EB-PVD 工艺参数对沉积 Ti-Al 薄板的影响

马 李^{1,2},滕 敏³,孙 跃¹,赫晓东¹

(1. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所,哈尔滨 150080, mali2008@ hit. edu. cn;

2. 台州学院 物理与电子工程学院,浙江 台州 318000; 3. 哈尔滨空调股份有限公司,哈尔滨 150088)

摘 要:为了获得采用 EB-PVD 技术制备 Ti-Al 薄板的合理工艺参数,分析了 Ti-Al 薄板在实际试验条件下的蒸发与沉积过程.采用相关热学理论,结合分析试验的方法并依照 EB-PVD 工艺特点,对蒸气粒子的传输、饱和蒸气压对蒸发原子的影响以及 Al 的再蒸发进行了研究.结果表明:EB-PVD 工艺制备 Ti-Al 薄板的最佳 靶基距为 280 mm;饱和蒸气压的差异使得材料截面呈现分层特征;加入 Nb 片可以减小由于 Ti、Al 的蒸发速 率差异导致的沉积材料与靶材之间的成分偏差,Al 在基板上的 2 次蒸发可忽略不计.工艺参数的合理设计 及在熔池中添加 Nb 金属,能够提高 Ti-Al 薄板的沉积速率,并降低由于元素饱和蒸气压的差别对成分偏析的影响.

Effect of processing parameter on Ti-Al thin sheet deposited by EB-PVD technology

MA Li^{1, 2}, TENG Min³, SUN Yue¹, HE Xiao-dong¹

(1. Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China, mali2008@ hit. edu. cn;2. College of Physics and Electronic Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China;

3. Harbin Air Conditioning Co. LTD, Harbin 150088, China)

Abstract: The evaporation and deposition process of Ti-Al thin sheet under actual experiment conditions was analyzed to obtain proper processing parameters of Ti-Al thin sheet prepared by EB-PVD technology. By using thermotics theory with experimental analysis and according to the trait of EB-PVD technology, the transfer of e-vaporating particles, the effect of saturated vapor pressure on different atoms and the re-evaporation of Al were studied. The results indicate that the optimal source-substrate distance is about 280 mm, and the cross section of deposit presents natural lamination due to the deviation of saturated vapor pressure between Ti and Al element. The addition of Nb tablet on target can reduce component deviation between deposit and target resulted from the diversity of evaporating rate of component. Besides, the effect of saturated vapor pressure on the component deviation can be reduced by the proper design for processing parameters and the introduction of Nb tablet on target can be more design for processing parameters and the introduction of Nb into molten pool.

Key words: EB-PVD; mean free path; probability of collision; source-substrate distance; saturation vapor pressure

基于在 650~850 ℃中温区间能够替代目前

收稿日期: 2008-02-08.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50304007).

赫晓东(1961—),男,教授,博士生导师.

使用的 Ni 基高温合金作为热防护系统面板蒙皮 材料的轻量化选材要求,具有密度低、耐高温、高 比强度的 TiAl 基合金薄板的相关研究得到日益 重视,但 TiAl 的本征脆性使得制备 TiAl 基合金薄

作者简介: 马 李(1974--), 男, 博士, 讲师;

板的难度很大^[1]. 轧制采用的粉末活化(RP)和箔 片活化(RF)技术、磁控溅射、喷涂等工艺尽管能 够制备 TiAl 薄板,但都分别存在着致密度低、易 引入夹杂、均匀性差、沉积速率难以满足要求等缺 点^[2]. 与这些工艺相比,电子束物理气相沉积 (EB-PVD)技术具有:1)工序简单,近净成形;2) 具有很高的沉积速率和较好的工艺可重复性;3) 沉积过程在真空条件下进行,可以防止薄板被污 染和氧化;4)几乎可以蒸发所有物质,为制备任 意组分的薄板提供了机会;5) 电子束功率易于调 节,束斑形状、尺寸和位置易于控制,有利于精确 控制板厚.目前,采用 EB-PVD 技术已成功制备了 系列高温合金薄板及微层板,这为采用该技术制 备 TiAl 合金薄板提供了有价值的参考^[3-4].

EB-PVD 制备 TiAl 基合金薄板是一个真空沉积过程,在这个过程中,从靶材表面熔池逸出的气相粒子传输到基板表面时,可能存在吸附、扩散、凝聚或脱附等多种状态.影响薄板微观结构及成板质量的工艺参数非常多,如:真空度、基板温度、沉积速率、靶基距(靶材与基板间的垂直距离)、基板表面形貌等,这些工艺参数交互作用共同决定气相粒子在基板表面的运动与薄膜生长,从而影响薄板的微观结构及宏观性能.

