

基板温度对 EB-PVD ZrO₂ 涂层微观组织及残余应力的影响

滕敏¹, 孙跃¹, 张景宝², 赫晓东¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(2. 沈阳航天新乐有限责任公司, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术在不锈钢基板上沉积 ZrO₂ 涂层。研究基板温度对涂层微观组织和残余应力的影响。结果表明: 沉积的涂层均为 *t*-ZrO₂ 结构, 涂层表面平整致密; 随着基板温度的升高, 涂层表面颗粒逐渐长大, 表面粗糙度增大; 涂层残余应力也随着基板温度的升高而增加, 当基板温度为 1000 °C 时, 涂层残余应力的增量最大, ZrO₂ 涂层的残余应力主要是由于涂层与基板热膨胀系数差别而产生的热应力引起。

关键词: 电子束物理气相沉积; 涂层; 微观组织; 残余应力

中图分类号: TG 174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1567-03

ZrO₂ 因具有熔点高、热导率低、抗氧化、耐腐蚀、组织热稳定性好以及机械强度高优点, 已成为许多高温部件热防护涂层中最常用的陶瓷材料^[1~3]。高温部件经过长时间工作, 其防护涂层会出现剥落, 而导致陶瓷涂层与基体剥落的主要因素之一是涂层基体间的热应力过大。在涂层的制备过程中, 由于涂层与基体之间的热膨胀系数不匹配, 会在涂层与基体结合界面处产生残余应力, 如果应力过大超过了涂层材料的许用强度, 会引起涂层与基体的剥离, 导致涂层失效^[4]。因此, 在制备过程中合理控制涂层与基体之间的残余应力是十分重要的。电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术是制备 ZrO₂ 涂层的常用技术之一^[5,6]。在其工艺参数中, 基板温度(*T_s*)对涂层的微观组织及涂层与基体之间残余应力有较大的影响^[7,8]。本研究采用 EB-PVD 技术在不锈钢基板上沉积 ZrO₂ 涂层, 研究基板温度对 ZrO₂ 涂层的微观组织及涂层与基体间残余应力的影响。

1 实验

采用乌克兰 GEKONT L5 型 EB-PVD 设备在不用基板温度下制备 ZrO₂ 涂层。不锈钢基板(100 mm×100 mm×0.5 mm)经过 1200#的砂纸轻轻打磨, 将其表面有机残留物去掉, 并在丙酮中超声波清洗 10 min, 待用吹风机吹干后装入石墨支撑架上, 放入真空室内。蒸发锭料(φ68 mm×40 mm)为 ZrO₂-8%Y₂O₃ (质量分数)。基板温度分别是 700, 800, 900 和 1000 °C。在

每次沉积过程中, 电子束电流为 0.8 A, 真空室压力保持在 9.0×10^{-3} Pa, 靶基距为 500 mm, 沉积时间为 2 min。

采用荷兰 Philips 公司的 X'Pert 型 X 射线衍射仪分析涂层的相组成。并借助于平行光小角掠入射散射表征涂层表面信息, 掠入射角度为 2°。使用日立公司生产的 HITACHI S-3000 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层表面显微组织。使用 DI(Digital Instrument)公司生产的 DimensionTM 3100 型原子力显微镜(Atomic Force Microscope)来观察涂层表面三维形貌并测量涂层表面粗糙度的均方根值(RMS)。采用掠入射 XRD 方法测量和表征涂层的残余应力, 原理及测量方法见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 涂层相组成

图 1 是不同基板温度下沉积的 ZrO₂ 涂层的 GIXRD 图谱。可见, EB-PVD 沉积的 ZrO₂ 涂层均是由 *t*-ZrO₂ 组成, 并在(111)方向上出现了择优生长。可以看出, 基板温度的变化对 ZrO₂ 涂层的相组成基本上没有影响, ZrO₂ 涂层在 EB-PVD 沉积过程中, 其生长形式及择优取向是相同的。

2.2 涂层表面形貌

对不同基板温度下沉积的 ZrO₂ 涂层表面形貌进行了 SEM 观察(如图 2 所示)。可以看出, EB-PVD ZrO₂ 涂层表面由一些细小的颗粒组成, 并且颗粒尺寸

收稿日期: 2008-09-15

作者简介: 滕敏, 男, 1972 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080, 电话: 0451-86402928, E-mail: smart_teng@126.com

