

文章编号: 1004-0609(2006)09-1494-06

纯钛表面超细晶组织的扫描热显微镜分析^①

郭富安¹, 纪艳丽¹, N. Trannoy²

(1. 苏州有色金属加工研究院, 苏州 215026;

2. Unité de Thermique et d'Analyse Physique, Laboratoire d'Energétique et d'Optique,
Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France)

摘 要: 通过喷丸处理方法在纯钛表面形成一定厚度的超细晶组织(纳米及亚微米组织), 利用扫描热显微镜(SThM)对超细晶组织的热性能进行分析。在实验基础上建立理论模型。根据从 SThM 扫描探针针尖传输到试样各种组织中的热流变化, 分析材料的热导率与组织的变化关系。结果表明, 超细晶组织的热导率与具有较大晶粒的基体相比有明显的降低, 其原因主要与细晶组织中导电电子浓度的降低、晶格缺陷密度的增加及电子与声子在该类组织中的强烈散射有关。

关键词: 钛; 喷丸处理; 超细晶组织; 热导率

中图分类号: TG 115.25

文献标识码: A

Scanning thermal microscopy analysis of ultrafine grained pure titanium surface layer produced by ultrasonic shot peening treatment

GUO Fu-an¹, JI Yan-li¹, N. Trannoy²

(1. Suzhou Institute for Nonferrous Metals Processing Technology, Suzhou 215026, China;

2. Unité de Thermique et d'Analyse Physique, Laboratoire d'Energétique et d'Optique,
Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France)

Abstract: Scanning thermal microscopy (SThM) was used to analyze thermal properties of an ultrafine grained titanium surface layer produced by ultrasonic shot peening. A theoretical approach, based on this experiment, was used to calculate the heat flow from the probe tip to the various microstructures in the sample. The results show that the thermal conductivity of the nanostructured surface layer decreases obviously compared with that of the coarse-grained matrix of the sample. This is mainly due to the decrease of electron concentration and strongly scattering of electrons and phonons in the ultrafine grained structures.

Key words: titanium; ultrasonic shot peening treatment; ultrafine grained microstructures; thermal conductivity

过去的十多年里, 包括纳米在内的各种具有超细组织的材料引起了材料研究者的广泛注意。大量的研究表明, 这种材料由于具有超细的晶粒结构、拥有大量的晶界或界面而显示出具有与常规大晶粒材料不同的性能^[1-3]。

通过喷丸处理等强烈塑性变形的的方法, 可以在材料的表面形成各种超细晶组织^[4]。人们利用这种

方法已在多种纯金属或合金中得到了纳米等超细晶组织^[5-9]。这种在材料中获得超细晶的方法, 在不改变材料的化学成分的前提下, 具有明显提高材料的性能尤其是表面性能等优点。

多晶材料的热传导性能与材料的晶体结构及晶界的特性密切相关^[10, 11]。通过对材料的热物理性能的研究, 可以了解它们的微观组织特征; 而对一

① 收稿日期: 2006-02-26; 修订日期: 2006-06-18

通讯作者: 郭富安; 电话: 0512-62585967; E-mail: guofuan@yahoo.com

种材料的热物理性能的研究,也是这种材料在实际中的应用所不可缺少的。

扫描热显微镜(Scanning Thermal Microscopy, SThM)是 20 世纪 80 年代中期在扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 的基础上发展起来的一种表面分析仪器,它可以以亚微米级的空间分辨率显示样品表面的热性能,包括样品表面的温度分布和热传导分布等。在 SThM 中,扫描探针针尖与试样间的热交换取决于从针尖到试样的热流变化。因此,试样上温度或热导率的变化构成了热图像的衬度。

SThM 作为一种先进的分析方法,在材料研究的很多领域显示出了广阔的应用前景。这项技术已在新型电子材料的亚微米特征尺寸、集成电路、薄膜材料以及生物材料等学科领域里显示出了良好的应用前景。但采用 SThM 研究具有超细晶组织材料的热性能,国内还未见相关的报道。

本文作者把显微分析与 SThM 热性能分析结合起来,分析超细晶组织的热物理性能与组织结构的关系。

1 实验

实验采用纯度为 99.95% 的钛板(尺寸为 100 mm × 100 mm × 10 mm),对该板进行超声波喷丸处理。超声波喷丸处理的设备与工艺在文献[9]中已有详细的介绍。喷丸处理的基本原理是采用大量的球形弹丸以不同的方向冲击试样表面,使试样表面产生强烈的塑性变形,从而细化变形层的组织。试样进行喷丸处理所采用的主要参数为:由超声波发生器控制的震动频率为 20 Hz,球形弹丸的直径为 3 mm,试样在真空中室温处理 30 min。

