

# ZrO<sub>2</sub> 涂层对基底阻尼特性的影响

杜广煜<sup>1</sup>, 谭 赓<sup>2</sup>, 蔺 增<sup>1</sup>, 巴德纯<sup>1</sup>

(1. 东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳广播电视大学 理工学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘 要:** 通过电子束物理气相沉积的方法在 TC4 基体上制备 ZrO<sub>2</sub> 涂层, 探究其对基底阻尼作用的影响机理. 通过 SEM 和 XRD 对涂层的表面形貌和结构特性进行表征, 并利用动态力学分析仪(DMA)检测涂层的阻尼性能. 结果表明: 随着基体温度的升高, 晶粒尺寸变大, 微缺陷减小, 薄层损耗因子产生混合取向, 损耗因子增加, 阻尼性能提高. 在高频下, 由于补偿效果, 涂层中混晶取向的晶界缺陷消失, 阻碍了涂层阻尼性能进一步提高. 基底温度为 400 ℃, 激振频率为 55 Hz 时阻尼性能最好.

**关 键 词:** 阻尼特性; ZrO<sub>2</sub> 涂层; 微观结构; 动态力学分析仪; 电子束物理气相沉积

中图分类号: TG 156

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)10-1501-05

## Influence of ZrO<sub>2</sub> Coating on Basement Damping Characteristics

DU Guang-yu, TAN Zhen<sup>2</sup>, LIN Zeng<sup>1</sup>, BA De-chun<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Institute of Technology, Shenyang Radio and TV University, Shenyang 110004, China. Corresponding author: BA De-chun, E-mail: dchba@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The ZrO<sub>2</sub> coatings were deposited onto TC4 substrate by electron beam physical vapor deposition to explore the mechanism of its effect on the damping of the substrate. The surface morphology and structural properties of the coatings were characterized by SEM and XRD, while the damping properties of the coatings were measured using the dynamic mechanical analyzer (DMA). The results showed that, with the temperature increasing, the grain size becomes larger, the micro-defects decrease, the thin layer loss factor produces a hybrid orientation, the loss factor increases, and the damping performance improves. At high frequencies, due to the compensation effect, the grain boundaries defects of the mixed crystal orientation in the coating disappear, which hinders the further improvement of the damping characteristics of the coating. The damping performance is the best when the substrate temperature is 400 ℃ and the frequency is 55 Hz.

**Key words:** damping characteristics; ZrO<sub>2</sub> coatings; microstructure; dynamic mechanical analyzer (DMA); PE-PVD

随着现代航空发动机不断向高转速、高温、高压方向发展, 其关键结构件在整个服役过程中由振动应力水平较高所引发的疲劳破坏问题越来越突出. 如何有效地进行振动抑制, 降低振动水平及低振动损伤故障发生的可能性成为目前亟待解决的重要问题. 在现有结构的基础上, 采用涂层阻尼实现对构件振动的抑制成为一种重要的阻尼手段, 也是目前界面阻尼应用最多的方法. 高分子有机涂料是现今应用最广泛的阻尼涂层材料<sup>[1-3]</sup>.

然而, 具有黏弹性的高分子有机材料虽然有突出的阻尼特性, 但由于其性能过分依赖温度和环境, 限制了它们的应用. 近年来, 随着涂层制备手段和工艺的不断进步及涂层特性研究的不断深入, 对于金属、陶瓷及其他一些化合物等无机类涂层材料的阻尼特性的研究引起了学者的关注<sup>[4-5]</sup>. 氧化锆陶瓷涂层具有良好的隔热性能、抗热冲击、抗高温氧化性能, 被广泛地应用在抗高温、抗热蚀的热障涂层中, 但其阻尼特性仍有待研究<sup>[6-10]</sup>. 本

