

EBPVD 金属/陶瓷微层复合材料的研究与应用

史丽萍 赫晓东 李 李 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 介绍了电子束物理气相沉积 (EBPVD) 法制备微层复合材料的优点, 详述了其四种不同材料体系的设计思想, 同时对制备金属/陶瓷微层复合材料的具体气相沉积技术进行了介绍。

关键词 金属/陶瓷微层复合材料, 电子束物理气相沉积, 机体表面材料

Research and Application in Metal/ Ceramics Micro-layer Composite Materials by EBPVD

Shi Liping He Xiaodong Li Yao Du Shanyi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The advantages of manufacturing micro-layer composites by electron beam physical vapor deposition (EBPVD) are introduced and its design methods of four different kinds of material systems are stated in detail. Also, the emphasis is paid on the deposition technology of micro-layer composites by EBPVD.

Key words Metal/ ceramics micr-layer composite, Electron beam physical vapor deposition (EBPVD), Vehicle skin material

高马赫数飞行器用耐高温机体表面材料是航空、航天、战略战术导弹等飞行器机体急需解决的共性关键技术, 对保证各种飞行器结构正常工作起着至关重要的作用^[1,2]。耐高温机体表面材料要求轻质、高强、高损伤容限、低成本、具有可连接性, 并满足不同使用温度条件^[3~5]。微层复合材料作为一项新兴技术, 在航空、航天等领域蕴藏着巨大的应用潜力和机遇^[6~8]。

1 电子束物理气相沉积 (EBPVD) 法制备微层复合材料的优点

目前几乎所有的薄膜制备方法都可被用来制备多层材料, 有电沉积、重复压缩—轧制法、多靶磁控溅射法和 EBPVD 法等。电沉积方法通常用来制备金属/金属多层材料, 因此材料体系选择受到限制^[9~11]。重复压缩—轧制法虽能够制备出较大尺

寸的多层材料, 但多层材料的密度不均匀, 层界面平整度差, 同时退火过程中所引起的氧化阻碍了材料综合性能的进一步提高^[12~14]。多靶磁控溅射法是目前最常用的多层材料制备方法之一, 虽具有材料体系广、制备过程易控制、成膜质量高等优点, 但磁控溅射法溅射速率低, 难以获得大尺寸、界面清晰明锐的微层材料^[15]。

EBPVD 法是以电子束作为热源的一种蒸镀方法, 它利用高速运动的电子轰击材料表面, 使材料升温变成蒸气而凝聚在基体材料表面的一种表面加工方法。随着电子束发生器功率的提高, 对材料进行的加工可以达到较高的温度, 几乎可以蒸发所有物质。其显著优点为: (1) 电子束功率易于调节, 束斑尺寸和位置易于控制, 能精确控制膜厚和均匀性; (2) 采用电子束预热基板, 可使得基板温度均匀, 且

收稿日期: 2002-10-21; 修回日期: 2002-12-05

史丽萍, 1976 年出生, 博士研究生, 主要从事高马赫数飞行器热防护系统的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

— 17 —

易于控制,同时沉积层不受加热源的污染;(3)沉积速率高,特别是大功率 EBPVD 技术的发展,使制备大尺寸的多层材料成为可能。总之,近年来随着 EBPVD 技术的发展,采用多粒子束、多坩埚蒸发沉积,可以通过控制每一坩埚中物料的蒸发速率与基板的旋转速度,可以制备不同层间距的及不同层厚度比的多层复合材料,从而具有不同的组织结构与性能;并且由于 EBPVD 过程中蒸发出的原子团能量较低,减弱了层界面的扩散、混合作用,有利于获得具有清晰、明锐界面的多层复合材料。

2 电子束物理气相沉积法制备微层复合材料的设计思想

鉴于微层复合材料主要用作高马赫数飞行器的蒙皮材料,显然要承受较严重的再入气动加热,即表面热流密度和感热载荷都相当大。由于 EBPVD 工艺可蒸发许多高熔点材料,且沉积后的组织致密,因此可将某些具有高韧性、抗高温氧化腐蚀的材料与具有高强度的材料按不同的层厚比设计,则可以获得兼具两种或两种以上材料力学性能的多层复合薄板^[16~18]。为此提出了以下四种不同的微层复合材料设计体系:金属/金属微层复合材料;金属/金属间化合物微层复合材料;金属/陶瓷微层复合材料;金属/陶瓷梯度微层复合材料,并在其外层表面上喷涂一层耐高温并具有高辐射率涂层如 SiC 等。从材料选择的角度出发,微米量级的 MCrAl 金属(其中 M 是过渡族金属 Fe、Ni、Co 或 NiCo)或其他类似 Inconel617、PM1000、PM2000 等的金属,金属间化合物(镍铝,钛铝等)和陶瓷组分($ZrO_2 - Y_2O_3$ 等)等构成的机体表面材料,是一个由多组分构成的,经受复杂环境因素作用的多层材料结构体系^[19~22]。

