

CNIC-01657
CAEP-0119

铍上铝镀层微观表征
**STUDY ON MICROSTRUCTURE OF Al COATING
ON BERYLLIUM SUBSTRATES**
(In Chinese)

中国核情报中心
China Nuclear Information Centre

CNIC-01657
CAEP-0119

铍上铝镀层微观表征

李瑞文 鲜晓斌 邹觉生 张鹏程
(中国工程物理研究院, 绵阳, 621900)

摘 要

在铍上制备了等离子喷涂金属铝涂层和磁控溅射离子镀铝镀层。用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、俄歇电子能谱仪 (AES) 以及 X 射线应力分析仪分析了膜层表面和剖面形貌、膜层微观结构、内应力以及膜与基体界面结构和扩散等。结果表明, 磁控溅射离子镀形成了 $1\ \mu\text{m}$ Be, Al 原子共混区, 膜层结构均匀, 膜层无内应力。等离子喷涂涂层不如前者致密, 界面存在微裂纹。

关键词: Be 膜层 微观结构 界面 应力

Study on Microstructure of Al Coating on Beryllium Substrates

(In Chinese)

LI Ruiwen XIAN Xiaobin ZOU Juesheng ZHANG Pengcheng
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan, 621900)

ABSTRACT

Magnetron sputtering ion plating and plasma spraying have been used to make aluminium coating on beryllium substrate. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Auger electron energy spectrum (AES) and X-ray stress analysis were used to study microstructure and interface and residual stress and diffusion content of Al coating. The results show that width of diffusion zone made by magnetron sputtering ion plating is about 1 μm , coating is composed of columnar grains and internal stress of Al coating is about zero. Coating deposited by plasma spraying is not homogeneous and there are microcracks at interface.

Key words: Beryllium, Al coating, Microstructure, Interface, Internal stress

引言

金属 Be 的焊接性能差,使得 Be 与其它结构材料的连接十分困难。在实际应用中,经常采用在 Be 表面制备金属膜层来解决 Be 与其它材料不易连接的问题。曾采用化学镀 (CVD)、物理镀 (PVD)、喷涂法和离子注入等方法在 Be 表面镀制金属膜^[1, 2]或进行表面改性^[3],来解决金属 Be 与其它材料的连接问题。Messrs 等人运用电镀方法在 Be 上制备铜镀层,实现了 Be 件的扩散连接^[4];在国际热核聚变试验 (ITER) 中,作为面对等离子体材料的 Be,采用离子镀和等离子喷涂方法在其上镀膜实现它的连接^[5]。

作为连接过渡层,膜层微观结构与性能直接影响着连接效果。膜层结构均匀,缺陷少,应力状况良好,基体与膜材相容性好,界面能形成扩散层,这些都有利于提高连接质量。此前研究表明,由于磁控溅射离子镀在薄膜沉积过程中有含能粒子的轰击,改善了镀层以及基体与镀层界面的结构和性质^[6]。因而本工作采用了磁控溅射离子镀和等离子喷涂方法在 Be 表面制备铝镀层。

1 实验

1.1 试样制备

实验用 Be 材密度为 1.852 g/cm^3 。Al 膜层分别采用 Metco 9 M 高能等离子喷涂设备和 LJT-0700 型磁控溅射离子镀膜机制备。

等离子喷涂前 Be 试样经化学蚀刻,蚀刻后立即进行喷涂,主要工艺参数为喷涂功率 35 kW ,送粉速率 31 bs/h ,扫描速度 160 mm/s ,喷涂距离为 12 cm 。

磁控溅射离子镀 Al 的 Be 样品镀前经水砂纸逐级研磨至 $900 \#$,丙酮清洗。镀前对基体表面离子轰击清洗,其余制备工艺参数为本底真空 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,工作真空 $7.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$,靶基距 65 mm ,离子轰击功率 300 W ,靶功率 1.8 kW ,基片负偏压 150 V 。

1.2 分析方法

分别用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪 (XRD)、KYKY-1010B 型扫描电镜 (SEM)、H-800 透射电镜 (TEM) 分析膜层的相结构以及表面、剖面形貌与结构;并用 PHI650 型俄歇电子能谱仪 (AES) 和 X2001 应力分析仪分别分析了离子轰击对膜基界面展宽效应和膜层内应力的影响。X2001 应力分析仪测试参数为: $\text{CuK}\alpha$,曝光时间为 5 s , $\phi 2 \text{ mm}$ 准直器,靶电压 30 kV ,靶电流 6.7 mA 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 是磁控溅射离子镀铝膜的 X-射线衍射图,表明膜层为 Al 多晶相,基体 Be 衍射峰较强,Be, Al 间未发现生成新化合物相。铝膜按能量最低原理沿 (111) 晶面生长,随镀前蚀刻与否以及膜厚不同,铝膜在 (311)、(200) 等晶面有择优取向。

