

Al-TiB₂ 纳米晶薄膜中的反 Hall-Petch 效应

尚海龙¹, 马冰洋¹, 李荣斌¹, 李戈扬²

(1. 上海电机学院, 上海 201306)

(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: 多种微结构因素作用的相互交织使纳米晶合金中是否存在与纯金属类似的反 Hall-Petch 现象难以得到实验证实。选用 Al-TiB₂ 体系, 采用二维结构纳米多层膜的方法, 实现了对晶粒尺寸因素的孤立和使其独立地改变, 研究了晶粒尺寸对薄膜力学性能的作用规律。结果表明: Al-TiB₂ 过饱和固溶纳米晶薄膜也与纳米晶纯金属 Al 一样, 存在硬度随晶粒尺寸减小从遵从 Hall-Petch 关系提高转变为偏离 Hall-Petch 关系, 并进一步出现反 Hall-Petch 效应的 3 个阶段, 实验得到了偏离 Hall-Petch 关系为 32 nm, 产生反 Hall-Petch 现象的临界晶粒尺寸为 8 nm, 这 2 个临界晶粒尺寸与分子动力学方法对纳米晶纯金属 Al 计算的结果相当。

关键词: Al-TiB₂ 纳米晶; 反 Hall-Petch 效应; 多层膜; 硬度

中图分类号: O484.1; TG174.444; TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0835-06

纳米晶金属常呈现异常的物理和力学行为。揭示其形变和强化的机制对研究和开发具有优异性能金属材料具有重要的科学意义和应用价值^[1,2]。

由于可以同时提高金属和合金的强度和韧性, 晶粒细化成为获得优异力学性能的重要手段之一。在传统的粗晶材料中, 晶粒细化对金属的强化作用遵从经典的 Hall-Petch 关系^[3]。然而, 近年来大量对纯金属的研究发现, 当晶粒尺寸减小到数 10 μm 后, 其强度不但不遵从 Hall-Petch 关系继续提高, 甚至会产生强度降低的反 Hall-Petch 效应^[4-7]。然而, 与纳米晶纯金属中不同, 纳米晶合金中是否存在反 Hall-Petch 效应却存在争议^[8-14]。一些研究^[8,9]认为, 随着晶粒尺寸的减小, 纳米晶合金的强度仍继续提高; 而也有的研究则认为存在一个临界的晶粒尺寸, 在此尺寸之下合金的强度将偏离 Hall-Petch 关系^[10]甚至呈现强度降低的反 Hall-Petch 效应^[11-14]。其实, 这些不同的报道主要来自于实验研究上困难, 因为在纳米晶合金中, 晶粒尺寸、晶内的溶质含量以及纳米晶界的成分和宽度等微结构因素都随合金含量的改变而同时变化, 它们的相互交织使得从实验上孤立出晶粒尺寸的强化作用是非常困难的^[15]。

另一方面, 由于合金元素在晶界的偏聚可使纳米晶粒获得动力学甚至热力学上的稳定性, 纳米晶合金相比纳米晶纯金属更具有应用价值^[16,17], 对其的强化机制研究也更为重要。本研究采用 Al-TiB₂ 纳米晶薄膜, 通过

高 TiB₂ 含量非晶层和低 TiB₂ 含量超过饱和固溶晶体层组成的二维结构纳米多层膜, 实现了对晶粒尺寸因素的孤立和独立的改变, 研究了多层膜硬度与晶体层纳米晶粒尺寸的关系, 揭示了过饱和固溶 Al-TiB₂ 纳米晶合金中的反 Hall-Petch 效应。

1 实验

众所周知, 晶体的气相沉积薄膜在异质表面初期形核生长时, 首先形成直径不变的细小的柱状晶, 其高度可持续至~200 nm。薄膜的这一初期生长的结构特征使得能够采用多层膜方法, 通过截断细小柱状晶的生长获得直径基本相同而高度改变的柱状晶, 实现对晶粒尺寸的孤立和改变。

