

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.009

## 磁控溅射法制备氧化锆涂层及其绝缘性能研究

徐文慧, 刘杰, 袁志响, 吴泊鋆, 卢文壮\*

(南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016)

**摘要:** 电机轴承的绝缘对于提高电动汽车的电机寿命具有重要意义。采用直流反应磁控溅射方法和正交试验设计, 研究了工作气压、氧气流量和沉积温度对 $\text{ZrO}_2$ 绝缘涂层的影响。采用扫描电镜、X射线衍射仪及数字兆欧表对 $\text{ZrO}_2$ 涂层进行截面形貌、表面形貌、涂层厚度、物相结构及绝缘性能进行分析。结果表明: 绝缘电阻与涂层厚度的比值 $R/t$ 最低为 $635 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ 时, 涂层厚度为 $1.639 \mu\text{m}$ , 绝缘电阻值为 $1041 \text{ M}\Omega$ ; 制备的 $\text{ZrO}_2$ 涂层结构较为致密, 呈现非晶态或单斜相, 随着沉积温度和氧气流量的增加,  $\text{ZrO}_2$ 涂层结晶明显, 且有 $M\text{-ZrO}_2(-111)$ 晶面择优取向; 氧气流量对涂层厚度影响最大, 沉积温度对 $R/t$ 的影响最大; 涂层内部缺陷的增加和结构的疏松使得涂层绝缘性能降低, 而涂层结晶度的增高及 $M\text{-ZrO}_2(-111)$ 晶面的择优取向会使涂层绝缘性能增强。

**关键词:**  $\text{ZrO}_2$ 涂层; 绝缘性能; 涂层厚度; 微观结构; 磁控溅射

中图分类号: TB43

文献标识码: A

## Preparation and insulation properties of zirconia coating by magnetron sputtering

Xu Wenhui, Liu Jie, Yuan Zhixiang, Wu Bojun, Lu Wenzhuang\*

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The insulation of motor bearings is of great significance for improving the motor life of electric vehicles. The effects of working air pressure, oxygen flow rate and deposition temperature on  $\text{ZrO}_2$  insulating coating were studied by DC reactive magnetron sputtering method and orthogonal experimental design. The cross section morphology, surface morphology, phase structure, coating thickness and insulation properties of  $\text{ZrO}_2$  coating were analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffractometer and digital megohmmeter. The results show that when the ratio of insulation resistance to coating thickness  $R/t$  is  $635 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ , the coating thickness is  $1.639 \mu\text{m}$ , and the insulation resistance value is  $1041 \text{ M}\Omega$ . The structure of the prepared  $\text{ZrO}_2$  coating is relatively dense, showing amorphous or monoclinic phase. With the increase of deposition temperature and oxygen flow rate, the  $\text{ZrO}_2$  coating crystallizes obviously, and has the preferred orientation of  $M\text{-ZrO}_2(-111)$  crystal plane. The oxygen flow rate has the greatest effect on the coating thickness, and the deposition temperature has the greatest effect on  $R/t$ . The increase of internal defects and the loose structure of the coating will reduce the insulation performance of the coating, but the increase of crystallinity and the preferred orientation of  $M\text{-ZrO}_2(-111)$  crystal surface will enhance the insulation performance of the coating.

收稿日期: 2022-09-06

修回日期: 2022-09-18

作者简介: 徐文慧(1998—), 女, 硕士研究生, email: xuwenhui565@163.com

\*通信作者: 卢文壮, email: meewzlu@nuaa.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51975287)

**Keywords:** ZrO<sub>2</sub> coatings; insulation performance; coating thickness; microstructure; magnetron sputtering

在电动汽车应用电机的领域中,轴承电蚀失效问题直接影响电动机甚至主机的性能和寿命,而对轴承的导电通路进行截断是解决该问题的有效方法之一<sup>[1-2]</sup>。目前,具有这种特性的轴承被称作绝缘轴承,常见的绝缘轴承有3类,分别为:(1)喷涂陶瓷涂层轴承;(2)树脂覆膜轴承;(3)组合陶瓷轴承<sup>[3]</sup>。现阶段,国内外学者大部分通过研究等离子喷涂方法在轴承外圈喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>陶瓷涂层以解决轴承电蚀失效问题<sup>[1, 4]</sup>。然而,由于等离子喷涂工艺自身特点,所制备的涂层具有脆性较高<sup>[1]</sup>、内部应力较大<sup>[1]</sup>、孔隙率较高<sup>[5-6]</sup>及厚度不均匀<sup>[7-8]</sup>等问题,制备涂层过程中需要增加韧性<sup>[1]</sup>及喷涂后需进行封孔处理<sup>[9]</sup>、磨削加工<sup>[7-8]</sup>、热扩散重熔<sup>[10]</sup>等。

