第 15 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 4
1998 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1998

用 CVD 法在陶瓷颗粒表面获得 TiN 涂层与应用

王恩泽 郑燕青 邢建东 鲍崇高
(西安交通大学机械工程学院, 西安 710049)

摘 要 研制了适合陶瓷颗粒表面涂层处理的化学气相沉积装置, 并探索了在氧化铝颗粒表面获得 TiN 涂层的工艺; 所获得的 TiN 涂层能提高耐热钢在氧化铝颗粒间的铸渗深度, 并使颗粒得到基体的牢固支撑。氧化铝颗粒体积分数在23%～57% 可调。

关键词 化学气相沉积, TiN 涂层, 氧化铝颗粒, 耐热钢基体, 复合材料
中图分类号 TB331, TQ174 758

在冶金、电力、建材等许多工业部门都存在着高温磨料磨损工况, 这些工况常用的材料是抗氧化性与热强性较好但抗磨性很差的耐热钢, 由此带来的损失是巨大的。文献[1]的研究表明, 在抗氧化性与热强性好的基体上分布有高温稳定性好、硬度高的硬质相材料具有优良的高温磨料磨损抗力, 因此拟将氧化铝颗粒分散在耐热钢基体中获得复合材料来解决这一问题。要将氧化铝颗粒均匀分布在密度与它差别较大且熔点高的耐热钢中并非易事, 通过分析现有颗粒增强金属基复合材料液相成型技术, 发现铸渗法可较好解决颗粒均匀分散问题, 获得表面耐磨的复合材料。然而, 氧化铝与耐热钢在短时间接触时是不湿润的[2], 而无法实现铸渗, 因此必需对氧化铝颗粒进行改善湿润性的表面涂层处理。

颗粒的表面涂层处理能有效地控制颗粒增强金属基复合材料的界面, 这也是改善复合材料性能的关键环节, 可现有的适合颗粒表面涂层处理的手段很少, 从方法上看有溶胶-凝胶法与化学镀法, 从可得到的涂层看仅有 SiO_2、Al_2O_3、Ni、Cu[3～5]等很少几种, 远远满足不了界面控制的要求。化学气相沉积技术可获得多种涂层(达七十多种)[6], 且挠镀性好, 可获得颗粒表面均匀涂层, 因此开发化学气相沉积技术在颗粒表面处理方面的应用意义重大。TiN 是通过化学气相沉积获得的在刀具方面用得最多的耐磨涂层, 它也能显著改善氧化铝与金属间的湿润性[7], 因此本文作者研制了适合颗粒表面涂层处理的化学气相沉积工装, 并在氧化铝颗粒表面获得了 TiN 涂层, 探讨了该涂层对铸渗的影响。

1 实验条件与方法

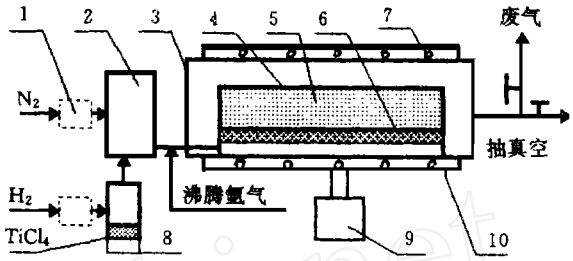
1.1 化学气相沉积装置与工艺

化学气相沉积的本质是靠高温提供混合气体的激活能, 使之发生化学反应生成固相而沉积在一定基底上。要实现颗粒的表面涂覆, 需要满足如下基本条件: (1) 混合气体的组成与比例能调节与控制; (2) 反应室的温度能调节与控制; (3) 反应室的气氛能控制; (4) 对于非气体

收修改稿、初稿日期: 1997-08-23, 1997-04-23。本课题受西北工业大学凝固技术国家实验室开放基金资助

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

源物质(液体或固体),必须转化为气体;(5) 气体应穿过颗粒间间隙,使颗粒表面都能有涂层,且应有使颗粒能悬浮的高压气体,以改变颗粒间的相对位置而得到均匀涂层;(6) 反应后的废气能即时排除。为了满足这些条件,设计制造了如图1所示的装置。



