

预沉积 Cu 膜对不锈钢基体上沉积 C-90% SiC 涂层的影响

杜纪富, 孙彩霞

(湖北科技学院 核技术与化学生物学院, 咸宁 437100)

[摘要] C-90% SiC 涂层涂覆在不锈钢废物包装桶的内壁上,可以有效防止放射性废物中氚的渗透,涂层与不锈钢基体材料的粘着性能是此类阻氚涂层使用寿命长短的关键。采用中频磁控溅射结合离子束混合技术,在不锈钢基体上沉积 C-90% SiC 涂层,探索提高涂层粘着性能的方法,通过二次离子质谱和 SEM 形貌表征涂层与基体之间的结合性能。结果表明,预沉积一层 Cu 膜,可以使涂层与基体之间的元素混合效应大大提高,有利于提高涂层的粘着性能。

[关键词] 阻氚涂层; C-SiC 涂层; Cu 预沉积; 离子束混合; 结合性能

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0004-03

Effect of Cu Pre-deposition on C-90% SiC Coating Deposited on Stainless Steel

DU Ji-fu, SUN Cai-xia

(Department of Nuclear Technology and Chemistry & Biology,

Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

[Abstract] C-90% SiC coatings are fabricated on the stainless steel which is used as waste containers of tritium to prevent the diffusion of hydrogen and its radioisotopes. The bonding strength between the coating and substrate is the key issue to decide the life of the coating. In this work, C-90% SiC coatings were fabricated using middle frequency magnetron sputtering and ion-beam mixing to enhance the adhesion strength. SIMS and SEM morphology analyses were used to characterize the bonding structure. The results show that Cu pre-deposition can enhance the adhesion of coatings to substrate due to the element intermixing effect of the substrate and coating.

[Key words] tritium resistance coating; C-SiC coating; Cu pre-deposition; ion beam mixing; bonding strength

放射性含氚废物的安全处置,对于核科学和核能的可持续发展具有至关重要的意义。处理放射性废物通常采用屏蔽隔离方法,即通过层层包装将废物与生物圈完全隔离。不锈钢材料具有很好的抗腐蚀性能,常用于制造安置氚废物的容器,但是氢和氚在晶格中的扩散和在缺陷处的聚集会导致不锈钢材料的氢脆。一旦发生氢脆,就会缩短不锈钢容器的使用寿命,甚至会导致不锈钢容器失效而造成氚废物的泄露,引起地下水污染。为了减少甚至阻止氚的渗透,同时又不牺牲结构材料的整体性能,最常用的方法是在材料表面加上一层氚扩散系数低的物质,即渗透阻挡层,该方法在气相氢环境中的应用具有很大的潜力^[1-2]。

C 和 SiC 阻止氢渗透的效果很好,涂覆于氚废物储存罐内壁上可以很好地保护不锈钢材料,防止氢脆,同时能有效提高不锈钢的耐腐蚀性能^[3-4]。但是涂层

倘若在使用过程中发生剥落,对基体的保护能力则会大大削弱。因此,改善涂层与基体的结合性能是提高涂层应用价值的重要课题。

影响涂层与基体间结合性能的因素非常复杂,由于异质结构、热膨胀系数等的差异,二者之间的结合程度往往不高。离子束轰击产生的级联碰撞和辐射增强扩散作用能够产生混合效应,这种混合效应可使涂层与基体之间产生原子级的混合,形成过渡层,通常两种材料界面处的过渡层越宽,涂层的结合性能就越强。预沉积中间层能使异质结构的 C-SiC 陶瓷和铁金属之间结合得更好,或者说能使 C-SiC 陶瓷和铁金属之间产生更宽的过渡层。文中选择预沉积 Cu 膜。Cu 具有非常优良的特性,如高的热导率和扩散系数^[5-7],在 SiC 中更易扩散^[8],所以金属 Cu 是中间过渡层最合适的材料。

[收稿日期] 2012-08-15; **[修回日期]** 2012-10-04

[基金项目] 湖北科技学院校级重点项目(BK1011)