为满足电机轴承的精度要求,必须对等离子喷涂的涂层进行磨削加工。工程陶瓷是典型的难加工材料,当其被磨削加工时,存在高成本、低效率、加工表面损伤层难以控制等问题<sup>[11-12]</sup>。相对等离子喷涂工艺而言,磁控溅射法在电机轴承上制备陶瓷绝缘涂层具有可低温制备、较低成本、涂层厚度均匀可控等特点<sup>[13-14]</sup>。本文研究不同工艺参数下磁控溅射法制备的 ZrO<sub>2</sub>涂层的涂层厚度、绝缘性能及微观结构,为轴承绝缘涂层的制备提供技术支撑。

1 试 验

试验用基体材料牌号为 SINT-C39 的粉末冶金轴承钢,其化学成分如表 1 所示。将 SINT-C39 轴承外圈等分切割成宽度为 6 mm 试样作为基体,对基体先后使用 1000#、1500# 及 2000# 砂纸打磨以去除切割材料时表面产生明显的划痕,再依次将其放置于丙酮、无水乙醇溶液中超声清洗 15 min 后烘干备用。涂层制备在 JSD450-III 三靶材磁控溅射镀膜机上进行。溅射靶材为金属钽靶(纯度为 99.95%),靶基距为 45 mm,本底真空度为 5.0×10<sup>-4</sup> Pa,溅射气体和反应气体分别为 Ar(纯度≥99.999%)和 O<sub>2</sub>(纯度≥99.999%),氩气流量恒为 30 mL/min,并通过调节氧气流量进行试验,直流电源功率为 75 W(电压为 280 V),涂层沉积时间为 180 min。

综合考虑,设计 3 因素 3 水平的正交试验,选择

工作气压、氧气流量、沉积温度作为试验因素。为进一步降低沉积温度对基体材料组织性能的影响,涂层制备中,通过基片加热装置控制沉积温度,使其最高温度不超过 250 ℃。正交试验具体方案如表 2 所示。

表 1 基体的化学成分

Tab.1 Chemical composition of matrix

元素	Fe	Cu	C	Ni	Mo
含量/wt. %	余量	1.5	0.5	4.0	0.5

表 2 正交试验方案

Tab.2 Scheme of orthogonal test

试样编号	工作气压/Pa	氧气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	沉积温度/℃
1#	1.7	2	130
2#	1.7	3	165
3#	1.7	4	200
4#	1.9	2	165
5#	1.9	3	200
6#	1.9	4	130
7#	2.1	2	200
8#	2.1	3	130
9#	2.1	4	165

采用 QUANTA 250 FEG 场发射环境扫描电镜(SEM)、D8 ADVANCE X 射线衍射仪对涂层截面与表面的微观形貌、涂层厚度及晶体结构进行观察与分析。在每组试样 3 个不同位置获得 SEM 截面形貌图片,选取该 3 个位置处涂层厚度的平均值作为对应制备工艺下的涂层厚度。X 射线衍射仪发射源选择 Cu 靶,管压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描范围为 5~85°,扫描速度为 2°/min。采用 GT5307B 数字兆欧表直接测量绝缘涂层的绝缘电阻,数字兆欧表的测试两端分别与试样的涂层、基体充分接触,并记录通电 1 min 后绝缘涂层的电阻值,每组样品上测 3 点电阻,取平均值作为试样的绝缘电阻。

2 结果与分析

以涂层厚度、绝缘电阻与涂层厚度比值作为试验指标,并通过极差分析以得到所选工艺参数对试验指标影响的主次顺序。试验结果及极差分析结果

如表3和4所示。

表3 正交试验结果

Tab.3 Orthogonal test result

试样编号	涂层厚度/ $\mu\text{m}$	绝缘电阻/涂层厚度/ $(\text{M}\Omega\cdot\mu\text{m}^{-1})$
1#	1.732	824
2#	1.724	870
3#	1.166	1229
4#	1.225	1224
5#	1.416	1059
6#	1.283	795
7#	1.639	635
8#	1.054	1122
9#	1.432	1047

