

# EB - PVD 法制备微层材料的研究

李晓海 陈贵清 韩杰才 孟松鹤

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

**文 摘** 简要介绍了用于电子束物理气相沉积的设备及其发展, 阐述了利用该技术制备微层材料的优点, 同时对制备工艺和相应的材料性能作了详细的介绍, 并指出使用电子束物理气相沉积技术制备微层材料具有广阔的发展前景。

**关键词** 电子束物理气相沉积, 微层材料, 直接气相沉积

## Research on Preparing Micro laminated Materials by Technology of EB - PVD

Li Xiaohai Chen Guiqing Han Jiecai Meng Songhe

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

**Abstract** The facility used for electron beam physical vapor deposition (EB - PVD) and its development are briefly introduced. The advantages of preparing micro laminated materials by this technology are stated, and the preparation processes and the relevant material performances are introduced in detail. The broad development prospect of this preparation technology is indicated.

**Key words** EB - PVD, Micro laminated materials, Direct vapor deposition

### 1 引言

微层材料是将两种不同的材料按照一定的层间距及层厚比交互重叠形成的多层材料, 一般是由基体和增强材料制备而成, 材料组分可以是纯金属、合金、金属间化合物、聚合物甚至陶瓷。微层材料的性质由各个组分的成分、结构、性质以及层间距和层厚比等因素来决定。当两种合适的金属被制成微层材料时, 这种材料就展示出比相同的合金具有更好的抗塑性变形和脆性断裂的能力, 同时随着层厚的减小, 该材料的强度会不同程度的提高<sup>[1]</sup>。由于微层材料具有很多突出的性能, 在航空、航天等领域蕴藏着巨大的应用潜力<sup>[2~3]</sup>。

热障涂层 (TBC) 是微层材料现今使用过程中最

常用的形式, 它经常使用在航空发动机的热端部件上, 可以有效地提高冷却效率, 延长使用寿命, 避免发生高温合金的热腐蚀; 还可以显著提高发动机的功率、降低油耗、减少冷却气体<sup>[4]</sup>。高超声速飞行器所需要的耐高温表面材料在航空、航天领域起着至关重要的作用<sup>[5]</sup>, 为了降低飞船的发射和使用费用, 各国都竞相开展了对单级入轨 (SSTO) 可重复使用飞行器 (RLV) 的研究<sup>[6~7]</sup>, 这样内置的燃料箱使飞行器的表面积增大, 为了减小空气动力学加热、维修期间的低速冲击、飞行过程中微流星体和空间残骸的超高速冲击以及低纬度飞行中的雨水腐蚀, 所使用的热防护系统 (TPS) 的外面板材料不仅要求质量轻、使用温度高, 而且要求具有较高的强度、韧性

收稿日期: 2004 - 09 - 27; 修回日期: 2004 - 12 - 13

基金项目: 国家自然科学基金 (90205034)

作者简介: 李晓海, 1974 年出生, 博士研究生, 主要从事防热材料的研究

宇航材料工艺 2005 年 第 6 期

— 13 —

和耐腐蚀的特性。而这些表面和面板材料的使用为微层材料提供了一个广阔的发展空间。

## 2 EB - PVD 法制备微层材料的优点

除了使用传统制造工艺(热压合+轧制复合法)制备微层材料外,目前制备薄膜的方法都可以用来制备微层材料,如等离子喷涂法、电沉积法、磁控溅射法和电子束物理气相沉积法(EB - PVD)等。李献民等人<sup>[8]</sup>就采用热压合+轧制复合的方法研制出了多达 19 层的 7475/LY12 多层金属复合材料,该复合材料具有良好的冶金结合状态,虽然该方法可以制备大尺寸微层材料,但是制得的材料各层厚度较大、层数较少、界面平整度较差,难通过减小层厚来提高材料的强度;等离子喷涂法可以制备具有黏结层和陶瓷层在内的微层材料(热障涂层),该方法设备简单、沉积速率高,但是制得的材料致密度较低(多孔)、结合强度低,难以用于高强度微层材料(微层板)的制备<sup>[9]</sup>;电沉积法通常用来制备金属/金属多层材料,因此材料体系的选择受到很大限制<sup>[10]</sup>;磁控溅射法是获得纳米微层材料较好的方法,该方法制得的微层材料膜层均匀、不受基板性质的影响,但是要制备性能较好的微层材料,必须严格控制沉积参数、电压、反应气体分压、基板的旋转速率等,而且沉积速率低,难以获得大尺寸微层材料<sup>[11]</sup>。