[作者简介] 杜纪富(1978—),男,山东临沂人,博士,讲师,主要研究方向为薄膜材料制备、荷能束材料改性。

1 试验

基体试样为 $\phi 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢,先金相抛光,然后依次在丙酮、酒精、去离子水中进行超声波清洗处理,最后烘干,备用。

采用中频磁控溅射法^[9-10],在电子束离子束原子束多功能设备上制备涂层。制备前,真空室的本底真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。靶材采用 C-90% SiC (SiC 的质量分数为 90%,C 的质量分数为 10%,全文同)。样品分为两组:一组直接制备 C-90% SiC 涂层,当薄膜厚度为 40 nm 时,用氩离子进行轰击,氩离子能量为 40 keV,剂量为 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$,膜厚每增加 40 nm 就重复一次氩离子轰击过程,直至膜厚约 200 nm;另一组先预沉积一层厚 20 nm 的 Cu 膜,再按上述方法沉积 C-90% SiC 涂层。

分析所用的二次离子质谱仪为 IMS-4F 型(法国 CAMECA 公司)。分析时,一次离子源为 O_2^+ ,能量 15 kV,束流 200 nA;二次离子束加速电压是 4500 V,扫描面积为 $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ 。表面形貌观察采用 JSM-5610LV 型电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

2 结果与讨论

图 1 为直接沉积的 C-90% SiC 涂层中,元素在深度方向上的分布图。可以看出,Si 元素的溅射产额远远高于其它元素。在涂层制备过程中,真空室中的残余气体(如 CO , CO_2)或扩散泵中的油污会引入碳污染,这些碳化物易吸附在样品表面,并且在能量离子的轰击下发生分解,产生游离的 C,游离的 C 也会在沉积过程中通过扩散及增强扩散进入涂层内部,因此可以看到 C 元素的深度分布曲线在表面有一个很高的峰,相应地,Si 元素曲线在表面陡降,说明样品表面存在大量的 C。Si 元素的深度分布曲线有一个很高的平台,平台部分对应的正是涂层的主体。涂层中也存在 Fe

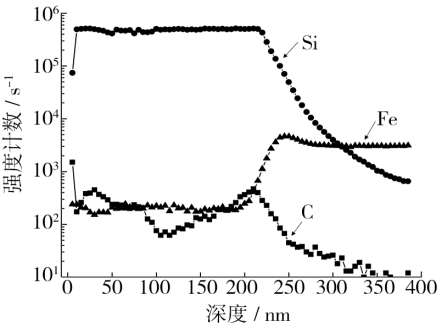


图 1 直接沉积 C-90% SiC 涂层的元素深度分布
Fig. 1 SIMS depth profiles of the as deposited C-90% SiC coating

元素的分布,这是由于 Ar^+ 轰击导致界面处的原子迁移,形成元素混合,基体元素十分容易反冲进入涂层的缘故,这也使得涂层与基体界面处元素含量呈渐变现象,产生了一定的离子混合效应。这样的混合效应有利于产生梯度变化的过渡层,从而提高涂层与基体的结合强度,通常过渡层越厚,结合性能越好。

图 2 为预沉积中间过渡 Cu 层的 C-90% SiC 涂层中,元素在深度方向上的分布图。预沉积 Cu 过渡层后,从曲线可以看出,由于 Cu 过渡层的加入,界面处 C 和 Si 元素的含量降低得非常缓慢,但未预沉积 Cu 层时,这种元素含量的降低是迅速的,表明 Cu 层使基体和涂层之间的结合性能变好。这是由于 Cu 过渡层较为疏松,涂层元素 Si 和 C 可以进入 Cu 层内,其中相当部分的 Si 元素进入到 Cu 膜中,甚至还进入到基体 Fe 中,使得大部分 C-SiC 涂层混合在不致密的 Cu 层中,而相比于 C-SiC 涂层,Cu 层与基体 Fe 的结合强度高得多。