为了选择截断层材料, 曾经采用过高 Ti 含量的非晶结构 Al-Ti 合金, 然而, 图 1 的结果发现, 即使采用 Ti 含量高达 36.3% (原子分数), 层厚也高达 3 nm 的非晶层, 也不能实现对 Al-11.4%Ti (原子分数)过饱和固溶体薄膜柱状晶的截断。其实, 在其它体系如 Cu^[18]、Al-Cr^[19]、Al-Mg^[20]等中, 薄膜获得非晶结构都需要超过 30% (原子分数) 的合金元素加入量。相比较, 在 Al-TiB₂ 薄膜中, 仅约 7% (摩尔分数) TiB₂ 就可使薄膜呈现非晶态^[21], 并可在厚度为 1.5 nm 时实现对约 1.9%TiB₂ (摩尔分数)超过饱和固溶薄膜柱状晶生长的阻断。基于这一结果, 多层膜采用了 Al-TiB₂ 体系。

收稿日期: 2018-03-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51401120, 51671125)

作者简介: 尚海龙, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 上海电机学院材料学院, 上海 201306, 电话: 021-38223291, E-mail: shanghl@sjtu.edu.cn

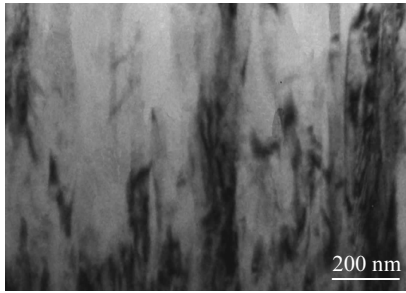


图 1 含 0.7% TiB₂ 的 Al-TiB₂ 薄膜生长结构截面 TEM 照片
Fig.1 Cross-sectional TEM image of the growth structure of the Al-TiB₂ film containing 0.7% TiB₂

图 2 为通过二维结构多层膜控制晶粒尺寸的结构示意图。可见，含 1.9% TiB₂ (摩尔分数，下同) 的晶体层 C，其厚度 l_c 变化范围为 8~128 nm，含 8.7% TiB₂ 的非晶层 A，其厚度 l_A 固定为 1.5 nm。采用这样结构的多层膜，纳米晶粒尺寸因素就可以从其它微结构因素中被孤立出来并实现独立地改变，并揭示其作用。

二维结构纳米多层膜和分别含 1.9%和 8.7%TiB₂ 的 Al-TiB₂ 晶体单层膜和非晶单层膜均采用三靶磁控共溅射方法制备。 $\phi 76$ mm 的 Al 靶由直流阴极控制，2 个 TiB₂ 靶分别由高溅射功率和低溅射功率的射频阴极控制。每个靶前均有遮板，2 个 TiB₂ 靶前的遮板同时开启时可以通过与 Al 的共溅射获得含 8.7% TiB₂ 的 Al-TiB₂ 非晶单层薄膜，而仅开启低溅射功率 TiB₂ 靶前的遮板时，则获得含 1.9% TiB₂ 的 Al-TiB₂ 晶体超过饱和和固溶单层薄膜。制备多层膜时则通过高功率 TiB₂ 靶前遮板周期性开和关的时间控制，获得非晶层厚度保持为 1.5 nm，而晶体层厚度从 8~128 nm 变化的一系列纳米多层膜，实现对晶体层中纳米柱状晶高度的控制。薄膜的基片采用金相抛光的 304 不锈钢片(12 mm×12 mm×2 mm)，基片经乙醇和丙酮超声清洗并干燥后装在溅射真空室的基片架上，真空室的背底真空达到 5×10^{-4} Pa 后，充入纯度为

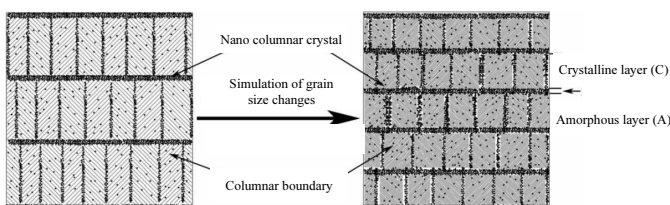


图 2 二维结构多层膜对晶粒尺寸控制的结构示意图
Fig.2 Multilayer structure schematic diagram for the control of grain size

