

氧化物陶瓷阻氚涂层的研究进展

吴宝珍, 陈鸿, 孙森, 杨朝明, 张健聪, 曹滢心, 罗栋威, 汪渊

(四川大学 原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

摘 要: 利用阻氚涂层 (TPB) 降低结构材料中的氚损失, 是聚变堆发展中的热点研究之一。陶瓷具有低氚渗透性、耐腐蚀性、高硬度和高热稳定性等特性, 是目前聚变堆阻氚涂层首选材料。相对于硅化物、钛基等非氧化物陶瓷材料, 氧化物陶瓷涂层具有熔点高、化学性质稳定、耐腐蚀性和阻氚渗透因子 (PRF) 高等优势, 因此针对氧化物陶瓷阻氚涂层的研究较多。主要综述了单一氧化物陶瓷、复合氧化物陶瓷阻氚涂层近年来的研究现状与发展, 如 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 等及其复合氧化物陶瓷材料, 其中, 因 Al_2O_3 及其复合物涂层具有优异的阻氚性能, 得到了广泛的关注和研究。重点阐述了制备工艺、基体效应和辐照等影响氧化物陶瓷涂层阻氚性能的因素及氚在材料中的渗透机制, 并分析了当前阻氚涂层在材料制备以及模拟服役环境等方面存在的不足与今后的研究重点, 指出了未来可能的氧化物陶瓷阻氚涂层, 以期对阻氚涂层的研究与后续实验提供一定的方向。

关键词: 聚变堆; 阻氚涂层 (TPB); 阻氚渗透因子 (PRF); 氚渗透机制; 氧化物陶瓷; 复合氧化物陶瓷

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)04-0132-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.015

A Review on Oxide Ceramics for Tritium Permeation Barriers

WU Bao-zhen, CHEN Hong, SUN Sen, YANG Zhao-ming, ZHANG Jian-cong,
CAO Ying-xin, LUO Dong-wei, WANG Yuan

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education,
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Tritium permeation barrier (TPB) has been always a hot topic in the development of D-T fusion reactor, which is used for the reduction of tritium permeation through structural materials. At present, ceramic materials are the first choice for TPB due to their low tritium permeability, corrosion resistance, high hardness and high thermal stability. Comparing to the non-oxide ceramics, oxide ceramics have advantages of high melting point, stable chemical properties, corrosion resistance and high permeation reduction factor (PRF), therefore, they have been widely studied as TPB. In this paper, the status and development of the single and composite oxide ceramics as TPB are reviewed respectively, like Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 and their composite,

收稿日期: 2019-11-18; 修订日期: 2020-02-14

Received: 2019-11-18; Revised: 2020-02-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (11775150)

Fund: Supported by General Program of National Natural Science Foundation of China (11775150)

作者简介: 吴宝珍 (1991—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面辐照效应研究。

Biography: WU Bao-zhen (1991—), Female, Ph. D. student, Research focus: irradiation effect on materials.

通讯作者: 汪渊 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性及辐照效应研究、功能薄膜材料的制备及量化表征研究。

邮箱: wyuan@scu.edu.cn

Corresponding author: WANG Yuan (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification and irradiation effects of advanced materials design, characterization and preparation of thin solid films. E-mail: wyuan@scu.edu.cn

引文格式: 吴宝珍, 陈鸿, 孙森, 等. 氧化物陶瓷阻氚涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 132-140.

WU Bao-zhen, CHEN Hong, SUN Sen, et al. A review on oxide ceramics for tritium permeation barriers[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 132-140.

especially Al_2O_3 and its composite, which have been widely studied because of its excellent tritium resistance. This paper mainly analyzed the factors of influencing the performance of TPB and the mechanism of tritium permeation, including preparation technique, matrix effect and irradiation. In addition, the short comings of TPB in material preparation and service environment simulation are analyzed, the future priorities including the possible oxide ceramics as TPB are predicted to provide certain directions for the research and subsequent experiments.

KEY WORDS: fusion reactor; tritium permeation barrier (TPB); permeation reduction factor (PRF); the mechanism of tritium permeation; oxide ceramics; compositeoxide ceramics

裂变存在着核安全和核废料放射性污染等问题, 而聚变是一种比较理想的清洁能源, 可以释放大能量, 具有热公害小、运行安全、产物无污染等优势。然而聚变堆材料在聚变反应中会受到高温、热机械应力、强中子辐照等因素的作用, 因此堆用结构材料要有较强的抗高温氧化性、抗热冲击性和抗辐射性等^[1], 同时也要选择使用或开发低活性材料, 以保证服役后具有低放射性^[2]。由于聚变堆中燃料氚在金属结构材料中具有很强的穿透性, 会发生化学吸附、脱附与扩散^[3], 对材料造成破坏(如氢脆)^[4], 氚还具有放射性, 泄露后会污染环境。因此, 从辐射安全、环境保护和节约核燃料的角度出发, 需要选择渗透率低的材料, 以减少氚泄漏、优化氚平衡及降低容器的氢脆^[5-6]。

近几十年来, 为了将氚渗透降低到可接受的水平, 人们研究了针对氚在聚变堆结构材料中渗透的阻氚涂层^[7]。目前阻氚涂层的首选是陶瓷及其复合材料, 陶瓷材料对氢同位素(氕、氘)的溶解度极低^[8], 还能减轻磁流体力学(MHD)效应^[9], 也可以减少液态金属增殖剂引起的腐蚀。随着研究的不断深入, 陶瓷阻氚涂层已由早期的硅化物^[10]、钛基^[11]等陶瓷材料, 发展到目前以氧化物及其复合物为主的陶瓷阻氚材料。本文主要综述了在不同的制备条件和模拟服役环境下, 单一氧化物陶瓷^[12]、复合氧化物陶瓷材料^[13]的阻氚性能与渗透机制, 并给出了阻氚涂层材料新的研究方向。

1 陶瓷阻氚涂层

相对于硅化物、钛基等陶瓷材料, 氧化物陶瓷涂层具有较高的阻氚渗透 PRF 值、热力学稳定性和耐腐蚀性能, 因此适用于聚变堆的 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 等材料及其复合陶瓷材料^[14], 作为阻氚渗透材料得到了广泛的研究^[15]。其中, Al_2O_3 及其复合物涂层, 由于其经济性和优异的阻氚性能, 国内外的相关研究较多, 近年来的研究重点多以能够低温获取高质量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层为主。

