

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200715001

## O<sub>2</sub>/Ar 流量比及退火对氧化锆薄膜结构及摩擦学性能的影响

许文举<sup>1,2</sup>, 鞠鹏飞<sup>3</sup>, 李红轩<sup>1</sup>, 吉利<sup>1</sup>, 刘晓红<sup>1</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 材料磨损与防护重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 3. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

**摘要:** 采用多弧离子镀(MAIP)方法在 Inconel 718 高温合金基体上沉积了氧化锆(ZrO<sub>x</sub>)薄膜, 并对该薄膜进行了 800 °C 退火处理; 研究了 O<sub>2</sub>/Ar 两种气体流量比 R<sub>O<sub>2</sub>/Ar</sub>(0.25、0.43、0.67、1.00、1.50) 及退火处理对沉积态薄膜的微观结构、力学性能及摩擦学性能的影响。结果表明: 随着 R<sub>O<sub>2</sub>/Ar</sub> 从 0.25 升高到 1.50, 沉积态薄膜的主要物相组成由不稳定的锆的氧化物(h-ZrO<sub>0.35</sub>、h-ZrO<sub>2</sub>、h-Zr<sub>3</sub>O) 逐渐转变为稳定的 m-ZrO<sub>2</sub>, 薄膜截面结构由起初疏松的柱状晶逐渐转变为排列致密的柱状晶, 薄膜硬度逐渐升高, O<sub>2</sub>/Ar 比为 1.50 时最大为 16.7 GPa。低 R<sub>O<sub>2</sub>/Ar</sub> 下沉积的薄膜摩擦学性能很差, 很快磨穿失效。当 R<sub>O<sub>2</sub>/Ar</sub> 超过 0.67 时, 薄膜的摩擦寿命显著提高, R<sub>O<sub>2</sub>/Ar</sub> 为 1.50 时薄膜磨损率最低为 1.45×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。沉积态薄膜经过退火处理后主要物相转变为 m-ZrO<sub>2</sub>, 薄膜表面变得更加光滑致密, 薄膜硬度、弹性模量以及摩擦学性能均较退火前明显改善。

**关键词:** 多弧离子镀; 氧化锆薄膜; 退火处理; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)05-0065-10

### Effects of O<sub>2</sub>/Ar Flow Ratios and Annealing Treatment on Microstructures and Tribological Properties of Zirconia Films

XU Wenju<sup>1,2</sup>, JU Pengfei<sup>3</sup>, LI Hongxuan<sup>1</sup>, JI Li<sup>1</sup>, LIU Xiaohong<sup>1</sup>, CHEN Jianmin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co, Ltd, Shanghai, 200245, China)

**Abstract:** Zirconia films are deposited on Inconel 718 alloys by multi-arc ion plating (MAIP) equipment at different O<sub>2</sub>/Ar flow ratios. The effects of O<sub>2</sub>/Ar flow ratios (0.25, 0.43, 0.67, 1.00, 1.50) and annealing treatment on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of films are systematically studied. The results show that with the increase of O<sub>2</sub>/Ar ratio from 0.25 to 1.50, the main phases of the deposited films change from unstable zirconium oxide(h-ZrO<sub>0.35</sub>, h-ZrO<sub>2</sub>, h-Zr<sub>3</sub>O) to stable m-ZrO<sub>2</sub> gradually, and the cross section structures of films transform from loose columnar to compact columnar resulting obvious improvement of the hardness, and the maximum hardness is 16.7 GPa when the O<sub>2</sub>/Ar flow ratio is 1.50. The films deposited at low O<sub>2</sub>/Ar flow ratios invalid easily, but when the O<sub>2</sub>/Ar ratio exceeds 0.67, the films present outstanding friction resistance. The wear rate is only about 1.45×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m) when the O<sub>2</sub>/Ar flow ratio is 1.50. Furthermore, the

收稿日期: 2020-06-15; 修回日期: 2020-08-15

通信作者: 陈建敏(1959—), 男(汉), 研究员, 博士; 研究方向: 表面工程技术与应用; E-mail: chenjm@licp.cas.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51975561)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51975561)

引用格式: 许文举, 鞠鹏飞, 李红轩, 等. O<sub>2</sub>/Ar 流量比及退火对氧化锆薄膜结构及摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 65-74.

XU W J, JU P F, LI H X, et al. Effects of O<sub>2</sub>/Ar flow ratios and annealing treatment on microstructures and tribological properties of zirconia films [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 65-74.

main phases of all films transform into m-ZrO<sub>2</sub> and the morphology become denser and smoother after annealing treatment, contributing to improvement of hardness, elastic modulus and tribological properties of the films.

**Keywords:** multi-arc ion plating; zirconia films; annealing; mechanical properties; tribological properties

## 0 引言

氧化锆(ZrO<sub>x</sub>)涂层是一种常见的陶瓷涂层,具有低导热系数、高折射率、高介电常数、耐化学腐蚀等优异的理化性质<sup>[1]</sup>。此外,还具有优异的力学性能、抗摩擦磨损性能,以及与一般金属材料相近的热膨胀系数<sup>[2-3]</sup>,这使得沉积于金属材料表面的氧化锆层不仅能够保护基体材料,而且还能避免在多次热循环后发生脱落。因此氧化锆涂层被广泛应用于热障材料、高反射率光学镜、电磁干扰过滤器、传感器等领域<sup>[4-6]</sup>。

目前,人们已经研究了多种制备氧化锆涂层的方法,包括热喷涂法<sup>[3, 7-9]</sup>、激光熔敷法<sup>[10-11]</sup>、电子束蒸发法<sup>[12-13]</sup>、反应溅射法<sup>[14]</sup>、化学气相沉积(CVD)法<sup>[15-16]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[17-18]</sup>、物理气相沉积法(PVD)<sup>[19-22]</sup>等。选用方法不同,制备得到的ZrO<sub>2</sub>涂层的性能也存在较大差异。Chen等<sup>[9]</sup>利用等离子喷涂法在AISI316上制备了传统氧化锆涂层和纳米氧化锆涂层,并比较了两者的摩擦学性能,发现纳米氧化锆涂层的耐磨性比传统氧化锆涂层的耐磨性好。毛政等<sup>[17]</sup>利用溶胶-凝胶法在微弧氧化的钛合金上制备了氧化钇稳定的氧化锆涂层,发现制备的YSZ层十分致密,有较好的抗氧化性能,在700℃下100h后钛合金基体仍未被氧化。彭塞奥等<sup>[21]</sup>利用射频反应磁控溅射方法在玻璃上制备了氧化锆薄膜,发现不同功率下沉积得到的均为单斜氧化锆晶体,并且当功率增加到65W时,薄膜硬度最高为25.42GPa。

