

溅射参量对 SiC 涂层 Ti-6Al-4V 显微组织的影响*

王玉敏 符跃春 石南林 张德志 杨锐

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 利用磁控溅射法在 SiC 纤维上沉积 Ti-6Al-4V 涂层制备成先驱丝。在功率密度一定时, 沉积速率和工作气压有关。环境温度对涂层表面形貌及涂层与纤维结合的影响较大。涂层成分接近 Ti-6Al-4V, 沿涂层厚度方向成分分布均匀。涂层中柱晶晶粒尺寸为 20—50 nm, 为 α -Ti 固溶体。

关键词 钛基复合材料, 磁控溅射, SiC 纤维, 先驱丝, 涂层

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)04-0359-04

EFFECTS OF SPUTTERING PARAMETER ON THE MICROSTRUCTURE OF Ti-6Al-4V COATING ON SiC FIBRE

WANG Yumin, FU Yuechun, SHI Nanlin, ZHANG Dezhi, YANG Rui
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Rui, professor, Tel: (024)23893831, E-mail: ryang@imr.ac.cn

Manuscript received 2003-02-24, in revised form 2003-10-22

ABSTRACT The effects of sputtering parameters on the microstructure of Ti-6Al-4V coating on SiC(f) prepared by magnetron sputtering were studied. The results show that the deposition rate is related to the working pressure at a given power density. The morphology of the deposited layer and its binding with the fibre are dependent on temperature. The composition of the coat is close to Ti-6Al-4V, and is uniform throughout the thickness of the coat. The deposited layer consists of crystallites with nonequilibrium hcp structure with grain size of 20—50 nm. The interface between SiC fibre and Ti-6Al-4V coating was investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The examination reveals no chemical reaction at the fibre-coat interface which is in nature a sharp interface formed by bonding of the two substances.

KEY WORDS titanium matrix composite, magnetron sputtering, SiC fibre, precursor wire, coat

航空、航天和空间技术的发展要求高温材料具有更低密度、更高强度和更高工作温度。然而, Ti 合金和 Ni 基高温合金等传统高温材料已接近其最高使用温度, 因此必须发展新型高温材料, 以满足航空发动机工作温度不断提高的要求。连续 SiC 纤维增强 Ti 基复合材料是新型高性能空间结构材料的一个发展方向。SiC 纤维具有高比强度、高比模量和很好的热稳定性、抗腐蚀和耐磨等性能优点, 因此可用作高温材料的增强体, 以提高材料的使用温度和力学性能。连续 SiC 纤维增强 Ti 基复合材料能显著改善蠕变抗力和刚度, 具有广阔的应用前景^[1]。

目前制备 SiC(f)/Ti 基复合材料的预制体主要采用

3 种工艺: 箔-纤维-箔 (FFF), 涂敷基体的预制带 (MCM) 和涂敷基材成分的纤维 (MCF)^[2]。其中 FFF 法的主要缺点是制箔困难, 复合材料中纤维体积分难以控制, 且成品形状受到限制。MCM 法主要是通过等离子体喷涂技术^[3], 将熔融基材沉积于纤维上。这种方法要求粉末形式的基体材料, 并且沉积温度较高, 对 Ti 合金这类活性材料会造成较大的间隙污染, 而且难以避免裂纹和缩孔。近年来采用物理气相沉积 (PVD) 制备金属基复合材料的方法引起广泛关注^[4]。此法通过电子束蒸镀或溅射将基材涂敷于纤维上, 制成先驱丝 (MCF), 然后热压成型。用此法制备的复合材料体积分数可控, 且纤维排布较好, 复合材料性能较高。此方法特别适用于制备很难获得基体箔材和粉末的复合材料^[4]。本文采用磁控溅射工艺制备 SiC(f)/Ti-6Al-4V 先驱丝, 并对镀层的形貌、相结构及晶粒度, 以及界面成分与结构进行了测试分析。