1.1 单一氧化物陶瓷阻氚材料

1.1.1 Y_2O_3 阻氚涂层

Y_2O_3 具有高熔点、高化学稳定性、低活化^[16]和

高阻氢同位素渗透性等优点, 被认为是 TPB 的候选材料之一。Chikada 等采用金属有机分解法(MOD)制备 Y_2O_3 涂层, 500~600 °C 时, 其 PRF 值可达 1000^[17]。另有研究发现 Y_2O_3 涂层退火后, 能够有效地抑制氚渗透^[18], 其渗透率比 316L 不锈钢低约 3 个数量级(如图 1 所示)。但不同退火工艺对 Y_2O_3 涂层的阻氚性能影响较大, 如 Y_2O_3 涂层在 H_2 还原性气氛中退火, 会在膜基界面处生成一层 FeCr_2O_4 , 易使膜基界面开裂, 导致 PRF 值降低; 而在 Ar 保护性气氛下退火后, 涂层均匀、致密, 其 PRF 值相对较高^[19]。由于在聚变堆中存在着中子等辐射^[20], 因此有研究^[21]采用铁离子辐照 Y_2O_3 涂层, 观察位移损伤和电离辐射对陶瓷材料中氚滞留的影响, 结果表明, 辐照损伤会加速晶体成核, 导致渗透通量降低, 而且离子辐照会诱发 Y_2O_3 涂层晶粒长大^[22]。

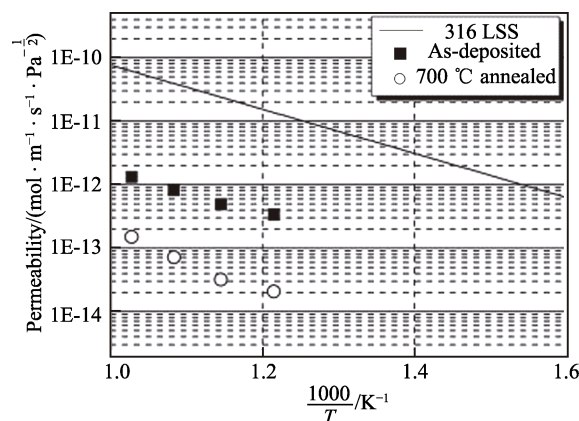


图 1 含/不含 Y_2O_3 涂层的 316L 的氘渗透性^[18]

Fig.1 Deuterium permeabilities of the 316L with and without yttrium oxide coatings^[18]

1.1.2 Er_2O_3 阻氚涂层

Er_2O_3 涂层与液态 Pb-17Li 具有相容性, 对氢同位素渗透能起到抑制作用, 也是 TPB 材料候选材料之一^[23], 已有实验结果表明, 含 Er_2O_3 涂层的氢同位素渗透率比 F82H 钢基体低 2—3 个数量级^[24]。日本静冈大学 Chikada 教授课题组对影响 Er_2O_3 涂层阻氢渗透的因素^[25]进行了较广泛的研究^[26], Er_2O_3 通常为立方相, 在离子辐照或高压条件下能形成罕见的单斜相, 因此 Chikada 等利用离子辐照得到单斜相 Er_2O_3 涂层, 实验数据得到的结果与用立方相 Er_2O_3 涂层研

究的晶界扩散模型吻合良好, Chikada 等认为控制涂层渗透行为的关键因素是晶粒组织, 并非晶体相结构^[27]。这一发现将有助于阐明普通陶瓷涂层的氩渗透机理。

为了更好地了解氩在 Er_2O_3 材料中的行为, Sato 等人^[28]运用了核反应 (NRA) 和纳米二次离子质谱法 (SIMS) 研究了 Er_2O_3 涂层中氩的分布, 发现氩主要分布在晶界。Mao 等^[29]利用离子束溅射沉积 (IBSD) 在 Si(100) 衬底上制备出了孔隙率低、表面光滑的准单晶 Er_2O_3 (110) 涂层材料, 通过 NRA 测试评估后 (氢渗透行为示意图如图 2 所示), 在 873 K 下 H_2 中退火, 氢的渗透率为 $(3.8 \pm 1.5) \times 10^{-22} \text{ mol}/(\text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$, 比 Er_2O_3 块体的理想渗透值 ($\sim 10^{-27} \text{ mol}/(\text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$) 高近 5 个数量级^[30], 可能是由于 Er_2O_3 涂层中仍然存在少量气孔等缺陷, 增加了 H 的渗透性^[31], 但该准晶 Er_2O_3 涂层的氢渗透率比电弧等离子辅助沉积制备的 Er_2O_3 涂层 ($\sim 10^{-14} \text{ mol}/(\text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$) 低很多^[32]。

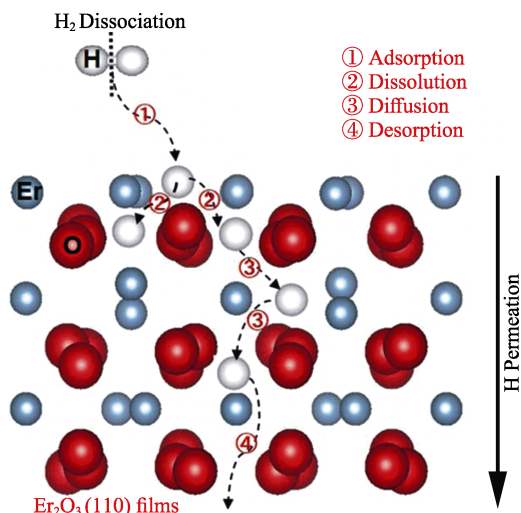


图 2 氢渗透行为示意图^[29]

Fig.2 H (hydrogen) profile depth of hydrogen permeability behavior^[29]

由此可见, 影响 Er_2O_3 阻氩渗透的因素除了制备工艺和模拟服役环境外, 涂层本身晶粒结构、晶界也对阻氩渗透性有影响。 Er_2O_3 涂层的热力学稳定性高, 能明显阻止氢渗透, 制备方式容易, 但与其他氧化物陶瓷类似, Er_2O_3 与基体也存在热失配问题, 研究者们也一直致力于解决这一问题。

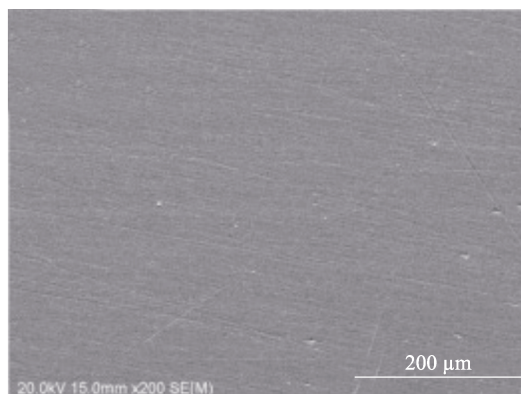
1.1.3 Al_2O_3 阻氩涂层

在氧化物陶瓷涂层材料中, Al_2O_3 涂层的阻氩渗透因子 PRF 值远大于其他材料, 是目前阻氩性能最好的涂层材料, 同时也具有高耐腐蚀性和热稳定性^[33], 一直被作为一种很有前途的阻氩涂层而受到广泛关注。