多弧离子镀(MAIP)技术作为PVD的一种,具有镀膜速度快、可在各种基材上镀膜、得到的薄膜致密性好等优点<sup>[23]</sup>。但其沉积温度一般较低,薄膜在沉积过程中结晶不完全,并且会产生较大应力而影响薄膜性能。为此,研究者在镀膜后又进行了后续退火处理以改善薄膜性能<sup>[20, 24]</sup>。罗志新等<sup>[19]</sup>利用MAIP法在钨钼热电偶上沉积了ZrO<sub>2</sub>/Zr梯度涂层,通过研究发现制备的ZrO<sub>2</sub>/Zr梯度涂层与基体有较好的结合力,

即便在2000℃的高温下,短时间内也未出现涂层的脱落。刘晓红等<sup>[24]</sup>对沉积的氧化锆涂层进行了退火处理,结果显示随退火温度升高,薄膜表面变得更加光滑,晶化逐渐完全,薄膜的宽温域摩擦磨损性能显著改善。Sun等<sup>[20]</sup>采用MAIP结合等离子离子注入方法在硅衬底上沉积了ZrO<sub>2</sub>薄膜,并且发现将ZrO<sub>2</sub>薄膜进行退火处理后薄膜纳米硬度显著增大,由20GPa增大到34GPa。

目前,已有许多文献报告了用MAIP沉积薄膜时气源比例对薄膜性能的影响<sup>[25-26]</sup>,但对于沉积氧化锆(ZrO<sub>x</sub>)薄膜过程中O<sub>2</sub>/Ar流量比 $R_{O_2/Ar}$ 以及后续退火处理对薄膜力学性能和摩擦学性能影响的研究不多。文中采用MAIP方法在Inconel 718高温合金上沉积了ZrO<sub>x</sub>薄膜,并对薄膜进行退火处理,研究了O<sub>2</sub>/Ar比以及退火处理对薄膜力学性能和摩擦学性能的影响。

## 1 试验准备

### 1.1 样品制备

采用MAIP技术分别在Inconel 718高温合金( $\phi 25\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ )和硅片( $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ )上沉积ZrO<sub>x</sub>薄膜。采用Zr靶(质量分数为99.99%)为阴极靶,高纯氩气(体积分数为99.99%)为溅射气体,高纯氧气(体积分数为99.99%)为反应气体。沉积前需要对基材进行处理以去除表面污染物;首先用抛光机将Inconel 718基材抛光至镜面并用去离子水清洗干净,然后将Inconel 718基材和硅片在丙酮中超声清洗20min,并用N<sub>2</sub>吹干备用。清理镀膜腔室后将基材固定于转架,然后启动镀膜系统,抽腔室真空度到 $7.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,并加热腔室到150℃。通入Ar气调节气压至1.5Pa,在-800V的偏压下等离子溅射基材25min以进一步清洁基材表面,然后调节Ar气流量控制气压至0.6Pa,在弧靶电流85A、负偏压200V的条件下沉积约150nm厚的Zr过渡层以提高薄膜与基材的结合力,然后通入氧气沉积ZrO<sub>x</sub>薄膜,详细沉积参数见表1。最后对沉积态ZrO<sub>x</sub>薄膜进行退火处理,由于m-ZrO<sub>2</sub>为

锆的中低温稳定氧化物且具有较好的综合力学性能,温度高于 1 100 °C 会转变为 t-ZrO<sub>2</sub><sup>[27]</sup>;另外,考

虑到需要提高薄膜退火后的结晶程度,所以选择了中间温度 800 °C 退火,保温 2 h,随炉冷却。

表 1 薄膜沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the zirconia films

Procedure	Bias voltage/V	$R_{O_2/Ar}$	Gas flow/(mL·min <sup>-1</sup> )		Current/A	Deposition time/min
			O <sub>2</sub>	Ar		
1	-200	0.25	60	240	85	90
2	-200	0.43	90	210	85	90
3	-200	0.67	120	180	85	90
4	-200	1.00	150	150	85	90
5	-200	1.50	180	120	85 </td <td>90</td>	90

## 1.2 结构表征及性能测试

利用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪(加速电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K $\alpha$  射线, 掠射角 1°, 扫描范围 20°~80°) 分析薄膜晶体结构; 采用 FEI 公司的 Helios nanolab600 型聚焦离子束加工系统制备 TEM 样品, 利用 FEI Tecnai G2TF20FE-TEM 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 分析薄膜结构; 采用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM) 与 JSM-6701F 型场发射扫描电镜(FESEM) 分别对薄膜的表面形貌和截面形貌进行观察分析, 为了使样品表面良好的导电, 试验前对薄膜表面进行了喷金处理。

利用 HYSITRON-TI-950 型原位纳米力学测试系统测试薄膜的硬度和弹性模量, 压入深度设定为薄膜厚度的 1/10, 重复试验 3 次取其平均值。

利用 CSM 摩擦磨损试验机测试薄膜常温摩擦学性能, 条件为: 往复运动, 振幅 5 mm, 滑动速度 10 cm/s,  $\Phi 6$  mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对偶球, 载荷 5 N, 每种条件重复试验 3 次, 然后利用表面轮廓仪测量薄膜的磨损体积, 每条磨痕重复测试 3 次取其平均值, 并计算出磨损率。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构

图 1(a) 为退火前不同 O<sub>2</sub>/Ar 流量比下沉积的 ZrO<sub>x</sub> 薄膜的 XRD 图谱<sup>[28]</sup>。可以看出, 当  $R_{O_2/Ar}$  为 0.25 时, 沉积态薄膜物相组成为 h-ZrO<sub>0.35</sub> 和 h-Zr。随着  $R_{O_2/Ar}$  的增大, 薄膜中 ZrO<sub>x</sub> 相的 Zr/O 原子比发生变化, 薄膜主要物相经历了从 h-ZrO<sub>0.35</sub>→h-ZrO<sub>2</sub>→h-Zr<sub>3</sub>O→m-ZrO<sub>2</sub> 的