1—气体流量计 2—气体混合罐 3—沉积室 4—沸腾床 5—氧化铝颗粒 6—筛网 7—加热碳硅棒 8—$TiCl_4$气化热源 9—加热炉控制系统 10—炉体

图1 化学气相沉积装置示意图

Fig. 1 The sketch of installation for CVD

经过探索,得到了如下较合适的化学气相沉积工艺:原料配比为,氮气流量130升/小时,氢气流量530升/小时,四氯化钛加热温度50℃±5℃,在气体中所占体积比例为10%左右。过程为,陶瓷颗粒装于沸腾床中后一起放于反应室中密封,抽真空到负0.85大气压,通入氩气,如此反复三次后通电加热,温度达1100℃时通上述气体2小时结束,最终温度控制在1180℃,2小时中每10分钟通高压(4大气压)氩气沸腾一次,沉积的化学反应是 $2TiCl_4 + 4H_2 + N_2 = 2TiN$ (固) $+ 8HCl$

1.2 负压铸渗实验

为了模拟实际生产工况,设计制造了图2(见文献[8]中图2)所示的负压铸渗装置。其工作原理是:石英管2(内径10mm)中的金属试样用高频电源熔化并达到一定温度后,将吸有陶瓷颗粒的石英管1(外径8mm)插入熔融金属中,金属液在负压吸力下渗入陶瓷颗粒间凝固而得复合材料。

1.3 实验用材料

1.3.1 氧化铝颗粒

选用粒度为70~100目、50~70目及28~50目三种氧化铝。

1.3.2 耐热钢

选用牌号为ZG40Cr25Ni20耐热钢,其化学成分如表1。

表1 耐热钢化学成分

Table 1 The composition of heat-resistant steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.37	1.78	0.74	0.04	0.02	24.5	18.3	0.13

2 实验结果与分析

2.1 表面涂层及其分析

2.1.1 涂层形貌分析

将已进行涂层处理的氧化铝颗粒用牙脱粉镶嵌后磨颗粒切面,然后在扫描电镜下观察其形貌,得到如图3所示的结果,由此看出:在氧化铝颗粒表面得到了呈白亮色的涂层,其厚度大部分为4μm,但也存在厚度大到4.5μm、小到2.5μm的局部涂层,因此可以说,所得涂层的厚度在2.5~4.5μm之间,其均匀性较好。因为通过分析购置的镍包氧化铝颗粒表面的涂层形貌发现,其厚度差很大,涂层在颗粒表面呈团状分布,甚至有的局部无涂层,其形貌如图4所示。

2.1.2 涂层组成分析

为了鉴定所得涂层,首先用扫描电镜对高倍下的涂层进行了能谱分析,以鉴定其成分。原子序数较高的主要元素相对比例是:Al,1.49%;Si,1.08%;Ti,97.44%。由此可见,涂层

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图3　氧化铝颗粒表面的涂层形貌

Fig. 3　Micrography of coating made by the authors

图4　外购包镍氧化铝颗粒表面的涂层形貌×400

Fig. 4　Micrography of coating on Al_2O_3 particles purchased

中含有很高的Ti, 为了证实Ti是以TiN 的形式存在的, 又将涂覆后的颗粒装在靶上后进一步作X 射线衍射分析, 以鉴定其结构, 得到如图5所示的结果, 由此可见, 颗粒中确实有TiN 存在, 与能普分析结合起来, 确定表面涂层为TiN。