文采用电子束蒸发镀膜的方法以钛合金 Ti-6Al-4V (TC4) 为基底制备 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷涂层,研究涂层对基底阻尼特性的影响规律,探讨氧化锆陶瓷涂层在起到提高改善航空发动机叶片隔热、抗热冲击、抗高温氧化作用之外的阻尼性能。

## 1 实验

### 1.1 实验设备及材料

膜层制备设备采用 DZS700 型电子束蒸发与电阻蒸发复合镀膜机,其主要参数如表 1 所示。

| 表 1 镀膜机主要参数<br>Table 1 Main parameters of coating machine |                         |
|---|-------------------------|
| 变量  | 值                       |
| 真空室尺寸/mm  | φ890 × 838              |
| 极限真空/Pa   | 6.67 × 10 <sup>-5</sup> |
| 电子枪最大功率/kW  | 6                       |
| 基片转速/(r·min <sup>-1</sup> )                               | 0 ~ 50                  |

测试设备为 Philip 公司的 X'Pert PRD 型 X-ray 衍射仪,SSX-550 扫描电镜和 Q800DMA 测试仪。涂层材料为氧化钇部分稳定氧化锆粉末 (8% YSZ)。基底材料为钛合金 Ti-6Al-4V (TC4)。

### 1.2 实验方法

涂层制备实验方法:首先将 TC4 基底利用线切割加工成尺寸为 60 mm × 10 mm × 1.5 mm 的样片。对表面进行机械抛光,再用丙酮和酒精进行超声波清洗,烘干后放入真空室。真空度达到 5 × 10<sup>-4</sup> Pa 时,通过电子束蒸发将膜层蒸镀在 TC4 基片上。在 300 mA 束流和不同基片温度 (400, 500, 600 °C) 下制备 ZrO<sub>2</sub> 涂层。通过控制沉积时间保证涂层的厚度为 70 μm。

样品检测方法:样品物相分析采用 X 射线衍射仪,实验测定时选用 Cu (Kα) 靶作为入射光源 (λ = 0.154 06 nm),用低掠射角平行光束衍射检测薄表层的物相结构,管电压为 35 kV,管电流为 40 mA,测量范围为 5° ~ 90°,步长为 0.033°。采用扫描电子显微镜 (SEM-EDS) 分析样品形貌及成分。利用动态机械分析仪 (DMA) 对涂层样品的阻尼特性进行测试。在室温条件下,采用三点弯曲法测试涂层样品的储能模量 (E') 和损耗模量 (E''),从而得到涂层样品的阻尼性能 (Q<sup>-1</sup>)。

$$Q^{-1} = E''/E'$$

(1)

频率-阻尼测试采用频率扫描模式,室温下应变振幅设定为 60 μm,频率扫描范围为 0 ~

200 Hz。应变-阻尼测试采用应变扫描模式,频率设定为 50 Hz,在室温下应变振幅范围为 0.5 ~ 250 μm。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 形貌及成分分析

实验制得的 ZrO<sub>2</sub> 涂层微观组织为垂直于基底表面的柱状晶结构,如图 1 所示。涂层表面平整,与基片结合性好。

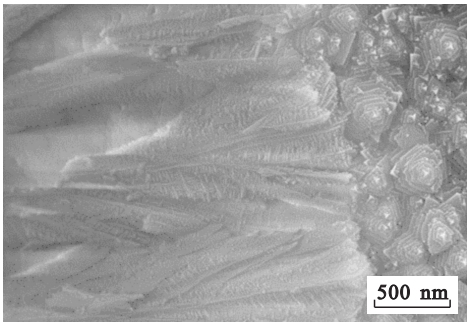


图 1 ZrO<sub>2</sub> 涂层的柱状晶结构  
Fig. 1 Columnar structure of ZrO<sub>2</sub> coating