EB - PVD 技术是以电子束作为热源的一种蒸镀方法,即利用高速运动的电子轰击沉积蒸发材料表面,使材料升温变成蒸气而凝聚在基板表面的一种表面加工方法<sup>[12]</sup>。这种工艺的显著优点包括<sup>[9]</sup>:

(1)蒸发速率较高,几乎可以蒸发所有物质,为制备任意组分的微层材料提供了机会;

(2)电子束电流大小易于调节,束斑形状、尺寸和位置易于控制,有利于精确控制层厚;

(3)整个过程是在真空中进行的,可以防止微层材料被污染和氧化;

(4)在控制好工艺的条件下,可使微层材料与蒸发材料中的相和元素含量保持一致;

(5)微层结合的界面光滑,很好地再现了基板的特征;

(6)有效地控制组分的蒸发率,可以得到纳米级的微层材料。

EB - PVD 技术的不足:设备复杂、昂贵,被蒸发

材料的消耗很大及利用率不高等。

## 3 EB - PVD 设备及其发展

EB - PVD<sup>[13~14]</sup>典型设备通常都配备了 6 把电子枪,它们最大的功率为 60 kW,其中 4 把枪用于蒸发材料,2 把枪用于预热基板;主真空室底部装有 3 个水冷铜坩埚,尺寸为 100 mm (70 mm) × 200 mm,这是由于 EB - PVD 是以高能密度的电子束直接加热蒸发材料,与被蒸发材料相接触的坩埚可能受到高温的影响而与蒸发材料发生化学反应,甚至坩埚材料被蒸发,以至于会污染所要制备的材料,所以采用循环水冷却的铜坩埚,同时在坩埚的下面安装了可以升降的进给系统,以使蒸发材料在坩埚中保持一定的余量,使蒸发材料的蒸气在真空室中的分布趋于合理;在主真空室的顶部和右侧分别装有可绕垂直轴和水平轴旋转的工件支架,用于安放合适的基板;此外,在主真空室中,要维持很低的气压来确保蒸气流和电子束传播不受阻碍,让大气粒子的密度足够低以至于蒸气粒子、电子与大气粒子之间的碰撞被忽略时,才能进行较好的沉积。在 293 K,对于不同的压力  $p$ ,气体粒子的平均自由程  $l_G$  见表 1<sup>[14]</sup>。

表 1 平均自由程和压力的关系

Tab 1 Relation between mean free path and pressure

$P/\text{Pa}$	$l_G/\text{m}$
$10^2$	$5 \times 10^{-5}$
1	$5 \times 10^{-3}$
$10^{-2}$	$5 \times 10^{-1}$
$10^{-4}$	$5 \times 10^1$
$10^{-6}$	$5 \times 10^3$
$10^{-8}$	$5 \times 10^5$

为了使气体粒子具有更好的直线运动能力(自由程),通常选择的压力为  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  Pa。该设备既可以制备涂层也可以制备薄板。

采用传统的 EB - PVD 法制备材料的利用率相当低,而且要在复杂形状基板上均匀沉积材料非常困难,所以 Groves 等人<sup>[15]</sup>对传统设备进行了改造,发展了一种快速、高效和低污染的方法——直接气相沉积法(DVD)。在坩埚上方朝向基板的方向上安装了一个能够喷射惰性气体的装置,这样用电子束加热坩埚中被蒸发的材料,所产生的蒸气在载气流的作用下被直接传送到基板,从而大大提高了沉

宇航材料工艺 2005 年 第 6 期

积效率,如图 1 所示。

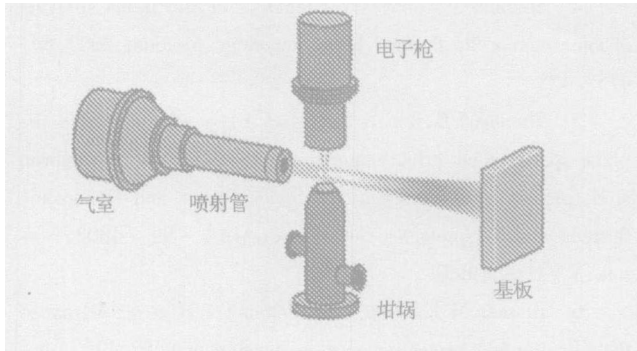


图 1 直接气相沉积原理图

Fig 1 Operating principle chart of DVD

#### 4 EB - PVD 法制备微层材料的工艺和材料性能

##### 4.1 单源蒸发法

单源蒸发法就是采用单个电子枪对单个坩埚中的材料进行蒸发,进而在一个垂直旋转并被另一个电子枪加热的基板上沉积得到微层材料的方法。特别注意在沉积微层材料之前,基板金属表面需要用丙酮和乙醇进行脱脂预处理,同时设备舱内也要进行清理;如果要沉积微层板,则需要预先蒸镀一层分离剂,使被蒸镀材料与基板易于分离,通常在低于 700 时使用  $\text{CaF}_2$  作为分离剂,而在高于 700 时使用  $\text{ZrO}_2$  作为分离剂。