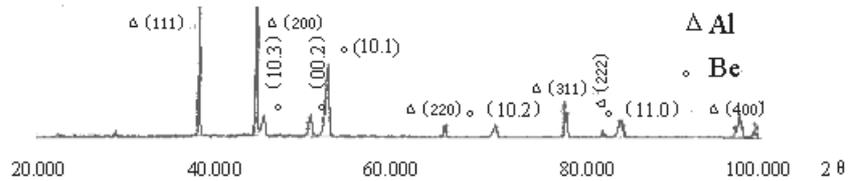


图 1 磁控溅射离子镀铝膜的衍射图

2.2 表面、剖面形貌与结构

图 2a 是磁控溅射离子镀铝膜（膜厚为 20 μm ）的表面形貌。从图 2a 可知，镀层表面均匀、致密，膜层由柱状晶组成，顶层具有晶体几何形状，说明镀层在沉积过程中存在较强的原子表面扩散。这种结构被认为是一种岛状生长模式，由于颗粒间的屏蔽效应和原子体扩散不充分，造成了膜层的柱状结构^[7]。图 2b 是磁控溅射离子镀铝膜经离子轰击刻蚀后的形貌，一定程度上反应了 Al 膜的柱状微结构。等离子喷涂的 Al 涂层不如前者致密均匀，涂层结构为在熔融粒子中间夹杂着未熔融的颗粒，同时还含有空隙。

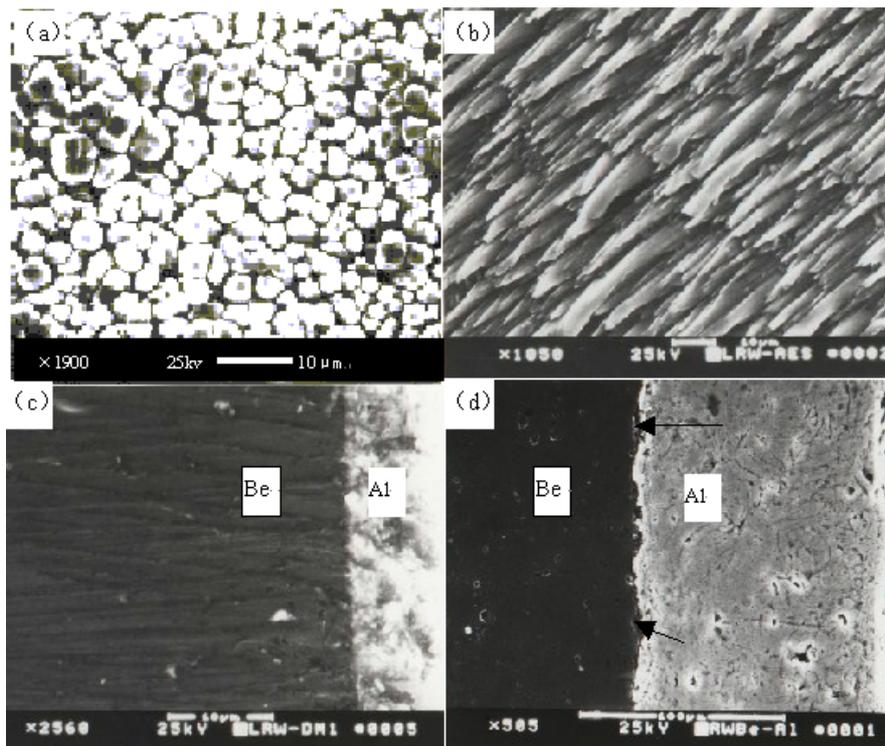


图 2 铝镀层表面、剖面形貌

- (a) 磁控溅射离子镀铝膜的表面形貌；(b) 磁控溅射离子镀铝膜被离子轰击刻蚀后的表面形貌；
(c) 磁控溅射离子镀铝膜—铍基底的断面形貌；(d) 等离子喷涂铝膜—铍基底的断面形貌

图 2c 是磁控溅射离子镀 Al 镀层的剖面形貌。磁控溅射离子镀由于高能粒子轰击作用（详见 2.4 节），Al 膜和 Be 基体间形成了扩散结合的过渡界面，减弱了膜材与 Be 基体的不匹配性，使二者结合紧密。图 2d 是等离子喷涂 Al 涂层的剖面形貌。由于膜材与 Be 基体的不匹配，界面处存在很大热应力，界面处存在微裂纹（见图 2d 中箭头），释放了部分热应力。