* 收到初稿日期: 2003-02-24, 收到修改稿日期: 2003-10-22

作者简介: 王玉敏, 男, 1971 年生, 博士生

1 实验方法

采用中国科学院金属研究所研制的带有富碳涂层的 SiC 纤维. 其直径为 $107\ \mu\text{m}$, 强度大于 $3000\ \text{MPa}$, 模量为 $400\ \text{GPa}$, 涂层厚度控制在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右. 涂层用材料采用宝鸡有色金属加工厂生产的 Ti-6Al-4V 合金并制成靶材. 用中国科学院金属研究所研制的双对靶专用磁控溅射仪在 SiC 纤维上沉积 Ti-6Al-4V, 制备 SiC(f)/Ti-6Al-4V 复合材料先驱丝.

用 S-360 扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合材料先驱丝的表面形貌. 采用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管电压 $50\ \text{kV}$, 管电流 $100\ \text{mA}$) 分析样品的相组成.

2 实验结果及讨论

2.1 工作气压对沉积速率的影响

通过磁控溅射在 SiC 纤维表面溅射沉积上一层 Ti-6Al-4V 涂层, 得到 SiC(f)/Ti-6Al-4V 先驱丝, 采用 SEM 观察其表面形貌, 如图 1 所示 (基体温度 $260\ \text{C}$ 、工作气压 $0.8\ \text{Pa}$ 、溅射功率 $2560\ \text{W}$). 得到的先驱丝表面 Ti-6Al-4V 涂层厚度均匀. 图 2 是功率密度为 $2.78\ \text{W}/\text{cm}^2$ 时, 沉积速率随工作气压变化的曲线. 从图中可以看出, 沉积速率随工作气压的升高而增大, 在 $0.8\ \text{Pa}$ 附近达到最大, 而随着气压的再次升高而降低. 这是因为随着气体压力的升高, 电子的平均自由程减少, 氩原子的电离几率增加, 溅射电流增加, 溅射速率提高. 但是如果氩气压力过高, 溅射出的靶材原子在飞向纤维时, 受到过多的散射, 相应地降低了沉积速率.

2.2 先驱丝镀层的生长过程

溅射过程中, 原子团簇相互吞并的机制主要有以下 3 种^[5]: (1) 原子团的迁移. 其激活能 E_c 应与原子团的半径 r 有关. (2) 熔结过程. 表面扩散机制对熔结过程的贡献较大. (3) Ostwald 吞并过程^[5].

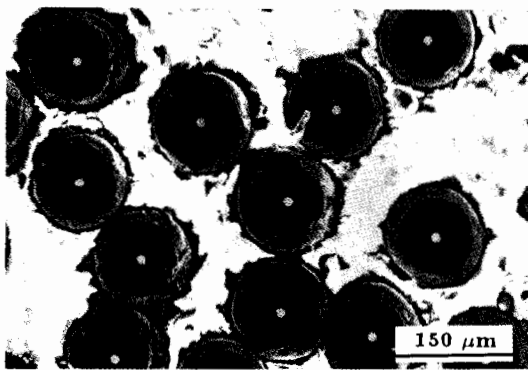


图 1 SiC(f)/Ti-6Al-4V 先驱丝横截面 SEM 照片

Fig.1 Cross-sectional SEM micrograph of Ti-6Al-4V coated SiC fibres (fixed by epoxy resin) in the as-deposited condition of $260\ \text{C}$, $0.8\ \text{Pa}$ and $2560\ \text{W}$

Ostwald 吞并的自发进行最终导致薄膜中形成宏观柱晶尺寸相似的一种岛状结构, 如图 3 所示. 以上 3 种机制在薄膜形成的过程中的相对重要性还有待进一步的研究和探索.