蒸发束流为 300 mA,基片温度分别为 400, 500 和 600 °C 时,ZrO<sub>2</sub> 涂层的表面形貌如图 2 所示。

涂层形貌及 Nano measurer 测量分析发现:在低温下制备的涂层颗粒呈三角形,表面晶粒有明显的晶界,晶粒较为细小;随着温度的升高,三角形的尺寸逐渐增大,涂层的晶粒逐渐增大;当基片温度到达 600 °C 时,晶粒尺寸较 500 °C 增大不明显,但涂层晶粒的棱角变得更圆润,晶粒更易团聚相连组成大的晶粒团,并且晶粒之间的间隙很小。Nano measurer 测量 SEM 图后的取样统计见表 2。

| 表 2 Nano measurer 测量 SEM 图片的取样统计<br>Table 2 Statistical results of SEM by nano measurer |        |       |        |       |    |
|---|--------|-------|--------|-------|----|
| 基片温度  | 最大粒径   | 最小粒径  | 平均粒径   | 组距    | 组数 |
| °C  | nm     | nm    | nm     | nm    |    |
| 400   | 109.82 | 57.13 | 78.89  | 5.30  | 10 |
| 500   | 203.29 | 75.34 | 126.04 | 12.90 | 10 |
| 600   | 278.95 | 81.72 | 128.77 | 19.80 | 10 |

利用 EDS 可以得到涂层材料中元素的质量分数和原子分数,结果显示温度及蒸发束流对涂层化学成分影响并不明显。

### 2.2 物相分析

300 mA 时不同温度下沉积 ZrO<sub>2</sub> 涂层的衍射

图谱如图 3 所示. 将样品 XRD 图谱与标准 PDF 衍射卡片对比可知: 图中各级衍射峰与四方相氧化钇稳定氧化锆 (PDF#70 - 4429) 匹配性很好. 由各峰的晶面指数可知: 这三组样品除具有 ZrO<sub>2</sub> 的特征衍射峰 (101), (200), (211) 及 (202) 之外, 还有新峰 (002) 出现, 约在 2 $\theta$  为 35°, 74° 附近. 这证明样片上均是 ZrO<sub>2</sub> 涂层, 且涂层都不存在单斜相氧化锆 (m - ZrO<sub>2</sub>) 和立方相氧化锆 (c - ZrO<sub>2</sub>) 晶体结构, 说明 Y<sup>3+</sup> 已扩散到 ZrO<sub>2</sub> 的晶格中, 导致其以四方相 (t - ZrO<sub>2</sub>) 存在.

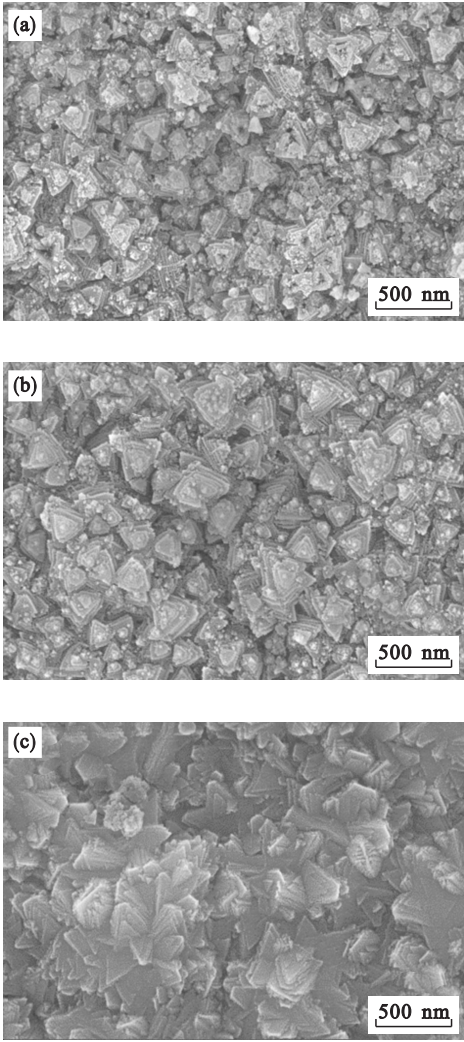


图 2 ZrO<sub>2</sub> 涂层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of ZrO<sub>2</sub> coatings

(a)—400 °C; (b)—500 °C; (c)—600 °C.

