

液相脉冲放电制备 Ti(C,N) 多元陶瓷涂层^{*}

李国亮, 肖厚群, 揭晓华, 张艳梅

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: TiN 类涂层目前主要采用物理气相沉积方法进行制备, 本文提出了一种 TiN 类涂层的低成本制备方法, 该方法将 Ti 块体材料作为工具电极置入乙醇胺液相介质中, 通过液相脉冲放电涂层技术在 45 钢表面制备出 Ti(C,N) 陶瓷多元涂层。对涂层组织形貌、物相结构等进行了分析。结果表明, 所制备的陶瓷涂层厚度约为 20 μm , 主要物相为 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}, \text{N}_{0.7})$; 涂层表面显微硬度可达 1 780 HV 以上, 涂层表面有不规则的放射状突起边缘。透射电镜分析结果表明, 涂层晶粒尺寸均匀细小, 选区花样谱图揭示了涂层等轴晶粒具有晶体学上的随机取向, 晶体结构为面心立方。

关键词: 脉冲放电沉积; Ti(C,N); 陶瓷涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)02-0082-05

Preparation of the Ti(C,N) Multi-components Ceramic Coating by Electrical Discharge Coating in Liquid

LI Guo-liang, XIAO Hou-qun, JIE Xiao-hua, ZHANG Yan-mei

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: Currently, series of TiN coatings are mainly prepared by the method of physical vapor deposition (PVD), while this paper proposes a low cost preparation method about TiN coating. In this method, the Ti smelting electrode was used as the tool electrode which was immersed in ethanolamine liquid solution, then the Ti (C,N) ceramic coating was deposited on the 45 steel workpiece surface by electrical discharge coating (EDC) in liquid. The phase composition and surface morphology structure of the coating were analyzed. The results show that the thickness of the prepared coating is about 20 μm , the hardness of the coating is more than 1 780 HV, the main phase of the coating is $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}, \text{N}_{0.7})$ and it appears an irregular and radial edge appears on the surface and sedimentary layers with a certain amount of protuberances. Transmission electron microscope (TEM) results show that the grain size of equiaxed grains formed on the coating surface is very uniform. The selected area electron diffraction (SAED) patterns show that the equiaxed grains of the coating have the random orientation on the crystallography. The structure of the coating is face centered cubic (FCC) structure.

Key words: electrical discharge coating; Ti(C,N); ceramic coating

0 引 言

Ti(C,N) 是由碳化钛和氮化钛两种相所形成的具有 NaCl 型晶体结构的金属陶瓷相, 它具有比碳化钛或氮化钛更高的硬度和耐磨性能, 更高的热稳定性和韧性, 更低的摩擦因数, 更优异的综合性能, 因而在工具、刀具、模具等领域得到广泛

的应用, 目前 Ti(C,N) 的制备方法主要有物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD), 这些方法在具备一定技术优点的同时也存在各自的缺点。液相脉冲涂层技术是通过正负两极在液相介质中进行脉冲放电, 放电电离出来的非金属离子以形成合金化合物的形式沉积到基体材料表层的一种

收稿日期: 2013-01-20; 修回日期: 2013-03-25; 基金项目: * 国家自然科学基金 (51075075); 教育部博士点基金 (20104420110006)

作者简介: 李国亮 (1986-), 男 (汉), 河北廊坊人, 硕士生; 研究方向: 金属材料表面处理

网络出版日期: 2013-03-26 16:02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130326.1602.010.html>

引文格式: 李国亮, 肖厚群, 揭晓华, 等. 液相脉冲放电制备 Ti(C,N) 多元陶瓷涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 82-86.