99.999%的高纯 Ar 作为工作气体，并维持其压强为 6×10^{-1} Pa。薄膜沉积时基片不加热也不施加负偏压。所制备的各多层膜和单层膜厚度均控制为约 2 μ m。

多层膜中晶体层和非晶层的成分采用对相应单层膜的分析确定，分析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 (EDS) 仪，考虑到 EDS 分析低含量的轻元素 B 存在较大误差，实验中仅以测量薄膜的 Ti/Al 比来估算 TiB₂ 的含量。采用 Rigaku D/max-2550/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪和 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)表征了薄膜的微结构和晶粒尺寸。薄膜的硬度采用 Fischerscope H100VP 型微力学探针(microindenter)测量，压头为 Vickers 型，通过较大载荷(30 mN)下获得的 Martins 硬度与压入载荷曲线选择最大压入载荷为 10 mN，以消除基片对薄膜硬度测量值的影响^[22]，每个薄膜样品的硬度值均为 20 个以上有效测量点的平均值。

2 结果与讨论

图 3 为一系列晶体层厚度不同的多层膜的 XRD 图谱，也同时示出了晶体层和非晶层的单层膜 XRD 谱。图 3 中，含 1.9% TiB₂ 单层膜的 XRD 图谱中仅呈现 1 个强烈的 Al (111) 衍射峰，表明其为择优取向的单相 Al 超过饱和和固溶体；含 8.7% TiB₂ 的单层膜则在 Al (111) 位置呈现 1 个极为漫散的衍射峰，表明 TiB₂ 含量提高后薄膜形成了非晶态结构。再由这 2 种薄膜组成的一系列多层膜中，除了 3 个不锈钢基体的衍射峰之外，均只呈现 Al 的 (111) 晶面衍射峰，显然，这一衍射峰都来自于多层膜中的晶体层。并且，随着晶体层厚度的减小，多层膜的 Al (111) 峰强度逐渐降低，并略微偏向大角度方向，表明多层膜晶体层的柱状晶粒尺寸逐渐减小。

进一步的 TEM 观察发现，在图 4 的晶体层厚度分别为 8 和 32 nm 的 2 种多层膜截面 TEM 像中，多层膜都形成了界面清晰、周期性良好的调制结构，它们中的低 TiB₂ 含量晶体层都为柱状晶生长结构，由于受到约 1.5 nm 厚的高 TiB₂ 含量非晶层的阻断，2 种晶体层柱状晶的高度均分别与其调制层的厚度一致。采用这样的一系列多层膜，就可以排除其它微结构因素(溶质含量、晶界的成分和宽度)的影响，实现对纳米柱状晶粒的孤立和其尺寸(高度)的独立改变。

然而，虽然根据图 4 的截面 TEM 照片可以确定柱状晶的高度，但却并不能准确地确定柱状晶的直径，因为 TEM 样品 30~50 nm 的厚度将使直径小于该尺寸的柱

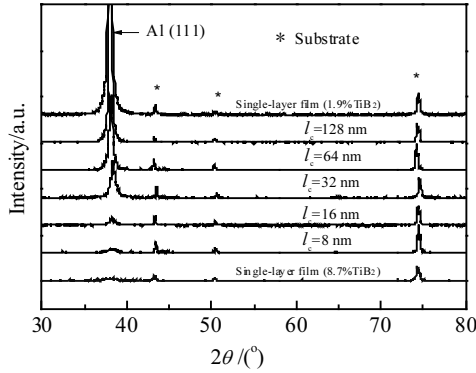


图 3 含 1.9%和 8.7%TiB₂ 的单层薄膜以及固定非晶层厚度为 1.5 nm 的不同晶体层厚度多层薄膜 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of single-layer films with 1.9% and 8.7% TiB₂ and multilayered films consisting of 1.5 nm-thick amorphous layers and crystalline layers with different thicknesses