用于 SThM 分析的试样从经过喷丸处理的试样上截取。试样采用树脂镶嵌,以便 SThM 扫描能在试样的边缘进行。试样经过机械抛光处理以去除试样表面对热传导的影响。采用 Nikon-200 型光学显微镜及 Philips EM420 透射电镜(TEM,加速电压为 100 kV)观察试样的组织。薄膜样品采用离子减薄。

采用 TopoMetrix SThM 对试样的热传导进行分析。采用的探针针尖是由一个含 10% 的铈、直径为 5 μm 的铂铈丝组成。图 1 所示为本文采用的 SThM 的组成示意图。图 2 所示为采用的微型测温元件在显微镜下的照片。

SThM 有两种工作模式:温度衬度模式及热传

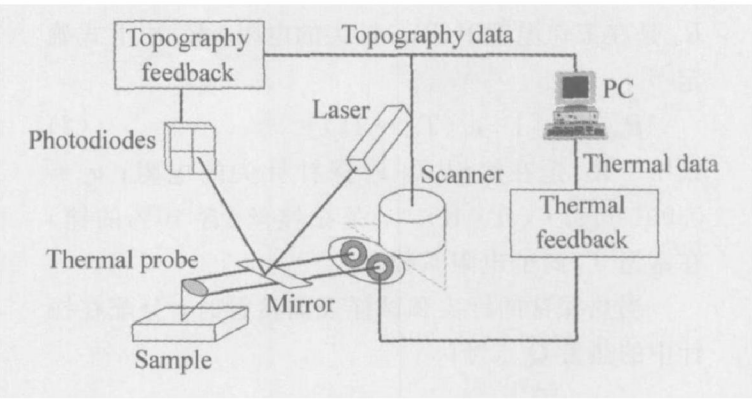


图 1 扫描热显微镜装置组成示意图
Fig. 1 Schematic diagram of SThM set-up

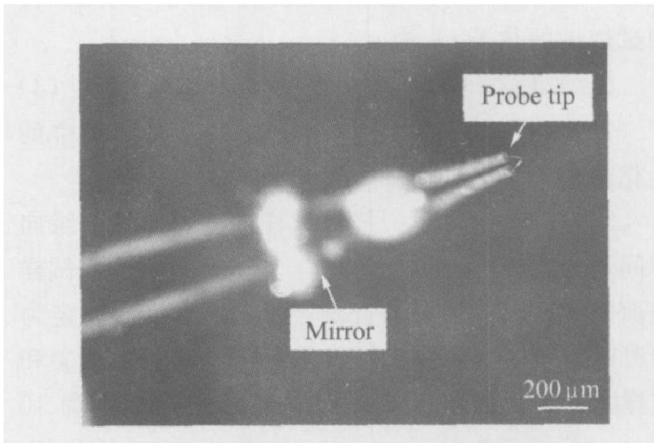


图 2 微型测温元件的组成
Fig. 2 Set-up of resistive thermal element

导衬度模式。本实验采用的是热传导衬度模式。在这种工作模式中,热探针作为一个电阻加热装置对试样进行传热,控制电路利用一个反馈回路来调节加载在电桥上的电压来保持热探针在恒定的温度下工作。当探针针尖与样品表面接触时,热量将从针尖向样品传递,因此探针的温度降低,探针的电阻也降低,从而使电桥失去平衡。反馈系统检测到这种电桥失衡信号,并相应地调节电桥电压,使热电阻的发热量增加,探针的电阻也随着增加,使电桥恢复平衡。在扫描测量过程中,通过将电桥电压的变化情况记录下来,就可以得出探针与样品表面间的热流变化信息。在这种工作模式中,热探针即是探测装置,也是加热装置。

2 理论模型

图 3 所示为保持热探针针尖工作温度恒定的电桥电路示意图。当针尖远离试样表面时,针尖中的热流分配 Q_{air} 为

$$Q_{\text{air}} = \frac{V_{\text{air}}^2}{R_{\text{op}}}$$

(1)

式中 V_{air} 是探针针尖的电压(由电桥电路确定); R_{op} 是在工作温度下(T_{op})针尖的电阻, R_{op} 用下式确定^[12]:

$$R_{\text{op}} = R_0 [1 + \alpha_p (T_{\text{op}} - T_0)] \quad (2)$$

式中 R_0 是在室温 T_0 时探针针尖的电阻; $\alpha_p = 0.00165 \, \Omega \cdot (\Omega \cdot \text{K})^{-1}$, 是铂铑丝(含 10% 的铑)在室温 T_0 时的电阻系数。