随着沉积的进行, 晶核的尺寸在增大, 晶核密度也不断增加, 逐渐形成遍布于纤维表面的半球型岛状薄膜. 由于沉积速率较快, 使晶核来不及相互吞并, 从而使最后得到的薄膜是多晶结构. 在图 3 中可清晰地看到涂层在溅射沉积过程中各晶核沿径向生长, 长成柱状晶. 这是因为连续多晶薄膜形成后, 晶粒随膜厚的增加竞相向上生长, 凸出于表面的部分更有利于捕获沉积原子而优先生长, 使表面凹凸程度加强, 形成柱状晶结构. 此外还可以看出在柱晶的表面还有少许的微空洞, 它们的形成原因是快速向上生长的柱晶挡住了以一定角度倾斜沉积的原子, 岛状凸起的顶部对凹下的部分产生很强的遮蔽作用. 虽然原子的体扩散尚不充分, 但是表面扩散能力已经很高, 使得沉积原子填补了部分空洞.

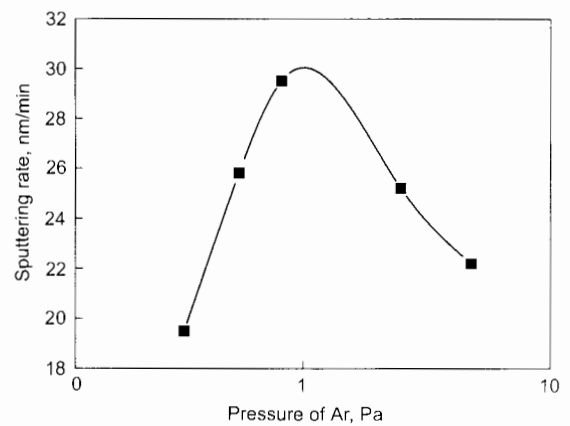


图 2 沉积速率与氩气压强的关系

Fig.2 Relationship between Ar pressure and sputtering rate for Ti-6Al-4V coated SiC(f)

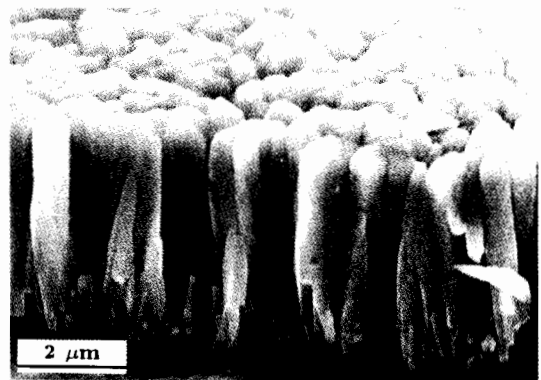


图 3 先驱丝涂层的横截面高倍形貌像

Fig.3 High magnified SEM image of the longitudinal section of the Ti-6Al-4V coating

2.3 环境温度对涂层结构及其与纤维结合力的影响

图 4 给出了两种典型环境温度 (室温和对应于最佳涂层质量的 260 °C) 时的镀层表面形貌. 从图中可以看出, 环境温度为室温时, 表面的组织细小, 温度为 260 °C 时, 组织比较粗大. 这是因为温度对临界核心的尺寸有很大的影响. 温度越高, 形核的临界自由能势垒也越高, 则需要形成的临界核心尺寸越大, 所以在温度较高时, 得到粗大的岛状组织. 低温时, 临界形核自由能降低, 形成的核心数目增加, 得到晶粒细小的组织.

纤维的温度对涂层与纤维的结合力有很大的影响, 图 5 是环境温度为 25 和 260 °C 的先驱丝的形貌, 从图 5a 可以看出, 部分涂层已经脱落, 而且出现大的宏观裂纹. 260 °C 制备的涂层未见裂纹, 与 SiC 纤维结合良好 (图 5b). 产生这种结果的原因主要是: 在涂层柱状晶生长的过程中, 晶粒两侧的原子相互吸引, 使得涂层中产生一定的拉应力 [5]. 当纤维基体温度较低时, 表面原子的扩散不足, 拉应力不容易得到松弛. 另外, 由于纤维和涂层的热膨胀系数不同, 将会产生一定的热应力. 当溅射温度与纤维基体温度相差较大时, 所产生的热应力就较高, 过大的生长拉应力和热应力是涂层产生宏观裂纹、甚至剥落的主要原因.