表4 正交试验极差分析结果

Tab.4 Range analysis results of orthogonal test

指标	试验结果	因素		
		工作气压	氧气流量	沉积温度
涂层厚度/ $\mu\text{m}$	$k_1$	1.541	1.532	1.356
	$k_2$	1.308	1.398	1.460
	$k_3$	1.375	1.294	1.407
	$R'$	0.233	0.238	0.104
绝缘电阻/涂层厚度/ $(\text{M}\Omega\cdot\mu\text{m}^{-1})$	$k_1$	974	894	914
	$k_2$	1026	1017	1047
	$k_3$	935	1024	974
	$R'$	91	129	133

$k_i$ 为因素水平为*i*的3次试验结果平均值, $R'$ 为极差。

## 2.1 涂层厚度分析

由表3可知,工艺参数对涂层厚度有较大影响,所制备的涂层厚度为1.054~1.732  $\mu\text{m}$ 。通过涂层厚度除以制备时间,可获得涂层的平均生长速率为5.856~9.622 nm/min。根据表4的极差分析结果可知,在给定水平范围内,随着工作气压的增高,涂层厚度先降低后增加;随着氧气流量的增大,涂层厚度一直降低;随着沉积温度的增高,涂层厚度先增加后降低。不同工艺参数对绝缘涂层厚度的影响次序:氧气流量>工作气压>沉积温度。以涂层厚度为优化指标时,选出的较优工艺参数为:工作气压1.7 Pa、氧气流量2 mL/min、沉积温度为165  $^{\circ}\text{C}$ 。同时,在该正交试验中涂层制备时间相同的情况下,涂层沉积速率亦是呈现相同的规律。

## 2.2 涂层绝缘性能分析

在各种绝缘试验中,绝缘电阻一般被首先考虑,它是评价绝缘性能的重要指标之一。然而,绝缘电阻仅能够简单地反映出涂层在不同角度上的宏观绝缘状况,却不能表征绝缘材料的本质绝缘特征<sup>[15]</sup>。涂层电阻率是绝缘材料电阻特性的重要物理量,在不同制备工艺参数下表现值不同。在测量计算过程中,涂层电阻率与涂层绝缘电阻的关系为<sup>[16]</sup>:

$$R = \frac{\rho t}{s} \quad (1)$$

式中: $R$ 为涂层绝缘电阻; $\rho$ 为相应制备工艺下绝缘涂层材料的电阻率; $t$ 为绝缘涂层厚度; $s$ 为电阻测试装置中与试样绝缘涂层接触的测试电极的面积。

由上述公式可发现,在该试验中绝缘电阻测试条件保持不变的情况下,测试电极的面积 $s$ 的大小则保持不变,涂层绝缘电阻与厚度的比值 $R/t$ 亦是与电阻率 $\rho$ 的变化趋势相同。因此,为排除涂层厚度与环境因素等对绝缘电阻产生的影响以及方便正交试验测试分析,在试验中采用9组不同的工艺参数制备涂层后,于干燥室温条件下测量涂层的绝缘电阻,并选择研究在所选试验因素对 $R/t$ 影响,以此进一步来判断涂层绝缘性能优劣。同时,若绝缘电阻测量结果显示超过检测仪器量程的情况,一律采用相应量程的最大绝缘电阻值作为记录的数据。

根据表3可知,在该正交试验下,所制备涂层的 $R/t$ 为635~1229  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ 。7#试样的绝缘性能相对最差, $R/t$ 为635  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ ,此时涂层厚度为1.639  $\mu\text{m}$ ,绝缘电阻为1041  $\text{M}\Omega$ 。3#试样绝缘性能相对最优, $R/t$ 为1229  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ ,此时涂层厚度为1.166  $\mu\text{m}$ ,绝缘电阻为1433  $\text{M}\Omega$ 。

根据表4分析得,沉积温度对 $R/t$ 的产生最大影响,氧气流量次之,工作气压影响最小。随着工作气压在一定范围内的增高, $R/t$ 先增高后降低;随着氧气流量在一定范围内的增高, $R/t$ 一直增高;随着沉积温度在一定范围内的增高, $R/t$ 先增高后降低。不同工艺参数对 $R/t$ 的影响次序:沉积温度>氧气流量>工作气压。以 $R/t$ 为优化指标时,选出的较优工艺参数为:工作气压1.9 Pa、氧气流量4 mL/min、沉积温度165  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.3 涂层截面形貌分析