状晶产生重叠。对此进一步采用 TEM 对薄膜的平面样品进行了观察: 在 KCl 基体上先沉积厚度约 20 nm 的含 8.7% TiB₂ 的非晶薄膜作为底层, 在此底层上分别沉积了 16 和 128 nm 2 种不同高度的含 1.9% TiB₂ 薄膜, 在薄膜表面粘上 $\Phi 3$ mm 的 Mo 支撑环后在去离子水中溶去 KCl 基体, 进一步采用离子束单边减薄的方法去除非晶层,

制得可供 TEM 观察的薄膜平面样品^[23]。图 5 的明、暗场像观察结果显示, 这 2 种不同厚度晶体层薄膜的柱状晶平均直径基本一致, 都约 15 nm, 也进一步证明了薄膜初期生长时柱状晶的直径不明显改变。

图 6 为多层膜的硬度 H_m 随晶体层厚度的变化。图 6 中, 含 1.9%TiB₂ 的晶体单层膜硬度为 3.7 GPa。在采用非晶层将薄膜柱状晶生长隔断获得的多层膜中, 柱状晶高度为 128 nm 时, 多层膜的硬度为 4.5 GPa, 随着柱状晶高度的降低, 多层膜的硬度逐步提高至 16 nm 的 6.2 GPa 后略有降低, 并在 8 nm 时降低为 5.8 GPa。

由于多层膜的硬度改变来自于柱状晶高度的减小, 可以分为粗晶的硬度 H_{cg} 和因柱状晶高度减小而产生的硬度增量 ΔH_m 两个部分, 也即:

$$H_m = H_{cg} + \Delta H_m \quad (1)$$

式中, 粗晶的硬度 H_{cg} 可以认为是含 1.9%TiB₂ 的晶体单层膜硬度, 可计算得到 ΔH_m 随柱状晶高度减小的变化, 也同时示于图 6 中。随晶体层柱状晶高度的减小, 硬度增量由从 128 nm 的 0.8 GPa 逐步提高至 16 nm 的 2.5 GPa 后略为降低至 8 nm 时的 2.1 GPa。

由晶体层硬度增量 ΔH 随柱状晶高度 $h^{-1/2}$ 变化的关系 (图 6 内插图) 可以发现, 柱状晶高度对多层膜晶体层硬度增量的影响可分为 3 个阶段: 柱状晶高度大于 32 nm 时, 晶体层的硬度增量随柱晶高度的降低逐步提高, 其

