复 合 材 料 学 报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第 17 卷 第 3 期 8 月 2000 年
Vol 17 No. 3 August 2000

文章编号: 1000-3851(2000)03-0116-04

陶瓷颗粒表面沉积层性能的研究

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

摘 要: 采用化学气相沉积技术对氧化铝颗粒表面进行沉积层处理, 研究了沉积层的高温抗氧化性, 沉积层的结合强度以及沉积层对氧化铝颗粒与金属基体界面结合强度的影响。结果表明: Ni 沉积层的氧化产物有助于提高界面湿润性、改善界面结构; 沉积层的膜基分离结合强度较高; 沉积层可明显提高氧化铝陶瓷与金属基体间的界面结合强度, 且有沉积层时的界面结合强度是无沉积层时的 6 倍多, 界面无缝隙存在。

关键词: 氧化铝陶瓷; 金属基; 沉积层性能
中图分类号: TB 331; TQ 174 758 **文献标识码**: A

STUDY OF THE PROPERTIES OF DEPOSITING LAYER ON THE SURFACE OF CERAMIC PARTICLES

BAO Chong-gao, WANG En-ze, GAO Yi-min, XING Jian-dong
(Mechanical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The technology of chemical vapor deposition has been used for the depositing layer treatment on the surface of alumina particle, and their properties were also studied, including the oxidation resistant under high temp., the adhesion strength of depositing film, and the influence on the interface adhesion strength between particles and metal matrix. The results show that the interface wettability has been increased and the interface construction has been improved because of the Ni depositing layer oxided; the adhesion strength of depositing film is high; the interface adhesion strength between alumina particles and metal matrix is remarkably increased, 6 times higher than that of undepositing's, and interface of the composite is crackless.

Key words: alumina ceramic; metal matrix; depositing layer properties

颗粒增强金属基复合材料由于兼有金属基体的热扩散性好、延伸性好和陶瓷材料的抗磨性好、耐火度高、耐蚀性强等优点, 因而成为广大材料工作者研究的热点。若能将上述两者优势结合起来, 则可形成具有高强度、硬度, 耐磨、耐蚀、耐高温及膨胀系数小等优点的新型材料。但在材料的复合制造技术上存在许多需要解决的问题, 如金属基复合材料的凝固过程及控制、颗粒的均匀分散以及复合材料的界面控制等, 其中界面控制是复合材料制造过程中技术上的重点和难点, 它直接关系到复合材料使用性能的优劣。本文通过对陶瓷颗粒表面进行沉积层处理, 并对沉积层的高温抗氧化性、结合强度等进行了研究, 期望其界面特性得到明显改善, 为获得理想的复合材料奠定良好的基础。

1 实验用材料

本实验选用的氧化铝(α-Al_2O_3)纯度为 99.7%, 粒度为 70~650 μm, 经标准筛过筛后使用。常用的氧化铝陶瓷性能见表 1。

表 1 氧化铝陶瓷材料的性能指标[1]

Table 1 The property target of Al_2O_3 ceramic materials[1]

陶瓷	熔点/℃	密度/(g·cm^{-3})	硬度/HV	常温抗压强度/MPa	断裂韧性/(MN·m$^{-3/2}$)	线膨胀系数/(10^{-6}·℃$^{-1}$)
Al_2O_3	2050	3.99	1900	2000	4.5	8.8(0~1000℃)

2 氧化铝陶瓷颗粒表面沉积层处理

2.1 沉积层的选择

收稿日期: 1998-10-15; **收修改稿日期**: 1999-03-31
基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(97G(13))
作者简介: 鲍崇高(1966), 男, 在职博士, 讲师, 主要从事金属材料腐蚀、复合材料制备及性能等方面的研究。