1 Ti-Al 薄板的制备工艺过程

试验中靶材为 Ti-48at% Al 合金靶,基板材料 为 φ1 m 的圆形不锈钢片,基板采用固定电阻式 加热器进行加热. 坩埚和基板之间的原始垂直距 离为 500 mm. 通过基板可利用轴向传动装置上 下移动,以获得合适的靶基距.

蒸发沉积过程中,先在基板上先沉积一层厚 度为10 µm 左右的 BN 作为分离层,以便于在沉 积完成后使 TiAl 薄板从基板上分离,之后蒸发 TiAl 靶.随着基板的不断旋转,靶材表面熔融的金 属蒸气沉积到基板上,逐渐形成具有一定厚度的 薄板.沉积过程中真空度低于4.6×10⁻³ Pa,束流 强度1~2 A,基板温度保持在1000 K.沉积完毕 后,继续保持高真空状态,待基板自然冷却至 50 ℃以下时,打开真空室,取下材料.

2 工艺过程的理论分析

2.1 气相原子的平均自由程

合金中各元素原子的蒸发过程可以被看作是 各自独立的过程,就像它们在纯元素蒸发时的情 况一样^[5].

真空室的背底压强较低,其残余气体分子的

影响可以忽略不计,假设蒸发过程中只有 Ti、Al 两种原子,原子的质量、有效直径、原子数密度和 平均速率分别为 $m_i \ d_i \ n_i$ 和 $\bar{\nu}_i$, i 为元素, $\bar{\nu}_{AI/Ti}$ 为 Al 原子相对于 Ti 原子的运动速率, Al 原子和 Ti 原子速率相互独立,根据等几率统计假设及 Maxwell 速率分布率^[6],有

$$\bar{\nu}_i = (8KT/m_i)^{1/2}.$$
 (1)

式中: *T* 为混合气体的温度, *K* 为 Boltzmann 常数, 其值为 1. 380 5 × 10⁻²³ J/K. 可得

$$\bar{\nu}_{\rm AVTi} = \sqrt{\left(\bar{\nu}_{\rm AI}\right)^2 + \left(\bar{\nu}_{\rm Ti}\right)^2} = 2\sqrt{2KT(m_{\rm AI}^{-1} + m_{\rm Ti}^{-1})/\pi}.$$
(2)

根据原子的碰撞几何关系,可知 Al 原子之间 相互碰撞的平均碰撞频率为

$$\bar{Z}_{\rm AVAl} = \sqrt{2} \pi d_{\rm Al}^2 \,\bar{\nu}_{\rm Al} n_{\rm Al}. \tag{3}$$

Al 原子与 Ti 原子之间相互碰撞的平均碰撞 频率为

$$\overline{Z}_{AVTi} = \pi \left(\frac{d_{AI}}{2} + \frac{d_{Ti}}{2} \right)^2 \overline{\nu}_{AVTi} n_{Ti} = \frac{\pi}{4} (d_{AI} + d_{Ti})^2 \overline{\nu}_{AVTi} n_{Ti}.$$
(4)

由式(3)和式(4)可知 Al 原子总的平均碰撞 频率为

$$\overline{Z}_{AI} = \overline{Z}_{AI/AI} + \overline{Z}_{AI/Ti} = \sqrt{2} \pi d_{AI}^2 \, \overline{\nu}_{AI} n_{AI} + \frac{\pi}{4} (d_{AI} + d_{Ti})^2 \overline{\nu}_{AI/Ti} n_{Ti}.$$
(5)

AI 原子的平均目由程
$$\lambda_{AI}$$
 为
 $\bar{\lambda}_{AI} = \bar{\nu}_{AI}/\bar{Z}_{AI} = \bar{\nu}_{AI}/[\sqrt{2}\pi d_{AI}^2 \bar{\nu}_{AI} n_{AI} + \frac{\pi}{4}(d_{AI} + d_{TI})^2 \bar{\nu}_{AI/TI} n_{TI}].$
(6)

将式(1)和式(2)代入式(6)可得

$$\overline{\lambda}_{\rm AI} = \frac{1}{\pi} \Big[\sqrt{2} \pi d_{\rm AI}^2 n_{\rm AI} + \frac{1}{4} (d_{\rm AI} + d_{\rm Ti})^2 \sqrt{\frac{m_{\rm AI} + m_{\rm Ti}}{m_{\rm Ti}}} n_{\rm Ti} \Big] \cdot$$
(7)