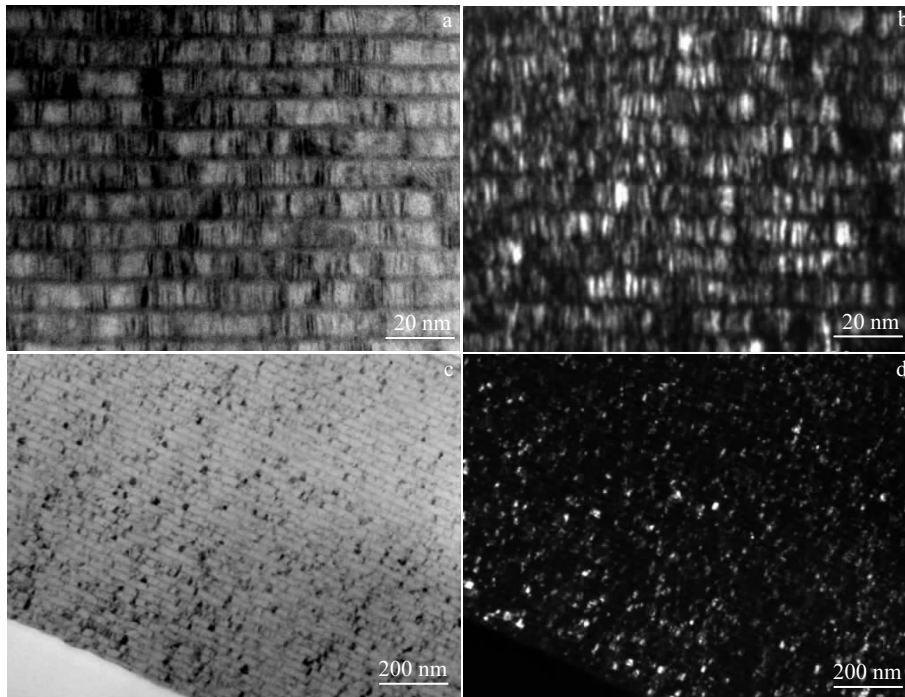


图 4 不同晶体层厚度多层薄膜截面 TEM 明暗场像

Fig.4 Bright-field (a, c) and dark-field (b, d) cross-sectional TEM images of multilayered films containing crystalline layers with different thicknesses: (a, b) 8 nm and (c, d) 32 nm

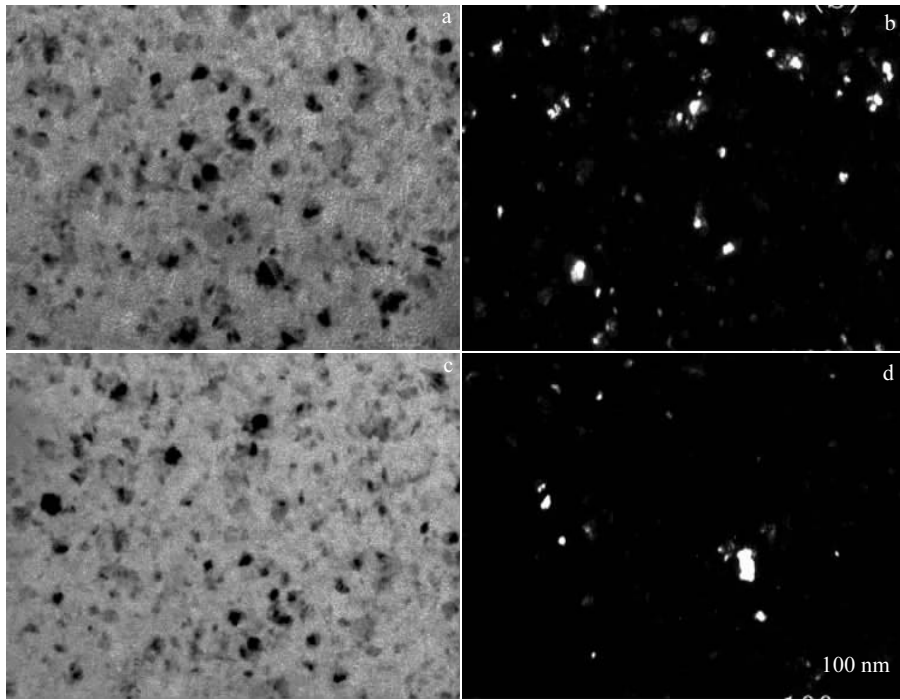


图 5 在非晶层表面生长高度不同晶体层平面的 TEM 明暗场像

Fig.5 Bright-field (a, c) and dark-field (b, d) plane-sectional TEM images of the crystalline layers (1.9% TiB₂) with different heights grown on the amorphous layer (8.7% TiB₂): (a, b) 16 nm and (c, d) 128 nm

变化符合Hall-Petch关系；当柱状晶高度由32 nm减小到16 nm时，晶体层的硬度增量虽然仍继续上升并达到2.5 GPa，但其增幅已经减小，明显偏离了Hall-Petch 关系；柱晶高度进一步减小至8 nm时，晶体层的硬度增量则明显下降，呈现出反Hall-Petch效应。