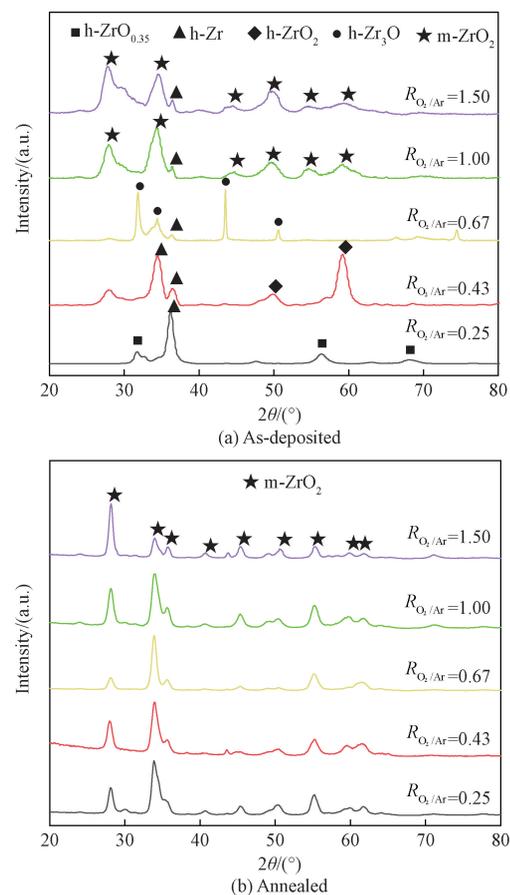


图 1 不同 O<sub>2</sub>/Ar 流量比下沉积的氧化锆薄膜退火前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of the as-deposited and annealed zirconia films deposited at different O<sub>2</sub>/Ar flow ratios

变化, 不同  $R_{O_2/Ar}$  下沉积的薄膜物相组成中均含 h-Zr, 且随  $R_{O_2/Ar}$  增大, h-Zr 的峰逐渐减弱, 图中未标注的峰为未知峰。图 1(b) 为不同  $R_{O_2/Ar}$  下沉积的薄膜经过退火后的 XRD 图谱<sup>[27]</sup>, 可以看到经退火处理后除  $R_{O_2/Ar}$  为 1.00、1.50 时薄膜物

相中的  $m\text{-ZrO}_2$  未发生相变外,其余  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下薄膜的  $h\text{-ZrO}_{0.35}$ 、 $h\text{-ZrO}_2$ 、 $h\text{-Zr}_3\text{O}$  均转变为  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $h\text{-Zr}$  的峰消失或是被  $m\text{-ZrO}_2$  的峰所覆盖;另外,通过对比退火前后  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.00 与 1.50 时沉积的薄膜的 XRD 图谱,可以发现退火后  $m\text{-ZrO}_2$  峰的半峰宽明显变窄。

当  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  小于 1.00 时,由于沉积气氛为贫氧气氛,因而从阴极靶蒸发出来的 Zr 原子只有较少的一部分可以与 O 原子接触反应,从而生成一些亚化学计量比且不稳定的锆的氧化物  $h\text{-ZrO}_{0.35}$ 、 $h\text{-ZrO}_2$ 、 $h\text{-Zr}_3\text{O}$ (图 1(a)),其余大多数 Zr 原子则直接沉积到基体上形成纯 Zr 颗粒。当  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  增大到 1.00 时,沉积条件由贫氧气氛转变为富氧气氛,沉积过程中 O 原子数远大于 Zr 原子数,更多的 Zr 原子得以与 O 原子接触反应,从而得到稳定的  $m\text{-ZrO}_2$ 。另外,由于每种  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积的薄膜都引入了 Zr 过渡层,而且利用 MAIP 法沉积薄膜时会有“液滴现象”使薄膜表面产生纯 Zr 大液滴<sup>[28]</sup>,所以退火前不同  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积的薄膜的 XRD 图谱中均会出现  $h\text{-Zr}$  的峰,如图 1(a)所示。薄膜经过退火处理后,由于这些亚化学计量比的锆的氧化物在高温下不稳定,所以薄膜经过 800 °C 退火后这些氧化物均转变为

可在 800 °C 稳定存在的  $m\text{-ZrO}_2$ ,如图 1(b)所示,而且由于退火过程是在非真空马弗炉里进行,薄膜表面的 Zr 颗粒会进一步氧化为  $m\text{-ZrO}_2$ ,因此  $h\text{-Zr}$  的峰在退火后消失。此外,由于  $m\text{-ZrO}_2$  晶粒在高温退火过程中会逐渐长大,而晶粒尺寸会影响 XRD 图谱的峰形,晶粒尺寸越大,半峰宽越窄,所以退火后  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.00 时沉积薄膜的  $m\text{-ZrO}_2$  峰的半高宽较退火前明显变窄。

为了进一步说明退火对氧化锆薄膜结构的影响,分别对退火前后  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.00 时制得的薄膜进行了 TEM 分析和 SAED 分析,结果如图 2 所示。其中图 2(a)为退火前薄膜的高分辨率 TEM 照片,从中可以清晰地观察到氧化锆的晶格条纹,但图片中除了整齐的晶格条纹区域外,还存有比较杂乱的区域,这说明退火前的薄膜晶化不完全,存有大量的非晶区域。而经过 800 °C 退火 2 h 后,薄膜的 TEM 照片中几乎全部为排列整齐的晶格条纹区域如图 2(b),相应区域的选区衍射照片为清晰的氧化锆的衍射环如图 2(c)所示;这表明薄膜经过 800 °C 退火 2 h 后晶化程度明显改善,同时其衍射环也说明了氧化锆的多晶性,这些与前面所描述的退火前后薄膜的 XRD 图谱是相符的。

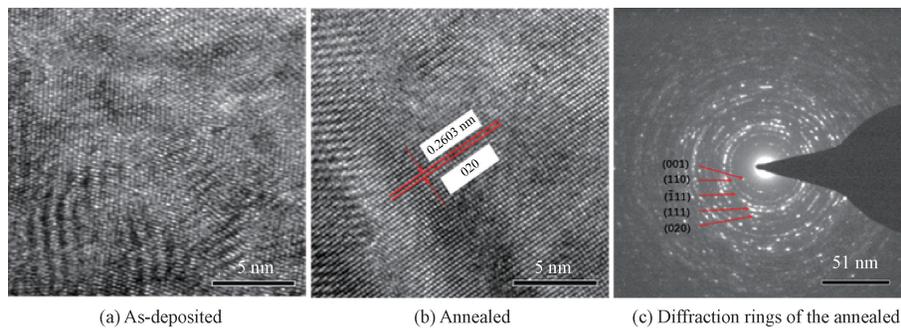


图 2 退火前后氧化锆薄膜的 HRTEM 形貌及对应的 SAED 图案

Fig. 2 HRTEM micrographs and corresponding SAED patterns of the as-deposited and annealed zirconia films