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

文献[2]指出, 液体金属几乎总是湿润固体金属的, 湿润程度随着它们之间的溶解度、金属间的化合物生成程度以及熔点接近程度的提高而增加。一般地金属液之间或是形成固液体或是形成金属间化合物, 原子半径与电负性相近者会形成固液体, 原子半径与电负性相差越大越易形成金属间化合物。Fe、Cr、Ni的原子半径与电负性均相近(如表2所示), 易形成固液体, 若沉积层中有Cr或Ni向基体扩散形成的固溶体使基体具有更好的抗氧化性与热强性, 基体中的Fe向沉积层扩散形成富Cr(或Ni)的界面, 因而界面的湿润性、界面结合强度等都将得到明显改善。本实验选择了Ni金属作为沉积层材料。

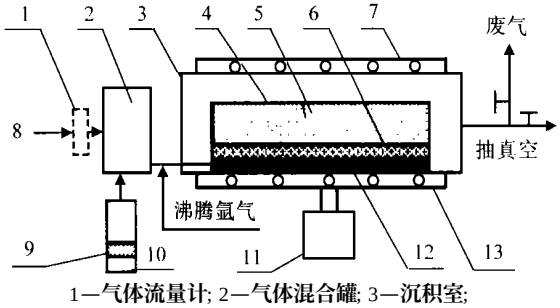
表2 常用金属单质的物理性能[3,4]

Table 2 The physics property of metal[3,4]

金属单质	原子半径/nm	晶格常数/nm	晶格类型	熔点/℃	电负性	常温线膨胀系数/($10^{-6}\cdot K^{-1}$)
Cr	0.113	0.889	体心立方	1900	1.6	6.2
Fe	0.124	0.286	体心立方	1537	1.8	11.7
Ni	0.125	0.352	面心立方	1455	1.8	12.8
Al	0.143	0.405	面心立方	660	1.5	22.4

2.2 沉积层处理工艺

本实验采用化学气相沉积技术对颗粒表面进行沉积层处理。化学气相沉积的本质是靠高温提供混合气体激活能, 使之发生化学反应生成固体而沉积在一定基底上。化学气相沉积装置见图1所示。反应室为装于管式炉中的不锈钢管, 反应室内的沸腾床盛装陶瓷颗粒。其工作原理是反应气体源经流量计后在气体混合罐中混合, 然后进入沉积室, 抽真空后, 沉积室在氩气保护下升温, 混合气体在反应温度下于颗粒表面发生化学反应, 生成固体沉积物沉积在颗粒表面。



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—$NiCl_2$气化热源; 9—液体源物质; 10—热源; 11—加热炉控制系统; 12—固体源物质; 13—炉体

图1 化学气相沉积装置示意图

Fig. 1 The sketch of installation for CVD

2.3 沉积层处理结果

Ni涂层的获得: 实验反应物为购置的$NiCl_2$、H_2, 化学反应式为

$$NiCl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow Ni(s) + 2HCl(g)$$

图2是氧化铝陶瓷颗粒表面Ni沉积层的金相照片, 从图中可以看到, 沉积层包覆完整, 颜色为灰色。图3是氧化铝陶瓷Ni沉积层的D/max-3A型X射线衍射图谱 在该衍射图谱中, 其化学结构表明, 除氧化铝的衍射峰外, 其余均为Ni单质的衍射峰, 说明所获得的沉积层为Ni。

图2 氧化铝颗粒表面Ni沉积层形貌(×1000)

Fig. 2 Micrography of Ni depositing layer for Al_2O_3 particles(×1000)

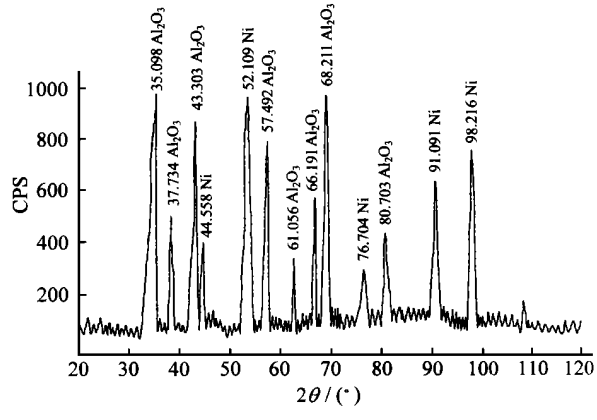


图3 氧化铝陶瓷表面Ni沉积层X射线衍射图谱

Fig. 3 The chart of X-ray diffraction to Al_2O_3 particles with Ni depositing layer