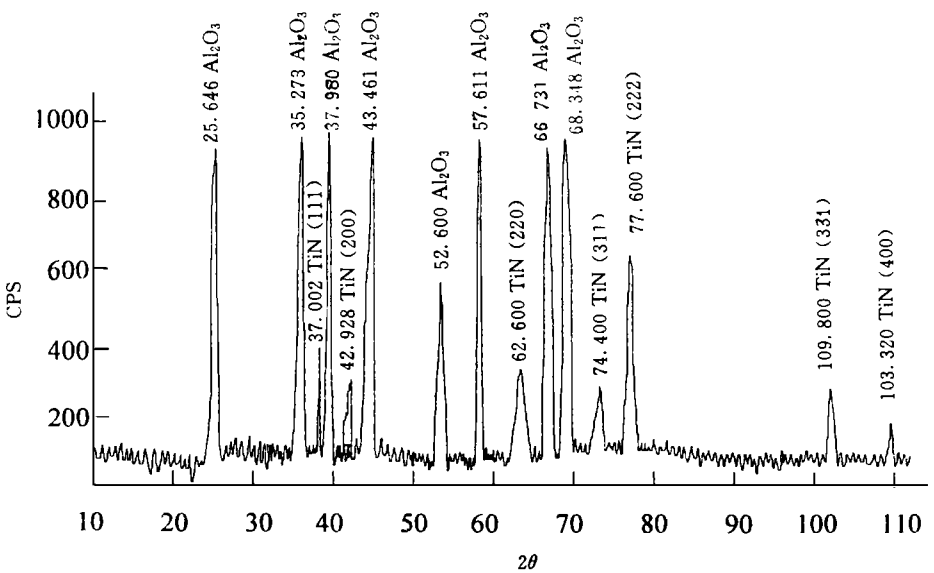


图5　有涂层的氧化铝颗粒X 射线衍射结果

Fig. 5　The chart of X-ray diffraction to Al_2O_3 particles with coating

2.2　铸渗特性及其分析

为了考察TiN 涂层对铸渗的影响, 用包TiN 涂层的氧化铝颗粒与不同粒度的氧化铝颗粒进行了铸渗深度的对比实验, 同时考虑到不同高温磨料磨损工况对材料韧性的不同要求, 进行了调节氧化铝颗粒体积分数的可行性实验, 显然, 氧化铝颗粒体积分数的降低会提高复合材料的韧性。下面从铸渗深度与微观组织两个方面来阐述TiN 涂层对铸渗的影响及控制氧化铝颗粒体积分数的可行性。

2.2.1　铸渗深度特性

选择了70～100目包覆TiN 的氧化铝及粒度分别为70～100目、50～70目、28～50目的未包TiN 氧化铝进行负压铸渗实验, 选择了70～100目的低碳铬铁粉与同粒度的包TiN 氧化铝

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

混合进行了调节体积分数的实验, 得到了不同状态下的铸渗深度, 结果如表2所示。

表2 不同氧化铝负压铸渗深度

Table 2 The infiltration depth of metal liquid between different Al_2O_3 particles

名 称	TA	A	A	A	TA:DL = 1:1	TA:DL = 1:2
粒度/目	70～100	70～100	50～70	28～50	70～100	70～100
铸渗深度/mm	7	0	0	4	7.5	7.3

说明: 1 TA——包TiN 氧化铝颗粒, A——氧化铝颗粒, DL——低碳铬铁颗粒;
2 DL 主要成分: 0.17%C, 65%Cr; 3 TA:DL 为重量比。

由此可见, TiN 涂层能明显改善铸渗效果, 比粒度大得多的氧化铝所得到的铸渗深度还大得多, 但在包TiN 涂层氧化铝颗粒中加入低碳铬铁粉后铸渗深度几乎无变化。为何会呈现这样的变化呢?资料[8]表明, 铸渗深度由下式决定:

$$H = \frac{R}{2}\sqrt{\frac{(P_1 + 2\sigma\cos\theta/R)\tau}{\eta}}$$

式中: R 为颗粒间毛细孔半径, σ为液体金属表面张力, θ为湿润角, τ为金属保持液态的时间, η为金属液粘度, P_1为真空度。由此可见, 降低金属液与颗粒间湿润角 θ, 增大粒度以增加颗粒间毛细孔半径 R 都可使铸渗深度提高, 资料[7]表明: TiN 涂层可使氧化铝与高速钢的湿润角从92°下降到33°, 即可使上式中的$2\sigma\cos\theta/R$ 项发生从负值向正值的转变, 对提高 H 极为有利, 因此有TiN 涂层的较小粒度氧化铝颗粒可获得较大的铸渗层, 而无涂层的较小粒度氧化铝不能实现铸渗, 但随着粒度的增加, R 增大的同时, $2\sigma\cos\theta/R$ 的绝对值减小, 这都有使 H 增加的趋势, 因此当粒度提高到28～50目时, 即使没有涂层也有铸渗层形成。然而, 低碳铬铁是合金, 与耐热钢的湿润性显然比TiN 涂层好, 为何其加入后却对铸渗深度无影响呢?对此仍可用上式来解释。在上式中, 降低金属保持液态时间 τ或提高金属液粘度 η都会降低铸渗深度, 在本实验中, 虽然存在低碳铬铁与耐热钢液湿润性好使铸渗深度增加的因素, 但也存在低碳铬铁比陶瓷颗粒导热性好、蓄热量大, 使 τ降低 η升高而使铸渗深度降低的因素, 因此加入低碳铬铁粉后对铸渗深度几乎无影响。

2.2.2 铸渗组织特征

有涂层的小颗粒与无涂层的大颗粒都通过铸渗获得了复合材料, 其微观组织特征有何差别呢?由图5、图6看出, 虽然小颗粒间间隙很小, 但颗粒周围都充满了耐热钢的基体, 得到了基体的有力支撑, 而大颗粒间即使空间间隔与小颗粒相比大得多, 却存在不少金属液未充填到留下的孔洞, 而使颗粒部分失去了基体的支撑, 这对其使用性能极为不利。因此可以说, 要通过铸渗获得复合材料, 必需改善颗粒与金属液间的湿润性。从而进一步显示了表面涂层处理的重要性。

表3 氧化铝颗粒的体积分数

Table 3 The fraction of Al_2O_3 particles

名 称	TA	TA:DL = 1:1	TA:DL = 1:2
体积分数/%	57	39	23

耐热钢颗粒加入比例不同时的氧化铝颗粒体积分数通过定量金相分析得到如表3所示的结果, 由此可见, 氧化铝颗粒体积分数名称在23%到57%之间可调。氧化铝颗粒与低碳铬铁粉重量比为1:1、1:2时的复合材料组织分别如图8、9所示(无DL 时的组织见图6)。由此可以看出, 氧化铝颗粒表面包覆TiN 后, 通过铸渗可以得到氧化铝颗粒体积分数不同、组织致密的复合材料。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图6　70～100目氧化铝包覆TiN 后制得的复合材料(×50)

Fig. 6　The micrography of composite with TiN-coated 70～100M Al_2O_3 particles

图7　28～50目氧化铝无TiN 涂层时制得的复合材料(×50)

Fig. 7　The micrography of composite with 28～50M Al_2O_3 particles

图8　TA:DL = 1:1时复合材料组织(×50)

Fig. 8　The micrography of the composite at TA:DL = 1:1

图9　TA:DL = 1:2时复合材料组织(×50)

Fig. 9　The micrography of the composite at TA:DL = 1:2

3　结　　论

本文中探索了在氧化铝颗粒表面获得TiN 涂层的工艺及该涂层对铸渗的影响, 得到如下认识:

(1) 采用130升/小时N_2、530升/小时H_2(同时用作$TiCl_4$的运载气体)、50℃±5℃气化$TiCl_4$的工艺参数, 在1100～1180℃的温度下及有氩气悬浮的条件下, 使氧化铝颗粒表面获得了较均匀的TiN 涂层。