由图 3 可知: (101) 晶向的晶面间距  $d = 0.295\ 93\ \text{nm}$ , 而 (211) 晶向的晶面间距  $d = 0.154\ 35\ \text{nm}$ , 因此 (211) 晶面相对 (101) 晶面其间距更小, 具有密排特性. 当基片温度为 600 °C 时, (002) 峰消失, 衍射峰主要为 (101), (211) 晶面的混合取向.

由于涂层原子的沉积速率和在该温度下涂层

形核及生长速率的相对值发生变化, 在高束流条件下, 涂层的沉积速率较快, 涂层原子不能到达最优位置结晶, 出现具有密堆积特性的 (211) 晶面择优生长.

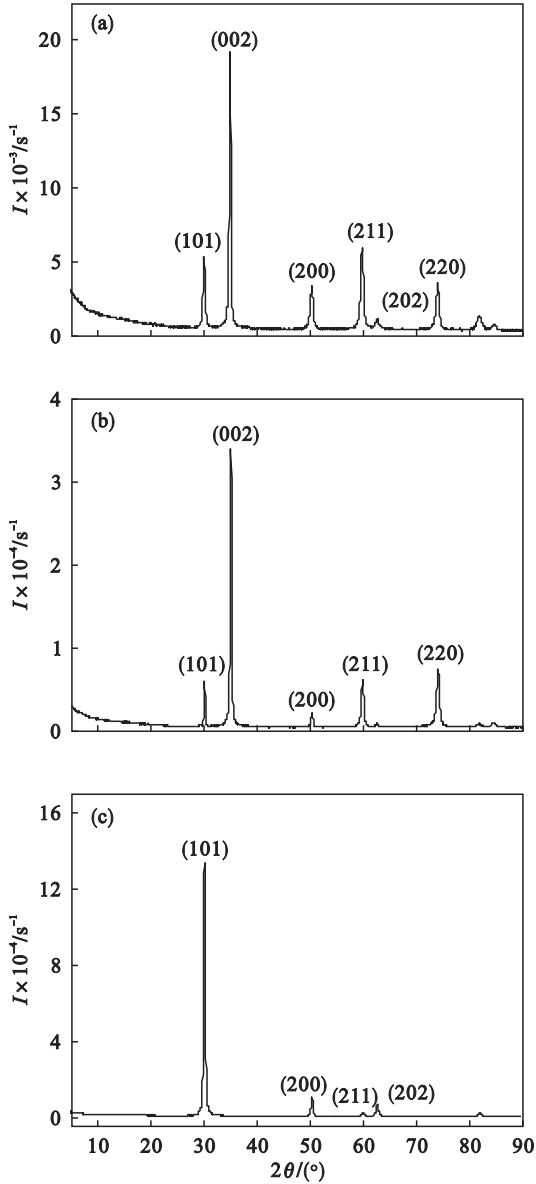


图 3 300 mA ZrO<sub>2</sub> 涂层的衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZrO<sub>2</sub> coatings at 300 mA

(a)—400 °C; (b)—500 °C; (c)—600 °C.

通过观察不同温度下 EB - PVD 制备的氧化锆涂层的相结构和晶粒取向的变化, 得到在其他条件不变的情况下, 沉积温度越低, 涂层原子到达基片时, 扩散迁移成膜的能力很弱, 沉积的原子不断形成新的晶核, 越利于形成晶粒细小的组织结构<sup>[11]</sup>. 基体加热能够提供吸附涂层原子额外的扩散、迁移能量, 使原子在基体上较好地扩散、迁移和重新排列, 最终会使得晶粒的尺寸变大<sup>[12]</sup>, 从而导致涂层的晶界减少, 微观结构发生变化.