## 2.2 薄膜的表面与截面形貌

### 2.2.1 表面形貌

图 3 为不同  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积的  $\text{ZrO}_x$  薄膜退火前后的表面形貌。其中图 3(a)~(e)为薄膜退火前的表面形貌,可以看到不同  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积的薄膜表面均分布着大量细小的颗粒和针孔,随  $\text{O}_2/\text{Ar}$  比增大,薄膜表面的颗粒呈现出逐渐减少的趋势,在  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 0.67 时最少,之后  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  继续增

大,但颗粒数量不再有明显变化。图 3 中(f)~(j)为薄膜经过 800 °C 退火 2 h 后的表面形貌,可以明显地看到,退火后薄膜较退火前更加光滑致密,而且薄膜表面的颗粒和针孔数量均显著减少,但是对于  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 0.25 和 1.50 时沉积的薄膜,可能由于升温过程中薄膜和基体的热膨胀程度差异较大,所以经过退火处理后薄膜会从基体上部分脱落。为了进一步探究薄膜表面颗粒和

针孔的元素组成,对图 3 (c)中区域“1”的颗粒和区域“2”的针孔进行了 EDS 点扫。如图 4 所示(其中  $w$  为质量分数,  $\varphi$  为体积分数),通过 EDS 点扫发现薄膜表面颗粒所含元素主要为 Zr, 针孔

所含元素主要为基材 Inconel 718 合金所包含的元素,这说明薄膜表面上的颗粒主要为沉积时产生的 Zr 液滴,而小孔则为沉积过程中产生的薄膜缺陷。

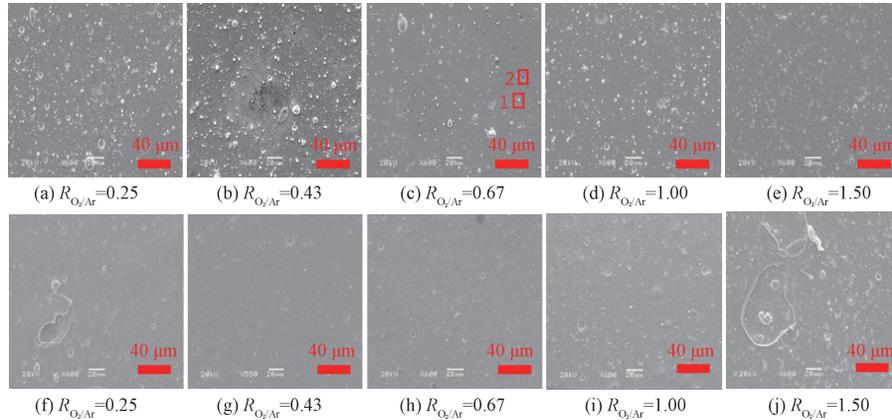


图 3 不同  $O_2/Ar$  流量比下沉积的氧化锆薄膜退火前后表面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of the as-deposited and annealed zirconia films deposited at different  $O_2/Ar$  flow ratios

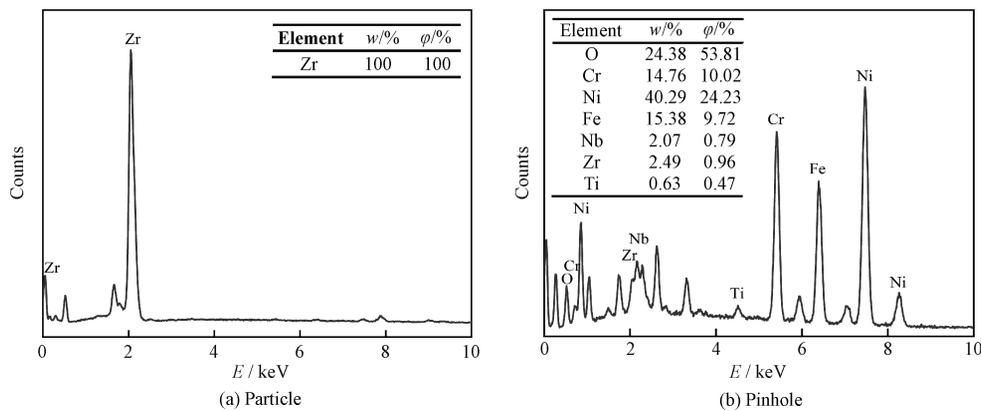


图 4 图 3 (c)中颗粒和针孔的 EDS 能谱

Fig. 4 EDS spectra of particle and pinhole of Fig. 3 (c)

对于薄膜表面的颗粒,如前面所述,其来源主要包括 MAIP 镀膜时固有的“液滴现象”产生的大液滴和未与氧气反应直接溅射到基材表面的 Zr 原子两部分,其中大液滴的数量主要与镀膜时的弧电流、偏压、磁场强度等沉积参数有关<sup>[29-31]</sup>,而文中这几个沉积参数控制不变,所以该因素对薄膜表面颗粒数量变化的影响可以忽略。但是对于未与氧气反应直接沉积到基材表面的 Zr 原子,其数量与镀膜时  $R_{O_2/Ar}$  有较大的关系,在低  $R_{O_2/Ar}$  下,少量的 Zr 原子与 O 原子接触反应,大部分的 Zr 原子直接沉积到基材表面,所以薄膜表面形成的颗粒较多,随  $R_{O_2/Ar}$  增大,更多的 Zr 原子得以与 O 原子接触反应,但在  $R_{O_2/Ar}$  达

到 0.67 时,与 Zr 原子接触反应的 O 原子达到一阈值,所以即便再增大气氛中 O 的含量,也不会有更多的 Zr 原子与之结合,对应地薄膜表面颗粒数量减少到一定程度后不再发生明显变化。另外,由于沉积过程中基体的温度较低,且在较低负偏压下到达基体表面的粒子能量较低,因而粒子没有足够的能量在基体表面进行自由扩散迁移,所以基体表面存有许多缺陷位置,从而形成针孔。但是,薄膜在高温退火过程中,高温环境为晶粒提供了热激活能,使得原本沉积态薄膜中处于低能量状态的粒子获得足够的能量,从而粒子在薄膜表面开始扩散迁移,由于原子的自由扩散,小晶粒逐渐聚集形成大晶粒,大晶粒继续