金属/金属微层复合材料可用于马赫数较低的飞行器蒙皮材料,在给服役温度下,它比一般的金属面板蒙皮材料具有更高的比强度和比刚度,从而可显著降低金属面板占用有效载荷的成本^[23,24]。而在金属/金属间化合物材料体系中,对于金属间化合物来说,由于其原子的长程有序排列和原子间金属键及共价键的共存性,使其具有一般金属或合金所没有的异常特性,即其原子间的结合力较强,晶体结构较复杂,具有较高的弹性模量;另一方面,由于金属间化合物有序点阵位错的分解形式不同,有些金属间化合物类还可经受一般金属或合金根本达不

到的高温强度,甚至在 1 400 还能充分保持其强度。但要想把它直接用于实际工程中,必须解决其又硬又脆形变困难的问题即其在常温下塑性变形小,在这种体系中尝试把某些纯金属作为其韧性元素与金属间化合物进行层叠沉积来达到目的^[25,26]。金属/陶瓷微层复合材料则兼具金属的韧性和陶瓷的高强度和化学稳定性如耐高温、耐腐蚀、耐磨损和低导热等性能。因此,充分发挥金属与陶瓷两者的优点,可设计出轻质、高强、耐冲击、耐高温和低成本的机体表面材料体系。最后,还试图通过改变工艺方法、调整工艺参数,研制出材料化学组分均匀变化、热物性能连续变化的金属/陶瓷梯度微层复合材料^[27~29]。

3 电子束物理气相沉积微层复合材料制备技术

EBPVD 主要工艺过程为:功率为 20 kW 的两支电子枪产生高能密度的电子束,其中一支电子枪把基板预热到规定温度,另一支电子枪发出的电子束流则通过磁场或电场聚焦在金属或陶瓷的蒸发源坩埚上,在真空的低气压环境中对其进行加热使之熔化。通常来说,所蒸发出的原材料气相原子将以直线形式从熔池表面运动到基片表面,并在旋转速度为 36 r/min 的基片表面上沉积成膜。图 1 为 EBPVD 设备内部结构示意图^[15]。

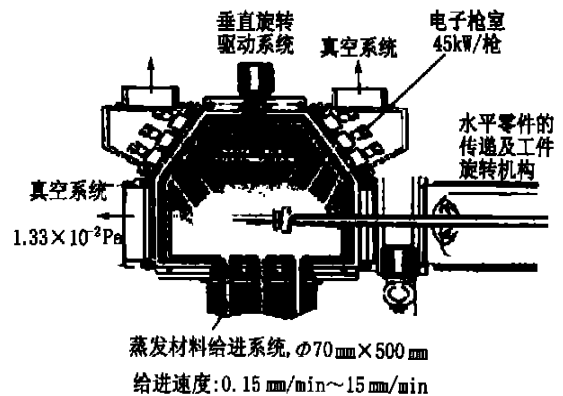


图 1 EBPVD 设备内部结构示意图

Fig. 1 Schematic of inter-structure of EBPVD equipment

在制备微层复合材料的具体过程中,一定要在整个基体表面膜层厚度范围内保证整个膜层的组分均匀;为此可以采用单源蒸发法和多源蒸发法。单源蒸发法,首先要把各原材料粉末按一定的比例混合,并进行冷压,最后还要在空气中 1 600 高温下

烧结 8 h,制成直径为 70 mm、高度为 60 mm 的圆柱块。根据 Znsmeister 理论即在电子束蒸发功率一定的情况下,合金中各组元的蒸发速率为其蒸气压比和组分比的函数,故采用 EBPVD 工艺可以实现连续蒸发混合源的目的^[30,31]。多源蒸发法,与单源蒸发法不同的是,由于蒸发物料的速率是由电子枪的功率来控制的,所以在多源蒸发法中要特别注意各物料通电电流的大小与通电时间的长短。另外各原料还要进行单独制样,其他工艺控制参数均同第一种方法类似。对于多源蒸发来说,其各个坩锅中产生的气流要满足以下单相材料的蒸发速率与温度之间的关系方程(1)^[15]:

$$a_{v1} = (4.4 \times 10^{-4}) K_1 (M_D / T)^{1/2} \exp(-K_2 / T) \quad (1)$$

式中: a_{v1} 为蒸发速率; K_1 为蒸发系数(理想蒸发时为 1); M_D 为蒸发物料相对分子质量; T 为蒸发物料的绝对温度; K_1 、 K_2 为常数。