根据同样的方法可以确定 Ti 原子的平均自由程公式为

$$\overline{\lambda}_{\text{fi}} = \frac{1}{\pi} \Big[\sqrt{2} \pi d_{\text{fi}}^2 n_{\text{fi}} + \frac{1}{4} (d_{\text{Al}} + d_{\text{fi}})^2 \sqrt{\frac{m_{\text{Al}} + m_{\text{fi}}}{m_{\text{Al}}}} n_{\text{Al}} \Big].$$
(8)

原子数密度 n_i 与压强和温度有关,在稳态蒸 发条件下,假设蒸气中 Ti、Al 原子的比例与蒸发 源的成分比例相一致,则蒸气中组元的原子数密 度为

$$n_i = \frac{p}{KT} \times \omega_i \tag{9}$$

式中: p 为真空室压强,根据真空计测量为1.33 × 10^{-2} Pa;混合气体的温度 T 根据热电偶测得,其

值约为1000 K; ω_i 为合金靶中的成分摩尔百分 含量,其中:Ti占52%,Al占48%.根据上述推导 并代入相关数据,即可得到表1所列出的计算 结果.

表1 蒸发 Ti-Al 合金过程的原子碰撞统计结果

原子	原子数密度/	平均速率/	平均碰撞频	平均自由
	(m ⁻³)	$(\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1})$	率/(s ⁻¹)	程/m
Al	4. 31 × 10 ¹⁷	920	262	3. 51
Ti	4. 67 × 10^{17}	691	206	2.62

2.2 靶基距的选择

根据表 1 的结果,可知设备的原始靶基距 L (550 mm)较大程度地低于原子的平均自由程.但 制备过程中蒸发的锭料原子存在着碰撞几率,碰 撞几率的大小对工艺有一定影响.为考察这种影 响,确定靶基距,建立如图 1 所示的模型.图 1 中 L 为靶技距, N_0 为蒸发的原子数, $\bar{\nu}$ 为蒸发原子的 平均速率, ψ 为碰撞几率.设 N_x 为蒸发原子经过 x 路程后仍未遭到碰撞的原子数, $N_{x+\Delta x}$ 为蒸发原子 经过 x + Δx 路程后仍未遭到碰撞的原子数.



图 1 Ti-Al 合金靶蒸发过程示意图 在 Δx 距离内,发生碰撞的蒸发原子数可表 示为 $N_x \cdot \psi \cdot \Delta t$,而 $\Delta t = \Delta x / \bar{\nu}$,于是有

 $N_x - N_{x+\Delta x} = -N_x \cdot \psi \bar{\nu}^{-1} \cdot \Delta x.$ (10) 式中:"-"为每当有一个蒸发原子与其它原子碰撞 时,则没有碰撞的原子数就少一个,由 $\lambda = \bar{\nu}/\psi$ 得

$$\Delta N_x = -\lambda^{-1}N_x \cdot \Delta x.$$
 (11)
令 $\Delta x \rightarrow 0$,式(11) 变成微分形式,积分后可得
 $N/N_0 = e^{-L\lambda}.$ (12)

根据式(12)可求得原子经过 L 路程未发生 碰撞的几率为

$$f_c = 1 - e^{-L/\lambda}.$$
 (13)

由式(13)可知,当 $L = \lambda$ 时,碰撞几率约为 63%,当 $L = 0.1 \lambda$ 时,即蒸发源到基片的距离L为平均自由程 λ 的1/10时,碰撞几率大大降低, 约为9%,较低的碰撞几率有利于获得较好的沉 积工艺.研究表明:靶基距越低,蒸发粒子的碰撞 几率越小,粒子的能量损失小,同时蒸发粒子到达 基底的时间缩短,蒸发粒子散射到基底外的数目 也减少,使得材料沉积速率提高,并有效地避免了 靶材的浪费.但若采用过低的靶基距,大基片容易 遮挡电子束而影响蒸发;小基片又不能满足尺寸 需要;同时材料厚度均匀性变差^[7].结合原子平 均自由程、碰撞几率并考虑真空室内的具体结构, 将材料制备的靶基距定为 280 mm.