2.4 先驱丝涂层的成分及相分析

图 6 显示出了溅射涂层 EDS 分析结果. 从图中可以看出涂层中合金成分分布是均匀的, 接近基体合金的成

分. 这是因为多元靶各组元的溅射产额有差异, 最初的轰击使得溅射产额较高的物质被优先溅射. 由于溅射产额差别造成的靶材表面的成分的偏离很快就使靶材表面成分趋于某一平衡成分, 从而在随后的溅射过程中, 实现一种成分的自动补偿效应, 即溅射产额高的物质已经贫化, 溅射速率下降; 而溅射产额低的物质得到富集, 溅射速率上升. 最终的结果是, 溅射出来的物质成分与靶材的原始成分相同. 先驱丝的 X 射线衍射谱如图 7 所示, 除 SiC 谱

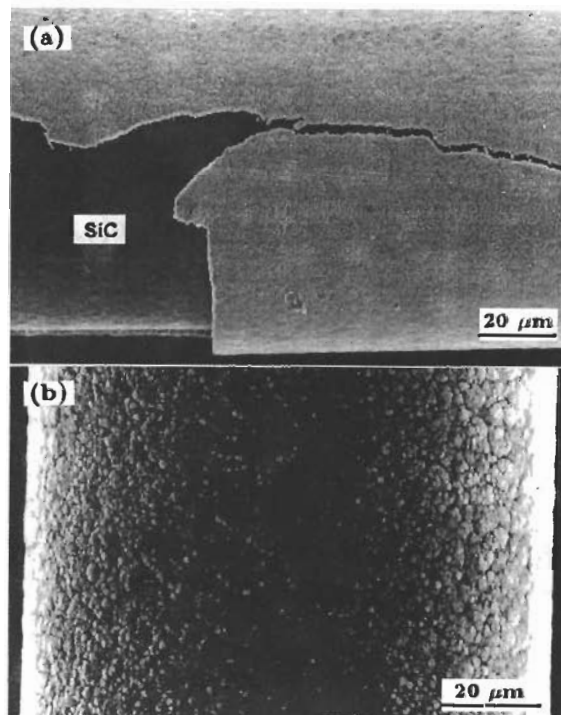


图 5 纤维温度对 SiC(f)/Ti-6Al-4V 先驱丝形貌的影响

Fig.5 SEM images of SiC(f)/Ti-6Al-4V precursor wire obtained at fibre temperature of 25 °C (a), part of coat falling off and a large crack appearing and 260 °C (b), a better bind between the fibre and the coating

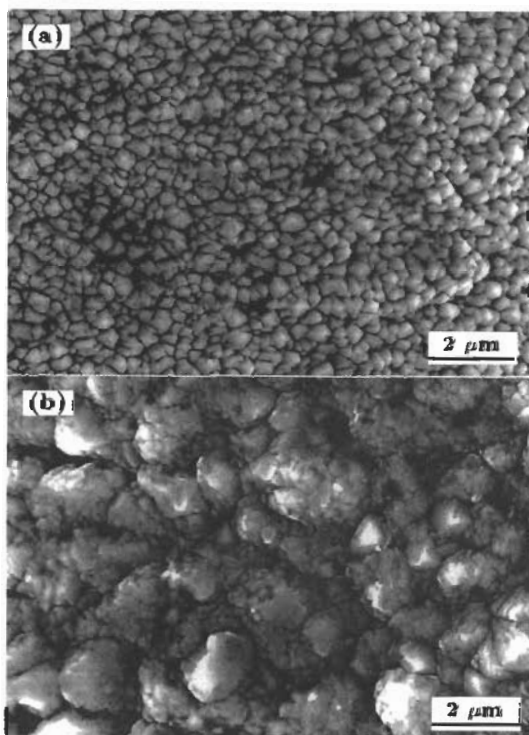


图 4 纤维温度对涂层表面形貌的影响

Fig.4 SEM images of the coat surface obtained at fibre temperature of 25 °C (a) and 260 °C (b)