特别重要的是,一般采用多源蒸发法来制备金属/陶瓷梯度微层复合材料,从而可实现物料化学组分的均匀变化与热物性能的连续变化,达到消除热应力不匹配性的目的^[32,33]。无论是选用哪种方法,在对物料进行蒸发沉积前必须注意做到以下三点:一是要把真空蒸镀室清理干净以免沉积膜层受到污染;二是在基板上预先涂敷上一层 CaF_2 ,它有利于膜层从基板上的剥离;三是要对基板进行预热到一定的温度,一般为 850℃,这有利于提高膜层与基体的结合力。

4 结语

采用 EBPVD 这种工艺来制备大尺寸微层复合材料要受到以下几个因素的影响:真空室内的残余气体压强、蒸发参数和蒸发速率、蒸发材料的性质、电子束的特性及再蒸发速率^[15]。此工艺的突出优点是膜层致密、成分控制准确、显微结构呈柱状多晶体以及热效率高等。而高马赫数飞行器用金属/陶瓷微层机体表面复合材料的研究,则是当今世界在本领域研究的最高水平。它在我国还是一个相对较新的研究内容,基础薄弱,相关的研究和经验较少,要充分吸收国外有关研究的先进技术和经验。它牵涉到多门学科的综合运用,将对热防护材料和系统技术、电子束加工技术、材料优化设计、热结构的测试与评价等技术的发展产生巨大的带动与辐射作用^[34,35]。

用^[34,35]。

参考文献

- 1 刘英姿. 国外高超音速飞行器研制动态. 飞航导弹, 1998; (7): 11 ~ 16
- 2 丛敏. 美国高超音速导弹计划. 飞航导弹, 1999; (8): 23
- 3 Bileka B D. Improvement of thermal protection systems for rotors of industrial gas-turbine plants. Heat Transfer Research, 1999; 30: 311 ~ 323
- 4 Milos F S, Frank S, Squire T H et al. Thermo-structural analysis of X-34 wing leading-edge tile thermal protection system. Journal of Spacecraft and Rockets, 1999; 36(2): 189 ~ 198
- 5 Palmer G E, Henline W D, Olynick D R et al. High-fidelity thermal protection system sizing of reusable launch vehicle. Journal of Spacecraft and Rockets, 1997; 34(5): 577 ~ 583
- 6 Strauss B, Hulewicz J. X-33 advanced metallic thermal protection system. Advanced Materials & Processes, 1997; 151(5): 55, 56
- 7 Palmer, Grant, Kontinos et al. Surface heating effects of X-33 vehicle thermal-protection-system panel bowing. Journal of Spacecraft and Rockets, 1999; 36(6): 836 ~ 841
- 8 Rasky D J, Milos F S, Squire T H. Thermal protection system materials and costs for future reusable launch vehicles. Journal of Spacecraft and Rockets, 2001; 38(2): 294 ~ 296
- 9 喻敬贤, 陈永言, 黄清安. 纳米金属多层膜的电化学制备与性能研究的现状. 材料保护, 1997; 30: 1 ~ 5
- 10 姚素薇, 桂枫, 张卫国等. 电沉积纳米金属多层膜研究. 天津大学学报, 2001; 34(2): 261 ~ 264
- 11 Ross C A, Goldman L M, Spaepen F. An electro-deposition technique for producing multi-layers of nickel-phosphorus and other alloys. Journal of Electrochemistry Society, 1993; 140(1): 91 ~ 96
- 12 王者昌, 梁亚南, 斯重遥. Ti-Ni 合金箔生产新工艺研究. 材料研究学报, 1995; 9(1): 16 ~ 20
- 13 苏旭, 张振逵. 铂/钛复合板轧制工艺及结合机理研究. 材料开发与应用, 1995; 10(1): 23 ~ 28
- 14 王廷溥. 金属塑性加工力学—轧制理论与工艺. 冶金工业出版社, 1988: 23 ~ 28
- 15 徐滨士, 刘世参. 表面工程新技术. 国防工业出版社, 2001: 214 ~ 291
- 16 Vaidyanathan, Gell, Maurice et al. Mechanisms of spallation of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings with and without platinum aluminize bond coat ridges. Surface and Coating Technology, 2000; 133: 28 ~ 34
- 17 Chaudhury Z A, Newaz G M, Nusier S Q et al. Interfa-

cial damage in EB-PVD thermal barrier coatings due to thermal cycling. *Materials Science and Engineering*, 1997; 231:34 ~ 41