2.3 饱和蒸气压对蒸发过程的影响

采用单源蒸发沉积二元合金靶时,决定其组分的基础是蒸气分压强定律和反映合金凝聚的热力学性质的朗穆尔(Langmuir)方程^[8]为

 $\alpha_{\nu 1} = \alpha \cdot 4.4 \times 10^{-4} \cdot p_s (M/T)^{1/2}.$ (14) 式中: $\alpha_{\nu 1}$ 为蒸发速率,g·cm⁻²s⁻¹, α 为蒸发系数,取决于蒸发物的表面性质($\alpha \le 1$), p_s 为温度 *T*时的饱和蒸气压,*M* 为蒸发物料的原子量,*T* 为 蒸发物料的绝对温度.式(14)确定了蒸发速率、 蒸汽压和温度之间的关系.

采用单坩埚熔融 Ti-Al 靶材时,熔池中有 Ti 和 Al 两组元,设其含量分别为 X_{Ti}、X_{Al},原子量分 别为 M_{Ti}、M_{Al}. 假定蒸气的凝聚系数为 1,即熔池 上方蒸气中 Ti 和 Al 元素的含量与蒸镀材料的成 分一致,蒸镀材料中的含量分别为 X_{Ti}、X'_{Al}. 当合 金被蒸发时,熔池上方蒸气压强 p 由分压 p_{Ti} 和 p_{Al} 组成,即

$$p = p_{\mathrm{Ti}} + p_{\mathrm{Al}}.$$
 (15)

当熔池温度一定时,合金熔池中组元 i 的挥 发与其饱和蒸气压有着密切的关系,其蒸气压为

$$p_i^e = \chi_i \gamma_i p_i^0. \tag{16}$$

式中: χ_i 为合金熔体中组元 i 的摩尔分数, γ_i 为组 元 i 在合金熔体中的活度系数, p⁰_i 为纯组元 i 的饱 和蒸气压. 熔池上方的蒸发速率比值为

$$\frac{\alpha_{\mathrm{Ti}}}{\alpha_{\mathrm{Al}}} = \frac{\gamma_{\mathrm{Ti}}}{\gamma_{\mathrm{Al}}} \cdot \frac{\chi_{\mathrm{Ti}}}{\chi_{\mathrm{Al}}} \cdot \frac{p_{\mathrm{Ti}}^{0}}{p_{\mathrm{Al}}^{0}} \left(\frac{M_{\mathrm{Al}}}{M_{\mathrm{Ti}}}\right)^{1/2} \approx \frac{X'_{\mathrm{Ti}}}{X'_{\mathrm{Al}}}.$$
 (17)

沉积材料的成分满足:

$$X'_{\rm Ti} + X'_{\rm Al} = 1.$$
(18)

联立式(17)、式(18),可得

$$\begin{cases} X_{\text{Ti}}' = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{\text{Ti}}}{\gamma_{\text{AI}}} \cdot \frac{\chi_{\text{Ti}}}{\chi_{\text{AI}}} \cdot \frac{p_{\text{Ti}}^{0}}{p_{\text{AI}}^{0}} \left(\frac{M_{\text{AI}}}{M_{\text{Ti}}}\right)^{1/2}}, \\ X'_{\text{AI}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{\text{Ti}}}{\gamma_{\text{AI}}} \cdot \frac{\chi_{\text{Ti}}}{\chi_{\text{AI}}} \cdot \frac{p_{\text{Ti}}^{0}}{p_{\text{AI}}^{0}} \left(\frac{M_{\text{AI}}}{M_{\text{Ti}}}\right)^{1/2}}. \end{cases}$$

(19)

将活度系数 γ_i 、摩尔分数 χ_i 、纯组元的饱和蒸 气压 p_i^0 ,原子量 M_i 代入式(19)即可得到沉积材料 的 Ti 和 Al 元素的含量. 根据式(19) 计算得到 Al 元素的单位蒸发率在1 500 ℃时约为 Ti 元素的1 000 倍,在2 000 ℃时约为 Ti 元素的100 倍. 因此 合金元素的挥发主要是 Al 元素的挥发. 当Ti - Al 合金靶刚开始熔化蒸发时,由于 Al 和 Ti 的饱和 蒸气压和熔点不同, Al 比 Ti 要先蒸发,熔化蒸发 一段时间后, Al 和 Ti 的蒸发达到稳态. 为获得成 分与靶材接近一致的镀层,应提高靶材表面熔池 的温度,进而缩小 Ti、Al 元素的蒸发速率差值,解 决的方法之一是在熔池中加入高温金属(如 Nb、 W 等),以提高合金熔池的熔点,从而影响各个组 元的蒸发速率.