试样涂层截面形貌的SEM图如图1所示。由

正交试验制备的涂层呈现柱状晶结构生长,随着沉积温度的升高,柱状晶结构相对更明显。涂层与基体间结合良好,涂层结构较致密,基体与涂层间界面

清晰,未出现明显的分离与开裂现象,涂层内部亦未有较大的裂纹和孔洞等缺陷出现。

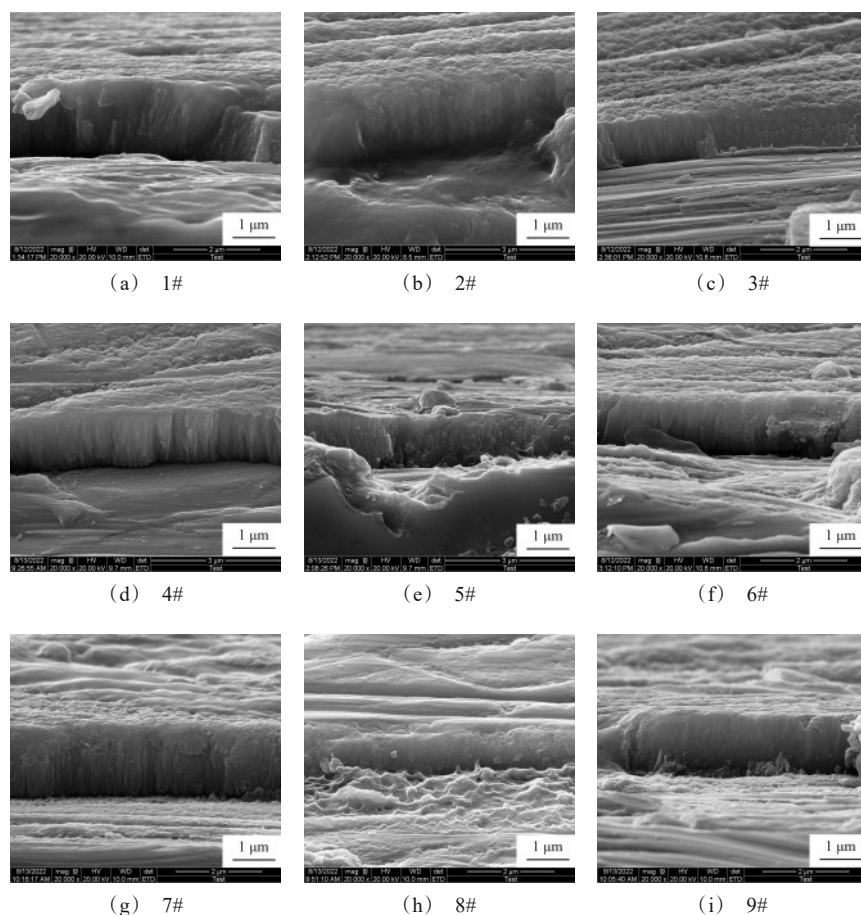


图1 涂层截面的形貌

Fig.1 Cross-section morphology of coatings

## 2.4 涂层表面形貌分析

功能陶瓷试样的电阻与其表面状态、结构等因素有很大的关系<sup>[17]</sup>,如对于等体积均匀分布的低气孔率而言,电阻率随着气孔率的增加而增大<sup>[18]</sup>。试样涂层表面形貌的SEM图如图2所示。在该正交试验因素水平下,涂层表面形貌差异不大,涂层结构较为致密,未出现明显的裂纹缺陷。与其它样品比,7#试样明显出现晶粒尺寸增大现象,从而导致涂层缺陷增多,涂层结构较为疏松。在外电场作用下,涂层内部微小缺陷数量的增加以及结构的疏松,使得在涂层的内部容易产生导电通道,从而涂层的绝缘性能会有所降低。因此,7#试样的 $R/t$ 值相对最低,涂层绝缘性能较差,即使该试样涂层厚度已经达到

1.639 μm,所测的绝缘电阻值仍然较低。对比1#、6#样品可知,随着工作气压与氧气流量的增加,6#涂层表面出现凹坑、凸起,既降低了涂层表面的平整性,也使得涂层的致密性稍微减弱,得出的 $R/t$ 值较低,涂层绝缘性能较差。同时,6#试样的涂层厚度仅为1.283 μm,故而此时测得绝缘电阻值也较低。

## 2.5 涂层相结构分析

陶瓷材料的绝缘性能由试样的本身结构和组成所决定<sup>[17]</sup>。一般而言,越高的沉积温度越容易使吸附的原子在基体上发生迁移和重排,越能够促使晶粒正常长大。二氧化锆是一种相对难结晶的物质,采用磁控溅射方法在低温下制备一般呈现 $ZrO_2$ 非晶态及单斜相<sup>[19-21]</sup>。部分试样及基体的XRD图谱