18 Bi Xianfang, Xu Huibin, Gong Shengkai. Investigation of the failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coating Technology*, 2000; 130: 122 ~ 127

19 Guo Hongbo, Xu Huibin, Bi Xianfang, Gong Shengkai. Preparation of Al_2O_3/YSZ composite coating by EB-PVD. *Materials Science and Engineering: A*, 2002; 325:389 ~ 393

20 Strauss D, Miller G, Schumacher G et al. Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD-TBC. *Surface and Coating Technology*, 2001; 135:196 ~ 201

21 Guo Hongbo, Gong Shengkai, Xu Huibin. Evaluation of hot-fatigue behaviors of EB-PVD gradient thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 2002; 325:261 ~ 269

22 Sohn Y H, Kim J H, Jordan E H, Gell M. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms. *Surface and Coating Technology*, 2001; 146: 70 ~ 78

23 黄乾尧,李汉康. 高温合金. 冶金工业出版社, 2000: 9 ~ 150

24 Metzner, Christoph, Scheffel. Special aspects concerning the electron beam deposition of multi-component alloys. *Surface and Coating Technology*, 2001; 146:491 ~ 497

25 山口正治,马越佑吉. 金属间化合物. 科学出版社, 1991:1 ~ 48

26 仲增墉,叶恒强. 金属间化合物. 机械工业出版社, 1992:1 ~ 10

27 Guo Hongbo, Gong Shengkai, Zhou Chungeng, Xu

Huibin. Investigation on hot-fatigue behaviors of gradient thermal barrier coatings by EB-PVD. *Surface and Coating Technology*, 2001; 148:110 ~ 116

28 Movchan M, Rudy Yu. Composition, structure and properties of gradient thermal barrier coatings (TBCs) produced by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). *Materials and Design*, 1998; 19:253 ~ 258

29 Schulz U, Schmucker M. Microstructure of ZrO_2 thermal barrier coatings applied by EB-PVD. *Materials Science and Engineering: A*, 2000; 276: 1 ~ 8

30 Yanar N M, Meier G H, Pettit F S. The influence of platinum on the failure of EB-PVD YSZ TBCs on NiCoCrAlY bond coats. *Scripta Materialia*, 2002; 46:325 ~ 330

31 Matthews A, Young S J, Joseph M et al. Partially yttria-stabilized zirconia coatings produced under plasma-assisted EB-PVD with bipolar pulsed bias and under electron bombardment-assisted positive bias conditions. *Surface and Coating Technology*, 1997; 94:123 ~ 130

32 Walter, Mark E, Eigermann B. The mechanical response of three EB-PVD thermal barrier coating microstructures. *Materials Science and Engineering: A*, 2000; 282:49 ~ 58

33 Khor K A, Dong Z L, Gu Y W. Influence of oxide mixtures on mechanical properties of plasma sprayed functionally graded coating. *Thin Solid Films*, 2000; 368:86 ~ 92

34 Khor K A, Gu Y W. Thermal properties of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 2000; 372:104 ~ 113

35 Gao Pengtao, Meng L J, Dos santos M P et al. Study of ZrO_2/Al_2O_3 multilayers. *Vacuum*, 2002; 64:267 ~ 273

(编辑 任涛)

(上接第 11 页)

19 Kaya C, Gu X, Al-Dawery I, Butler E G. Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002; 3(1): 35 ~ 44

20 Levi C G, Yang James Y. Processing and performance of an all-oxide ceramic composites. *Journal of America Ceramic Society*, 1998; 81(8): 2 077 ~ 2 086

21 Martin S, Hartmut S. Thermal ceramic degradation of fiber coatings in mullite-fiber-reinforced mullite composites. *Journal of*

America Ceramic Society, 1997; 80(8): 2 136 ~ 2 140

22 Radsick T, Saruhan B, Schneider H. Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000; 20(5): 545 ~ 550

23 Saruhan B. Simple and effective processing route for fabricating a continuous fiber reinforced ceramic matrix composite. *Materials Technology*, 1995; 10(11 ~ 12): 238 ~ 241

(编辑 马晓艳)