图 2 为熔池添加 Nb 片和没添加 Nb 片情况 下沉积材料中 Ti 元素沿截面的成分变化.可以看 到,未加 Nb 片时,沉积态材料存在一定的成分偏 析,靠近基板的一侧 Al 含量高,而背离基板的一 侧 Al 含量降低,而 Ti 的分布刚好相反.加入 Nb 片后,材料蒸发达到稳态的时间明显缩短,达到稳 态后的成分与靶材成分更为接近.这是由于合金 熔池中加入 Nb 后,使 Al 的活度减小,降低了熔池 中 Al 组元的饱和蒸气压的值,研究中发现,沉积 的 Ti – Al 层具有明显的分层现象,如图 3 所示, 从右上角的 EDS 线扫描可以看出,Ti 、Al 元素的 含量均沿沉积方向呈有规律的周期性梯度变化, 交替出现的深色与浅色区域分别为富 Al 区和富 Ti 区.





分析认为,这种分层现象也与 Ti、Al 元素的 饱和蒸气压差值较大有关.研究表明:对于饱和蒸 气压差值在 10³ 以内的化合物,经历沉积初期的 非平衡瞬态阶段后,将具有平衡的稳态阶段^[9]. 瞬态阶段是产生成分波动与偏离的阶段,稳态阶 段伴随一种动态的平衡状态,即真空度、电子束束 流和基板温度等参数稳定且不再发生变化,熔池 成分、高度与表面温度恒定,离开熔池的蒸气流成 分与进入熔池的靶材成分的百分比保持一致.



图 3 Ti – Al 薄板截面形貌及 EDS 分析 根据 Zinsmeister 的理论^[10],表征 TiAl 基合 金在沉积过程中的分解能力的经验参数 *K* 为

$$K = \frac{f_{\rm Al} \cdot p_{\rm Al}}{f_{\rm Ti} \cdot p_{\rm Ti}} \left(\frac{M_{\rm Ti}}{M_{\rm Al}}\right)^{1/2}.$$
 (20)

式中: f_{AI} , f_{Ti} 分别为元素 Al 和 Ti 的活度系数; p_{AI} , p_{Ti} 分别为元素 Al 和 Ti 在熔池中沉积温度下的蒸 气压; M_{AI} , M_{Ti} 为元素 Al 和 Ti 的原子质量.

由式(20)可知,当K=1时,蒸气流中成分与 靶材和熔池的成分保持一致;当K≠1时,具有较 高蒸气压的 Al 元素将首先被蒸发,随着沉积量的 增加,较低蒸气压的 Ti 元素也开始蒸发. 并且 K 值偏离1越大,初始蒸气流中成分与靶材成分的 差异也越大.由于蒸气流中成分含量存在波动,在 镀层中就不可避免存在成分的梯度变化. 沉积初 期,AI元素因饱和蒸气压高而首先蒸发,富 AI 蒸 气流中的大量 Al 粒子沉积到基板表面形成富 Al 区;此时由于靶材中Al的散失,导致Ti-Al靶材表 面熔池的成分富 Ti,进而蒸气流中的 Ti 含量增 加,使镀层渐渐由富 Al 向富 Ti 转变;随着靶材表 面熔池中Ti的蒸发散失,熔池和蒸气流中的Al含 量先后增加,此时富Ti的镀层表面也提高了Al的 沉积速率,两方面因素促成镀层渐渐由富 Ti 向富 Al 转变. 如此交替往复循环表现导致了 Ti-Al 镀 层成分中富Ti区和富Al区的周期变化,从而形成 分层.

3 Al 的二次蒸发对沉积的影响

基板温度是影响缺陷的重要因素.根据 Movchan 针对基板温度对材料微观结构影响建立 的物理气相沉积材料结构关系模型表明:在基板 温度较低的区域形成孔隙率较高的疏松结构,而 在基板温度较高的区域则形成致密结构.单英 春^[11]利用薄膜生长扩散模型及嵌入原子法研究 了基板温度对扩散过程的影响,结果表明在750~ 1000 K时,表面原子扩散现象趋向频繁,有利于 较致密材料的形成.

本试验中选择 1 000 K 作为基板的温度,而 该温度高于 Al 的熔点,因此存在 Al 的二次蒸发 (在蒸气压强较低时,即使低于熔点,也存在二次 蒸发),如果二次蒸发的速率过快,有可能对 Al 的 沉积产生影响,使得材料成分与熔池成分形成 偏差.