和分布均匀。涂层表面颗粒呈三棱锥形，颗粒之间存在一些微孔。基板温度较低时(图 2a)，涂层表面颗粒细小，尺寸大约在 30 nm 左右，颗粒之间有团聚相连的现象。随着基板温度的升高，涂层表面颗粒逐渐长大，颗粒的形貌更加清晰，棱角更加明显，同时颗粒之间的孔隙也逐渐变大。当基板温度达到 1000 °C 时，可以清晰看到涂层表面三棱锥形的柱状颗粒，颗粒尺寸平均在 50 nm 以上，它们的轮廓很清晰，很少出现多个颗粒堆积在一起的现象，颗粒之间有明显的间距。这是由于当基板温度较低时，原子临界形核自由能势垒低，临界形核半径小，容易形成细小的组织；当基板温度升高时，自由能势垒升高，临界形核半径也增大，形成的晶粒也变大。

图 3 是 ZrO₂ 涂层三维表面形貌 AFM 照片。可以看出，在沉积过程中涂层以岛状模式生长，在每个岛内部包含许多细小的柱状晶粒，涂层表面上的一个个小的凸起对应着柱状晶晶粒的上表面，这正是在扫描电子显微镜下观察到的一个个小的四面体。Dennis 等人^[10]认为在晶粒成核后，其在垂直于膜面的方向上生长速率快，因此在垂直于膜面的方向上形成凸起，最终形成颗粒状的表面形貌。同时发现，随着基板温度的升高，涂层表面变得粗糙，涂层表面粗糙度(RMS)测量结果分别是 7.407, 7.826, 9.210 和 12.768 nm。

2.3 涂层残余应力分析

采用掠入射 XRD 方法测量涂层的残余应力。结果表明，涂层的残余应力均为压应力，其值分别是 167, 182, 197 和 243 MPa(图 4)。从涂层残余应力与基板温度关系中可以看出，随着基板温度的升高，应力值逐渐增大。基板温度为 700, 800 和 900 °C 时，涂层残余应力的增量基本相等，当基板温度达到 1000 °C 时，残余应力的增量突然增大。

涂层的残余应力可分为本征应力和热应力。本征应力是涂层形成过程中由于涂层的结构或缺陷等原因而引起的内应力。而热应力是在涂层的制备过程中，涂层和基板都处于比较高的温度，当涂层制备完以后，

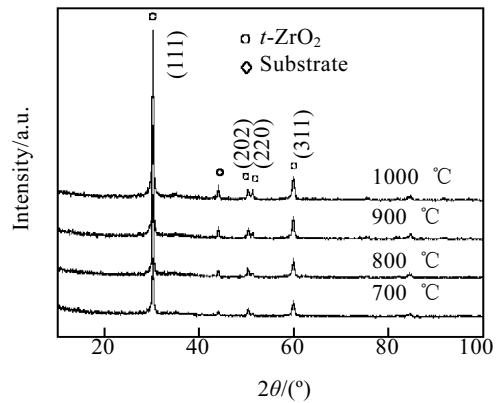


图 1 不同基板温度下 ZrO₂ 的涂层 GIXRD 图谱
Fig.1 GIXRD patterns of the ZrO₂ coatings

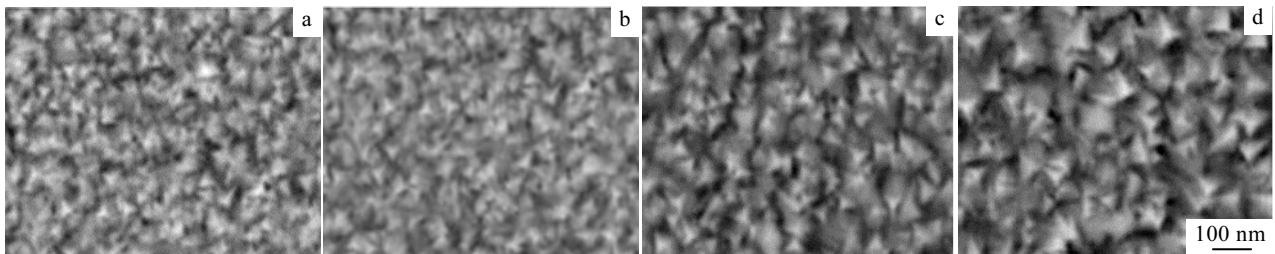


图 2 不同基板温度下沉积 ZrO₂ 涂层表面 SEM 照片
Fig.2 SEM images of ZrO₂ coatings at different substrate temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, and (d) 1000 °C