新技术^[1-3],具有设备简单、涂层厚度范围大、结合强度高优点,人们已经利用该技术制备出 TiC、ZrC 等涂层,但采用该技术制备 Ti(C,N)多元陶瓷涂层的研究尚未见报道。

试验通过在含有 C、N 元素的液相介质中,以 Ti 金属为电极,用脉冲放电沉积的方法在 45 钢基体表面制备出 Ti(C,N)陶瓷涂层,并对涂层的形成机理、涂层的物相结构及基本性能进行了分析和探讨。

1 试验方法

1.1 Ti(C,N)涂层制备

试验工具电极材料采用纯块体的冶炼 Ti 电极,钛是强碳化物形成元素,在一定的温度与压力下极易与 C 原子或者 N 原子结合生成碳化物或氮化物。试验采用以乙醇胺为主要溶质的液体介质。溶液配制按 1 000 mL 标准,取 17.5 g KCl 加入到 100 mL 的去离子水中,再将 900 mL 的乙醇胺与其混合,充分搅拌至室温。

采用 JXD7125 型精密电火花成型机床进行脉冲放电制备涂层。基体材料为经过酸洗除锈抛光后的 45 钢,涂层制备工艺参数采用统一的脉冲放电参数对相同成分的电极在上述液相介质中进行脉冲放电,峰值电流 I 为 20 A,放电弧波脉宽为 390 μs ,加工效率为 50%,加工时间 10 ~ 15 min。

1.2 涂层组织观察与相结构分析

用 Rigaku D/max-RA10 X 射线衍射仪对涂层结构进行分析,采用 Cu 的 $K\alpha$ 辐射,衍射角为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对样品表面进行形貌观察。应用 JEM-2100 透射电子显微镜对涂层进行结构分析。加速电压为 200 kV,点分辨率可达 0.23 nm,线分辨率可达 0.14 nm。色差系数 1.1 mm。涂层样品的制备方式为:电火花线切割样品,手工研磨减薄至 60 μm 以下,之后用离子减薄至可观察厚度。用冲压器冲得 $\Phi 3$ mm 的原片进行组织观察。

2 试验结果与分析

2.1 脉冲放电沉积涂层的原理

图 1 为液体介质中脉冲放电沉积涂层的示意图。工具电极为正极,工件为负极,两极之间存在液体介质乙醇胺溶液。在一定的放电参数条件

下,当正极和负极之间达到一定间隙时,两极间将产生脉冲放电,放电电压达到一定值时液相介质就被击穿,此时将在介质中产生等离子体放电通道,在该放电通道中电子奔向正极使得工具电极材料产生电离和熔蚀,由正极电离和熔蚀下来的 Ti 金属原子或原子集团,冲击工件表面使得表面温度升高,此时工作液体也急剧气化,进而进行热分解,电离出来的 N、C 等非金属原子会与工具电极电蚀下来的 Ti 发生化学反应生成 TiN 和 TiC。在等离子通道力学效应和吸附效应等共同作用下,这些化合物就会沉积在基体表面形成涂层。也就是说,由乙醇胺溶液中电离出来的非金属离子 N、C 和工具电极上电离出来的 Ti 原子会发生化学反应,等离子通道产生的瞬时热源的高温作用, TiC 和 TiN 两种化合物相互固溶而成 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ 晶核,随着放电过程的不断进行,即会形成连续的 Ti(C,N)陶瓷涂层。

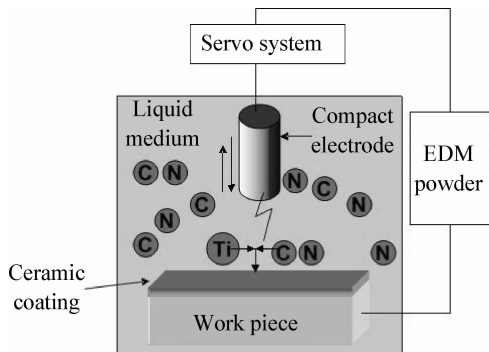
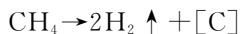
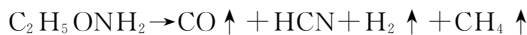