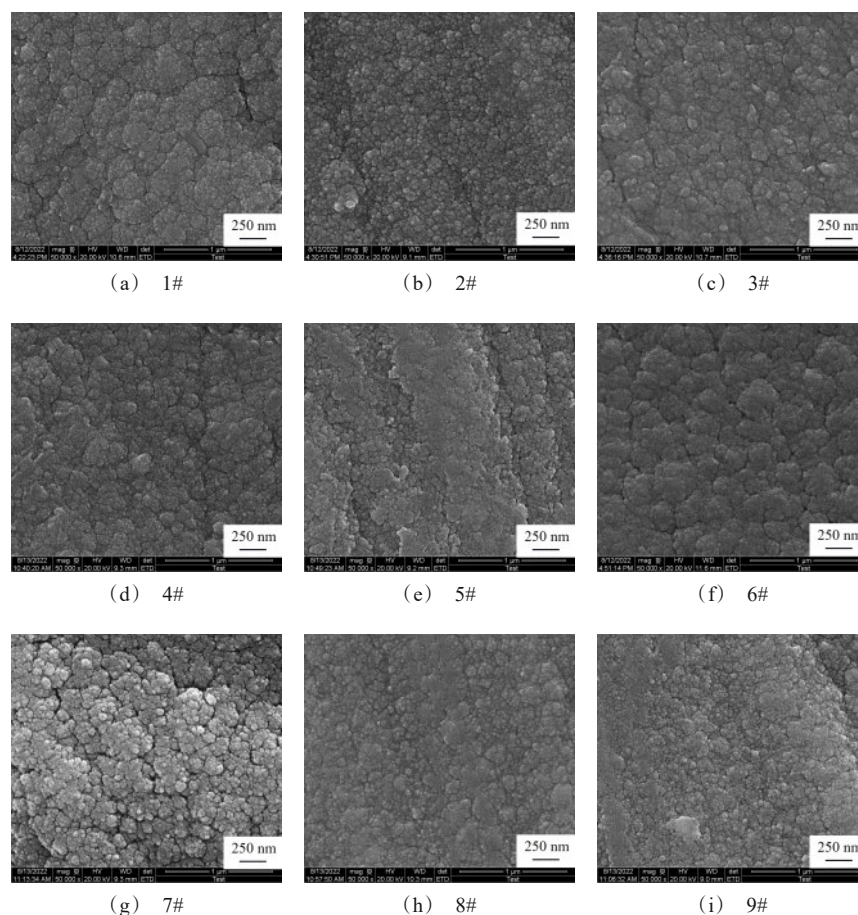


图2 涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the coatings

如图3所示。与制备前的基体的XRD图谱相比, 130 °C制备的1#试样的涂层出现微弱的衍射峰, 此时涂层中非晶态结构占主导地位。随着沉积温度和氧气流量的升高, 涂层结晶程度不断提高,  $\text{ZrO}_2$  单斜相晶粒 ( $M\text{-ZrO}_2$ ) 占主导地位, 期间出现明显的晶面择优取向。165 °C时,  $\text{ZrO}_2$  涂层出现了  $M(110)$ 、 $M(-111)$ 、 $M(111)$  等衍射峰。200 °C时,  $\text{ZrO}_2$  涂层出现了  $M\text{-ZrO}_2(-111)$  晶面取向进一步明显。结合表3可分析得, 随着涂层结晶度的增高及  $M\text{-ZrO}_2$  朝  $(-111)$  晶面的择优取向, 绝缘电阻与涂层厚度比值  $R/t$  逐渐增大, 涂层绝缘性能增强。

### 3 结论

(1) 在该试验中, 不同工艺参数对涂层厚度的影响次序: 氧气流量 > 工作气压 > 沉积温度。工艺参数对涂层绝缘电阻与涂层厚度比值的影响次序: 沉

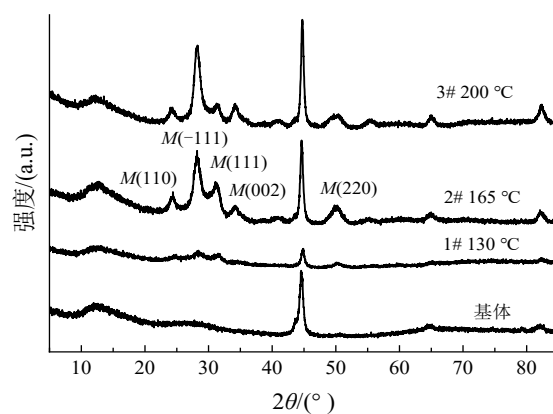


图3 涂层及基体的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of coatings and matrix

