

双靶共溅射 TiB₂/Al 复合薄膜的结构特征与力学性能

尚海龙^{1,2}, 李涛¹, 李荣斌¹, 郭西振¹, 张新馨¹, 李戈扬²

(1. 上海电机学院, 上海 200245)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 为研究高分散陶瓷对金属薄膜的强化作用, 通过 Al 和 TiB₂ 靶磁控共溅射方法制备了不同 TiB₂ 含量的铝基复合薄膜, 采用 X 射线能量分散谱仪、X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描透射电子显微镜和微力学探针表征了薄膜的微观结构和力学性能。结果表明: 在溅射粒子的高分散性和薄膜生长的非平衡性共同作用下, TiB₂ 靶的溅射粒子被超过饱和地固溶于 Al 的晶格中, 复合薄膜形成的固溶体兼具了置换和间隙 2 种固溶类型特征。在这种置换和间隙“双超过饱和和固溶”的作用下, 铝固溶体的晶格产生剧烈畸变, 复合薄膜的晶粒在很低的溶质含量下就迅速纳米化, 并在晶界区域形成溶质的富集区。随溶质含量的增加, 晶界的宽化使复合薄膜逐步形成了极细纳米晶分布于非晶基体中的结构。与此相应, 薄膜的硬度迅速提高并在含 5.8% TiB₂ 时达到 6.9 GPa 的最高值, 进一步提高 TiB₂ 的含量, 复合薄膜因逐渐非晶态而呈现硬度的降低。研究结果显示了高分散 TiB₂ 的超过饱和和固溶对铝基薄膜显著的晶粒纳米化作用和强化效果。

关键词: TiB₂/Al 复合薄膜; 过饱和和固溶; 力学性能; 磁控溅射

中图分类号: O484.1; TG174.444; TG146.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0370-05

金属涂层在现代工业各领域有广泛的应用^[1,2]。与电镀涂层技术相比, 气相沉积薄膜技术不但具有绿色加工的优势, 而且可获得的涂层材料种类更多, 如 Ti、Al 等, 而气相沉积镀铝钢板生产线的商业化也标志着这类表面涂层技术已由零件加工向规模化生产发展, 展示出巨大的潜力^[3,4]。

作为表面涂层材料, 硬度是薄膜最重要的性能之一, 已有的研究表明, 由于沉积粒子的高分散性和薄膜生长的非平衡性, 溅射薄膜可形成合金元素固溶度大幅提高的“超过饱和固溶体”^[5-11], 而不呈现聚集态的化合物等第二相, 相应地, 薄膜呈现晶粒的纳米化和力学性能的显著提高。例如, 溅射超过饱和和固溶 Al-Ti 薄膜^[5]的硬度可以由纯 Al 薄膜的 1.3 GPa^[6]提高到含 32at%Ti 的 5.0 GPa, 而 Al-Cr^[6]、Al-Mg^[5,7]、Al-Cu^[8,9]、Mg-Ti^[10]、Ni-W^[11]和 Cr-B^[12]等合金薄膜也有类似的效果。

这些超过饱和和固溶薄膜的研究多采用了二元的合金体系, 包含了 2 种金属组成的置换型超过饱和和固溶体^[5-11]以及金属与小原子组成的间隙型固溶体系^[12]。

为探索高分散陶瓷对金属薄膜超过饱和和固溶的强

化作用, 本工作采用 Al 和 TiB₂ 共溅射技术制备不同 TiB₂ 含量的铝基复合薄膜, 研究 TiB₂ 加入形成的置换、间隙“双超”过饱和和固溶铝基复合薄膜的微观结构和力学性能。

1 实验

采用多靶磁控溅射仪制备了不同 TiB₂ 含量的实验薄膜。靶材的直径均为 76 mm, 其中 Al 靶(纯度为 99.99%)由直流阴极控制, TiB₂ 靶(纯度为 99.9%)由射频阴极控制。不锈钢基片经乙醇超声清洗后置于可转动的基片架上, 基片与靶的间距约为 50 mm。背底真空达到 5×10^{-4} Pa 后, 向真空室中充入 99.999% 的高纯 Ar 并保持其压强为 0.6 Pa。薄膜沉积过程中, 通过基片架的快速转动 (40 r/min) 和 TiB₂ 靶、Al 靶功率的改变获得不同 TiB₂ 含量的复合薄膜, 薄膜的厚度约为 3 μ m。在沉积过程中, 不对基片施加负偏压和加热。

采用附置于扫描电子显微镜(SEM)的 OXFORD INCA 型 X 射线能量分散谱仪(EDS)表征了薄膜的成分, 因为 EDS 对低含量的轻元素 B 测量会存在较大误差, 在实验中通过仅测量 Ti/Al 比来确定薄膜中 TiB₂

