation effects in MAX phase Cr<sub>2</sub>AlC[J]. Acta Materialia, 2016, 110: 1-7.
- [14] WANG C, YANG T, XIAO J, et al. Structural transitions induced by ion irradiation in V<sub>2</sub>AlC and Cr<sub>2</sub>AlC[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99: 1769-1777.
- [15] SHU R, GE F, MENG F, et al. One-step synthesis of polycrystalline V<sub>2</sub>AlC thin films on amorphous substrates by magnetron co-sputtering[J]. Vacuum, 2017, 146: 106-110.
- [16] WANG J, SHU R, DONG Y, et al. Microstructure evolution of V<sub>2</sub>AlC coating on Zr substrate under He irradiation and their mechanical behavior[J]. Scripta Materialia, 2017, 137: 13-17.
- [17] VISHNYAKOV V, CRISAN O, DOBROSZ P, et al. Ion sputter-deposition and in-air crystallisation of Cr<sub>2</sub>AlC films[J]. Vacuum, 2014, 100: 61-65.
- [18] CABIOCH T, ALKAZAZ M, BEAUFORT M-F, et al. Ti<sub>2</sub>AlN thin films synthesized by annealing of (Ti+Al)/AlN multilayers[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 80: 58-63.
- [19] WANG Z, LI X, ZHOU J, et al. Microstructure evolution of V-Al-C coatings synthesized from a V<sub>2</sub>AlC compound target after vacuum annealing treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 476-482.
- [20] TURNBULL D. Metastable structures in metallurgy[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12A: 695-708.

- [21] OHRING M, Materials science of thin film[M]. 2nd ed. Singapore: Academic Press, 2006.
- [22] EMMERLICH J, EKLUND P, RITTRICH D, et al. Electrical resistivity of Tin+1ACn (A=Si, Ge, Sn, n=1-3)[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22: 2279-2287.
- [23] EKLUND P, VIROJANADARA C, EMMERLICH J, et al. Photoemission studies of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and nanocrystalline-TiC / amorphous-SiC nanocomposite thin films[J]. Physical Review B, 2006, 74: 045417.
- [24] BARSOUM M W, GOLCZEWSKI J, SEIFERT H J, et al. Fabrication and electrical and thermal properties of Ti<sub>2</sub>InC, Hf<sub>2</sub>InC and (Ti, Hf)<sub>2</sub>InC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 340: 173-179.
- [25] BECKERS M, SCHELL N, MARTINS R M S, et al. Nucleation and growth of Ti<sub>2</sub>AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto MgO(111)[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102: 074916.
- [26] HOWE B M, SAMMANN E, WEN J G, et al. Real-time control of AlN incorporation in epitaxial Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N using high-flux, low-energy (10 - 40 eV) ion bombardment during reactive magnetron sputter deposition from a Hf<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy target[J]. Acta Materialia, 2011, 59: 421-428.
- [27] BEHRISCH R, ECKSTEIN W. Sputtering by particle bombardment[M]. Berlin: Springer, 2007:
- [28] SPANIER J E, GUPTA S, AMER M, et al. Vibrational behavior of the M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases from first-order Raman scattering (M=Ti, V, Cr, A=Si, X=C, N)[J]. Physical Review B, 2005, 71: 012103-012101.
- [29] WANG J, ZHOU Y, LIN Z, et al. Raman active phonon modes and heat capacities of Ti<sub>2</sub>AlC and Cr<sub>2</sub>AlC ceramics: First-principles and experimental investigations[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 101902.
- [30] LEAFFER O D, GUPTA S, BARSOUM M W, et al. On raman scattering from selected M<sub>2</sub>AC compounds[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22: 2651-2654.
- [31] VISHNYAKOV V, LU J, EKLUND P, et al. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 °C[J]. Vacuum, 2013, 93: 56-59.
- [32] SCABAROZI JR T H. Combinatorial investigation of nanolaminate ternary carbide thin films[J]. Drexel University, 2009.
- [33] LI J J, HU L F, LI F Z, et al. Variation of microstructure and composition of the Cr2AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500 °C[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 3838-3845.
- [34] FRODELIUS J, LU J, JENSEN J, et al. Phase stability and initial low-temperature oxidation mechanism of Ti2AlC thin films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33:

87

375-382.

- [35] JIANG N, SHEN Y G, MAI Y-W, et al. Nanocomposite Ti-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature[J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 106: 163-171.
- [36] PEI Y T, CHEN C Q, SHAHA K P, et al. Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 696-709.
- [37] PETROV I, BARNA P B, HULTMAN L, et al. Microstructural evolution during film growth[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 2003, 21: 117-127.
- [38] SHEN Y G, MAI Y W, ZHANG Q C, et al. Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87: 177-187.
- [39] SHEN Y G, MAI Y W, MCKENZIE D R, et al. Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88: 1380-1388.
- [40] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phase[J]. Annual Review of Materials Research, 2011, 41: 195-227.
- [41] RIEDEL R. Handbook of ceramic hard materials[M]. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000.

- [42] ZHANG Z, JIN H, CHAI J, et al. Temperature-dependent microstructural evolution of Ti<sub>2</sub>AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 88-96.
- [43] WILHELMSSON O, PALMQUIST J-P, LEWIN E, et al. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291: 290-300.
- [44] SIGUMONRONG D P, ZHANG J, ZHOU Y, et al. Synthesis and elastic properties of V<sub>2</sub>AlC thin films by magnetron sputtering from elemental targets[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009, 42: 185408.
- [45] BARSOUM M W. The Mn+1AXn phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates[J]. Progess in Solid State Chemistry, 2000, 28: 201-281.
- [46] MOLINA-ALDAREGUIA J M, EMMERLICH J, PALM-QUIST J-P, et al. Kink formation around indents in laminated Ti3siC<sub>2</sub> thin films studied in the nanoscale[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 155-160.
- [47] MEYERS M A, CHAWLA K K. Mechanical behavior of materials[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [48] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds[J]. International Materials Reviews, 2011, 56: 143-166.