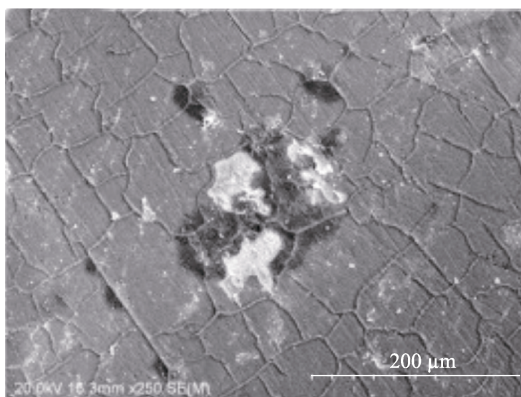
Iadicicco 等通过采用脉冲激光 (PLD) 沉积法制备非晶 (含有纳米晶夹杂物) 和纳米晶的 Al_2O_3 涂层, 结果显示: 非晶 Al_2O_3 涂层的 PRF 值远高于 10^4 , 在

650 °C 时甚至可达到 10^5 ; 经长期热循环和辐照后, 涂层仍有良好的附着性和对氩气的阻挡性, 腐蚀实验 (1000 h) 也表明该涂层对共晶 Pb-16Li 的腐蚀提供了一定的防护作用^[34]; 纳米晶 Al_2O_3 涂层在 350~650 °C 时, 其 PRF 值接近 10^5 , 在 Pb-16Li 中静态腐蚀 8000 h, 涂层表面仍然光滑、致密, 未出现裂纹、分层或厚度减少^[35]。该方法制备的 Al_2O_3 涂层的 PRF 值均大于 DEMO 的要求 (10^3)。

为了研究影响 Al_2O_3 涂层阻氩性能的可能因素, 北京科技大学 Li 等^[36]研究了涂层厚度和退火温度对 Al_2O_3 涂层阻氩渗透的影响, 发现当涂层厚度从 0.2 μm 增加到 1.6 μm 时, D-PRF 值没有明显增加, 说明对于较薄的涂层, 涂层表面对氩渗透的阻碍作用要大于涂层内部。700 °C 退火的 Al_2O_3 涂层经进一步结晶和晶粒长大, 晶界减少, 比 600 °C 退火的 Al_2O_3 涂层具有更强的阻氩能力, 进一步证明了晶界可能给 Al_2O_3 涂层中氩扩散提供了通道。另有实验针对 MOCVD 方法制备的 Al_2O_3 涂层进行 700 °C 退火得到无定形 Al_2O_3 , 涂层表面粒径细小、表面光滑, 而 900 °C 退火得到尖晶石 MnCr_2O_4 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 涂层表面呈网状 (如图 3 所示), 这种网状结构给氩的扩散提供了通



a 700 °C 退火涂层



b 900 °C 退火涂层

图 3 渗透实验后 Al_2O_3 涂层 SEM 图^[37]

Fig.3 SEM images of alumina coatings after permeation measurement: (a) 700 °C annealed coating; (b) 900 °C annealed coating^[37]

道, 导致高渗透性^[37]。此外, 在氢同位素渗透阻挡层 Al_2O_3 的制备过程中还存在基体效应, 不同的钢基体对铝镀层的晶体结构和厚度产生一定的影响, 且 Al_2O_3 的阻氦渗透性也随钢衬底的不同而改变, 基体效应具有功能化^[38]。除了基体种类, Di 等认为基体粗糙度对阻氦渗透性也有影响, 低粗糙度基体有利于获得低渗透、高耐热循环的 Al_2O_3 涂层^[14]。

由上述可知, Al_2O_3 涂层在制备过程中存在基体效应, 基体的种类和粗糙度对整个材料的阻氦性能也有影响。 Al_2O_3 具有优异的阻氦和耐腐蚀性能, 价格不贵, 是阻氦涂层材料较好的选择, 但是通常为了得到晶体 Al_2O_3 涂层, 需要很高的沉积/退火温度 (如 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上), 其中综合性能最好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常规制备温度更高 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上), 只有耐高温的基体结构材料才能与之匹配, 因此需要同时研究新的 Al_2O_3 制备工艺与基体材料, 使得 Al_2O_3 发挥最大阻氦效果。