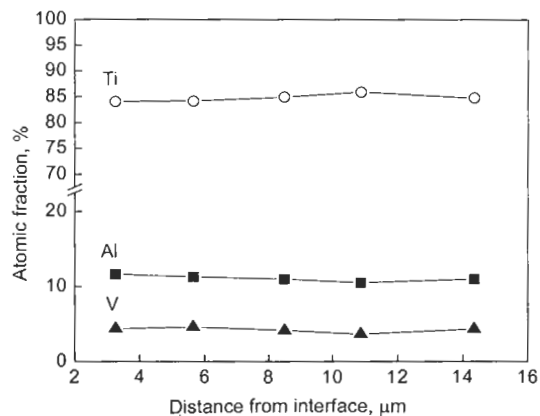


图 6 磁控溅射涂层横截面上合金成分分布

Fig.6 Radial concentration profiles of Ti, Al and V across an as-deposited coat layer

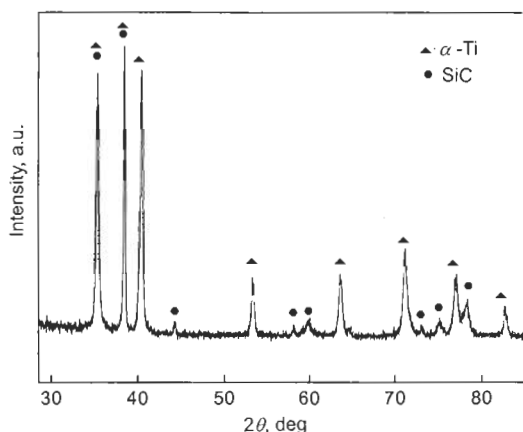


图7 磁控溅射镀层的 X 射线衍射谱

Fig.7 XRD pattern of Ti-6Al-4V coated SiC(f) in the as-deposited condition

线外, 可用 hcp α -Ti 相指标化. 衍射线宽测试表明, 涂层中柱晶晶粒尺寸在 20—50 nm 之间, 远小于图 3 所示的表观柱晶直径. 表明图 3 表观柱晶实际上包含数个更小的晶粒. 这样的纳米晶溅射涂层有利于后续热压工艺的优化, 在压制的过程中, 可以利用镀层的超细晶所致超塑性流动^[6], 从而降低压制温度和减小压力, 以避免界面的过度反应和纤维的损伤. 此外, Ti-6Al-4V 涂层的平衡结构应由 $\alpha + \beta$ 两相组成, 常规凝固条件下可推测非平衡

相为高温 β -Ti 相, 而溅射实验得到的是 α 相固溶体.

3 结论

(1) 采用磁控溅射法制备的 SiC(f)/Ti-6Al-4V 先驱丝涂层厚度均匀. 在功率密度一定时, 沉积速率和工作气压有关.

(2) 纤维温度高时, 形成粗大的瘤状涂层组织, 温度低时得到晶粒细小的组织.

(3) 环境温度为 260 °C 时, 复合材料界面成分敏锐, 镀层与纤维结合良好. 环境温度为室温时, 形成机械界面, 结合较差.

(4) 涂层的成分均匀, 和 Ti-6Al-4V 靶材的成分基本一致. 涂层为 α -Ti 固溶体, 其晶粒度在 20—50 nm 之间.

参考文献

- [1] Doychak J. *JOM*, 1992; 44(6): 46
- [2] GUO Z X, Derby B. *Prog Mater Sci*, 1995; 39: 411
- [3] Das G. *Metall Trans*, 1990; 21A: 1571
- [4] Subramanian P R, Krishnamurthy S, Keller S T, Mendiratta M G. *Mater Sci Eng*, 1988; 244A: 1
- [5] Tang W Z. *Principles, Technology and Application of Thin Film Materials*. 1st ed., Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998
(唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用, 第 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998)
- [6] Kunze J M, Wadley H N G. *Mater Sci Eng*, 1998; 244A: 138