长大,趋于使系统的能量最低<sup>[32]</sup>,同时,在这一过程中薄膜表面变得更加光滑致密。

### 2.2.2 截面形貌

利用硅片上沉积的  $ZrO_x$  薄膜进行了截面形貌分析,如图 5 所示,不同  $R_{O_2/Ar}$  条件下沉积的薄

膜截面均呈现出典型的柱状晶结构。当  $R_{O_2/Ar}$  为 0.25 时,薄膜截面柱状晶排列较为疏松且贯穿于整个膜厚。随着  $R_{O_2/Ar}$  增大,柱状晶排列越来越致密,而且柱状晶逐渐出现分层,不再贯穿于整个膜厚。

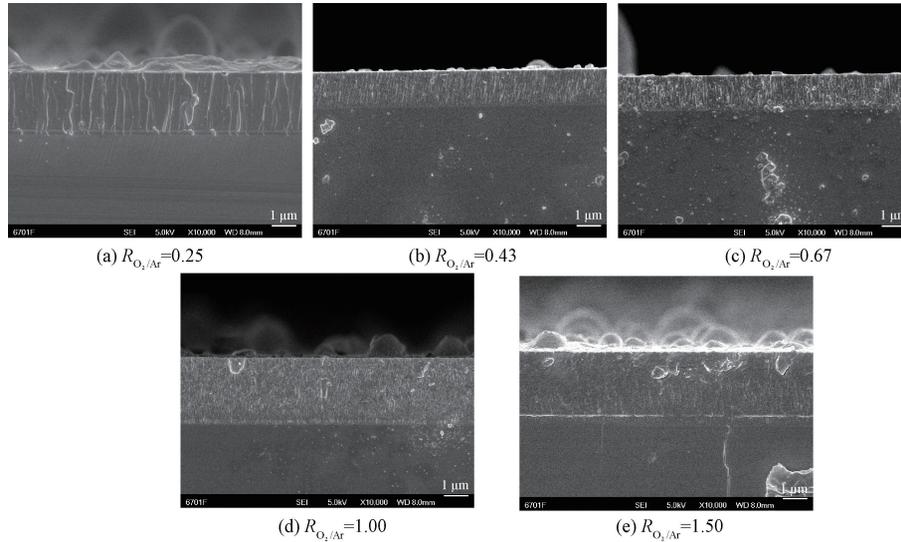


图 5 不同  $O_2/Ar$  流量比下沉积的氧化锆薄膜的截面 FESEM 形貌

Fig. 5 FESEM cross-section images of zirconia films deposited at different  $O_2/Ar$  flow ratios

### 2.3 薄膜的力学性能

图 6 所示为  $ZrO_x$  薄膜的硬度和弹性模量随  $R_{O_2/Ar}$  的变化。可以看出,随着  $R_{O_2/Ar}$  的增大,薄膜硬度和弹性模量均逐渐增大,当  $R_{O_2/Ar}$  增大至 1.00 时,薄膜硬度和弹性模量不再发生明显变化,硬度均在 16 GPa 左右,并且可以看到薄膜经过 800 °C 退火 2 h 后,除了  $R_{O_2/Ar}$  为 1.00 与 1.50 时沉积的薄膜,其他薄膜的硬度和弹性模量均在经过退火处理后显著提升。

薄膜的硬度不仅和薄膜的物相组成有关,而且还和薄膜的结构以及薄膜中的残余应力有关。一般来讲,薄膜致密的生长结构以及适量的压缩残余应力有利于薄膜硬度的提高<sup>[33]</sup>。如前面所述,随着  $R_{O_2/Ar}$  的增大,薄膜的物相发生逐渐转变,当  $R_{O_2/Ar}$  小于 1.00 时,沉积得到的薄膜主要物相均为锆的非稳定氧化物,这些亚化学计量比的氧化物不稳定且硬度都较低。随着  $R_{O_2/Ar}$  增大,当薄膜中主要物相为  $m-ZrO_2$  这种硬质相时,

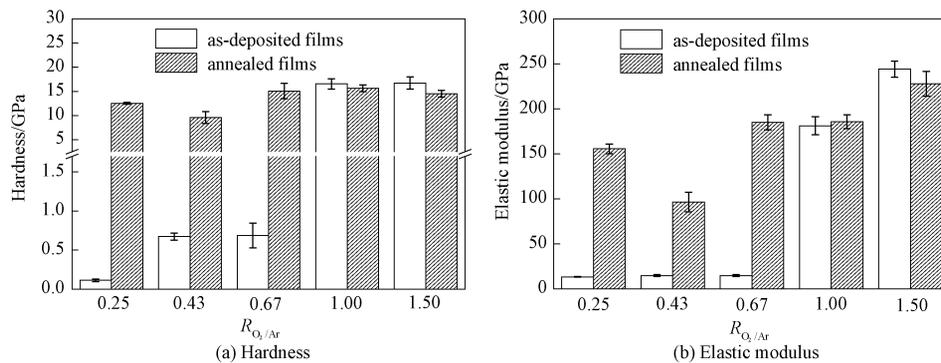


图 6 不同  $O_2/Ar$  流量比下沉积的薄膜退火前后的硬度和弹性模量

Fig. 6 Hardness and elastic modulus of as-deposited and annealed films deposited at different  $O_2/Ar$  flow ratios

薄膜硬度和弹性模量显著提高;另外,随  $R_{O_2/Ar}$  的增大,薄膜截面的柱状晶结构更加致密,也使得薄膜硬度有所增大,尤其当  $R_{O_2/Ar}$  达到 1.00 时,薄膜截面的柱状晶十分致密,因而薄膜硬度显著增大。薄膜经过退火后,由于  $h-ZrO_{0.35}$ 、 $h-ZrO_2$ 、 $h-Zr_3O$  这些非稳定的氧化物均转变为稳定的  $m-ZrO_2$  这种硬质相,所以不同  $R_{O_2/Ar}$  下的薄膜在退火处理后硬度和弹性模量显著提升。但是,由于  $R_{O_2/Ar}$  为 1.00 时沉积的薄膜主要物相为  $m-ZrO_2$ ,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  可以稳定存在,所以退火过程中未发生相变,但沉积薄膜时产生的部分压缩残余应力会在退火过程中得以消除,所以薄膜的硬度相比于退火前反而有所降低。