1.1.4 其他氧化物阻氦涂层

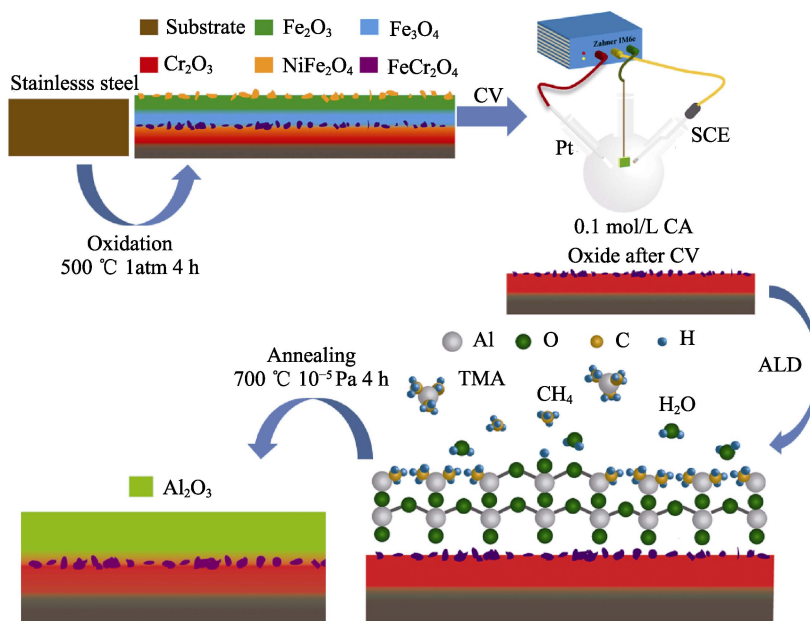
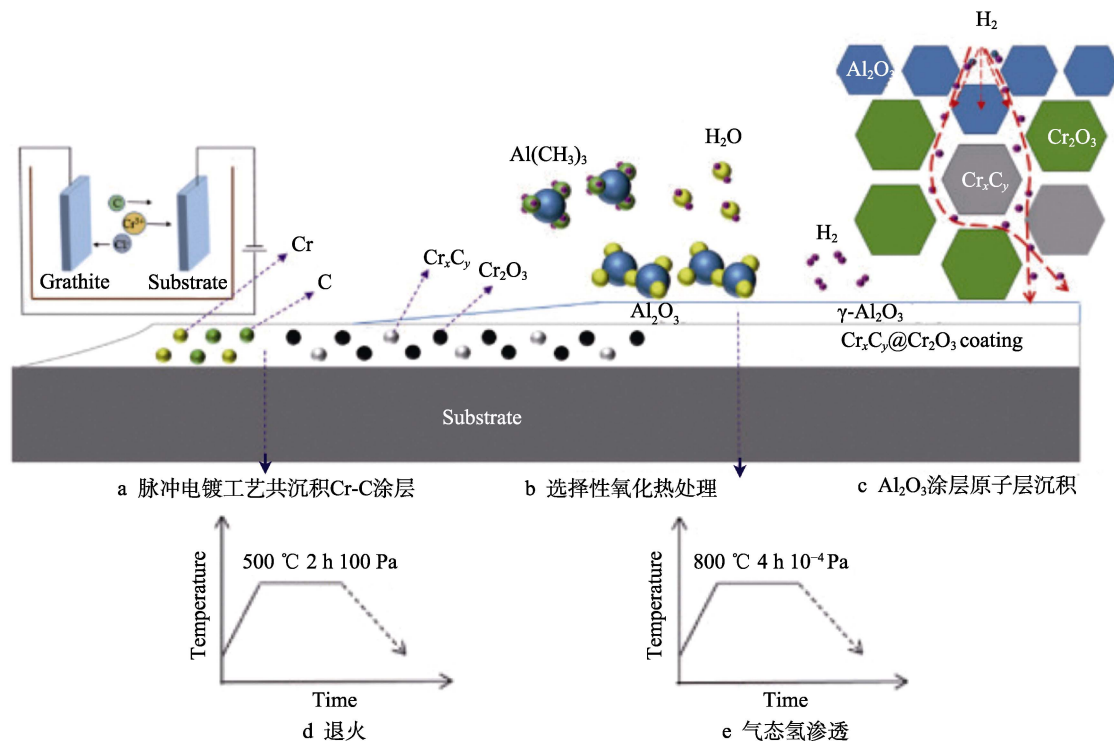
除上述三种研究较多的氧化物陶瓷阻氦涂层之外, Cr_2O_3 和 ZrO_2 陶瓷涂层也是 TPB 候选材料。 Cr_2O_3 由于其内部的离子键较强, 具有较好的降低氢同位素渗透的能力^[39], 在高温下还具有热稳定性、化学惰性和不易氧化性。He 等^[40]测试了采用 MOCVD 法制备的 Cr_2O_3 涂层在 $823\sim 973\text{ K}$ 下的 PRF 值为 $24\sim 117$ 。Li 等^[39]针对 Cr_2O_3 薄膜进行了两次氦渗透循环。第一次渗透循环实验中, $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 Cr_2O_3 的 D-PRF 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 为 48, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 达到 152。然而, 第二次渗透循环实验中, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 D-PRF 减少到 20, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 减少到 89。Chikada 等^[41]研究了 Cr_2O_3 涂层在固/液增殖剂中的稳定性, 结果表明, 在固/液增殖剂条件下, 即使 Cr_2O_3 层有部分损失, 依然能在一定程度上降低氢同位素渗透。由上述可知, 与 Al_2O_3 等涂层相比, Cr_2O_3 涂层的实际阻氦渗透因子较低, 但 Cr 是低中子活化元素, 且 Cr_2O_3 与不锈钢热膨胀系数比阻氦性能好的 Al_2O_3 与不锈钢热膨胀系数相差小。

ZrO_2 的热膨胀系数接近钢的热膨胀系数, 中子辐照引起的放射性较低。日本富山大学 Hatano 等^[42]将制备的 ZrO_2 (180 nm) 涂层在 $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行氢渗透实验, 在这个温度范围内 PRF 值可达 1000 或更高。Zhang 等^[43]采用电解沉积技术 (ECDP) 对溶胶-凝胶法制备的 ZrO_2 涂层进行了孔隙封闭, 结果表明: 在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 未采用电解沉积技术进行孔隙封闭的 ZrO_2 涂层的阻挡作用有限, PRF 值约为 $6\sim 800$; 经电解沉积技术处理后, 阻隔效果有了较大的改善, 尤其是在高温区域 ($>500\text{ }^\circ\text{C}$), PRF 值增加到 $100\sim 1000$ 。总体来说, 由于 ZrO_2 的致密性不好影响了其阻氦效果, ZrO_2 作为阻氦涂层的研究较少。

1.2 复合氧化物陶瓷阻氦涂层

单一氧化物陶瓷阻氦涂层在很大程度上改善了结构材料的氦渗透性, 但效果有限, 依然存在一些问题: 如金属钪属于稀有稀土金属, 制备 Y_2O_3 成本较高; Cr_2O_3 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下与液体 Pb-17Li 接触时不稳定等^[14]; 阻氦性能最好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常规制备技术需要的温度较高 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)^[44], 易造成基材损伤及性能下降, 不满足 ITER 阻氦涂层制备温度要求 (低于 $750\text{ }^\circ\text{C}$)^[45]。此外, 为满足聚变堆材料低中子活化性要求, 通常需要对材料中 Al 含量进行一定的控制, 而复合涂层可以满足减少 Al 含量的同时也能保证阻氦渗透性^[46]。对氧化物陶瓷而言, 金属基板与氧化物的热膨胀系数相差较大的问题较突出, 明显的热失配可能导致涂层失效, 在冷热循环条件下自动剥落^[47]。常用的解决方法是在基体与涂层之间形成一个功能梯度过渡层形成复合涂层^[48]。因此, 复合陶瓷涂层的研究逐渐增多, 以期能够改善单一陶瓷涂层的缺点, 达到综合效果^[49]。