图 1 脉冲放电沉积涂层模型

Fig. 1 Mold of the electrical discharge coating

2.2 涂层形成的热力学

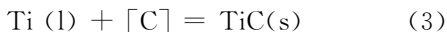
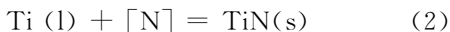
乙醇胺在室温下为无色透明的粘稠液体,有吸湿性和氨臭。其分子式为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2$ 或者 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$,在 500 $^\circ\text{C}$ 以上会发生分解反应,其分解的步骤为^[4]:



TiC 与 TiN 的形成反应方程式及其热力学反应条件如下所示。利用标准摩尔生成自由能可以计算出化学反应的摩尔吉布斯自由能,式 1 所示为任意反应 $aA + bB = dD + eE$ 在标准状态

298.15 K 下的吉布斯自由能^[5]。式 2、式 3 分别为 TiC 和 TiN 的化学反应方程式。

$$\Delta_r G^0 = [d(D) + e(E)] - [a(A) + b(B)] \quad (1)$$



式中, Ti 在脉冲放电通道下电子向工具电极运动使得正极上的电极材料表面迅速升温而发生电离和熔融, 形成熔融态的 Ti, 式(2)中的[N]和式(3)中的[C]都是在放电通道下, 工作液乙醇胺急剧气化并产生热分解而电离形成的 C、N 原子。两个化学反应式都是在脉冲放电通道形成的高温条件下在表面沉积形成的。

根据文献[6-7], 式 2、式 3 的反应生成自由能 $\Delta_r G_1^0$ 和 $\Delta_r G_2^0$ (单位为 J/(mol · K)) 分别由下列两式子给出:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^0 = & -810.56 \times 10^3 + 130.63T - \\ & 6.415 \ln T - 2.416 \times 10^3/T - \\ & 6.192 \times 10^5/T^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^0 = & -184.05 \times 10^3 + 58.56T - \\ & 7.707 \ln T - 2.265 \times 10^3/T \end{aligned} \quad (5)$$

资料认为^[8], 脉冲放电时, 工件表面的温度将达到 3 000 K 左右。根据上述 TiN, TiC 生成自由能公式计算可知, 在液相脉冲放电形成的高温 3 100 K 以上时, $\Delta_r G_1^0 < 0$, $\Delta_r G_2^0 < 0$, 因此说明在热力学上液相脉冲放电过程中发生这两种化学反应是可行的。

2.3 涂层的相结构

图 2 为涂层 XRD 衍射结果。由图 2 可知所有衍射峰中只出现 $\text{Ti(C}_{0.3}\text{, N}_{0.7})$ 和 Fe 两相, 其中

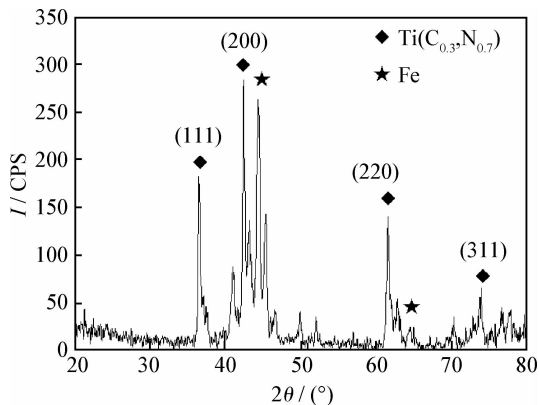


图 2 涂层的 XRD 衍射结果

Fig. 2 XRD pattern of the coating

$\text{Ti(C}_{0.3}\text{, N}_{0.7})$ 即为正极材料与液相介质在高温放电下电离出来的 N、C 原子所反应形成的新相, 是涂层中的主要物相, Fe 则是基体在高温下渗入涂层中的物相。对涂层的主要元素 Ti 进行线扫描, 结果如图 3 所示, Ti 元素由表面至基体基本呈梯度分布, 表明涂层与基体之间达到了冶金结合。