当热探针的针尖和试样表面接触时, 分配在探针中的热量 Q_{total} 为

$$Q_{\text{total}} = \frac{V_{\text{total}}^2}{R_{\text{op}}} \quad (3)$$

式中 V_{total} 从热扫描图像中获得。因此, 从探针传到试样中的热流 Q_s 为

$$Q_s = Q_{\text{total}} - Q_{\text{air}} \quad (4)$$

在一确定的扫描温度下, Q_s 在不同组织中的变化就说明了热导率随组织的变化。

SThM 的热传导扫描在试样的截面上从边缘向中间进行, 扫描尺寸为 $5 \, \mu\text{m} \times 5 \, \mu\text{m}$ 。为了防止试样表面的水分对热传导的影响, 探头的工作温度定为 $116.9 \, ^\circ\text{C}$ ^[13]。主要的扫描参数设定为: 控制针尖和试样之间力量的电流设为 $5.5 \, \text{nA}$, 扫描速度为 $10 \, \mu\text{m/s}$, 分辨率为每行 400 点。计算误差为 5% 左右。

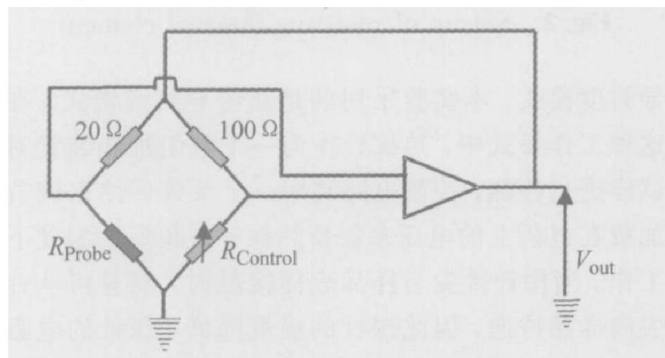


图 3 保持热探针针尖工作温度恒定的电桥电路示意图

Fig. 3 Schematic diagram of bridge circuit used to maintain probe tip at constant temperature (R_{Control} is chosen to control operating probe tip temperature)

3 结果与分析

3.1 组织结构

图 4 所示为经喷丸处理的试样的截面在光学显微镜下的显微组织。可以看出, 经喷丸处理后, 试样表面产生了 $300 \, \mu\text{m}$ 左右的变形层, 变形层中产生了明显的晶粒细化: 从基体晶粒尺寸为 $30 \sim 80 \, \mu\text{m}$ 的等轴晶到试样边缘光学显微镜不能分辨的组织。TEM 分析表明, 在试样边缘 $50 \sim 60 \, \mu\text{m}$ 厚的区域内, 分布着晶粒尺寸为 $50 \sim 200 \, \text{nm}$ 的等轴晶

粒(图 5), 然后是亚微米及微米尺寸的晶粒区域(向试样中心区域)。

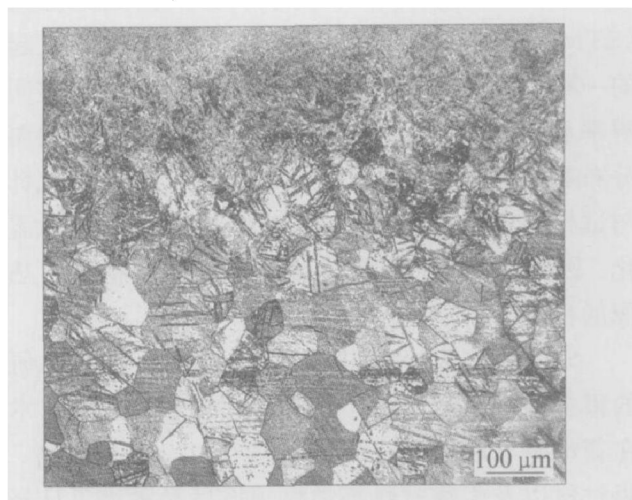


图 4 经过喷丸处理的纯钛试样截面的显微组织

Fig. 4 Optical micrograph of cross-section of ultrasonic shot peening treated pure titanium sample