在制备单组分和其氧化物叠层的微层材料时,可以采用单源蒸发法。即对置于坩埚中的单组分棒料进行电子束蒸发,并在真空室中脉冲地吹入氧气,同时基板以一定的速度旋转,最终可以得到该组分和其氧化物叠层的微层材料。Alpas 等人<sup>[16]</sup>对这种方法进行了研究,并以大约 3.5 mm/s 的蒸发速度沉积了  $(25 \pm 3) \mu\text{m}$  厚的  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  微层复合材料,每层的间隔在 50 ~ 500 nm 之间。结果表明通过这个方法制备的微层材料的强度要高于大多数通过第二相粒子来强化的铝合金强度。说明该方法可以用来制备具有特殊应用的超高强度材料。

##### 4.2 多源蒸发法

多源蒸发法是用双枪双源技术制备微层材料。

##### 4.2.1 加水冷隔板的制备方法

图 2 为 EB - PVD 设备制备微层材料的示意图。把预制的组分棒料分别置于水冷隔板两侧的水冷坩埚中,蒸发速率由控制电子枪的电流大小和棒料上升的速率来控制,基板绕着垂直轴旋转,并用电子束

加热。通过控制基板的旋转速度和每个坩埚的蒸发速率,可以获得不同层间距及不同厚度比的多层复合材料。Movchan 等人<sup>[17]</sup>采用这种方法制备了厚度为 1.2 ~ 1.5 mm 的 Ni - 16Cr - 5Al/10% (体积分数) NbC 和 Ni - 6Al - 12Mo/23% (体积分数) Mo 的微层板,而且这两种材料的力学性能已经达到或者超过了它们所对应的铸造合金性能。金雪松等人<sup>[18]</sup>也采用这样的方法制备了总厚度为 0.2 mm 的 K18/Mo 纳米微层材料,论证了该材料的强度随层间距的减小而增加的理论,通过热处理后该材料的综合力学性能接近或者超过了高温 Ni 基合金的相关性能。Lehoczký 等人<sup>[11]</sup>也用类似方法沉积了 2.0  $\mu\text{m}$  的 Al - Cu 微层材料,并验证了当每层厚度小于 70 nm 时,微层材料的屈服强度比铝铜合金提高了 4.2 倍、断裂强度则提高了 2.4 ~ 3.4 倍。

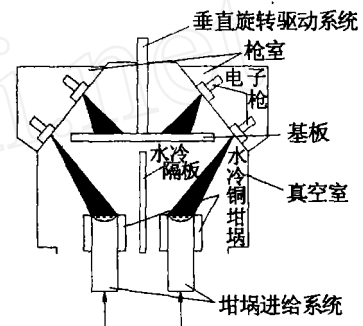


图 2 EB - PVD 设备制备微层材料的示意图

Fig 2 Sketch map of preparing microlaminated materials by EB - PVD

##### 4.2.2 无水冷隔板的制备方法

无水冷隔板制备的具体过程如图 3 所示。

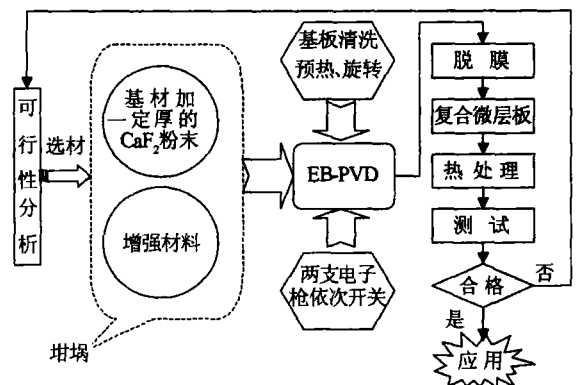


图 3 EB - PVD 制备复合微层板工艺流程图

Fig 3 Process flow diagram of preparing microlaminated materials by EB - PVD

无水冷隔板的制备方法是对两个坩锅中的材料进行间隔加热蒸发的方式进行的,即先用一支电子枪对一个坩锅中的材料进行蒸发,然后把这支电子枪关闭,再用另外一支电子枪对材料进行加热蒸发,当基板在每层都沉积了一定厚度的材料后(蒸发率一定的情况下进行时间控制),再重复以上的操作步骤,周而复始,最终可以得到理想的微层材料。