图 3a 是磁控溅射离子镀铝膜的 TEM 组织像。图 3b 是典型的衍射图：[111]晶带电子衍射谱，说明 Al 膜在 Be 基底表面的结晶学方向为[111]。由此可推测 Al 原子的沉积和扩散模型如下：具有一定能量的 Al 原子被沉积在 Be 基底，为降低表面能，原子迅速沿（111）晶面扩散到一个成核中心并依此扩展至邻近晶粒，逐层长高。这是因为（111）晶面具有最低的表面能^[8]，并且在该面上原子扩散激活能最小。所以在沉积温度并不高的情况下，柱状晶长得很大，直径距离达到了 3 μm（见图 3a）。

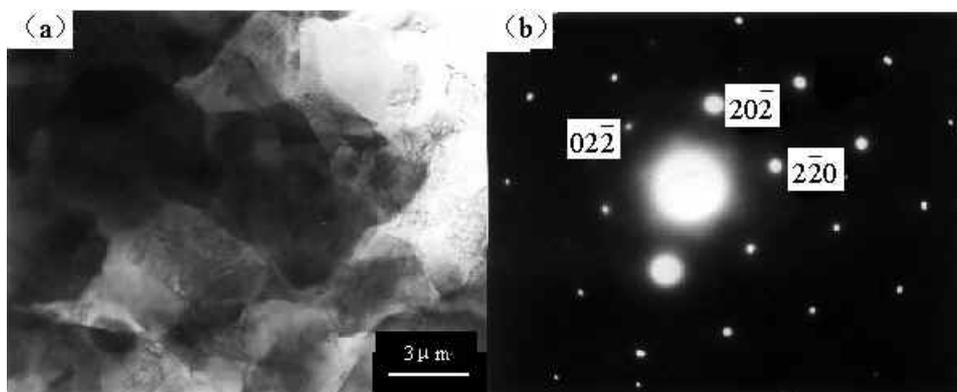


图 3 磁控溅射离子镀铝膜 TEM 图像

(a) Al 膜组织结构的明场像； (b) Al 膜[111]晶带的电子衍射图

2.3 应力分析

表 1 膜层内应力值

Sample	Tested diffraction peak	Stress/MPa
Magnetron sputtering ion plating	Al (400)	-5
Plasma spraying	Al (311)	77

运用 X2001 应力分析仪对膜层内应力进行了测量，结果见表 1。薄膜应力按照起源可分为热应力和本征应力，实际测得的应力为二者共同作用的结果。若薄膜沉积温度较高，基体和薄膜的热膨胀系数不同，在室温时就会产生热应力，估算公式^[7]为：

$$\Delta\sigma = E\Delta\alpha\Delta T / (1-\nu) \quad (1)$$

式中：

E ——膜层材料的弹性模量；

ν ——膜材的泊松比；

$\Delta\alpha$ ——基材和膜材的热膨胀系数差；

ΔT ——镀膜温度与室温差。

E_{Al} , ν_{Al} 分别为 68.6 GPa 和 0.33, Be, Al 的热膨胀系数分别为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $20.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。磁控溅射离子镀产生的温差比等离子喷涂小, 根据磁控溅射离子镀和等离子喷涂工艺和冷却速率, 可设温差 ΔT 分别为 100°C 和 250°C , 代入计算得到磁控溅射离子镀和等离子喷涂铝膜产生的热应力值分别为 35 MPa 和 88 MPa。前者与实际所测膜层应力值有一定差别, 这是因为磁控溅射离子镀由于离子轰击作用迫使原子处于非平衡位置, 沉积原子间相互挤压, 并且晶粒间结构紧凑, 因而抵消了热应力带来的拉应力而表现出无应力状态; 等离子喷涂涂层由局部熔融的颗粒组成, 巨大的热应力残留下来, 并且颗粒之间存在空隙, 因而整个膜层表现为拉应力。

2.4 AES 分析

图 4 是 Be 上磁控溅射离子镀 Al 俄歇深度剖析谱图。从 Be-Al 二元系统相图^[8]可知, 在此沉积条件下无新相生成, Al 在 Be 中的固溶度 (原子百分比为 2.5%) 很小, 这意味 Be-Al 界面扩散很弱。从图 4 可知, 在 Be-Al 界面形成了一定宽度的 Be, Al 原子共混区, 经标定共混区宽度约为 $1 \mu\text{m}$ 。这与磁控溅射离子镀的工艺特征密切相关, 溅射出的靶材原子飞向基片时, 一部分溅射原子在基片附近的等离子区被离化, 离化后的溅射原子在等离子体鞘层电压的加速下, 快速飞向基片, 一方面在基片表面形成结合强度较高的薄膜, 另一方面溅射出大量基材原子。被溅射出的基材原子在等离子体区离化后, 在基片负偏压的作用下, 又与膜材原子共同沉积在基板上, 形成了基材与膜材原子的共混区, 即“伪扩散”型共混区^[8]。此外, 高能粒子在沉积过程中不断轰击基体, 所谓“注入”效应对于形成膜基原子的共混区也有一定的贡献。