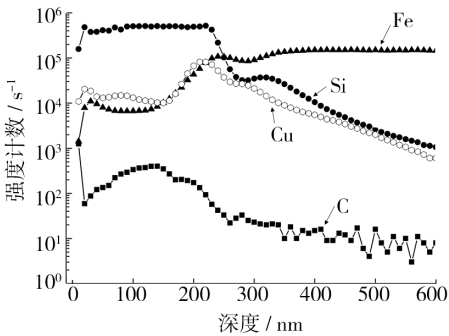


图 2 预沉积 Cu 层的 C-90% SiC 涂层的元素深度分布
Fig. 2 SIMS depth profiles of the C-90% SiC coating with Cu film pre-deposited

根据国际上常用的划定界面层的方法,以涂层中元素含量(以原子数分数计)从最大值 84% 降低到 16% 对应的界面层宽度作为涂层厚度^[11]。根据 Si 元素含量的 SIMS 原始数据可以得出,图 1 所示的未预沉积 Cu 的涂层,界面过渡层的厚度为 30 nm;图 2 所示的预沉积 Cu 的涂层,Si 和 Fe 元素的分布曲线在界面处都形成了一个比主体部分平台稍低的台阶,界面过渡层的宽度达到了 150 nm,是无 Cu 过渡层时的 5 倍。

图 3 是涂层样品的截面形貌。可以看到,未预沉

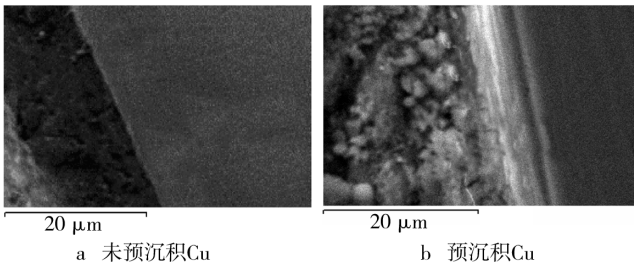


图 3 涂层的截面形貌
Fig. 3 Cross-section morphologies of the coatings

积 Cu 层样品的截面上,涂层和基体之间有一个明显的界面,这个线状边界表明涂层和基体基本上是各自独立的。经过加热后,这种界面特点并不能得到显著改善。预沉积 Cu 层的样品则情况大不相同,不锈钢基体与涂层之间不存在明显的界面,或者说涂层与基体之间混合得更好,界面性能得到改善,这与二次离子质谱得出的结论是一致的^[12-13]。

图 4 为样品截面的线扫描元素分布图。忽略测试过程中坐标定位的不完全一致性,只关注同一样品中表征涂层的 Si 元素和表征基体的 Fe 元素在界面处的分布。显然,无过渡层的样品中, Si 元素和 Fe 元素只产生了很小程度的混合;而在有过渡 Cu 层的样品中, Si 元素和 Fe 元素的混合程度比较高,过渡层的厚度也有所增加。可见预沉积 Cu 层可以很好地提高涂层与基体的结合性能,延长 C-SiC 涂层的使用寿命。

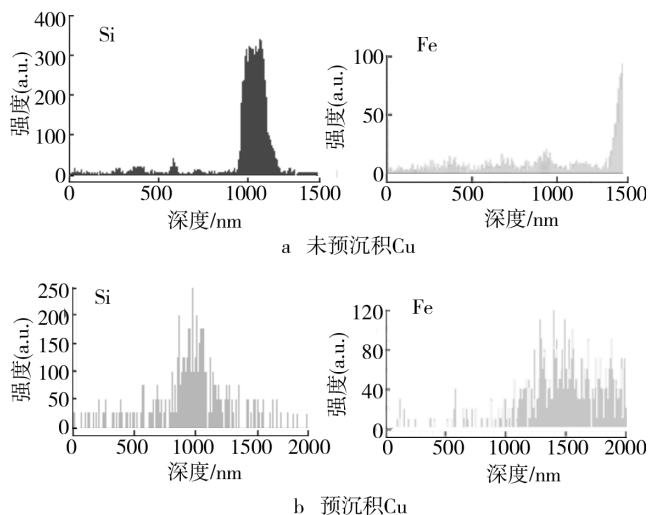


图 4 Si 和 Fe 元素深度分布

Fig. 4 Si and Fe element depth profile of the coating

3 结论

在不锈钢基底上沉积 C-90% SiC 涂层之前,先沉积一层 Cu,可使不锈钢基体和 C-SiC 涂层之间形成较宽的过渡层,在过渡层中,涂层元素 Si 和 C 的含量呈梯度变化,使得 C-SiC 涂层与基体的粘着强度大幅度提高。