2.3 阻尼测试

采用双悬臂测量法,利用动态机械分析仪 (DMA)进行阻尼测试.图 4 为损耗因子随频率的变化曲线.

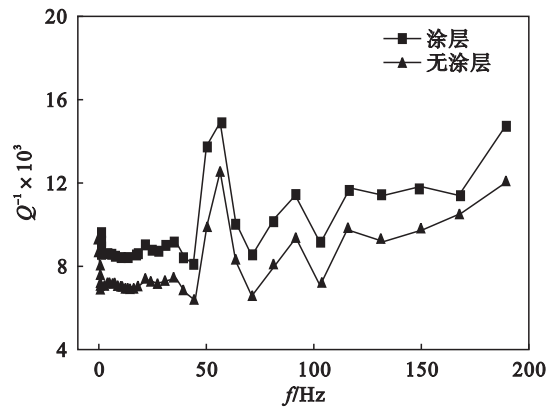


图 4 损耗因子随频率变化曲线

Fig. 4 Change of loss factor with frequency

由图 4 可知:损耗因子的走势大致相同,但涂层样品损耗因子的平均值较高;有  $\text{ZrO}_2$  涂层的基片在 55 Hz 左右表现出高阻尼.

激振频率对样品的损耗因子的影响机理较为复杂:材料内部存在如晶界、位错等原子级微观结构.随着频率的增大,这些微观结构等在高频下会产生补偿变形,这一变化不利于阻尼性能的提高,但同时这一变化会因为原子间的相互作用的增加产生更多的能量损耗<sup>[13]</sup>.因此,随着频率的增加,损耗因子的变化会发生较大波动,但整体是上升的.

3 涂层结构对阻尼性能的影响

在 300 mA 下,分别在基片温度为 400,500 和 600 °C 下制备涂层,在 DMA 上测试三组样品的损耗因子 ( $Q^{-1}$ ) 随应变和频率的变化曲线,如图 5 所示.

由图 5 可知,三组样品的损耗因子都呈现了应变相关和频率相关性,400 °C 制备涂层的阻尼性能最强,600 °C 制备涂层的阻尼性能最弱.400 °C 制备涂层的损耗因子能在 0 ~ 200 Hz 范围内保持较好的阻尼性能.

结合 XRD 分析结果可知:温度越低,涂层中晶粒的尺寸越小,会产生更多的晶粒边界,而这些晶界具有黏滞行为;在基片和涂层受到激振力时,晶界会受到切应力的作用产生弛豫现象<sup>[14]</sup>,能够提高涂层的阻尼特性.结合涂层结构,由于基片温度越低,涂层原子到达基片时,扩散迁移能力很

弱,沉积的原子不断形成新的晶核,最终形成的涂层晶粒细小,晶界较多<sup>[15]</sup>.同时,涂层基底温度越高涂层的主峰越突出,涂层晶粒更加整齐.因此,晶粒尺寸越小,晶粒生长趋于杂乱更利于涂层阻尼性能的提升<sup>[16-18]</sup>.此外由于温度较低,涂层的结晶性不好,涂层容易形成较多晶粒缺陷、位错和微裂纹等,这些导致样品在受到交变应力作用时,内摩擦和晶界滑移损失的能量较多,所以在低温下制得涂层有较高的阻尼性能.在 400 °C 制备涂层的损耗因子最大,600 °C 最小.并且,根据频变扫描结果,可以得出由晶界产生的损耗可以在高频下不受补偿变形影响.