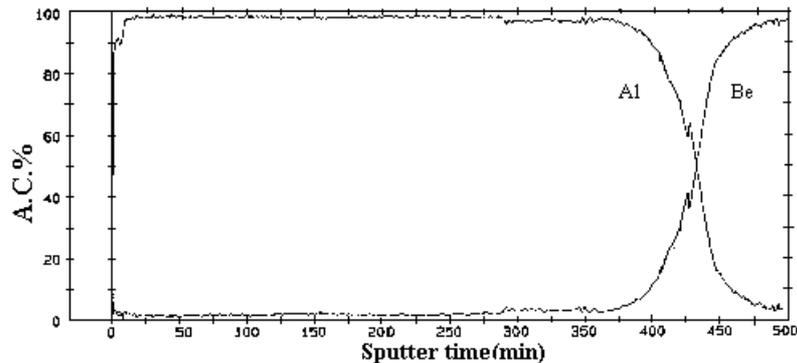


图 4 Be 铝界面的俄歇深度分析谱图

2.5 铝在铍中扩散系数的计算

根据斐克第二定律 (扩散系数 D 与浓度无关时) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

式中:

D ——扩散系数；

c ——浓度；

t ——扩散时间。

当 D 与浓度无关，非稳定扩散时，对于一对半无限长金属棒中的扩散，斐克第二定律的解为：

$$c = \frac{c_0}{2} [1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})] \quad (3)$$

对于铍-铝系统（如图 5），根据相图分析，二者在此条件下无化合物生成，扩散控制完全受斐克第二定律约束。

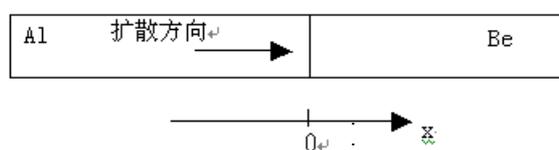


图 5 扩散模型

若已知扩散时间 t ，测得不同处 (x) 的浓度 c ，依式 (3) 可算出扩散系数 D 值。采用磁控溅射离子镀在铍上获得铝膜层，进行热扩散退火处理，时间为 3 h，测得 250 °C 温度处理后的俄歇深度剖析图，根据溅射速率，确定 x 和 c 值，代入式 (3) 计算 Al 在 Be 中的扩散系数 D 值，见表 2。当然本工作的浓度测量存在一定误差，但至少说明了铝在铍中的扩散非常弱，铝在铍中的这种扩散模式需要很大扩散激活能。

表 2 铝在铍中扩散系数

	x	c	$D/\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	D 平均值/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0	0	0.5	-----	
1	0.214	0.345	0.0454	0.2×10 ⁻¹⁶
2	0.443	0.228	0.0591	
3	0.771	0.136	0.0814	
4	1.342	0.080	0.1501	

3 结论

Be 上磁控溅射离子镀 Al 时，在膜基界面形成宽度约为 1 μm 的 Be, Al 原子共混区，膜层由柱状晶粒组成，膜层表现为无内应力状态。等离子喷涂样品的膜层不致密，界面存在微裂纹。

致谢

郎定木、肖红、王小英、王勤国等同志帮助分析了实验，李科学、唐凯等同志协助

完成部分实验。

参考文献

- 1 Dini J W, Johnson H R. *Plating and Surface Finishing*, 1976, (6): 41
- 2 Westlund E F, Lohmann H G. *Welding Journal*, 1967, 46: 207
- 3 Brown D W. Formation of subsurface Aluminum layers in beryllium by ion implantation and post-implant annealing. UCRL-53947, 1991
- 4 Armbruster M M, Renard P. Diffusion bonding of beryllium. Fourth interconference on Be, London: The Royal Society, 41
- 5 Odegard Jr B C, Cadden C H, Watson R D, Slattery K T. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258~263: 329
- 6 田民波, 刘德令编. 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1991, 463
- 7 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998
- 8 Webster D, London G J. *Beryllium science and technology*, Vol. 1. New York: Plenum Press, 1979. 263