### 2.4 薄膜的摩擦学性能

图 7 为不同  $R_{O_2/Ar}$  下沉积的  $ZrO_x$  薄膜退火前后的常温摩擦因数曲线。可以看出,只有  $R_{O_2/Ar}$  为 1.00 与 1.50 时沉积态的薄膜在退火前具有较长的摩擦寿命,两者磨损率均较低,分别为  $1.68 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  和  $1.45 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$  如图 8(a)。  $R_{O_2/Ar}$  为 1.00 时的薄膜摩擦过程中前期摩擦因数较稳定,之后摩擦因数波动相对较大。其他  $R_{O_2/Ar}$  下沉积的薄膜摩擦寿命均很短,薄膜失效后虽然没有摩擦因数的突变,但其失效行为十分明显:首先,摩擦噪音声明显异常,其次,可以肉眼观察到薄膜磨穿后露出的基材,而且在摩擦过程中这些较软的亚化学计量比氧化锆会从基体上大量脱落并粘附在磨痕上,起到了一定的润滑作用,所以即使薄膜失效后摩擦因数也无明显变化。

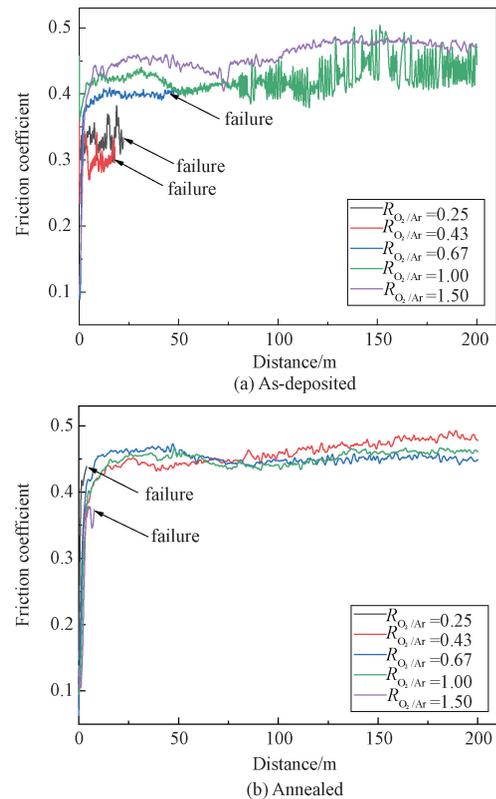


图 7 不同  $O_2/Ar$  流量比下沉积的氧化锆薄膜退火前后的摩擦曲线

Fig. 7 Friction curve of as-deposited and annealed zirconia films deposited at different  $O_2/Ar$  flow ratios

薄膜经过退火后,除了  $R_{O_2/Ar}$  为 0.25 与 1.50 时沉积的薄膜在短距离内磨穿失效,其余条件下沉积的薄膜摩擦寿命均显著提高,且随着  $R_{O_2/Ar}$  的增加,薄膜的磨损率逐渐降低,如图 8(b) 所示。而且在整个摩擦过程中,摩擦因数均比较稳定。

这主要是因为低  $R_{O_2/Ar}$  下得到的沉积态薄膜

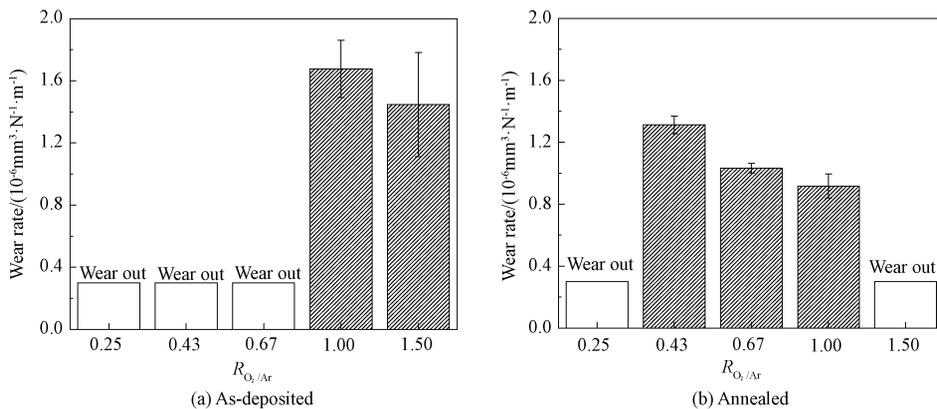


图 8 不同  $O_2/Ar$  流量比下沉积的氧化锆薄膜退火前后的磨损率

Fig. 8 Wear rate of the as-deposited and annealed zirconia films deposited at different  $O_2/Ar$  flow ratios

物相组成主要为  $h\text{-ZrO}_{0.35}$ 、 $h\text{-ZrO}_2$ 、 $h\text{-Zr}_3\text{O}$ , 这些亚化学计量比的氧化物的硬度均比较低, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对偶球的硬度很高, 这使得摩擦过程中对偶球很容易破坏薄膜的结构从而导致薄膜从基体上脱落, 薄膜在很短的摩擦距离内失效, 但是较低的硬度也使得薄膜在摩擦过程中容易发生剪切变形从而降低了其摩擦因数。当  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  增大到 1.00 时沉积的薄膜物相组成主要为  $m\text{-ZrO}_2$ , 此时薄膜具有很高的硬度, 薄膜的耐磨性很好。经过退火处理后薄膜物相均转变为  $m\text{-ZrO}_2$ , 薄膜耐磨性明显提升。 $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.00 时沉积的薄膜在退火前后其物相虽然未发生变化, 但是经过退火后其晶化程度提升, 薄膜内部缺陷减少, 表面质量明显改善, 弹性模量也增大, 唯一的力学性

能下降是其硬度的略微降低, 而此时薄膜依旧有较高的硬度, 综合下来不仅薄膜的摩擦因数变得稳定, 其磨损率也明显降低。但是如前面所述  $\text{O}_2/\text{Ar}$  比为 0.25 与 1.50 时沉积的薄膜在退火后会出现薄膜从表面部分脱落, 因此, 该薄膜在退火后的耐磨性能反而降低。