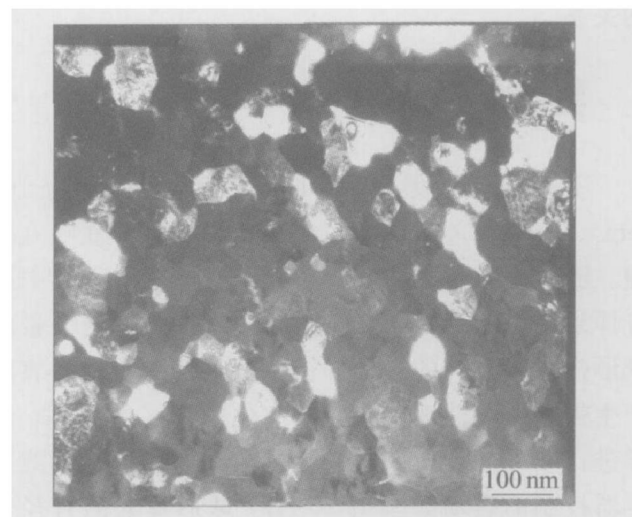


图 5 经喷丸处理的纯钛试样中距表面 $40 \, \mu\text{m}$ 处的 TEM 暗场照片

Fig. 5 Dark-field TEM micrograph in top surface layer ($40 \, \mu\text{m}$ deep from treated surface) of ultrasonic shot peening treated titanium sample

3.2 变形层中热导率的变化

在 SThM 热传导衬度模式中, 热图像的衬度与很多因素有关, 如试样表面热传导率的变化、探针针尖与试样表面的温度差、针尖与试样表面的有效接触面积等。本实验中, 获得每个系列的热图像的扫描条件都保持一致, 试样的机械抛光也尽量做到一样, 只认为热图像的衬度只与试样表面的热传导率有关。

图 6 所示为一系列从试样的纳米层到基体的扫描热图像。扫描热图中的痕迹是由于机械抛光所引起的不绝对平整, 造成探针针尖和试样表面的接触面积不断改变所致。理论计算中采用的是热图像上