积温度 > 氧气流量 > 工作气压。以涂层厚度为优化指标时, 选出的较优工艺参数为: 工作气压 1.7 Pa、氧气流量 2 mL/min、沉积温度 165 °C, 以涂层绝缘电

阻与涂层厚度的比值为优化指标时,选出的较优工艺参数为:工作气压 1.9 Pa、氧气流量 4 mL/min、沉积温度 165 °C。

(2) 采用直流反应磁控溅射法制备  $\text{ZrO}_2$  涂层时,涂层较为致密,柱状晶结构明显,涂层内部微小缺陷的增加和结构的疏松会使涂层绝缘性能降低。

(3) 130 °C下制备的涂层主要呈现非晶态,随着沉积温度和氧气流量在一定范围内的升高,涂层结晶明显,且具有较明显的  $M\text{-ZrO}_2$  沿(-111)晶面取向,绝缘电阻与涂层厚度比值  $R/t$  逐渐增大,涂层绝缘性能增强。

### 参考文献

- [1] 卜珍宇, 赵晓琴, 郭向东, 等. 电机轴承防护措施及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷绝缘涂层研究现状[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 51-59.
- [2] Li S, Wei C, Wang Y. Fabrication and service of all-ceramic ball bearings for extreme conditions applications[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2021, 1009: 012032.
- [3] 叶军, 杨立芳. 发展中的轨道交通车辆用轴承[J]. 轴承, 2013(12): 61-65.
- [4] Rajaram G, Jain A. Characteristics of alumina coating on SAE 52100 bearing steel with Ni-Cr bond coat[J]. International Journal of Materials Engineering Innovation, 2018, 9(1): 20-33.
- [5] 孙方红, 马壮, 刘应瑞, 等. 等离子喷涂陶瓷涂层降低孔隙率的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(11): 2274-2280.
- [6] Moriya R, Iguchi M, Sasaki S, et al. Surface property modification of alumina sprayed coatings using Nd: YAG laser[J]. Proce-dia Cirp, 2016, 42: 464-469.
- [7] 刘丽斌, 万磊, 李海洋, 等. 高湿度对轴承外圈等离子喷涂氧化铝涂层绝缘性能的影响[J]. 轴承, 2020(9): 29-32.
- [8] 杜文娟, 彭旺生, 林升垚, 等. 等离子喷涂热障涂层多层结构的研究进展[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 137-144.
- [9] 杨焜, 牛少鹏, 邓春明, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$  涂层结构及加载绝缘性能[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 63-72.
- [10] 陈冀彦, 胡树兵, 籍龙波, 等. RAFM 与 316L 钢等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电绝缘涂层研究[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(4): 126-132.
- [11] 邵水军, 赵波. 工程陶瓷材料磨削加工技术研究[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(1): 100-103.
- [12] 李颂华, 王科冲, 孙健. 磨削加工中顺逆磨研究现状与发展[J]. 兵器材料科学与工程, 2021, 44(1): 111-119.
- [13] 陈鑫烁, 冯海波, 李安华. 晶界扩散铈磁体的磁控溅射 Tb 涂层制备与磁性能[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(6): 110-114.
- [14] 陈海峰, 薛莹洁. 小靶大基片镀膜的膜厚均匀性分析[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 108-112.
- [15] 李庆林, 李迎春, 邱明, 等. 轴承用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷绝缘涂层性能试验研究[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(12): 49-55.
- [16] 饶欣远. Pb-Si-Mg-Ti-O 耐热绝缘陶瓷涂层的制备与性能研究[D]. 西安: 长安大学材料工程学院, 2018.
- [17] 曲远方, 徐廷献, 姜恩永, 等. 功能陶瓷材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [18] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
- [19] Venkataraj S, Kappertz O, Weis H, et al. Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(7): 3599-3607.
- [20] Chun M S, Moon M J, Park J Y, et al. Physical and chemical investigation of substrate temperature dependence of zirconium oxide films on Si(100)[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009, 35(8): 158-160.
- [21] 彭塞奥, 王天齐, 金克武, 等. 溅射功率对二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, 3144.