物质的饱和蒸气压与温度有关并近似于

$$p_s = K_1 e^{-k_2/T}.$$
 (21)

式中: K_1 , K_2 分别为物质常数, Al 蒸气的 K_1 , K_2 分别为 8. 33 × 10⁶, 3. 815 × 10⁴. 将式(21)代入式 (14), 得:

$$\alpha_{\nu 1} = \alpha \cdot 4.4 \times 10^{-4} \cdot K_1 (M/T)^{1/2} e^{-K_2/T}.$$
(22)

$$\alpha = 1, T = 1000 \text{ K} 代人式(22) 可得$$

 $\alpha_{\nu 1} = 1.87 \times 10^{-14} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s.}$

单位时间t内,单位面积s上的蒸发量 Q_1 为

 $Q_1 = \alpha_{v1} \cdot t \cdot s.$ (23) 沉积量 Q_2 为

 $Q_2 = \alpha_{D1} \cdot t \cdot s \cdot \rho.$ (24) 式中: α_{D1} 为假设凝结系数为1的条件下Al的沉积 速率,其值的范围为 1.67 × 10⁻⁹ ~ 1.67 × 10⁻⁵ m/s, ρ 为Al的密度,其值为2.7×10³ kg/m³.

联立式(23)和式(24)并代入以上数据,可 得 $Q_2/Q_1 = 2.41 \times 10^8 \sim 2.41 \times 10^{12}$. 计算结果 表明,Al 蒸气的再蒸发量远远小于沉积量,因此 可以忽略 Al 的二次蒸发对沉积材料成分的影响.

4 结 论

1) 推导了含有 Ti、Al 原子的混合气体的平均自由程计算公式,在制备工艺条件下,得到 Ti 原子和 Al 原子的平均自由程分别为 2.62 m 和 3.51 m.

2)根据原子碰撞几率结合设备结构及材料 制备需要,将靶基距定为280 mm.

3) Ti、Al 元素的饱和蒸气压差异,使薄板成 分沿沉积方向呈有规律的周期性梯度变化,并呈 现分层特征;熔池加入 Nb 片会在一定程度上减 小 Ti 和 Al 的蒸发速率差异,使得材料蒸发达到 稳态的时间明显缩短,达到稳态后的成分与靶材 成分更为接近. 4) 沉积过程中若基板温度高于 Al 的熔点, 将存在 Al 从基板表面的二次蒸发过程,但计算表 明,Al 蒸气的再蒸发量远远小于沉积量,因此可 以忽略 Al 的二次蒸发对沉积材料成分的影响.

参考文献:

- [1] DRAPER S L, KRAUSE D. Development and evaluation of TiAl sheet structures for hypersonic applications
 [J]. Materias Science and Engineering: A, 2007, 464 (1/2):330-342.
- [2] SHAGIEV M R, SALISHCHEV G A, SENKOV O N, et al. Properties of TiAl sheet pack-rolled at temperatures below 1 000 ℃[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(6):1329 1339.
- [3] 史丽萍, 赫晓东, 李垚, 等. EB PVD 金属/陶瓷微
 层复合材料的研究与应用[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(5):17-20.
- [4] 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[J]. 航空学报,2000, 21(Z1):30-34.
- [5] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北 京: 化学工业出版社, 1998: 27.
- [6] 丁巨成. 混合气体分子平均自由程的推证[J]. 泰山 学院学报, 2003, 25(3): 63-64.
- [7] TENHAEFF W E, GLEASON K K. Crosslinking of copolymer thin films by initiated chemical vapor deposition for hydrogel applications [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(12): 3543 - 3546.
- [8] STOWELL W R. Single source evaporation of a niobium based alloy containing volatile constituents [J]. J Vac Sci Technol, 1973, 10(4): 489-493.
- [9] MOVCHAN B A, Marinski G S. Gradient protective coatings of different application produced by EB-PVD
 [J]. Surface and Coatings Tehenology, 1998, 100 101: 309 315.
- [10] MOVCHAN B A, DEMCHISHIN A V. Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide[J]. Fiz Metal Metalloved, 1969, 28: 83 - 90.
- [11]单英春,赫晓东,李明伟,等. EB-PVD 工艺中基 板温度对材料形成过程的影响[J]. 宇航材料工艺, 2006,36(1):41-44.

(编辑 张 红)