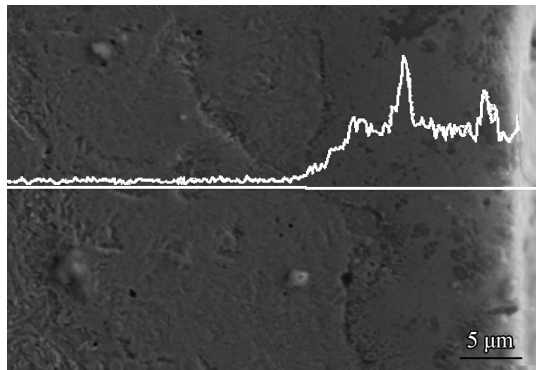


图 3 涂层中 Ti 元素的分布

Fig. 3 Distribution of titanium elements of the coating

2.4 涂层的组织形貌

用 SEM 观察液相脉冲放电所制备的陶瓷涂层的表面与涂层界面组织, 结果如图 4 所示。图 4(a) 为涂层表面形貌, 可以看出, 涂层表面有不规则的放射状的突起边缘, 这是由于涂层的形成是由无数密集的单点放电所致。如上所述, 每次单脉冲放电过程中, 电极端的 Ti 在脉冲作用下熔化, 在高温条件下被放电通道中的等离子体流加速, 强烈撞击在基体表面造成涂层粗糙不平; 脉冲电流越大, Ti 原子的速度越快, 撞击到涂层表面时产生的冲击力越大, 产生的瞬时温度越高致使涂层表面变得粗糙。图 4(b) 为涂层截面形貌, 可以看出涂层与基体结合良好, 涂层厚度约为 20 μm。

图 5(a)、(b) 分别为 Ti(C, N) 涂层的 TEM 形貌和选区电子衍射花样。图 5(a) 为样品表面的 TEM 明场图像, 结果表明: 晶体排布大部分是任意取向的等轴晶, 晶粒内存在较为明显的条纹 (图中箭头为不同条纹的取向), 呈现多晶体的典型特性; 晶界基本平直, 但晶粒区域性范围内略有小的平面波折。图 5(b) 为 SAED 谱图表明涂层的等轴晶粒具有晶体学上的随机取向, 以中心斑点为圆心, 同心环的半径之比 $R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : R_4^2 = 3 : 4 : 8 : 11$, 说明其晶体结构为面心立方, 断续的圆弧还表明, 涂层的晶粒尺寸均匀细小。

