



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 109468614 B

(45)授权公告日 2020.03.17

(21)申请号 201811496605.9

(22)申请日 2018.12.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109468614 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(73)专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

专利权人 北京动力机械研究所

(72)发明人 马大衍 朱昌发 刘小勇 马会民

郭金鑫 胡申林

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 范巍

(51)Int.Cl.

C23C 16/40(2006.01)

C23C 16/455(2006.01)

C23C 16/56(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

审查员 刘莉

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种表面抗结焦纳米复合薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种表面抗结焦纳米复合薄膜及其制备方法。采用原子层沉积技术在不锈钢管的内壁沉积一层50nm厚 Al_2O_3 薄膜;对 Al_2O_3 镀膜处理后的不锈钢管在500℃退火;退火处理后的不锈钢管用原子层沉积技术沉积200nm厚 TiO_2 薄膜。本发明制备的复合结构薄膜以底层 Al_2O_3 薄膜作为阻挡层,阻止碳对基体的渗入,以 TiO_2 薄膜包覆管道内壁表面,减少活性元素的催化作用,从而以复合结构薄膜减少管道积碳。本发明可以应用于不同口径的圆管、方管、异型管等各种管材内壁,制备工艺简单,易于实现。本发明对于提高管道的抗结焦能力,提升发动机的稳定性和使用寿命具有重要意义。

1. 一种表面抗结焦纳米复合薄膜,其特征在于:该复合薄膜包括设置在基体表面上的纳米阻挡层以及设置在纳米阻挡层上的纳米抗积碳层;

所述纳米阻挡层选自厚度为40~60nm的 Al_2O_3 薄膜层,纳米抗积碳层选自厚度为180~220nm的 TiO_2 薄膜层。

2. 根据权利要求1所述一种表面抗结焦纳米复合薄膜,其特征在于:所述 Al_2O_3 薄膜层为 γ - Al_2O_3 非晶体结构。

3. 根据权利要求1所述一种表面抗结焦纳米复合薄膜,其特征在于:所述纳米阻挡层和纳米抗积碳层采用原子层沉积方法依次均匀、完整的覆盖在基体上。

4. 根据权利要求3所述一种表面抗结焦纳米复合薄膜,其特征在于:所述基体选自金属管道。

5. 根据权利要求4所述一种表面抗结焦纳米复合薄膜,其特征在于:所述复合薄膜位于管道内壁。

6. 一种如权利要求1所述的表面抗结焦纳米复合薄膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 在基体表面制备纳米阻挡层;

2) 在纳米阻挡层上制备纳米抗积碳层;

所述步骤1)具体包括以下步骤:用原子层沉积方法在基体表面沉积一层厚度为40~60nm的 Al_2O_3 薄膜,然后对制得的 Al_2O_3 薄膜进行退火处理;所述步骤2)具体包括以下步骤:用原子层沉积方法在经过退火处理的 Al_2O_3 薄膜上制备一层厚度为180~220nm的 TiO_2 薄膜。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,原子层沉积采用的前驱体为含铝的卤化物、醇盐、二酮化合物或有机金属化合物及过氧化氢或水,本底气压为200~400mtorr,沉积温度为150~300℃;所述含铝的卤化物、醇盐、二酮化合物或有机金属化合物的注入时间为0.1~5s,过氧化氢或水的注入时间为0.1~1s,循环周期为500~1000;所述退火处理的条件为:真空下于450~550℃保温20~40min;所述步骤2)中,原子层沉积采用的前驱体为含钛的卤化物、醇盐、二酮化合物或有机金属化合物及过氧化氢或水,本底气压为200~400mtorr,沉积温度为150~250℃;所述含钛的卤化物、醇盐、二酮化合物或有机金属化合物的注入时间为0.1~5s,过氧化氢或水的注入时间为0.1~1s,循环周期为1500~2500。

8. 一种如权利要求1所述的表面抗结焦纳米复合薄膜在减少金属管内壁的积碳和/或降低金属管外壁温度中的应用,其特征在于:所述积碳选自球状炭,或,所述积碳选自丝状炭和球状炭。

一种表面抗结焦纳米复合薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及提高基体表面抗结焦能力的复合薄膜,具体涉及一种 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合结构薄膜及其制备方法,可以应用于不同口径的圆管、方管、异型管等各种管材内壁。