为了进一步研究退火前后薄膜的摩擦磨损机理, 分析了  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}} = 1.00$  时沉积的薄膜退火前后的磨痕形貌, 结果如图 9 所示。可以看到, 退火前后的磨痕表面均存有一些小的凹坑, 而且退火后的磨痕表面还存有较明显的犁沟。这说明退火前与退火后薄膜的磨损机理主要为磨粒磨损和黏着磨损, 而且退火后薄膜的磨粒磨损较退火前更为严重。

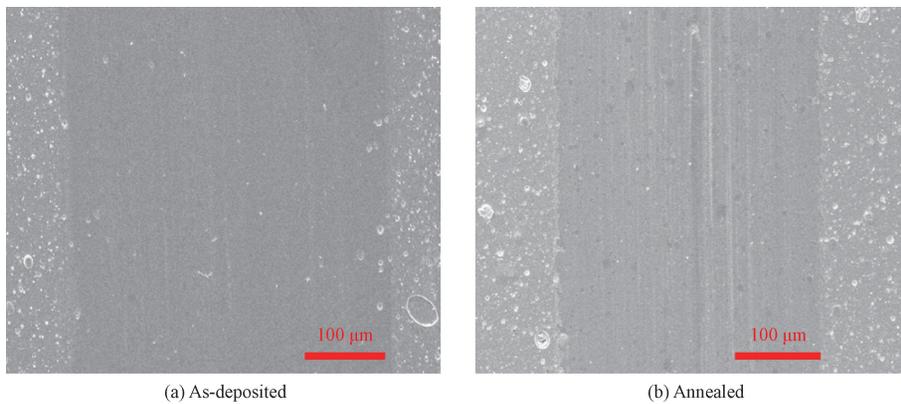


图 9  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}} = 1.00$  时沉积的薄膜退火前后的磨痕形貌

Fig. 9 Wear track SEM pictures of as-deposited and annealed zirconia films deposited at  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}} = 1.00$

如前文所述, 沉积态薄膜中含有许多针孔、纯金属液滴夹杂物等缺陷, 即使退火以后, 这些缺陷也无法完全消除, 而在摩擦过程中, 微裂纹会在这些应力集中的缺陷处萌生并在应力作用下不断扩展, 之后产生磨屑在薄膜表面剥离, 形成凹坑<sup>[34]</sup>; 对于未退火的薄膜, 由于其硬度大、脆性高, 磨粒对薄膜的犁耕作用较弱, 磨粒产生后一方面会填入凹坑, 另一方面又剪切薄膜产生新的磨粒, 如此循环往复, 因此摩擦因数会在摩擦一段距离后发生波动; 对于退火后的薄膜, 由于薄膜硬度降低, 韧性提高, 所以磨粒对薄膜的剪切过程中会产生较为明显的犁沟。

### 3 结论

(1) 采用 MAIP 方法在不同  $\text{O}_2/\text{Ar}$  流量比

$R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积了氧化锆薄膜, 随  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  增大, 薄膜的主要物相组成由不稳定的锆的氧化物逐渐转变为稳定的  $m\text{-ZrO}_2$ 。

(2) 随  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  的增大, 薄膜表面颗粒数量逐渐减少, 在  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 0.67 时最少, 之后不在有明显变化。低  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下薄膜截面的柱状晶排列比较疏松且贯穿于整个膜厚, 随  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  增大, 截面的柱状晶结构逐渐排列致密, 薄膜的硬度也相应均逐渐增大,  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.50 时薄膜硬度最大, 为 16.7 GPa。 $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  为 1.00 与 1.50 时沉积态的薄膜具有较好的抗磨损性能, 两者磨损率均较低, 分别为  $1.68 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $1.45 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

(3) 不同  $R_{\text{O}_2/\text{Ar}}$  下沉积的氧化锆薄膜经过退火处理后主要物相全部转变为  $m\text{-ZrO}_2$ , 薄膜表面