收稿日期: 2014-01-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2012CB619601); 国家自然科学基金 (51371118); 上海市大学生创新活动计划 (2012scx70)

作者简介: 尚海龙, 男, 1984 年生, 博士生, 讲师, 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240, E-mail: shanghaielong@sjtu.edu.cn

的含量。

在 Rigaku D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)上分析了复合薄膜的相组成, 采用 Cu-K α 线; 用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)观察薄膜的微结构, 并利用其透射电子显微模式 (STEM) 分析了 Ti 在复合薄膜晶内和晶界处的含量。薄膜的硬度用 Fischerscope H100VP 型微力学探针(nanoindenter)测量, 压头为 Vickers 型, 为消除基片对薄膜硬度测量值的影响, 最大压入载荷采用 10 mN, 每个薄膜样品的硬度值均取 20 个以上测量点的平均值。

2 实验结果

图 1 为不同 TiB₂ 含量复合薄膜的 XRD 谱。由图可见, 含 0.3at% TiB₂ 复合薄膜的 XRD 谱呈现强烈 fcc 结构的 Al(111)结构, 并存在较低强度的(200)衍射峰。溶质含量高于 1.2at% TiB₂ 后, 复合薄膜中仅呈现 Al(111)衍射峰, 并且这一衍射峰的强度随 TiB₂ 含量的进一步提高而逐步降低和宽化, 直至超过 5.8at% TiB₂ 后形成漫散峰形, 表明薄膜中 Al 晶格的畸变随 TiB₂ 含量的提高而逐渐增大, 薄膜的晶粒尺寸逐渐减小为纳米晶, 最终形成非晶结构。另外, 从图 1 还可以发现, 直至含量高达 7.1at% TiB₂ 时, 复合薄膜始终未出现 TiB₂ 的衍射峰, 也未出现 AlB₂ 和 TiAl₃ 等的衍射峰, 表明复合薄膜中的 TiB₂ 未形成晶体态, 也未形成因 TiB₂ 分解而产生的晶体态 AlB₂ 和 TiAl₃ 等化合物。

图 2 示出了不同 TiB₂ 含量复合薄膜的 TEM 明、

暗场像和选区电子衍射(SAED)花样。由图 2a、2b 可见, 含 0.7at% TiB₂ 的复合薄膜呈现纳米晶结构, 其晶粒的平均直径约为 80 nm。在图 2c 含 5.8at%TiB₂ 复合薄膜的明场像中, Al 的晶粒已难以分辨, 由其暗场像 (图 2d) 可知, 薄膜的晶粒已进一步细化(<30 nm)。至含 7.1at% TiB₂ 时 (图 2e), 薄膜已呈现明显的非晶形貌, 结合图 2f 的暗场像可知, 此时薄膜中仍有晶粒存在, 但其尺寸已极为细小(<5 nm), 显示薄膜形成了非晶基体上分布着极细纳米晶体的结构特征。图 2 中各薄膜 SAED 的多晶衍射环也呈现随 TiB₂ 含量增加而宽化并漫散的变化, 也显示了薄膜中的 Al 晶粒逐渐细化并向非晶态转变的过程。另外, 在图 2 各薄膜的

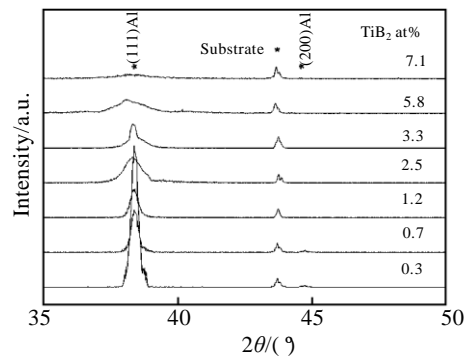


图 1 不同 TiB₂ 含量复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of composite films with different TiB₂ contents