Cr_2O_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有相同的晶体形态 (六方晶系) 和相似的晶格常数, 在低温和一定的氧分压下, Cr_2O_3 可以作为模板诱导 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成^[50]。同时, Cr_2O_3 (热膨胀系数 $9.6\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 也被认为是一种很有前途的过渡层, 具有良好的相容性, 可以用于减少不锈钢 (316L, $19.6\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 与 Al_2O_3 涂层之间的热失配。此外, 有研究表明, 在由 P 型半导体 (Cr_2O_3) 和 N 型半导体 (Al_2O_3) 组成的复合氧化物涂层的界面上形成 P-N 结, 具有 P-N 结的双相氧化物能够有效地阻止氢渗透^[51]。2019 年, 清华大学 Zhang 等^[50]运用电化学伏安法在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 (气氛: 空气) 铁镍基不锈钢得到致密 Cr_2O_3 层, 再在 Cr_2O_3 层上通过原子层沉积 (ALD) 方式沉积 Al_2O_3 层, 得到含 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双相氧化物膜 (制备方式如图 4 所示)。在复合膜界面处, 由于 Cr_2O_3 的模板效应, 存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。用氢放电等离子体模拟了该双相氧化物阻挡层在聚变堆中的氢渗透行为, 结果表明, 这种双相氧化物的阻氦性能优于单一氧化物膜 (Al_2O_3 或 Cr_2O_3)。Feng 等^[52]在 SCRAM 钢表面制备了一层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层: 外层为 Al_2O_3 , 中间层为 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 的混合层, 内层为 Cr、Fe 扩散层。氢渗透试验结果表明, 相比 SCRAM 钢基体, 涂敷单 Cr_2O_3 层降低了氢渗透性, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合镀层的渗透性比单 Cr_2O_3 层更低, 具有良好的抗氢渗透性能。Wang 等^[53]通过脉冲电化学沉积法在不锈钢基体上沉积均匀的非晶 Cr-C 合金涂层, 再对其进行选择性氧化得到金属间化合物, 最终制备出一种新型 $\text{Cr}_x\text{C}_y@\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层 (制备过程如图 5 所示), 结果表明, 这种新型复合涂层, 基于 Cr_2O_3 与 Cr_xC_y 的晶界钉扎和 Al_2O_3 的缺陷愈合效果, 显著提高了材料的阻氦渗透性。

图4 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双极氧化膜的制备过程示意图^[50]Fig.4 Schematic illustration of the whole procedure for fabricating $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bipolar oxide film^[50]图5 $\text{Cr}_x\text{C}_y@\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层制备工艺示意图^[53]Fig.5 Schematic illustration of the fabrication process of $\text{Cr}_x\text{C}_y@\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating via (a) codeposition of a Cr-C coating by pulse plating technology, (b) selective oxidation heat treatment, (c) atomic layer deposition of Al_2O_3 coating, (d) annealing and (e) gaseous hydrogen permeation^[53]

J. Mochizuki 等^[54]以低活化铁素体马氏体钢 (RAFM) 为基体, 经金属有机分解和浸涂法, 制备了 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 多功能涂层, 在 400 °C 下进行渗透实验, 氦渗透率比 RAFM 钢基体低 3 个数量级。在 500~600 °C 条件下进行了 500 h 的 Li-Pb 浸渍实验, 试样表面的涂层没有受损, 基本保持不变。日本静冈大学 Horikoshi 等^[55]制备出的 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe-Er}_2\text{O}_3$ 三层涂层, 由

于内外两层 Er_2O_3 阻挡作用, PRF 值达到 10^4 。Chikada 等^[56]证实了优化涂层结构有利于降低氢同位素渗透, 制备的 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-金属涂层}$ ($\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe}$) 对渗透行为影响不大, 而 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 经过内层 Er_2O_3 结晶、外层 Fe 氧化后, PRF 值达到 10^3 以上, 而 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 外层的 Er 氧化后和内层 Er_2O_3 融合, PRF 值与单层 Er_2O_3 接近。

Wu 等^[57]研究了 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (基体: 316L 不锈钢) 复合镀层的氦渗透性, Cr_2O_3 层可以降低 Y_2O_3 涂层与基体之间的热膨胀差, 降低界面张应力, 从而可以有稳定的渗透通量。结果表明, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合镀层的阻氦性能优于相同厚度的单 Y_2O_3 镀层 (如图 6—7 所示)。 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层在 823~973 K 温度下的 PRF 值为 167~477, 而单层 Y_2O_3 涂层为 96~292。此外, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

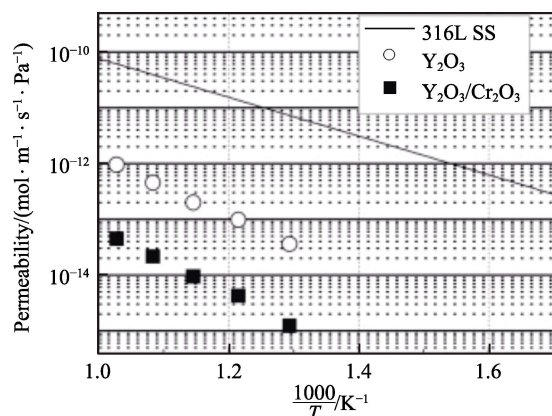
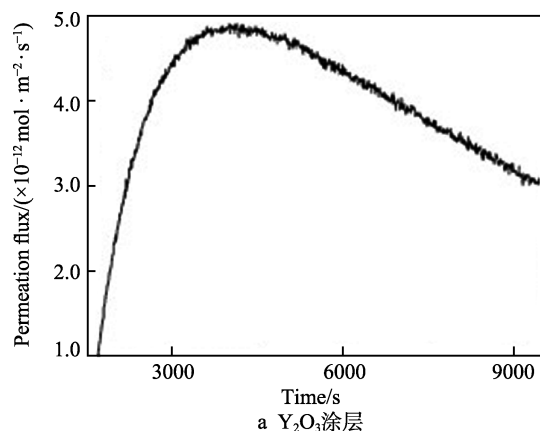
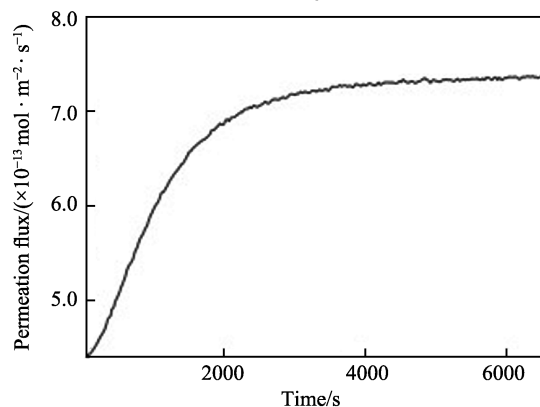


图 6 316L 不锈钢、 Y_2O_3 涂层和 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层的氦渗透性^[57]

Fig.6 Deuterium permeabilities of the 316L stainless steel, the Y_2O_3 coating and the $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating^[57]



a Y_2O_3 涂层



b 973 K 时 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层

图 7 Y_2O_3 涂层和 973 K 时 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层氦渗透通量随时间的变化 (驱动压保持在 8.00×10^4 Pa)^[57]

Fig.7 Temporal changes in deuterium permeation flux of (a) the Y_2O_3 coating and (b) the $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating at 973 K (driving pressure is maintained at 8.00×10^4 Pa)^[57]