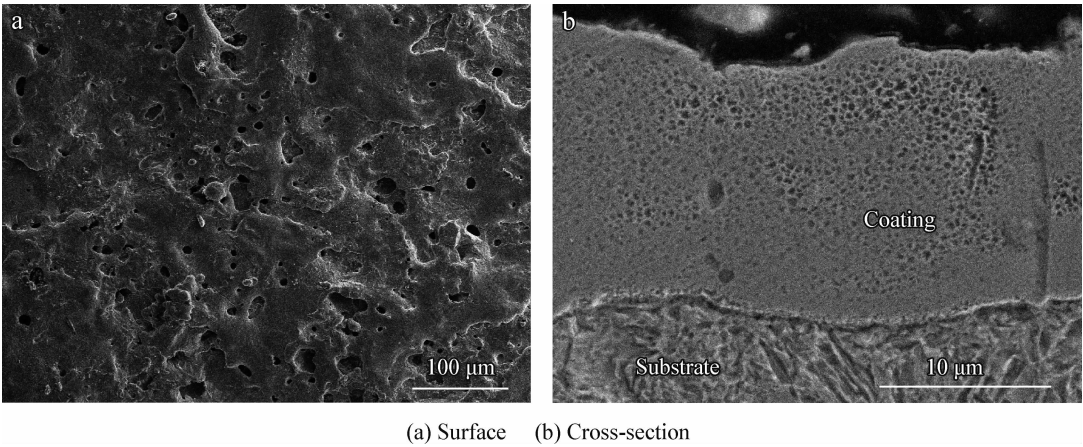


图 4 涂层表面与界面形貌
Fig. 4 Surface and cross-section morphology of the coating

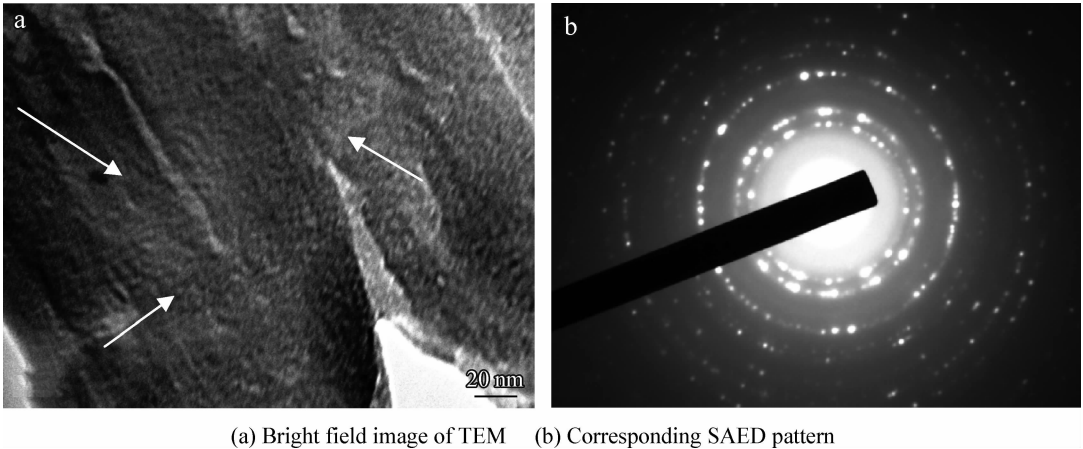


图 5 涂层 TEM 明场像与选区电子衍射花样
Fig. 5 Bright field image of TEM and corresponding SAED pattern of the coating

2.5 涂层硬度与耐磨性

试验采用 MVK-H3 型超微负荷显微硬度计测定硬度随厚度变化分布,加载 1.96 N,加载时间 15 s,每个点测 6 次取平均值(如图 6 所示)。测得基体标块的硬度为 330 HV。

利用 CFT-I 型材料表面综合力学性能测试仪对涂层进行分析,并与离子束辅助沉积制备的 TiN 涂层对比。在载荷为 80 N 的加载条件下,测试其磨损量的变化情况。试验结果如图 7 所示。

由图分析可知,随着磨损时间的增加,两种涂层的磨损失重量基本上呈线性增加。在相同的磨损时间下,TiCN 涂层的磨损失重量要比 TiN 的更低,而且 TiCN 涂层增加的幅值较小。相比较而言,说明用液相脉冲放电沉积制备的表面涂层