(上接第 3 页)

[11] GOLD P W, LOOS J. Wear Resistance of PVD-coating in Roller Bearings[J]. Wear, 2002, 25(3): 465—472.
[12] LYU S K, INOUE K, DENG G. Evaluation of Effect of Surface Treatments on Strength of Carburized Gears Based on Fracture Mechanic[J]. JSME Journal, 1996, 62: 306—311.
[13] 毛延发, 唐为国. 脉冲偏压对 (Ti Al) N/TiN/(Ti Al) N 多层复合涂层成分和硬度的影响[J]. 稀有金属快报, 2008,

[参考文献]

[1] NAKAMURA H, OHIRA S, SHU W, et al. Tritium Permeation Experiment Using a Tungsten Armored Divertor—simulating Module[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/284/285/286/287: 1043, 1047.
[2] RACAULT C, SERRA E, FENICI P. Formation of Permeation Barriers on Ceramic SiC/SiC Composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 233/234/235/236/237: 1262—1265.
[3] 杜良, 曾俊辉, 张东. 加热处理的 SiC-C 涂层注 H 前后表面形貌及其 Si 分布的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 11—13.
[4] 梅芳, 弓满锋, 李玲. 溅射技术在 SiC 薄膜沉积中的应用和工艺研究进展[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 75—78.
[5] SHU K M, TU G C. The Microstructure and the Thermal Expansion Characteristics of Cu/SiC_p Composites[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 349: 236—247.
[6] NAGEL R, WEYRICH K, HOFMANN D H H, et al. Heavy Ion Induced Intermixing of Metal/SiC Interfaces[J]. Nucl Instrum Meth B, 2001, 178: 315—318.
[7] LING Y H, LI J T, GE C C. Fabrication and Evaluation of SiC/Cu Functionally Graded Material Used for Plasma Facing Components in a Fusion Reactor[J]. J Nucl Mater, 2002, 303: 188—195.
[8] SUINO A, YAMAZAKI Y, NITTA H, et al. Tracer Diffusion of Cu in CVD β -SiC[J]. J Phys Chem Solids, 2008(2/3): 311—314.
[9] HUANG N K, XIONG Q, WANG D Z. Study in Chemical Bonding States of SiC Films before and after Hydrogen Ion Irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 321(2/3): 152—157.
[10] HUANG N K, WANG M H, SHEN Y. Multifunction Equipment Combining Ion, Electron and Atom Beams[J]. Measurement Science and Technology, 1992, 3: 879—883.
[11] MAGEE C W, HONIG R E. Depth Profiling by SIMS—depth Resolution, Dynamic Range and Sensitivity[J]. Surf Interface Anal, 2000, 4(2): 35—41.
[12] 杜纪富. 氚废物包装材料 C-SiC 涂层的实验研究[D]. 成都: 四川大学, 2008.
[13] DU J F, YANG S Q, REN D, et al. Effect of Cu Pre-deposition on the Interface Structure between the C-SiC Coatings and Stainless Steel[J]. Surf Interface Anal, 2008, 40: 1333—1336.

27(6): 12—16.

[14] LI Y L, KIM S K. Microstructural and Tribological Behavior of TiAlN/MoS₂-Ti Coatings[J]. Rare Metals, 2006(25): 326—330.
[15] 何欣, 杨会生, 王燕斌, 等. 射频磁控溅射 (Ti, Al) N 薄膜性能的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006(2): 142—146.