复合涂层具有稳定的渗透通量, 而单层 Y_2O_3 涂层的渗透通量会出现峰值。因此, Cr_2O_3 层可以显著提高 Y_2O_3 层的氦渗透阻挡性能。清华大学 Wang 等^[58]通过脉冲电化学沉积方法在 316 不锈钢 (SSs) 沉积 Cr-Y 层, 再采用氧化法制备 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层, M-S 结果 (Motte-Schottky plots) 显示, 该复合涂层是 p 型半导体。与 Cr_2O_3 涂层相比, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层有效地减少了 Cr 空位, 降低了缺陷浓度, 并在氢暴露条件下 (氢等离子体渗透) 保持较高的渗透防护性能和良好的稳定性。

除了以上复合阻氦涂层外, 还有很多其他氧化物陶瓷阻氦涂层组合, 如 $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^[59]、 $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ^[60]、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ^[61]和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ^[62]等, 都比单一涂层阻氦同位素渗透的效果好。近年来, 高熵合金由于具有良好的力学性能、光学和磁学性能, 成为金属材料领域的热点研究之一^[63], 其抗辐照性能^[64]也得到了广泛的研究^[65], 但目前高熵氧化物的阻氦性能还不是很明显^[66], 以高熵氧化物作为阻氦涂层是今后的研究方向之一。

2 总结与展望

氧化物及其复合物陶瓷材料作为阻氦涂层, 在阻氦渗透、耐高温腐蚀等方面具有很好的发展前景, 但目前陶瓷阻氦涂层制备方式的实用性仍需加强, 且涂层辐照后性能、结构等相关数据有限, 多数实验无法精确模拟聚变堆辐射环境。针对此类问题, 今后仍需加强以下几个方面的研究:

1) 聚变堆中结构部件大多形状复杂且尺寸较大, 为保障涂层完整不脱落、与结构材料结合性好, 高效、低成本的制备方法也是未来的研究方向之一。

2) 聚变堆比裂变堆放射性小, 但仍存在 He、中子等辐照, 因此除了阻氦性能测试外, 针对不同阻氦涂层材料在受到辐照后的微观结构变化对阻氦性能的影响需要进行更深入的研究。

3) 针对各种阻氦涂层的实验应尽可能模拟反应堆运行条件 (高温、高辐射和腐蚀等), 以期聚变堆工业化应用提供更精确的数据参考。

4) 复合涂层是阻氦涂层的重点发展方向, 同时有必要开发新型氧化物陶瓷阻氦材料, 如高熵氧化物, 其作为阻氦涂层的研究尚少, 阻氦、耐高温腐蚀等性能测试结果缺乏, 阻氦机理也有待进一步研究。

综上, 针对不同的结构材料 (基体) 选择合适的涂层, 低成本、大规模制备出能应用于工业化且具有优良阻氦、耐高温、耐腐蚀等性能的阻氦涂层材料, 将是今后的研究重点。

参考文献:

- [1] BAROSS, DE BAETS P, G VERES. Development of

- structural materials for fusion reactors[J]. Scientific bulletin, 2017, 357: 13-16.
- [2] BORNSCHEIN B, DAY C, DEMANGE D, et al. Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets[J]. Fusion engineering and design, 2013, 88 (6-8): 466-471.
 - [3] MUÑOZ P, MALO M, MOROÑO A, et al. RIPER: An irradiation facility to test radiation induced permeation and release of deuterium for fusion blanket materials[J]. Fusion engineering and design, 2019, 145: 66-71.
 - [4] KNASTER J, MOESLANG A, MUROGA T. Materials research for fusion[J]. Nature physics, 2016, 12(5): 424-434.
 - [5] WANG X, RAN G, WANG H, et al. Current progress of tritium fuel cycle technology for CFETR[J]. Journal of fusion energy, 2018, 38(1): 125-137.
 - [6] HUMRICKHOUSE P W, MERRILL B J. Tritium aspects of the fusion nuclear science facility[J]. Fusion engineering and design, 2018, 135: 302-313.
 - [7] SERRA E, CALZA BINI A, COSOLI G, et al. Hydrogen permeation measurements on alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 88(1): 15-18.
 - [8] LI H, KE Z, XUE L, et al. A novel low-temperature approach for fabricating α -Al₂O₃-based ceramic coating as tritium permeation barrier[J]. Fusion engineering and design, 2017, 125: 567-572.
 - [9] BOCCACCINI L V, AIELLO G, AUBERT J, et al. Objectives and status of eurofusion DEMO blanket studies[J]. Fusion engineering and design, 2016, 109-111: 1199-1206.
 - [10] YAO Z, SUZUKI A, LEVCHUK D, et al. SiC coating by RF sputtering as tritium permeation barrier for fusion blanket[J]. Fusion science and technology, 2017, 52(4): 865-869.
 - [11] SAHOO C K, MASANTA M. Microstructure and wear characteristic of hard and wear resistance TiC coating deposited on aluminium by tungsten inert gas(TIG) cladding process[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2018, 40(5): 247.
 - [12] FUJITA H, CHIKADA T, ENGELS J, et al. The relationship between structural changes of ceramic coatings and γ -ray irradiation effect on deuterium permeation[J]. Fusion engineering and design, 2019, 146: 2255-2258.
 - [13] XIANG X, WANG X, ZHANG G, et al. Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: A review[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(9): 3697-3707.
 - [14] HE D, LI S, LIU X, et al. Effect of substrate roughness and thermal cycling to the deuterium permeation of the MOCVD derived alumina coatings[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 433(1-3): 1-5.
 - [15] ZOU J, DONG Y, LIU B, et al. Design of α -Al₂O₃/Cr₂O₃ nano-multilayered composite films with enhanced irradiation tolerance prepared by epitaxial growth at low temperature[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 2017, 406: 628-633.
 - [16] ENGELS J, HOUBEN A, HANSEN P, et al. Influence of the grain structure of yttria thin films on the hydrogen isotope permeation[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(51): 22976-22985.
 - [17] CHIKADA T, TANAKA T, YUYAMA K, et al. Crystallization and deuterium permeation behaviors of yttrium oxide coating prepared by metal organic decomposition[J]. Nuclear materials and energy, 2016, 9: 529-534.
 - [18] WU Y, HE D, ZHANG H, et al. Preparation of yttrium oxide coating by MOCVD as tritium permeation barrier[J]. Fusion engineering and design, 2015, 90: 105-109.
 - [19] WU Y Y, LI S, HE D, et al. Influence of annealing atmosphere on the deuterium permeation of Y₂O₃ coatings[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(24): 10374-10379.
 - [20] ZHANG B, SUN F, ZHOU Q L, et al. First-principles investigation on stability and mobility of hydrogen in α -Al₂O₃(0001)/ α -Cr₂O₃(0001) interface[J]. Fusion engineering and design, 2017, 125: 577-581.
 - [21] CHIKADA T, FUJITA H, ENGELS J, et al. Deuterium permeation behavior and its iron-ion irradiation effect in yttrium oxide coating deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 511: 560-566.
 - [22] NAKAMURA K, FUJITA H, ENGELS J, et al. Iron-ion irradiation effects on microstructure of yttrium oxide coating fabricated by magnetron sputtering[J]. Fusion engineering and design, 2019, 146: 2031-2035.
 - [23] HISHINUMA Y, TANAKA T, SHINKAWA T, et al. Formation of double oxide insulator coating for an advanced breeding blanket[J]. Fusion science and technology, 2017, 66(1): 221-227.
 - [24] FUJITA H, MOCHIZUKI J, HORIKOSHI S, et al. The effect of γ -ray irradiation on deuterium permeation through reduced activation ferritic steel and erbium oxide coating[J]. Nuclear materials and energy, 2018, 17: 78-82.
 - [25] CHIKADA T, NAITOH S, SUZUKI A, et al. Deuterium permeation through erbium oxide coatings on RAFM steels by a dip-coating technique[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 442(1-3): 533-537.
 - [26] CHIKADA T, FUJITA H, MATSUNAGA M, et al. Deuterium permeation behavior in iron-irradiated erbium oxide coating[J]. Fusion engineering and design, 2017, 124: 915-918.
 - [27] CHIKADA T, FUJITA H, TOKITANI M, et al. Deuterium permeation through monoclinic erbium oxide coating[J]. Fusion engineering and design, 2018, 133: 121-124.
 - [28] SATO R, CHIKADA T, MATSUZAKI H, et al. Measurement of hydrogen isotope concentration in erbium oxide coatings[J]. Fusion engineering and design, 2014, 89(7-8): 1375-1379.
 - [29] MAO W, WILDE M, CHIKADA T, et al. Fabrication and hydrogen permeation properties of epitaxial Er₂O₃ films revealed by nuclear reaction analysis[J]. The journal of