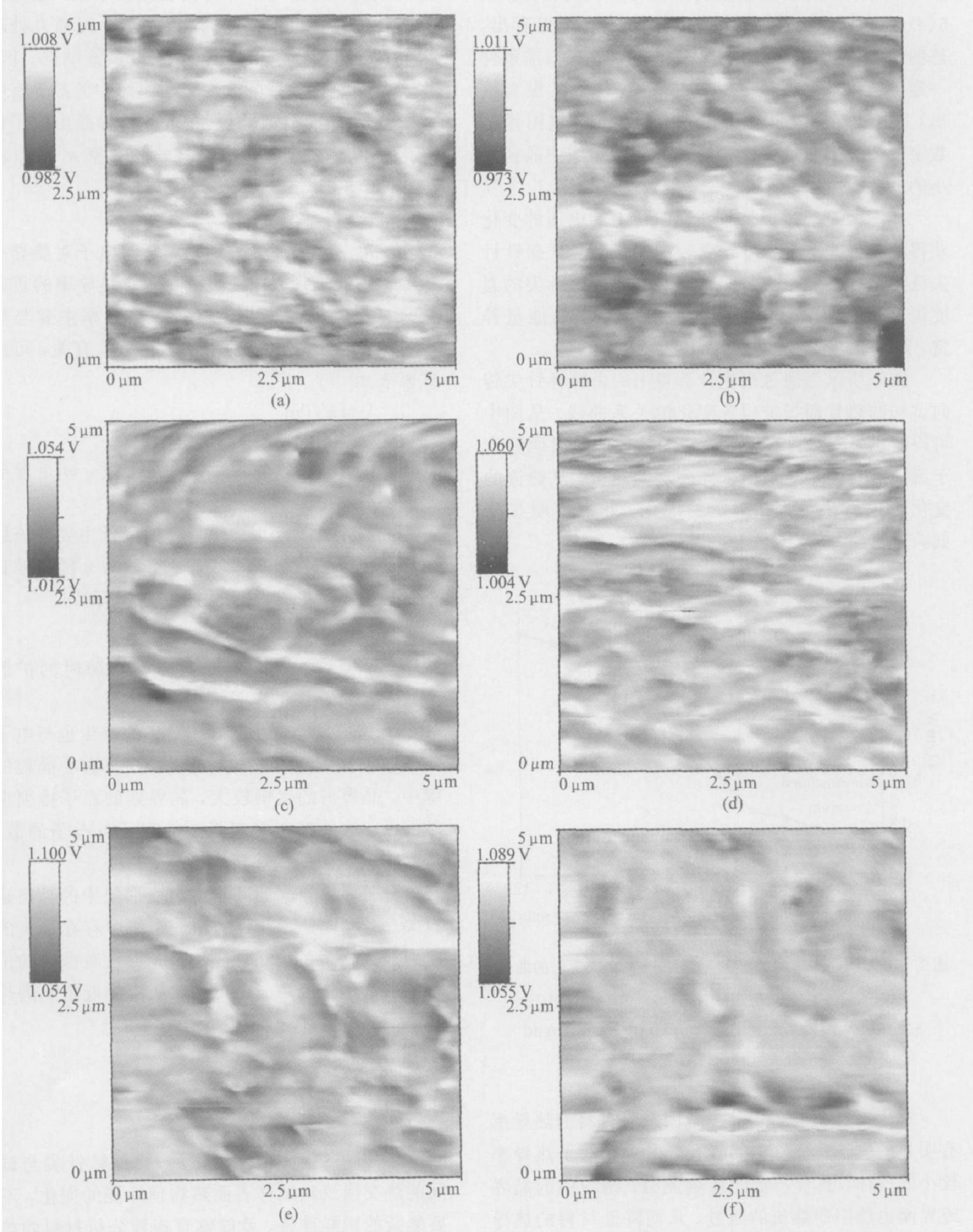


图 6 从试样表层到基体的不同位置的扫描热图像

Fig. 6 Some thermal conductivity images of series of scanning at different locations from treated surface layer to coarse grained matrix

(a), (b) —On nanostructured layer; (c), (d) —On submicrometer- and micrometer-sided layer; (e), (f) —On matrix

的平均值, 这些痕迹对计算的影响是很小的。图 6 (a) 和 (b) 所示为在纳米层扫描得到的热图像, 图 6 (c) 和 (d) 所示为在亚微米及微米区得到的图像; 图 6 (e) 和 (f) 所示为在基体中得到的图像。可以看出, 热图像上的数字从 (a) 到 (f) 逐步增加。在扫描条件一定的情况下, 同时在相应的形貌图 (本文没有给出) 上也没有发现较为明显的图像特征, 热图像上数字的变化明显地说明了热传导率随组织中晶粒大小的变化。

热图像是通过记录惠斯通电桥上的电压的变化获得的。在试样上热传导率较高的区域, 从探针针尖流向试样的热量也较多。为了保持探针针尖的温度恒定, 在热传导率较高的区域需要更多的能量补偿, 从而在热图像上显示出较大的数值。

图 7 所示为通过理论计算得出的由探针针尖传向试样的热量随扫描位置变化的关系曲线。从图中可以看出, 流向拥有较大晶粒的基体的热量明显大于流向具有纳米组织的试样表层的热量。从热流的变化可以看出, 随着组织的细化, 热导率明显降低。

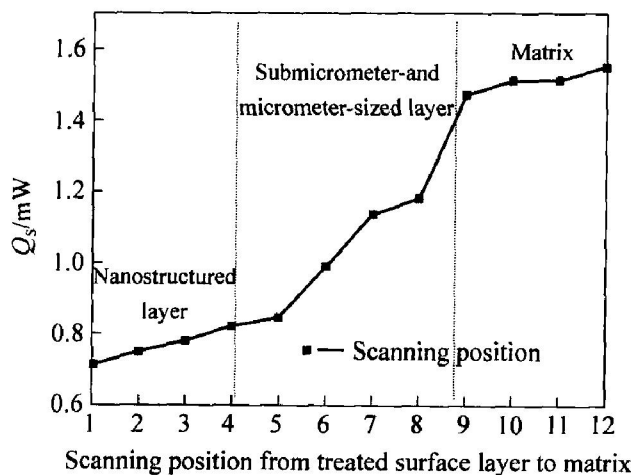


图 7 由探针针尖传向试样的热流随扫描位置变化的曲线

Fig. 7 Variation in heat flow going into sample while scanning from nanostructured surface layer to matrix

对于多晶材料来说, 多个因素对材料的热导率有明显的影响。材料中的气孔, 由于充满了热导率较小的气体, 具有一定的隔热能力; 组织中的晶界或界面也能阻碍热流的通过, 从而降低材料的热导率; 材料中的杂质及第二相一般位于晶界或晶格缺陷处, 减少了热流传导的有效面积, 也能降低材料的热导率。