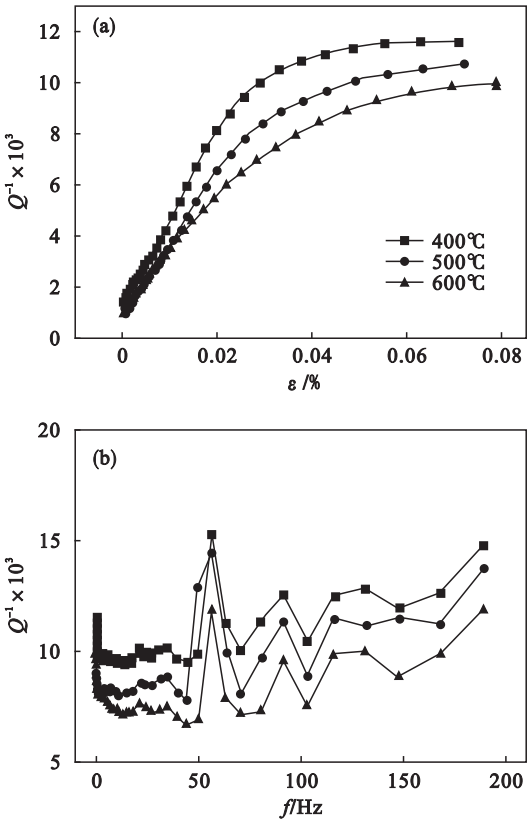


图 5 阻尼损耗因子随应变和频率的变化

Fig. 5 Change of loss factor with strain and frequency

4 结 论

本文采用电子束物理气相沉积的方法在 TC4 基底上制备  $\text{ZrO}_2$  涂层,并对涂层进行了表征测试,结果表明, $\text{ZrO}_2$  涂层能够明显提高基底的阻尼性能,敷涂层能显著增加基底的损耗因子,涂层系统在应变 0.02% ~ 0.08% 范围内能使基底损耗因子增加约 0 ~ 60%.改变涂层制备时的基底温度,可以影响涂层的晶体结构,600 °C 时 (002) 峰消失,衍射峰主要为 (101), (211) 晶面的混合取向,晶粒尺寸变大,涂层晶界减少.相反,温度降

低使晶粒细化,基底温度为 400 ℃ 时涂层的阻尼性能最强,并且通过 DMA 测试可以得到,激振频率为 55 Hz 时表现的阻尼性能最好.

参考文献:

[ 1 ] Platus D L. Negative-stiffness-mechanism vibration isolation system [ C ]//Proceedings of the SPIE-the International Society for Optical Engineering. San Jose: International Society for Optical Engineering,1999:98 – 105.

[ 2 ] Carrella A,Brennan M J, Waters T P. Static analysis of a passive vibration isolator with quasi-zero-stiffness characteristic[J]. *Journal of Sound and Vibration*,2007,301 (3):678 – 689.

[ 3 ] Kovacic I,Brennan M J, Waters T P. A study of a nonlinear vibration isolator with a quasi-zero stiffness characteristic [ J ]. *Journal of Sound and Vibration*, 2008, 315 ( 3 ): 700 – 711.

[ 4 ] Le T D, Ahn K K. A vibration isolation system in low frequency excitation region using negative stiffness structure for vehicle seat [ J ]. *Journal of Sound and Vibration*,2011, 330(26):6311 – 6335.

[ 5 ] Yang J, Xiong Y, Xing J. Dynamics and power flow behavior of a nonlinear vibration isolation system with a negative stiffness mechanism [ J ]. *Journal of Sound and Vibration*,2013,332(1):167 – 183.

[ 6 ] 肖斌,李彪,夏春燕,等. 基于功率流法双层隔振系统振动传递[J]. 机械工程学报,2011,47(5):106 – 113.  
(Xiao Bin,Li Biao,Xia Chun-yan,et al. Power flow method used to vibration transmission for two-stage vibration isolation system [ J ]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2011,47(5):106 – 113. )

[ 7 ] Zhou N,Liu K. A tunable high-static-low-dynamic stiffness vibration isolator[J]. *Journal of Sound and Vibration*,2010, 329(9):1254 – 1273.