变得更加致密光滑;薄膜硬度、弹性模量、摩擦学性能均较退火前明显改善。

## 参考文献

- [ 1 ] PATERSON M J, PATERSON P J, BEN-NISSAN B. The dependence of structural and mechanical properties on film thickness in sol-gel zirconia films[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(2): 388-395.
- [ 2 ] SCARDI P, MAGGIO R D, LUTTEROTTI L, et al. Thermal expansion anisotropy of ceria - stabilized tetragonal zirconia [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(10): 2828-2832.
- [ 3 ] QIN W, NAM C, LI H L, et al. Tetragonal phase stability in ZrO<sub>2</sub> film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(5): 1695-1701.
- [ 4 ] MEIER S M, GUPTA D K. The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*, 1994, 116(1): 250-257.
- [ 5 ] LOWDERMILK W H, MILAM D, RAINER F. Optical coatings for laser fusion applications [J]. *Thin Solid Films*, 1980, 73(1): 155-166.
- [ 6 ] SAYER M, SREENIVAS K. Ceramic thin films; Fabrication and applications[J]. *Science*, 1990, 247(4946): 1056-1060.
- [ 7 ] 赵岩, 高阳. 低压等离子喷涂纳米 YSZ 涂层的结构及力学性能[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(2): 91-97.  
ZHAO Y, GAO Y. Microstructure and mechanical properties of low-pressure plasma sprayed nanostructured YSZ coating [J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(2): 91-97 (in Chinese).
- [ 8 ] 丁传贤, 刘宣勇, 王国成. 等离子喷涂纳米氧化锆涂层研究进展[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(5): 1-6, 12.  
DING C X, LIU X Y, WANG G C. Research progress in plasma sprayed nanostructured zirconia coatings [J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 1-6, 12 (in Chinese).
- [ 9 ] CHEN H, DING C X, ZHANG P Y, et al. Wear of plasma-sprayed nanostructured zirconia coatings against stainless steel under distilled-water conditions [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 173(2/3): 144-149.
- [ 10 ] 孔胜午. 激光熔覆制备 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的显微组织和性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018: 26-28.  
KONG S W. Microstructure and properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating prepared by laser cladding[D]. *Journal of Yanshan University*, 2018: 26-28(in Chinese).
- [ 11 ] 刘欢, 罗立平, 王丁丁, 等. 激光重熔对金属陶瓷 Mo-ZrO<sub>2</sub> 组织和耐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(5): 93-99.  
LIU H, LUO L P, WANG D D, et al. Effects of laser remelting on microstructure and properties of Mo-ZrO<sub>2</sub> cermet [J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(5): 93-99 (in Chinese).
- [ 12 ] 李朝阳, 邢光建, 杨永军, 等. 电子束蒸发法制备掺钇稳定氧化锆薄膜的光学特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(6): 673-677.  
LI C Y, XING G J, YANG Y J, et al. Optical properties of electron beam evaporated Y-doped ZrO<sub>2</sub> films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(6): 673-677 (in Chinese).
- [ 13 ] 肖祁陵, 贺洪波, 邵淑英, 等. 沉积温度对氧化钇稳定氧化锆薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2008, 28(5): 1007-1011.  
XIAO Q L, HE H B, SHAO S Y, et al. Influence of deposition temperature on residual stress of yttria-stabilized zirconia thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(5): 1007-1011 (in Chinese).
- [ 14 ] KUO D H, CHIEN C H. Growth and properties of sputtered zirconia and zirconia-silica thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 429(1-2): 40-45.
- [ 15 ] JEONG J, YONG K. Temperature programmed desorption study of Zr-diethylamido precursor for ZrO<sub>2</sub> CVD[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 254(1-2): 65-69.
- [ 16 ] GREGOR F, MICHAELA S, FRANK M. Yttria-stabilized zirconia thin films via MOCVD for thermal barrier and protective applications in injection molding[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 742: 427-433.
- [ 17 ] 毛政, 李洪, 张津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(3): 76-81.  
MAO Z, LI H, ZHANG J, et al. High temperature oxidation resistance properties of composite coating on TC4 titanium alloy prepared by micro-arc oxidation and sol-gel [J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(3): 76-81 (in Chinese).
- [ 18 ] 李海滨, 梁开明, 顾守仁. 溶胶-凝胶法制备定向排列的纳米结构氧化锆薄膜[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2001, 41(4-5): 48-50.  
LI H B, LIANG K M, GU S R. Oriented nano-structured ZrO<sub>2</sub> thin films founded using sol-gel process [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2001, 41(4-5): 48-50(in Chinese).
- [ 19 ] 罗志新. 电孤离子镀膜制备钨钼热电偶抗氧化(ZrO<sub>2</sub>/Zr)梯度层研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015: 70-71.  
LUO Z X. Deposition the oxidation resistant gradient films (ZrO<sub>2</sub>/Zr)for W-Re alloy thermocouple by cathodic vacuum are technique [D]. *Journal of Northeastern University*, 2015: 70-71 (in Chinese).
- [ 20 ] SUN Y, LI Y B, TENG M, et al. Phase transformation induced hardness enhancement of ZrO<sub>2</sub> films[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2009, 1(2): 140-144.
- [ 21 ] 彭塞奥, 王天齐, 金克武, 等. 溅射功率对氧化锆薄膜结构及力学性能的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(10): 3133-3138.  
PENG S A, WANG T Q, JIN K W, et al. Effect of sputtering power on structure and mechanical properties of zirconia films[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(10): 3133-3138 (in Chinese).
- [ 22 ] 李向周. 阴极真空电弧技术制备氮化锆、氧化锆薄膜的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2008: 3-5.  
LI X Z. Study on zirconium nitride and zirconium oxide thin films deposited by cathodic vacuum [D]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 2008: 3-5 (in Chinese).

- [23] 包改磊, 张大童, 邱诚. 沉积气压对多弧离子镀 MoN 涂层结构和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(24): 119-122.  
BAO G L, ZHANG D T, QIU C. Effects of deposition pressure on structure and properties of MoN coatings by multi-arc ion plating[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(24): 119-122 (in Chinese).
- [24] 刘晓红, 卢小伟, 何乃如, 等. 退火温度对氧化铬薄膜结构和高温摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(2): 164-170.  
LIU X H, LU X W, HE N R, et al. Influence of annealing temperature on structure and high temperature tribological properties of chromium oxide films[J]. Tribology, 2019, 39(2): 164-170(in Chinese).
- [25] 陈琦, 黄绍服.  $N_2:O_2$  流量比对多弧离子镀 Cr-O-N 复合涂层结构及性能的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 42-46.  
CHEN Q, HUANG S F. Effect of flow rate ratio of  $N_2:O_2$  on structure and mechanical properties of Cr-O-N composite coatings[J]. Materials Protection, 2017, 50(8): 42-46 (in Chinese).
- [26] 陈昌浩, 金永中, 陈建, 等. 多弧离子镀 TiN 涂层的  $N_2/Ar$  流量参数研究[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(3): 44-48.  
CHEN C H, JIN Y Z, CHEN J, et al. Study on  $N_2/Ar$  flow parameters of TiN coating deposited by multi-arc ion plating [J]. Powder Metallurgy Industry, 2016, 26(3): 44-48 (in Chinese).
- [27] GAO P T, MENG L J, SANTOS M. Study of  $ZrO_2-Y_2O_3$  films prepared by RF magnetron reactive sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 377-378: 32-36.
- [28] TAY B K, ZHAO Z W, CHUA D H C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique [J]. Materials Science & Engineering R, 2006, B52(1-3): 1-48.
- [29] CHEN C H, JIN Y Z, LONG G J, et al. Effects of arc current on morphology and mechanical properties of TiN coating deposited by multi-arc ion plating[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(14): 117-119, 123.
- [30] CHEN C H, JIN Y Z, LIU D L, et al. Influence of negative bias voltage on microparticles morphology and pixel distribution of TiN coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 29-34.
- [31] MARTIN P J, BENDAVID A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition[J]. Thin Solid Films, 2001, 394(1/2): 1-14.
- [32] 张有为, 周细应, 周涛, 等. 退火处理对磁控溅射制备 Ga 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(12): 41-43.  
ZHANG Y W, ZHOU X Y, ZHOU T, et al. Influence of annealing treatment on properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(12): 41-43(in Chinese).
- [33] 韩克昌. 电弧离子镀过渡金属氮化物硬质薄膜的成分设计基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017: 11-12.  
HAN K C. Fundamentals of composite design of transition metal nitride hard films by arc ion plating [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017: 11-12 (in Chinese).
- [34] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 1990: 301-331.  
WEN S Z, HUANG P. Principles of Tribology[M]. Second Edition. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 301-331(in Chinese)