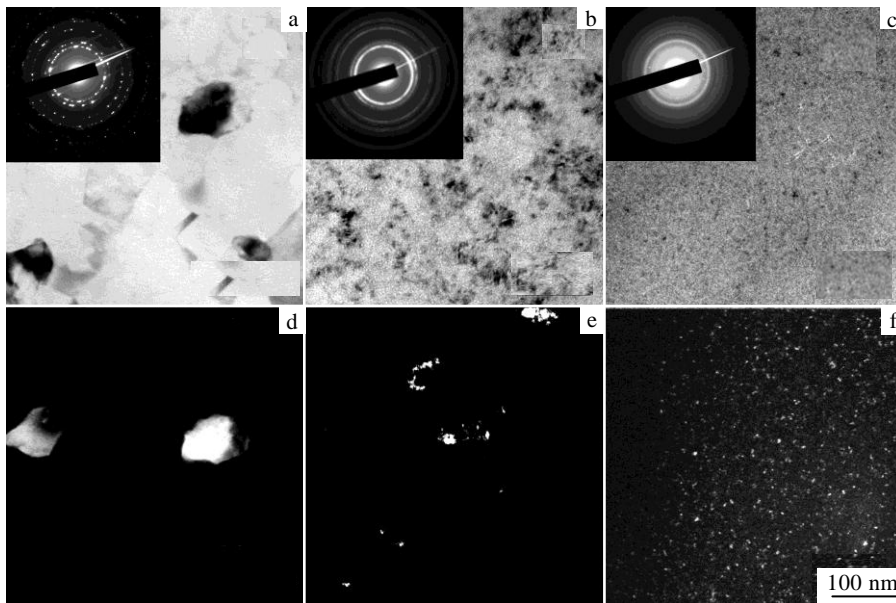


图 2 不同 TiB₂ 含量复合薄膜的 TEM 明、暗场像和 SAED 花样

Fig.2 TEM images and corresponding SAED patterns (insets) of composite films with TiB₂ contents 0.7at% (a, b), 5.8at% (c, d) and 7.1at% (e, f)

SAED 花样中, 始终没有发现 TiB_2 的衍射环或斑点, 也没有 AlB_2 以及 $TiAl_3$ 的衍射信息, 表明薄膜中不存在聚集的晶体态的 TiB_2 或其他可能生成的化合物, 这些结果与图 1 的 XRD 分析结果一致。

为揭示 TiB_2 在薄膜中的存在形式, 在 TEM 的 STEM 模式下, 将入射电子束斑点的直径聚焦为 0.5 nm, 对含量为 0.7at% TiB_2 复合薄膜晶粒的内部和晶界处不同区域进行了 Ti/Al 含量的 EDS 分析, 测量点为各 10 个点, 图 3 示出了复合薄膜的 STEM 像及晶内和晶界处 Ti 含量的部分测量点和测量结果。结果表明, 晶内各点之间和晶界各点之间所测得的 Ti 含量差异很小, 其平均值分别为约 0.95at% 和 1.25at%, 说明 TiB_2 是以高分散的形式存在在薄膜中, 而不存在晶体或非晶的聚集态 TiB_2 (否则晶内的 TiB_2 含量将显著降低)。对以上结果有两点需要说明: 其一, 尽管以上测量值中晶界的平均 Ti 含量仅比晶内高 32%, 但考虑到 0.5 nm 直径的电子束与样品作用区域的平均直径远大于此值 (约为 5 nm), 而晶界的宽度仅为 1~2 nm, 因而这些测量值已稀释了晶界 Ti 的富集量, 晶界的实际 Ti 含量会高许多; 其二, 虽然以上 STEM 中的 EDS 测量值都略高于由附属于 SEM 的 EDS 所得含 0.7at% Ti 的结果, 但这些由不同测量设备方法所造成的系统误差并不影响对晶界 Ti 含量存在富集的分析结果。

图 4 为复合薄膜硬度随 TiB_2 含量的变化, 为便于比较, 同时示出了文献[5]所得 Al-Ti 合金薄膜硬度随 Ti 含量的变化。由图可见, 由 TiB_2 增强的复合薄膜的硬度在仅含 0.7at% TiB_2 时就可由纯 Al 薄膜的约 1.3 GPa 迅速提高到 2.8 GPa。随 TiB_2 含量的增加, 复合薄膜的硬度继续提高, 并在含 5.8at% TiB_2 时达到 6.9 GPa 的最高硬度。进一步增加 TiB_2 含量至 8.4at%, 薄膜硬度

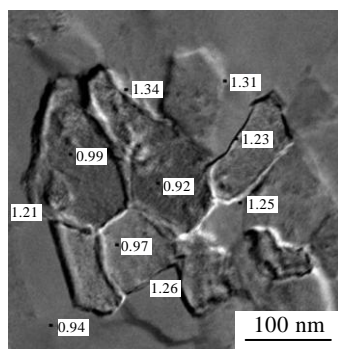


图 3 复合薄膜的 STEM 像及晶内和晶界处 Ti 含量的 EDS 分析位置和测量结果

Fig.3 STEM image of the composite film and the EDS analysis position and results of Ti content