已有包括对Al 在内的fcc结构纳米晶纯金属反Hall-Petch 效应的研究^[24,25]认为，当晶粒尺寸减小至数十纳米后，晶内的位错源不再发射位错，材料的形变主要依靠晶界的不完全位错源发射的位错快速通过纳米晶体而被对面的晶界吸收。这一位错增殖机制由晶内向晶界的转变使得纳米晶纯金属的强度增量偏离Hall-Petch关系，分子动力学的研究^[26]认为，对于纳米晶Al，这一机制转变的临界晶粒尺寸在20~35 nm之间。随着晶粒尺寸的进一步减小，纳米晶金属的形变进一步转变为由晶界蠕变机制占主导，并产生强度降低的反Hall-Petch效应，对于fcc结构的纳米晶纯金属，Swygenhoven等^[27]的分子动力学研究认为其临界尺寸与晶体的层错能有关，其中纳米晶Al的临界尺寸约为10 nm。本研究结果与这些采用分子动力学对纯Al研究所获的结果相当。

对纳米晶固溶体而言，从实验上独立地改变晶粒尺寸是极为困难的，在已有的研究中，晶粒尺寸的改变主要是通过溶质含量进行控制。例如，Giga等^[13]将电沉积

Ni-W合金的晶粒尺寸从20 nm减小到5 nm就利用了W含量(原子分数) 从13.69%增加到19.60%的方法。Nieh等^[28]也通过远超固溶极限B含量的增加改变了溅射Be-B超过饱和固溶薄膜的晶粒尺寸，从纯Be的33 nm减小至含11%B(原子分数)的15 nm。Nieh等^[28]还通过进一步增加B含量至21%获得非晶结构，并将反Hall-Petch现象的原因

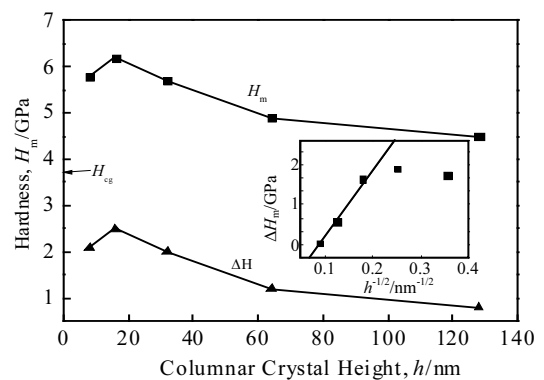


图 6 Al-TiB₂ 纳米多层膜的硬度(H_m)随多层膜调制层厚度(h)的变化及晶体层硬度增量(ΔH_m)与柱状晶高度(h^{-1/2})的关系

Fig.6 Relationship between measured hardness (H_m) of Al-TiB₂ multilayered films and columnar crystal height (h). (the inset exhibits the relationship between ΔH_m and h^{-1/2})

归结于晶界宽化为非晶区的另一微结构因素。事实上, 已有关于纳米晶固溶体晶粒强化机制的实验研究都没有真正将晶粒尺寸因素从其它微结构因素(如晶内固溶含量, 晶界的成分和宽度等)中孤立出来。相比较而言, 本研究的多层膜方法成功避免了其它微结构因素干扰, 所揭示的结果也更为可信。

但是还需说明, 二维结构纳米多层膜的方法仍然存在着一些局限性, 因为多层膜中的晶粒都是直径相当的择优取向柱状晶, 晶粒尺寸的改变也仅是通过柱状晶高度的改变实现的。尽管如此, 这种方法仍然能够揭示一些晶粒尺寸与材料性能的本质关系, 事实上, 薄膜材料被广泛地用于纳米晶材料强化机制的研究^[4,5,7,11-13,15,19-21,28]中, 柱状晶结构也是难以避免的结构特征。

3 结论

1) 采用低溶质含量晶体层和高溶质含量非晶层组成的二维结构的Al-TiB₂纳米多层膜, 避免了各微结构因素作用的干扰, 通过对晶粒尺寸因素的孤立和独立的改变, 揭示了它在强化中的作用。

2) Al-TiB₂过饱和固溶纳米晶薄膜也与纳米晶纯金属Al一样, 其硬度随晶粒尺寸的减小存在遵从Hall-Petch关系逐渐提高以及偏离和反Hall-Petch关系的3个阶段, 实验得到了偏离Hall-Petch关系的临界晶粒尺寸为 32 nm, 产生反Hall-Petch现象的的临界晶粒尺寸为 8 nm。这些临界尺寸也与采用分子动力学对纯Al研究所获的结果相当。