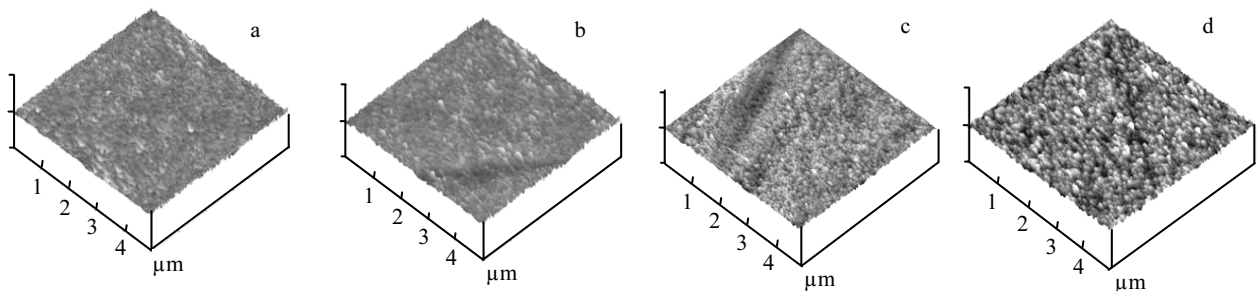


图 3 不同基板温度下沉积 ZrO₂ 涂层表面 AFM 形貌

Fig.3 Surface AFM images of ZrO₂ coatings at different substrate temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, and (d) 1000 °C

与基板又都恢复到室温状态, 由于涂层与基板的热膨胀系数的差别, 在涂层与基板界面处必然产生内应力。

ZrO₂ 陶瓷的热膨胀系数为 $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 不锈钢基板的热膨胀系数为 $16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 由于二者热膨胀系数的差别, 在降温过程中, 将在涂层与基板间产生残余热应力。由 XRD 分析结果可知, 在不同基板温度下制备的 ZrO₂ 涂层, 其相结构基本相同, 如果忽略涂层缺陷等因素, 可以认为所沉积的 ZrO₂ 涂层的本征应力基本一样或差异不大。可以说, ZrO₂ 涂层的残余应力主要是由残余热应力所引起的。

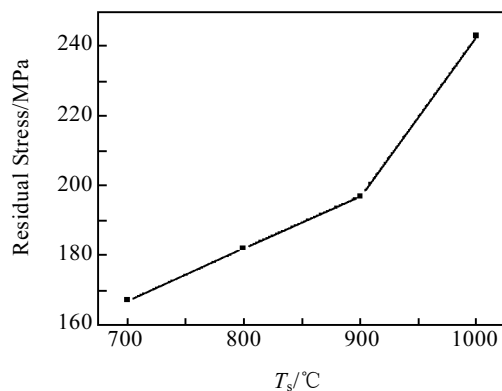


图4 ZrO₂ 涂层残余应力与基板温度的关系

Fig.4 Relationship between T_s and residual stress of ZrO₂ coatings

3 结论

Effect of Substrate Temperature on Microstructure and Residual Stress of EB-PVD ZrO₂ Coating

Teng Min¹, Sun Yue¹, Zhang Jingbao², He Xiaodong¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(2. Shenyang Aerospace Xinle Co.Ltd., Shenyang 110034, China)

Abstract: ZrO₂ thin coatings were deposited on stainless steel substrates by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) under different substrate temperatures. The phase composition, microstructure and residual stress of the deposited coatings were investigated by grazing incidence X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscope techniques. The results show that all the deposited thin films have a tetragonal structure with a preferred orientation (111). The grain size, surface roughness and residual stress of the ZrO₂ coatings increase as the substrate temperature goes up. The residual stress of ZrO₂ coatings was induced by the thermal stress due to the difference of thermal expansion coefficients of ZrO₂ ceramic coatings and metal substrate.

Key words: EB-PVD; coating; microstructure; residual stress

Biography: Teng Min, Candidate for Ph. D., Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, P. R. China, Tel: 0086-451-86402928, E-mail: smart_teng@126.com

1) 涂层均是由 *t*-ZrO₂ 组成, 并在(111)方向上出现了择优生长。

2) 随着基板温度的升高, 涂层表面颗粒尺寸、表面粗糙度及残余应力均逐渐增加。

3) ZrO₂ 涂层的残余应力主要是由涂层与基板的热膨胀系数差别所造成的热应力引起的。

参考文献 References

- [1] Zhang Gang(张 罡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(9): 756
- [2] Sprio S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200: 4579
- [3] Ochaando I M *et al. Vacuum* [J], 2007, 81: 1484
- [4] Guo Hongbo(郭洪波) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(2): 152
- [5] Movchan B A. *Surface and Coatings Technology* [J], 2002, 149: 252
- [6] Jang B K *et al. Journal of European Ceramic Society* [J], 2006, 26: 1585
- [7] Guo Hongbo(郭洪波) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(9): 997
- [8] Movchan B A. *Surface Engineering* [J], 2006, 22(1): 35
- [9] Li W L *et al. Applied Surface Science* [J], 2006, 252: 4995
- [10] Dennis M *et al. Journal of Crystal Growth* [J], 2003, 249: 251