经喷丸处理获得的超细组织与其它获得纳米组织的方法如涂层、气相沉积等相比具有很多优点。

例如, 经喷丸处理获得的超细组织与基体没有成分上的改变, 晶粒尺寸的变化也比较平缓, 细化区域与基体的结合也不存在问题。另外, 经喷丸处理获得的超细组织中不存在气孔、夹杂等缺陷。因此, 本实验中热传导率的改变只与组织中的晶界有关。

众所周知, 固体材料中的热传导是由电子传导与声子传导来完成的。材料的热导率 κ 可以由下式表示:

$$\kappa = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{electron}} \quad (5)$$

式中 κ_{phonon} 与 κ_{electron} 分别是声子与电子对热导率的贡献。一般来说, 在纯金属中, 对热导率的贡献主要来自于电子传热^[14]。材料的热导率主要与导电电子的浓度 n 及电子的平均自由程 l 有关, 可由下式来表示^[14]:

$$\kappa = \frac{\pi^2 k^2 T n l}{3 m v_e} \quad (6)$$

式中 κ 是波尔兹曼常数, T 是温度, m 是导电电子的质量, v_e 是费米速率。

晶粒尺寸变小时, 热导率的降低主要与该组织中有效电子浓度 n 的变小有关, 因为 n 随晶粒直径 d 的变小而减少。 n 可以用下式来表示^[15]:

$$n = n_b T^{\frac{1}{d}} \quad (7)$$

式中 T^* (< 1) 是电子通过一个屏障时的扩散系数, n_b 是单晶中的电子浓度。

当晶粒尺寸变小时, 热导率的减少也与电子及声子在细晶组织中的散射有关。在具有小晶粒的组织中, 晶界占的比例较大, 晶界处的原子排列也比较混乱。这些都能引起强烈的声子与电子的散射, 从而降低该组织的热导率。

此外, 热导率的减少也与变形层中的晶格缺陷有关。经喷丸处理获得的超细组织中存在很大的内应力及高密度的位错, 这些内应力及高密度的位错都能引起电子及声子的散射, 从而降低组织的热导率。

4 结论

1) 扫描热显微技术通过扫描探针针尖与试样间的热交换反映试样表面热物理性能的变化, 不需要复杂的试样准备, 就能够直观地分析材料的热性能。

2) 由超声波喷丸处理获得的超细晶组织的热导率与基体的热导率相比有明显的降低。这种降低主要与细晶组织中导电电子浓度的降低、晶格缺陷密度的增加以及电子与声子在该类组织中的强烈散

射有关。

REFERENCES

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline materials[J]. *Prog Mater Sci*, 1989, 33: 223 - 315.
- [2] Gryazonov V G, Trusov L I. Size effects in micromechanics of nanocrystals[J]. *Prog Mater Sci*, 1993, 37: 289 - 401.
- [3] Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties[J]. *Mater Sci Eng Rev R*, 1996, 61: 161 - 221.
- [4] Lu J. Residual stresses and mechanical surface treatments, current trends and future prospects[A]. *Proceedings of the Fourth International Conference on Residual Stresses*[C]. Baltimore, Maryland: Society for Experimental Mechanics, Inc., 1994: 1154 - 1163.
- [5] Tao N R, Sui M L, Lu J, et al. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening[J]. *Nanostruct Mater*, 1999, 11: 433 - 440.
- [6] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 4603 - 4616.
- [7] Wu X, Tao N, Hong Y, et al. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al alloy subjected to USSP[J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 2075 - 2084.
- [8] Iwahashi Y, Wang Y, Horita J, et al. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing[J]. *Acta Mater*, 1998, 46: 3317 - 3331.
- [9] Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 286: 91 - 95.
- [10] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium[J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 4019 - 4025.
- [11] Yang H S, Bai G R, Thompson L J, et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia[J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 2309 - 2317.
- [12] Dinwiddle R B, Pylkki R J, West P E, Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope[A]. Tong T W. *Thermal Conductivity 22*[C]. Lancaster: Technomic Publishing Co., 1994: 668 - 677.
- [13] Gomes S, Trannoy N, Grossel P. DC thermal microscopy: Study of the thermal exchange between a probe and a sample[J]. *Meas Sci Technol*, 1999, 10: 805 - 811.
- [14] Dorlot J M, Bâillon J P, Masounave J, Des matériaux, Deuxième édition revue et augmentée[A]. Presses Internationales de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada[C]. Montréal[sn]. 1999. 246 - 266.
- [15] Hoffmann H, Vancea J. Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films[J]. *Thin Solid Films*, 1981, 85: 147 - 167.

(编辑 何学锋)