也可以采用一个电子枪产生的电子束来加热两个坩锅。在这种情况下,可以通过程序控制来调整电子束导向系统的偏转电流使电子束能量匀布在两个单独坩锅上<sup>[14]</sup>。用这个方法,调整组分的蒸发率就成为可能,最终可以得到所要求厚度的微层材料。

## 5 结语

随着航空、航天事业的发展,对热端部件耐高温材料及其冷却设计所提出的要求日益苛刻。虽然单晶工艺可以使合金熔点得以部分提高,但其提高的幅度相当有限,而金属间化合物的出现虽然为这项工作提供了希望,但是作为一种单体材料,金属间化合物非常脆,成形工艺性差,难以在实际中应用。美国研究依靠耐高温金属间化合物提供高温强度和蠕变抗力,而利用高温金属作韧化元素来制备微层材料,进而很好地克服了金属间化合物脆性这一缺点,使微层材料在这些领域展现出光明的前景。同时以金属间化合物微层材料为契机,微层材料的研究开始进入到很多领域,如高温结构材料、超硬材料和热障涂层等,其中后者的研制就成为现今较为流行的领域,同时对高温合金进行性能改善的微层方法的研究也进行得如火如荼。合金/金属间化合物、合金碳化物、合金氧化物、氧化物/氧化物等新型耐高温微层材料也不断的产生和发展。而 EB - PVD 技术作为制备新材料最有前途的方法,随着它的制备工艺的不断完善以及耗费成本的不断下降,成为未来制备微层材料的一个主要发展方向。

## 参考文献

- 1 Lehoczy S L. Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates J Appl Phys, 1978; 49(11): 5 479 ~ 5 485
- 2 Alifanov O M, Outchavato V I, Pichkhadze K M. Thermal protection of re-entry vehicles with the usage of inflatable systems Acta Astronautica, 2003; 53(4 ~ 10): 541 ~ 546
- 3 Rasky D J, Tran H K Low-cost entry systems for future planetary exploration missions Acta Astronautica, 1999; 45(4 ~

9): 347 ~ 355

4 Sharafat S, Kobayashi A, Chen Y et al Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings Vacuum, 2002; 65: 415 ~ 425

5 Thomas J B, Robert L F, Mark J L et al Hypersonic air-plane space tether orbital launch (HASTOL) system: interim study results In: 9<sup>th</sup> International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, AIAA - 99 - 4802, Norfolk, VA USA, 1999

6 Blosser M L, Chen R R, Schmidt I H et al Advanced metallic thermal protection system development In: 40<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, Nevada, AIAA 2002 - 0504, 2002

7 William D B, Sankaran S A. Alloys and coating development for metallic TPS for reusable launch vehicles In: National Space & Missile Materials Symposium, San Diego, CA, 2002

8 李献民,崔建忠. 7475/LY12金属多层复合材料的研制. 东北大学学报(自然科学版), 1999; 20(6): 644 ~ 646

9 李晓海,陈贵清,孟松鹤等. 热障涂层的研究进展. 宇航材料工艺, 2004; 34(1): 1 ~ 6

10 黄清安,王银平,张葵等. 电沉积法制备金属多层膜的评述. 电镀与涂饰, 1998; 17(1): 48 ~ 51

11 马培燕,傅正义. 微叠层结构材料的研究现状. 材料科学与工程, 2002; 20(4): 589 ~ 593

12 刘福顺,宫声凯,徐惠彬. 大功率 EB - PVD 陶瓷热障涂层的研究与应用. 航空学报, 2000; 21(4): 30 ~ 34

13 Wolffe D E, Movchan M B, Jogender Arvhitecture of functionally graded ceramic/metallic coatings by electron beam-physical vapor deposition. The Minerals, Metals & Materials Society, 1997; 4: 93 ~ 110

14 Siegfried Schiller, Ullrich Heisig, Siegfried Panzer Electron beam technology. Berlin, Germany: John Wiley & Sons, Inc., 1982: 153

15 Groves J F Directed vapor deposition, Dissertation, Virginia, USA: University of Virginia, 1998: 350

16 Alpas A T, Embury J D. The mechanical properties of laminated microscale composites of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Materials Science, 1990; 25: 1 603 ~ 1 609

17 Movchan B A. EB - PVD technology in the gas turbine industry: present and future. JOM, 1996; (11): 40 ~ 45

18 金雪松,毕晓,欧盛奎等. K18/Mo 纳米多层材料的力学性能及高温稳定性. 金属学报, 2000; 36(1): 99 ~ 103

(编辑 吴坚)