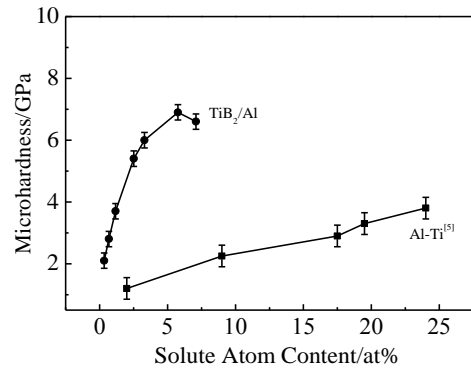


图 4 复合薄膜硬度随 TiB_2 和 $Ti^{[5]}$ 含量的变化

Fig.4 Change of composite film hardness with TiB_2 and Ti contents

因结构的非晶化而略有下降, 为 6.2 GPa。由图 4 还可见, Al-Ti 合金薄膜^[5]的硬度随 Ti 含量的增加也呈现逐步的提高, 但其提高的速率远低于 TiB_2 复合薄膜, 至 24at% Ti 时合金薄膜的硬度仅为 3.6 GPa。对比两类薄膜的硬度变化可知, 即使考虑到在同样的含量下复合薄膜中的溶质原子数为合金薄膜的 3 倍 (即 TiB_2 含 3 个原子), 复合薄膜的硬度增量也远高于合金薄膜, 例如复合薄膜在含 5.8at% TiB_2 的硬度达到 6.9 GPa, 而合金薄膜在相同原子含量 (约 17.4at%Ti) 时的硬度仅约为 3.5 GPa。以上结果显示了加入 TiB_2 时所形成的置换、间隙“双超”过饱和固溶对 Al 基薄膜强化效果明显。

3 讨论

复合薄膜形成 TiB_2 超过饱和固溶于 Al 纳米晶和非晶中的微结构具有热力学和动力学两方面的原因。

在动力学方面, 由于溅射粒子具有很高的动能, 沉积于薄膜生长表面后, 这些粒子失去动能的速率非常高 (相当于材料获得 10^{13} K/s 的冷速^[13]), 共溅射时, 由于 Al 原子的含量较高, 它们仅需通过短程的迁移就可聚集成纳米尺度的晶体, 而低含量的 TiB_2 分子 (甚至分解成的 Ti 和 B 原子) 则需要通过较长程的迁移并克服能垒才能相互集聚, 动力学条件的限制使他们将以分子或原子的高分散态滞留于 Al 的晶格中^[14,15], 形成超过饱和固溶体。

在热力学方面, 虽然 Al 与 Ti 或 B 均可形成多种化合物 (如 $TiAl_3$ 或 AlB_2 等), 但与这些化合物相比, TiB_2 具有更低的形成自由能^[16], 因而, 即使溅射的 TiB_2 分解或部分分解成为 Ti 原子和 B 原子, 他们也容易通过短程的扩散, 特别是通过小原子 B 的扩散相互结合形成 TiB_2 , 而难以形成 $TiAl_3$ 或 AlB_2 等化合物。

以分子态存在的 TiB_2 也是有可能被固溶于 Al 晶

格中的, 其中 Ti 原子可以取代晶格中 Al 原子以置换固溶的形式存在, 而其临近区域的晶格间隙的高畸变区也为 B 原子的存在提供了条件, 由此薄膜形成了超过饱和固溶体兼具了置换和间隙 2 种特征, 可称为“双超过饱和固溶体”。双超过饱和固溶所造成的 Al 晶格剧烈畸变使薄膜的晶粒在较低溶质含量下就可显著细化为纳米晶, 通过晶界释放畸变能以提高晶内的固溶度。进一步则可通过晶界宽化为非晶区容纳更多的溶质^[17], 复合薄膜由此形成较低溶质含量的纳米晶和溶质含量更高的非晶组成的两相结构。

早期基于溶质原子使晶格和模量局部发生改变的各种固溶强化理论^[18-20], 以及近期基于纳米晶材料位错运动由晶内主导型转变为晶界主导型的机制^[21-23]对置换固溶体 Fleischer 模型^[18]的修正^[11]等理论所得到的强化增量有限, 难以用于解释双超过饱和固溶薄膜力学性能显著提高的现象。因为在这类超过饱和固溶体中, 不仅包含了金属原子置换固溶和非金属原子间隙固溶的强化作用, 而且还有晶界富集的溶质特别是当它们以化合物形式存在时, 对纳米晶晶界位错增殖与运动或晶界滑动变形阻碍的强化作用。正是在这些多种因素的共同作用下, 薄膜在较低的固溶度下就可以获得高的强化效果。