[ 8 ] Carrella A,Brennan M J, Waters T P,et al. On the design of

a high-static-low-dynamic stiffness isolator using linear mechanical springs and magnets[ J ]. *Journal of Sound and Vibration*,2008,315(3):712 – 720.

[ 9 ] Virgin L,Davis R. Vibration isolation using buckled struts [ J ]. *Journal of Sound Vibration*,2003,260:965 – 973.

[ 10 ] Szemplińska-Stupnicka W, Bajkowski J. The 1/2 subharmonic resonance and its transition to chaotic motion in a non-linear oscillator [ J ]. *International Journal of Non-Linear Mechanics*,1986,21(5):401 – 419.

[ 11 ] Murata A,Kume Y,Hashimoto F. Application of catastrophe theory to forced vibration of a diaphragm air spring [ J ]. *Journal of Sound and Vibration*,1987,112(1):31 – 44.

[ 12 ] Hayashi C,Shepard S,Winkler I,et al. Nonlinear oscillations in physical systems[M]. New York:McGraw-Hill,1964.

[ 13 ] Ravindra B, Mallik A. Performance of non-linear vibration isolators under harmonic excitation[J]. *Journal of Sound and Vibration*,1994,170(3):325 – 337.

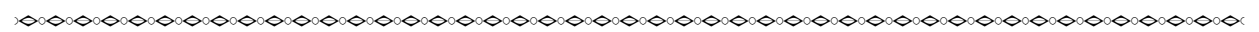
[ 14 ] 高雪,陈前,滕汉东. 液固混合介质隔振系统的主共振分析 [ J ]. 机械工程学报,2012,48(15):90 – 95.  
(Gao Xue,Chen Qian,Teng Han-dong. Primary resonance analysis of solid and liquid mixture vibration isolation system [ J ]. *Journal of Mechanical Engineering*,2012,48(15):90 – 95. )

[ 15 ] Kovacic I, Brennan M J, Lineton B. On the resonance response of an asymmetric Duffing oscillator [ J ]. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 2008, 43 (9):858 – 867.

[ 16 ] Shin S,Kwon M,Cho W,et al. The effect of grain size on the damping capacity of Fe-17 wt% Mn[J]. *Materials Science & Engineering A*,2017,683:187 – 194.

[ 17 ] Nielsen J,Jacobsen T. Three-phase-boundary dynamics at Pt/YSZ microelectrodes[J]. *Solid State Ionics*,2007,178(13):1001 – 1009.

[ 18 ] Ranganathan R,Ozisik R,Kebllinski P. Viscoelastic damping in crystalline composites: a molecular dynamics study [ J ]. *Composites Engineering:Part B*,2016,93:273 – 279.



(上接第 1500 页)

[ 6 ] Shi Y,Yao Y P,Fei J Y. Analysis of bulk temperature field and flash temperature for locomotive traction gear [ J ]. *Applied Thermal Engineering*,2016,99:528 – 536.

[ 7 ] Zhu D, Hu Y. Effects of rough surface topography and orientation on the characteristics of EHD and mixed lubrication in both circular and elliptical contacts [ J ]. *Tribology Transactions*,2001,44(3):391 – 398.

[ 8 ] Masjedi M,Khonsari M M. On the prediction of steady-state wear rate in spur gears [ J ]. *Wear*, 2015, 342/343:

234 – 243.

[ 9 ] Zhang J G,Liu S J, Fang T. On the prediction of friction coefficient and wear in spiral bevel gears with mixed TEHL [ J ]. *Tribology International*,2017,115:535 – 545.

[ 10 ] 王晓亮. 高速滚动轴承的混合润滑性能及疲劳寿命研究 [ D ]. 北京:北京理工大学,2014.  
(Wang Xiao-liang. Research on mixed lubrication performance and fatigue life of high-speed rolling bearing [ D ]. Beijing:Beijing Institute of Technology,2014. )