参考文献 References

[1] Pande C S, Cooper K P. *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54: 689

[2] Lu Lei(卢磊), Lu Ke(卢柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1422

[3] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2006: 180

[4] Carlton C E, Ferreira P J. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 3749

[5] Schiötz J, Jacobsen K. *Science*[J], 2003, 301(5638): 1357

[6] Wang Xiuxi(王秀喜), Liang Haige(梁海弋), Wu Heng'an(吴恒安). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2005, 53(11): 3637

[7] Yamakov V, Wolf D, Phillpot S R *et al. Nature Materials*[J], 2004, 3: 43

[8] Li H Q, Ebrahimi F. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 3905

[9] Shanmugasundaram T, Heilmaier M, Murty B S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(29-30): 7821

[10] Bahmanpour H, Youssef K M, Horky J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(8): 3340

[11] Schuh C A, Nieh T G, Iwasaki H. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(2): 431

[12] Sun Haiqing, Shi Yinnong. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2009, 25(3): 347

[13] Giga A, Kimoto Y, Takigawa Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(2): 143

[14] Shen T D, Schwarz R B, Feng S *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55: 5007

[15] Rupert T J, Trenkle J C, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(4): 1619

[16] Kirchheim R. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(2): 413

[17] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A. *Science*[J], 2012, 337: 951

[18] Bedboudi H, Bourbia A, Draissia M *et al. Journal of Nano Research*[J], 2008, 3(3): 45

[19] Sanchette F, Billard A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142(3): 218

[20] Lee J S, Kim J H, Kim S S. *Thin Solid Films*[J], 2015, 595(12): 148

[21] Shang Hailong(尚海龙), Li Tao(李涛), Li Rongbin(李荣斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 370

[22] Tian J W, Han Z H, Lai Q H *et al. Journal of Mechanical Engineering*[J], 2003, 176(3): 267

[23] Dong Y J, Yang D, Shen J *et al. Materials Research Innovations*[J], 2012, 16: 158

[24] Yamakov V, Wolf D, Phillpot S R *et al. Nature Materials*[J], 2004, 3(1): 43

[25] Cheng S, Spencer J A, Milligan W W. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(15): 4505

[26] Yamakov V, Wolf D, Salazar M *et al. Acta Materialia*[J], 2001, 49(14): 2713

[27] Swygenhoven H V, Spaczer, M, Caro A. *Acta Materialia*[J], 1999, 47: 3117

[28] Nieh T G, Wang J G. *Intermetallics*[J], 2005, 13(3-4): 377

Experiment Confirmation of the Inverse Hall-Petch Effect in Al-TiB₂ Nanocrystalline Films

Shang Hailong¹, Ma Bingyang¹, Li Rongbin¹, Li Geyang²

(1. Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

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

Abstract: The effect of grain size in nanocrystalline alloys is difficult to reveal experimentally because of the interaction between a number of other microstructure factors. A series of multilayered films with Al-TiB₂ crystalline layers of different thicknesses were prepared which possessed amorphous layers of identical thickness. The results show that in these multilayered films, the heights of columnar crystals in crystalline layers are controlled from 8 to 128 nm and their diameters are maintained at ~15 nm, independent of their heights. This design achieved the control of grain size, independent of other microstructure factors. The analyses of mechanical properties of these multilayered films show that the inverse Hall-Petch phenomenon also exists in Al-TiB₂ nanocrystalline alloys, as in nanocrystalline pure Al. The critical grain sizes of deviation from the Hall-Petch relationship and the inverse Hall-Petch phenomenon are approximately 32 and 8 nm, respectively. These critical grain sizes are similar to those of nanocrystalline pure Al by molecular dynamic simulations.

Key words: Al-TiB₂ nanocrystals; inverse Hall-Petch effect; multilayer films; hardness

Corresponding author: Shang Hailong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, P. R. China, Tel: 0086-21-38223291, E-mail: shanghl@sdju.edu.cn