具有较好的耐磨性。

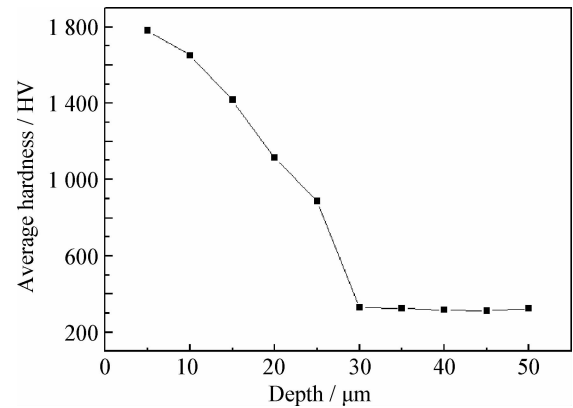


图 6 涂层的硬度分布曲线
Fig. 6 Variance of hardness with the depth of the coating

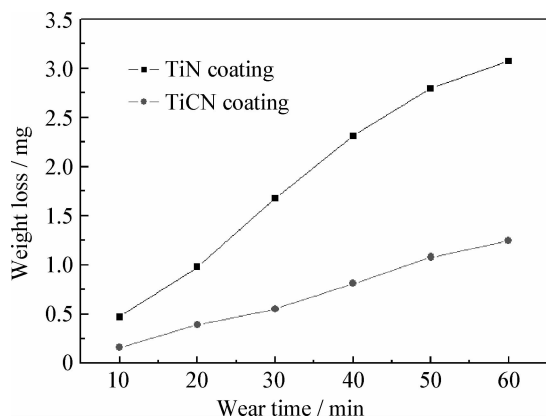


图 7 涂层的磨损失重曲线

Fig. 7 Weight loss of the coating

3 结 论

(1) 以金属 Ti 为正极, 选择适当的工艺参数, 在乙醇胺与氯化甲混合溶液中通过脉冲放电, 可以制备出 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 涂层, 涂层主要物相为 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}, \text{N}_{0.7})$ 。

(2) 涂层表面有不规则的放射状的突起边缘, 呈现一定数量的微孔, 涂层厚度约为 $20 \mu\text{m}$ 左右; 涂层表面显微硬度可以达到 $1\ 780 \text{ HV}$ 以上, 且相对磨损量较少。

(3) 由 TEM 分析可知涂层为等轴晶粒, 晶

粒尺寸较为均匀, SAED 谱图表明涂层的等轴晶粒具有晶体学上的随机取向。

参考文献

- [1] Shen D J, Li M. A novel method of preparation of metal ceramic coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, (209): 2676-80.
- [2] Wang Z L, Fang Y, Wu P N, et al. Surface modification process by electrical discharge machining with a Ti powder green compact electrode [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129, 139-142.
- [3] 方宇. 液中放电沉积关键技术研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [4] 李杰. 液相等离子体电解碳氮共渗技术研究 [D]. 河北: 燕山大学, 2005.
- [5] 肖衍繁. 物理化学 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2004.
- [6] Rapp R A, Zheng X. Thermodynamic consideration of grain refinement of aluminum alloys by titanium and carbon [J]. Metallurgical Transactions. 1991, 22A: 3071-80.
- [7] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [D]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [8] 黄志刚, 郭钟宁. 单脉冲电火花加工温度场的有限元分析 [J]. 广东工业大学学报, 2002, 19(4): 38-43.

作者地址: 广东省广州市大学城外环西路 100 号 510006
广东工业大学材料与能源学院

Tel: (020) 3932 2576

E-mail: liguoliang001001@163.com

• 本刊理事单位介绍 •

潍柴动力(潍坊)再制造有限公司

潍柴动力(潍坊)再制造有限公司(简称“再制造公司”)是潍柴动力股份有限公司的全资子公司, 从事发动机及其零部件的再制造业务。公司紧紧依托潍柴动力由 36 个服务中心和 2 700 家维修站组成的完善的营销服务网络回收旧机和销售再制造发动机并提供三包服务。

2008 年 3 月 21 日, 我国汽车零部件再制造试点工作正式启动, 国家发改委确定了 14 家企业开展汽车零部件再制造的试点工作。潍柴动力作为 14 家再制造试点企业之一, 于 2008 年 3 月成立了再制造有限公司。再制造公司从 2008 年 4 月开始基本运作, 2009 年 1 月起开始再制造发动机的批量生产, 同年通过质量管理(GB/T19001-2008)、环境管理(GB/T24001-2004)和职业健康安全管理体系(GB/T28001-2001)三体系认证。

再制造公司主要对七大类机型和产品进行再制造: ①作为主营业务的正常再制造发动机; ②市场上的“三包机”; ③主机厂改制机型, 主要是主机厂积压的机器, 潍柴通过再制造, 既盘活了主机厂资产, 同时也为主机厂提供了服务; ④潍柴过去的一些积压库存产品, 可以通过再制造实现重新销售; ⑤维修站的教学机, 这可以使一些旧零件得到重新利用; ⑥展机; ⑦零部件。