- physical chemistry C, 2016, 120(28): 15147-15152.
- [30] MAO W, CHIKADA T, SUZUKI A, et al. Hydrogen isotope dissolution, diffusion, and permeation in Er_2O_3 [J]. Journal of power sources, 2016, 303: 168-174.
- [31] CHIKADA T, SUZUKI A, KOBAYASHI T, et al. Microstructure change and deuterium permeation behavior of erbium oxide coating[J]. Journal of nuclear materials, 2011, 417(1-3): 1241-1244.
- [32] CHIKADA T, SUZUKI A, ADELHELM C, et al. Surface behaviour in deuterium permeation through erbium oxide coatings[J]. Nuclear fusion, 2011, 51(6): 063023.
- [33] MUÑOZ P, HERNÁNDEZ T, GARCÍA-CORTÉS I, et al. Radiation effects on deuterium permeation for PLD alumina coated eurofer steel measured during 1.8 MeV electron irradiation[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 512: 118-125.
- [34] IADICICCO D, BASSINI S, VANAZZI M, et al. Efficient hydrogen and deuterium permeation reduction in Al_2O_3 coatings with enhanced radiation tolerance and corrosion resistance[J]. Nuclear fusion, 2018, 58(12): 126007.
- [35] IADICICCO D, VANAZZI M, FERRÉ F G, et al. Multifunctional nanoceramic coatings for future generation nuclear systems[J]. Fusion engineering and design, 2019, 146: 1628-1632.
- [36] LI Q, WANG J, XIANG QY, et al. Study on influence factors of permeation reduction factor of Al_2O_3 -hydrogen isotopes permeation barriers[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(7): 4326-4331.
- [37] HE D, LI S, LIU X, et al. Influence of microstructure on the hydrogen permeation of alumina coatings[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(22): 9343-9348.
- [38] XIANG X, YANG F, ZHANG G, et al. Effect of steel substrates on the formation and deuterium permeation resistance of aluminide coatings[J]. Coatings, 2019, 9(2): 95.
- [39] LI Q, MO L B, WANG J, et al. Performances of Cr_2O_3 -hydrogen isotopes permeation barriers[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(19): 6459-6464.
- [40] HE D, LI S, LIU X, et al. Preparation of Cr_2O_3 film by MOCVD as hydrogen permeation barrier[J]. Fusion engineering and design, 2014, 89(1): 35-39.
- [41] CHIKADA T, KIMURA K, MOCHIZUKI J, et al. Surface oxidation effect on deuterium permeation in reduced activation ferritic/martensitic steel F82H for DEMO application[J]. Fusion engineering and design, 2019, 146: 450-454.
- [42] HATANO Y, ZHANG K, HASHIZUME K. Fabrication of ZrO_2 coatings on ferritic steel by wet-chemical methods as a tritium permeation barrier[J]. Physica scripta, 2011(T145): 014044.
- [43] ZHANG K, HATANO Y. Sealing of pores in sol-gel-derived tritium permeation barrier coating by electrochemical technique[J]. Journal of nuclear materials, 2011, 417(1-3): 1229-1232.
- [44] WANG T, PU J, BO C, et al. Sol-gel prepared Al_2O_3 coatings for the application as tritium permeation barrier[J]. Fusion engineering and design, 2010, 85(7-9): 1068-1072.
- [45] CAI J, LI Y, WU J M, et al. Preparation of self-healing $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ films by low temperature thermal oxidation[J]. Oxidation of metals, 2013, 81(1-2): 253-265.
- [46] CAO W, GE S, SONG J, et al. A deuterium permeation barrier by hot-dipping aluminizing on AISI321 steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(48): 23125-23131.
- [47] YANG H G, ZHAN Q, ZHAO W W, et al. Study of an iron-aluminide and alumina tritium barrier coating[J]. Journal of nuclear materials, 2011, 417(1-3): 1237-1240.
- [48] ZHANG G, WANG X, YANG F, et al. Energetics and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ with two different interfaces[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(18): 7550-7560.
- [49] HIROKI S, HIROO S, HIDEORI T, et al. Hydrogen permeation characteristics for oxide/metal multilayered films[J]. Chem mater, 1995(7): 137-141.
- [50] ZHANG M, ZHAO R, LING Y, et al. Preparation of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bipolar oxides as hydrogen permeation barriers by selective oxide removal on SS and atomic layer deposition[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(23): 12277-12287.
- [51] XIN Z, YIN X, LING Y, et al. Hydrogen permeation behavior and mechanism of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bipolar oxide film under plasma discharging environment[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(32): 20869-20878.
- [52] FENG S, WANG Y, ZHANG C, et al. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ tritium permeation barrier with combination of pack cementation and sol-gel methods[J]. Fusion engineering and design, 2018, 131: 1-7.
- [53] WANG J, LU Z, LING Y, et al. Hydrogen permeation properties of $\text{Cr}_x\text{C}_y@/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating derived from selective oxidation of a Cr-C alloy and atomic layer deposition[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(45): 21133-21141.
- [54] MOCHIZUKI J, HORIKOSHI S, FUJITA H, et al. Preparation and characterization of $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ multi-layer coating for tritium permeation barrier by metal organic decomposition[J]. Fusion engineering and design, 2018, 136: 219-222.
- [55] HORIKOSHI S, MOCHIZUKI J, OYA Y, et al. Deuterium permeation and retention behaviors in erbium oxide-iron multilayer coatings[J]. Fusion engineering and design, 2017, 124: 1086-1090.
- [56] CHIKADA T, SUZUKI A, KOCH F, et al. Fabrication and deuterium permeation properties of erbia-metal multilayer coatings[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 442(1-3): S592-S596.
- [57] WU Y, HE D, LI S, et al. Deuterium permeation properties of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating prepared by MOCVD on 316L stainless steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(18): 7425-7430.