3 氧化铝陶瓷颗粒沉积层性能研究

3.1 沉积层高温抗氧化性能

表3是有Ni涂层的氧化铝陶瓷颗粒经1000℃、1 h氧化后的氧化增重值。

从氧化增重可以看出, 包Ni氧化铝高温氧化后增重明显, 而且沉积层原来的灰色也已消失, 说明沉

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

积层在高温下有新物质生成。为了说明高温氧化后沉积层化学结构的变化，对氧化后的颗粒表面进引了X射线衍射分析，结果如图4所示。

表3　有沉积层的氧化铝颗粒氧化试验结果

Table 3　The result of oxidizing experiment to Al_2O_3 particles with depositing layer

名　称	氧化前重/mg	氧化后重/mg	增重/mg
包Ni氧化铝	1018.20	1048.70	30.50

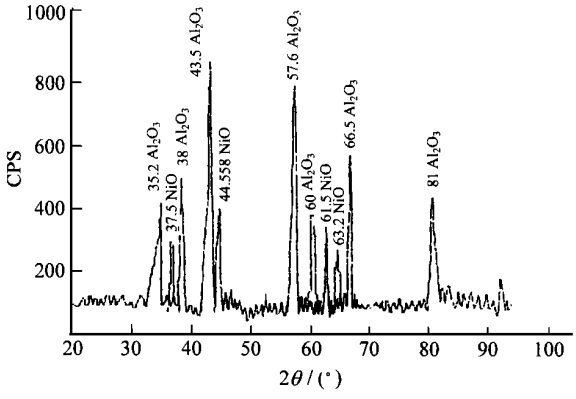


图4　有Ni沉积层的氧化铝颗粒高温氧化后X射线衍射图谱

Fig. 4　The chart of X-ray diffraction to Al_2O_3 particles with Ni depositing layer oxided under high temp.

可以看出，氧化铝颗粒表面的Ni在高温下全氧化成了NiO，无镍单质存在的痕迹，故此氧化增重明显，这对于有沉积层的陶瓷颗粒在与金属基复合时改善二者之间的湿润性，形成理想的界面奠定了基础。

3.2　沉积层与氧化铝陶瓷板间的结合强度

沉积层与氧化铝陶瓷板间的结合强度不仅影响到沉积层在使用之前是否会脱落，而且会影响铸渗的工艺性能，甚至会影响到复合材料界面结合强度，进而影响复合材料的使用性能，故此，需要作进一步研究。

文献[5]表明，用99瓷刚玉陶瓷板代替氧化铝颗粒，以用于颗粒与涂层、颗粒与金属基体界面现象研究是可行的。本实验用中科院兰州化学物理研究所研制的WS-92型沉积层附着力划痕试验机测定了沉积层结合强度，结果如图5所示。

从图中可以看到，镍沉积层的膜基分离临界载荷L_c=16.4 N. 涂层的结合强度与其耐磨性有着直接的关系。Lanrette Combadiere 等人[6]用图6所示的装置检测了不锈钢基底上涂层的结合强度L_c与磨损深度的关系。实验结果表明：沉积层结合强度L_c为2 N 左右时，磨损深度达11 μm，实际上涂层已经磨损，并使不锈钢基底磨损了6 μm 左右，而当沉积层结合强度达到6 N 时，磨损深度仅1.5 μm，即大部沉积层尚存在，而且复合材料中的沉积层不会受到如图6所示装置中的直接剪切力作用。因此从力学角度考虑，该沉积层结合力是满足复合材料磨损要求的。