4 结 论

1) 在双靶共溅射的 TiB₂/Al 复合薄膜中, TiB₂ 被高分散地超过饱和固溶于 Al 的晶格和非晶中, 复合薄膜形成了同时具有置换固溶和间隙固溶特征的“双超”过饱和固溶体, 随溶质含量的继续增加, 复合薄膜逐步形成了极细纳米晶分布于非晶基体中的结构。

2) 复合薄膜获得力学性能显著提高, 在获到最高的 6.9 GPa 硬度后, 因 TiB₂ 含量的继续升高而引起的结构非晶化使其硬度略有降低。

参考文献 References

- [1] Creus J, Berziou C, Cohendoz S *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 57: 162
 [2] Leyland A, Matthews A. *Surface and Coating Technology*[J], 2004, 177-178: 317
 [3] Sanchette F, Ducros C, Billard A *et al. Thin Solid Films*[J],

- 2009, 518: 1575
 [4] Lewin E, Buchholt K, Lu J *et al. Thin Solid Films*[J], 2010, 518: 5104
 [5] Perez A, Sanchette F, Billard A *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132: 154
 [6] Sanchette F, Billard A. *Surface and Coating Technology*[J], 2001, 142: 218
 [7] Chandra T, Tsuzaki K, Militzer M *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 44: 2035
 [8] Boukhris N, Lallouche S, Debilia M Y *et al. The European Physical Journal Applied Physics* [J], 2009, 45: 30 501
 [9] Draissia M, Boudemagh H, Debili Y M. *Physica Scripta* [J], 2004, 69: 348
 [10] Du Xiaoming(杜晓明), Wu Erdong(吴尔冬), Guo Guangsi(郭广思). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(6): 1124
 [11] Rupert J T, Trenkle C J, Schuh A C. *Acta Materialia* [J], 2011, 59: 1619
 [12] Mori M, Shibayanagi T, Maeda M *et al. Scripta Materialia* [J], 2001, 44: 2035
 [13] Mayrhofer H P, Mitterer C, Hultman L *et al. Progress in Materials Science*[J], 2006, 51: 1032
 [14] Silva M, Wille C, Klement U *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2007, 445: 31
 [15] Liu F. *Appl Phys A*[J], 2005, 81: 1095
 [16] Yue N L, Lu L, Lai M O. *Composite Structures* [J], 1999, 47: 691
 [17] Meng Q P, Rong Y H, Hsu T Y. *Materials Science and Engineering A* [J], 2007, 471: 22
 [18] Fleischer R L. *The Strengthening of Metals*[M]. New York: Reinhold Publishing Corp, 1964: 93
 [19] Labusch R. *Physica Status Solidi* [J], 1970, 41: 659
 [20] Suzuki H. *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*[M]. New York: J Wiley, 1957: 361
 [21] Meng Q P, Zhou N, Rong Y H *et al. Acta Materialia* [J], 2002, 50: 4563
 [22] Wu X L, Zhu Y T. *Applied Physics A* [J], 2006, 89: 031 922
 [23] Legros M, Gianola S D, Hemker J K. *Acta Materialia*[J], 2008, 56: 3380

Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂/Al Composite Films Prepared by Co-sputtering

Shang Hailong^{1,2}, Li Tao¹, Li Rongbin¹, Guo Xizhen¹, Zhang Xinxin¹, Li Geyang²

(1. Shanghai Dianji University, Shanghai 200245, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to investigate the strengthening effect of highly dispersed ceramics on metal films, TiB₂/Al composite films with different TiB₂ contents were prepared by magnetron co-sputtering with Al and TiB₂ targets. The composition, microstructure and mechanical properties of the films were characterized by X-ray energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy and nanoindentation. The results show that TiB₂ are supersaturated in the Al lattice due to high dispersibility of sputtered particles and non-equilibrium growth of the film in sputtering process. The composite film forms supersaturated solid solution which exhibits both substitutional and interstitial features. Because of the dramatic lattice distortion of the "dual-supersaturated solid solution", the film grains are refined to nanoscale quickly, and the solute is enriched in the grain boundary. With the solute content increasing, the grain boundaries broaden and the composite film gradually forms a two-phase structure in which lower solute content nanocrystals are dispersed in a higher solute content amorphous matrix. Correspondingly, the film hardness increases rapidly and reaches the highest value of 6.9 GPa at 5.8at%TiB₂. Then the hardness slightly decreases due to amorphization. The results above indicate the significant refining and strengthening effects of the supersaturated solid solution of highly dispersed TiB₂ on aluminum based films.

Key words: TiB₂/Al composite film; supersaturated solid solution; mechanical property; magnetron sputtering

Corresponding author: Li Geyang, Professor, State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-54742261, E-mail: gyli@sjtu.edu.cn