(2) TiN 涂层可在小粒度氧化铝颗粒的条件下获得较大的铸渗复合材料层。

(3) 氧化铝颗粒表面TiN 涂层的存在, 即使很小的颗粒间隙中也能充满耐热钢液, 而使颗粒能得到基体的牢固支撑, 改善复合材料的使用性能。

(4) 包TiN 涂层氧化铝颗粒中加入不同数量的低碳铬铁颗粒可使氧化铝颗粒体积分数在23%～57%之间可调。

参　考　文　献

1　Xing J D, Zhou Q D. AFS Transactions, 1992, 100(2): 17

2　杜键, 王恩泽, 邢建东　复合材料学报, 1998, 15(1): 24～29

3　Teng Y H, Boyd J D. Fabrication of particulates reinforced metal composites. In: Proc of an Int Conf Canada, 1990. 125

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4 Levi C G, Abbaschian G J. Met Trans, 1978, 9A: 697
5 张坤. C/Mg 复合材料纤维涂层及液相浸渗研究: [博士学位论文]. 西安: 西北工业大学, 1995. 16
6 王福贞, 闻立时编著. 表面沉积技术. 北京: 机械工业出版社, 1989. 100
7 Jouanny C, Tresy, Vardavoulias M, *et al*. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6147
8 王恩泽, 郑燕青, 邢建东, 等. 铸渗法制备颗粒增强钢基复合材料的研究. 复合材料学报, 1998, 15(2): 12～17

OBTAINING OF TiN COATING ON CERAMIC PARTICLES AND ITS USE

Wang Enze Zheng Yanqing Xing Jiandong Bao Chonggao
(Mechanical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The CVD installation to obtain coating on ceramic particles was designed and made. The process of obtaining TiN coating on Al_2O_3 particles was investigated. The results show that the TiN coating can improve the infiltrating depth of the heat-resistant steel liquid between Al_2O_3 particles, and the particles can be firmly sustained by the matrix. The fraction of Al_2O_3 particles in composite may be adjusted between 23%～57%.

Key words chemical vapor deposition, TiN coating, Al_2O_3 particles, heat-resistant steel matrix, composite

(上接第52页)

现在, 在引人注目的湿法工艺中, 在树脂浸渗性这一点上, RFI(Resin Film Infusion)法比RTM 优越, 适合大型结构, 有报告说, 比传统手糊法降低成本超过30%。需解决的课题是随着采用对模而带来的夹具成本问题。改善这一问题的是 SCRIMP(Seeman Composite Resin Infusion Molding Process)系统。对于对模, 该方法仅把一面作成夹具, 而另一面采用袋子。SCRIMP 系统已在民用领域适用, 而用于飞机部件则有进一步降低成本的可能。

在试制开发时, 工夹具费占整个预算的60～70%, 要探求更简易而又廉价的适用工夹具材料和结构。在批量生产成本中, 夹具成本为4%左右, 如考虑反复长期使用, 重视其耐久性, 最终就会有稳定的批量生产成本。

从研究开发动向的现状看, 大致可分为以下5方面的技术:

(a) 以热固性复合材料为中心的以往方法的改进和提高效率: 有 Filament Winding(FW, 纤维缠绕)、Pultrusion(拉挤)、Braiding(编织)、Tow placement(丝束排布)、自动成套裁剪、激光样板(Laser template)等自动化技术。

(b) 湿法工艺技术: RTM、RFI 等在干法预成型原材料上事后浸渍树脂的湿法工艺。

(c) 热塑性复合材料的易成型新材料开发及 *IN-SITU*(原位)成型方法: Direct consolidate(直接固结)、Commingled yarn(搀混纱线)、Powder coated towpreg(粉末涂覆丝束预浸)等热塑性复合材料的新成型方法。

(d) 摆脱热压釜的新固化技术: 用微波、电子束、超声波、X 线等高效率能量的新固化方法。

(e) 模拟技术: 铺层、浸渍、成型、固化等工序的模型化/模拟技术, 有效使用 CAD/CAM。

从潜在性而言, 有希望的是湿法工艺和热塑性复合材料, 纺织技术及粉末涂覆等重要的是与适用结构匹配的新材料开发。

(下转第73页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net