- [58] WANG J, LING Y, LU Z, et al. Hydrogen interaction characteristics of a $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ coating formed on stainless steel in an ultra-low oxygen environment[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2019, 44(16): 8669-8679.
- [59] WU Y, WANG S, LI S, et al. Deuterium permeation properties of $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating prepared by MOCVD on 316L stainless steel[J]. *Fusion engineering and design*, 2016, 113: 205-210.
- [60] ZHU S, WU Y, LIU T, et al. Interface structure and deuterium permeation properties of $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ multilayer film prepared by RF magnetron sputtering[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40(16): 5701-5706.
- [61] WANG L, ZHU C, LIANG C, et al. Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ multilayer coatings as tritium permeation barrier[J]. *Materials research express*, 2019, 6(10): 106403.
- [62] ZHOU Q, LU Z, LING Y, et al. Characteristic and behavior of an electrodeposited chromium(III) oxide/silicon carbide composite coating under hydrogen plasma environment[J]. *Fusion engineering and design*, 2019, 143: 137-146.
- [63] ZHANG Y. High-entropy materials: A brief introduction[M]. Berlin: Springer, 2019.
- [64] SUN S, QIU N, ZHANG K, et al. Segregation of $\text{Al}_{1.5}\text{CrFeNi}$ high entropy alloys induced by vacancy-type defects[J]. *Scripta materialia*, 2019, 161: 40-43.
- [65] BARR C M, NATHANIEL J E, UNOCIC K A, et al. Exploring radiation induced segregation mechanisms at grain boundaries in equiatomic CoCrFeNiMn high entropy alloy under heavy ion irradiation[J]. *Scripta materialia*, 2018, 156: 80-84.
- [66] YANG ZM, ZHANG K, QIU N, et al. Effects of helium implantation on mechanical properties of $(\text{Al}_{0.31}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.14}\text{Ni}_{0.35})\text{O}$ high entropy oxide films[J]. *Chinese physics B*, 2019, 28(4): 046201.

(上接第 131 页)

- [104] 温爱玲. 表面纳米化对钛及其合金疲劳性能的影响[D]. 大连: 大连交通大学, 2011.
WEN Ai-ling. Effect of surface nanocrystallization on fatigue property of commercially pure titanium and titanium alloys[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2011.
- [105] 韩靖. 表面自纳米化不锈钢与钛合金扩散连接研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
HAN Jing. Surface self-nanocrystallization of diffusion bonding of stainless steel to titanium alloy [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [106] PRAKASH N A, GNANAMOORTHY R, KAMARAJ M. Surface nanocrystallization of aluminium alloy by controlled ball impact technique[J]. *Surface and coatings technology*, 2012, 210: 78-89.
- [107] 张俊宝, 刘志文, 宋洪伟, 等. 高能机械加工表面纳米化 40Cr 钢组织结构与力学性能[J]. *航空材料学报*, 2004, 24(6): 11-15.
ZHANG Jun-bao, LIU Zhi-wen, SONG Hong-wei, et al. Microstructure and mechanical properties of 40Cr steel nano-crystallized surface after high energy peening[J]. *Journal of aeronautical materials* 2004, 24(6): 11-15.
- [108] 冯淦, 石连捷. 低碳钢超声喷丸表面纳米化的研究[J]. *金属学报*, 2000, 36(3): 300-303.
FENG Gan, SHI Lian-jie. Investigation of surface nanocrystallization of a low carbon steel induced by ultrasonic shot peening[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2000, 36(3): 300-303.
- [109] YIN F, HU S, HUA L, et al. Surface nanocrystallization and numerical modeling of low carbon steel by means of ultrasonic shot peening[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2015, 46(3): 1253-1261.
- [110] LI G, CHEN J, GUAN D. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of medium carbon steel[J]. *Tribology international*, 2010, 43(11): 2216-2221.
- [111] 田峰, 杨辉. 40Cr 钢表面高能喷丸纳米化及其耐磨性能[J]. *表面技术*, 2013, 42(5): 52-54.
TIAN Feng, YANG Hui. Experimental study on wear behavior of nano-crystallization surface of 40Cr[J]. *Surface technology*, 2013, 42(5): 52-54.
- [112] MALEKI E, UNAL O. Roles of surface coverage increase and re-peening on properties of AISI 1045 carbon steel in conventional and severe shot peening processes[J]. *Surfaces and interfaces*, 2018, 11: 82-90.
- [113] TRŠKO L, BOKŮVKA O, NOVÝ F, et al. Effect of severe shot peening on ultra-high-cycle fatigue of a low-alloy steel[J]. *Materials & design*, 2014, 57: 103-113.
- [114] TRUNG P Q, BUTLER D L, KHUN N W. An investigation of the properties of conventional and severe shot peened low alloy steel[J]. *Materials research express*, 2017, 4(7): 076501.
- [115] BAGHERIFARD S, GUAGLIANO M. Fatigue behavior of a low-alloy steel with nanostructured surface obtained by severe shot peening[J]. *Engineering fracture mechanics*, 2012, 81: 56-68.
- [116] ZHOU L, HE W, LUO S, et al. Laser shock peening induced surface nanocrystallization and martensite transformation in austenitic stainless steel[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2016, 655: 66-70.
- [117] REN X D, HUANG J J, ZHOU W F, et al. Surface nanocrystallization of AZ91D magnesium alloy induced by laser shock processing[J]. *Materials & design*, 2015, 86: 421-426.
- [118] NIE X F, LONG N D, HE W F, et al. The effect on the surface of Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr by laser shock peening[J]. *Materials science forum*, 2011, 694: 946-950.