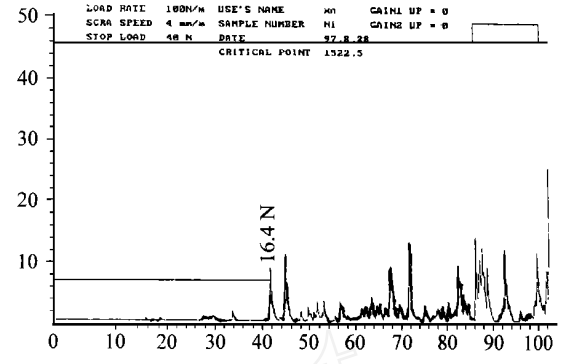


图5　Al_2O_3陶瓷板上的Ni沉积层结合强度测试结果

Fig. 5　The result of adhesion strength measure to Al_2O_3 ceramic with Ni depositing layer

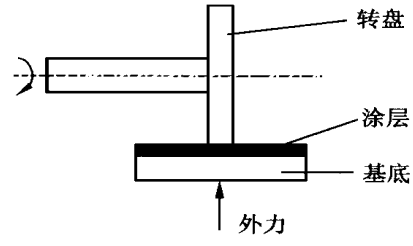


图6　沉积层耐磨性检测装置[6]

Fig. 6　The set of wear-resistant experiment to depositing layer[6]

3.3　沉积层对氧化铝-金属基界面结合强度的影响

试样制作如图7所示，金属基体选择HK型耐热钢，试样被钢液包围凝固后，采用线切割沿虚线切开，保留陶瓷与耐热钢的接触面，即成为界面强度测

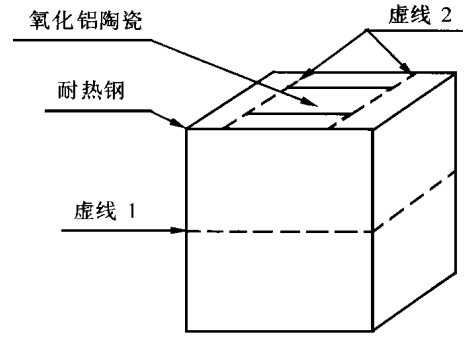


图7　界面结合强度测试试样的制备

Fig. 7　The chart of specimen fabrication to adhesion strength for interface

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

试试样。界面强度测试方法如图 8 所示, 剪切强度能较好地反映界面结合强度。剪切试验有单剪和双剪两种, 双向剪切试验时, 除剪切应力外, 尚有弯曲, 挤压应力和摩擦力, 受力状态很复杂, 因此设计制造了如图 8 所示的单剪切夹具, 装在万能液压型砂强度

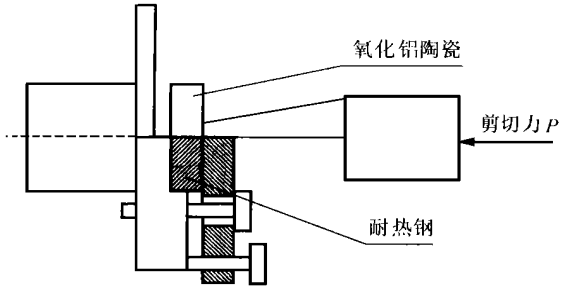


图 8 界面结合强度测试示意图

Fig. 8 The chart of adhesion strength measure for interface

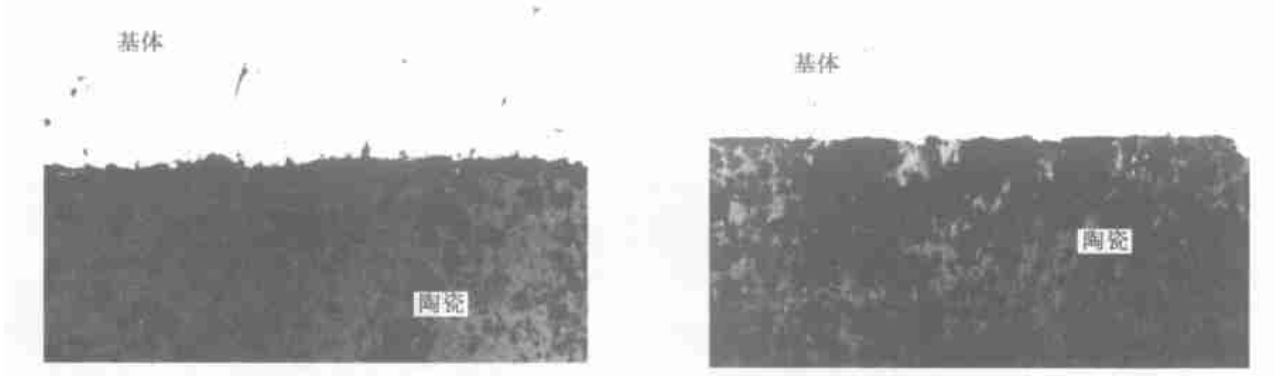
测试仪上进行界面强度的测试, 测试结果见表 4。

表 4 有无沉积层的氧化铝陶瓷/耐热钢界面结合强度测试结果

Table 4 The result of adhesion strength measure for interface of Al_2O_3 ceramic/ heat-resistant steel with different depositing layer

类 别	无沉积层	有 Ni 沉积层
剪切强度	0.669 MPa	4.405 MPa

由表 4 的实验可以看出, 有 Ni 沉积层的氧化铝陶瓷与耐热钢界面剪切强度比无沉积层时大 6 倍多。图 9 是有无沉积层时的界面金相图, 可以看出, 陶瓷表面微观上的凹凸不平处充满了钢液, 相互啮合较好, 无缝隙存在, 说明沉积层改善了氧化铝与耐热钢间的界面湿润性, 因此界面结合强度较高; 而无沉积层时, 界面上几乎存在一条裂缝, 相互啮合较差, 因此界面强度很低。



(a) 无沉积层时界面 (b) 有沉积层时界面

图 9 有无沉积层时氧化铝陶瓷/耐热钢界面 (×100)

Fig. 9 The interface of Al_2O_3 ceramic/ heat-resistant steel with different depositing layer (×100)

4 结 论

本实验通过采用化学气相沉积技术在氧化铝颗粒表面获得了 Ni 沉积层, 对其沉积层的高温抗氧化性能、沉积层的结合强度以及沉积层对界面结合强度的影响进行了研究, 得出如下结论:

(1) 有 Ni 沉积层的氧化铝颗粒高温氧化后生成 NiO, 有助于改善界面结构, 提高界面湿润性。

(2) 有 Ni 沉积层的氧化铝陶瓷涂层结合强度较高, 满足了复合材料的性能要求。

(3) Ni 沉积层可明显提高氧化铝-金属基体间的界面结合强度, 其数量是无沉积层时结合强度的 6 倍多, 且界面相互啮合较好, 无缝隙存在。

参考文献:

[1] 荻野和己, 泰松齐, 中谷文忠. 溶融 Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co 二元系合金の表面张力および Al_2O_3 との濡れ性[J]. 日本金属学会志, 1982, 46(11): 1049-1054.

[2] 王华明. 铸渗法制备 WC 颗粒/金属基表面复合材料的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1986.

[3] Robert C Weast. CRC handbook of chemistry and physics [M]. 69th Edition. Boca Raton: CRC Press Inc, 1988, B68: D192-D213.

[4] 联合编写组编. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985. 273-281.

[5] 鲍崇高. 氧化铝颗粒-耐热钢基复合材料的制备及其高温磨损特性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 1997.

[6] Laurette Combascliere, Jean Machet. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. Ⅱ. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 88: 28-37.

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