背景技术

[0002] 发动机发生故障的原因一般包含两个方面:1) 发动机齿轮等配件的长时间磨损;2) 燃油系统产生的积碳。对由积碳造成的发动机故障往往不易觉察和检查;在发动机工作时,燃油或者燃气等高碳有机化合物或混合物进入燃烧室,在高温的作用下发生裂解氧化,分解成粘稠性物质,并粘附在发动机工作的内壁表面。这些粘稠性物质把燃料和润滑油燃烧生成的碳质沉积物、汽油抗爆剂生成的铅化物、燃料中的硫燃烧后与金属生成的盐类、润滑油中金属添加剂燃烧后形成的金属氧化物、空气携带的灰沙等硅化物、发动机零部件磨损形成的金属屑及其化合物等粘附在它上面,随着粘附的杂质不断叠加,最后在高温下逐层炭化,形成积碳。

[0003] 在目前的发动机高温燃料管道中,主要应用以下几种方法提高抗结焦性能:1) 在燃料中利用元素的掺杂提升燃料的热沉性能,减少结焦;2) 在管道内壁上制备钝化涂层(例如 SiO_2 等),减少基体活性元素的催化作用,减少积碳,进而提升抗结焦性能。

[0004] 对于薄膜抗结焦而言,化学气相沉积(CVD)工艺需要在 500°C 以上完成,较高的温度对基体的损害较大,并且在管道内壁沉积薄膜时,其不能很好的保证膜层的质量。原子层沉积(ALD)技术充分利用表面饱和反应(surface saturation reactions),具备厚度控制和高度的稳定性能,对温度和反应物通量的变化不大。所制得的薄膜纯度、密度高、平整,且保型性高,即使对于纵宽比达100:1的结构也可实现良好的阶梯覆盖。ALD的多数工艺可以在 400°C 以下温度进行,可以减少对基体的损害。

[0005] 中国专利CN104498899A公开了“一种利用原子层沉积钝化层抑制金属表面积碳的方法”,其中披露的钝化层为 Al_2O_3 层、 TiO_2 层,或 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合结构层,采用ALD技术沉积而成,总厚度在150nm左右,最高不超过225nm。其不足之处在于:1) 无法对于高温裂解产生的球形积碳有效地阻隔,仅是一定程度上降低了管壁积碳的形成速度,无法有效避免积碳的发生,不适合于燃油发动机高温燃油金属管工况;2) 其次不能有效阻止高温下活性碳原子沿着晶粒间界进入基体,进而破坏基体。3) 对于具有一定弧度的表面,特别是管道内壁的原子层沉积尚缺乏深入研究,比如,对于氧化物镀层而言,如果原子层沉积参数控制不当,则无法形成有效的膜层。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种表面抗结焦纳米复合薄膜及其制备方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0008] 一种表面抗结焦纳米复合薄膜,该复合薄膜包括设置在基体表面上的纳米阻挡层以及设置在纳米阻挡层上的纳米抗积碳层。

- [0009] 优选的,所述纳米阻挡层和纳米抗积碳层采用化学性质稳定的材料制成。
- [0010] 优选的,所述纳米阻挡层选自厚度为40~60nm的 Al_2O_3 薄膜层,纳米抗积碳层选自厚度为180~220nm的 TiO_2 薄膜层。
- [0011] 优选的,所述 Al_2O_3 薄膜层为 γ - Al_2O_3 非晶体结构。
- [0012] 优选的,所述纳米阻挡层和纳米抗积碳层采用原子层沉积方法依次均匀、完整的覆盖在基体上。
- [0013] 优选的,所述基体选自金属(例如,不锈钢)管道。
- [0014] 优选的,所述复合薄膜位于管道内壁。
- [0015] 上述表面抗结焦纳米复合薄膜的制备方法,包括以下步骤:
- [0016] 1) 在基体表面制备纳米阻挡层;
- [0017] 2) 在纳米阻挡层上制备纳米抗积碳层。
- [0018] 优选的,所述步骤1)具体包括以下步骤:
- [0019] 用原子层沉积方法在基体表面沉积一层厚度为40~60nm的 Al_2O_3 薄膜;对制得的 Al_2O_3 薄膜进行退火处理。
- [0020] 优选的,所述步骤1)中,原子层沉积采用的前驱体中,金属源选自含铝的卤化物、含铝的醇盐、含铝的二酮化合物、含铝的有机金属化合物(例如,三甲基铝),氧源选自过氧化氢、水,原子层沉积反应腔本底气压为200~400mtorr,沉积温度为150~300℃。
- [0021] 优选的,所述含铝的卤化物、含铝的醇盐、含铝的二酮化合物、含铝的有机金属化合物的注入时间为0.1~5s,过氧化氢或水的注入时间为0.1~1s,载气(例如,氮气)冲洗时间为 ≥ 20 s,循环周期为500~1000。
- [0022] 优选的,所述步骤2)具体包括以下步骤:用原子层沉积方法在纳米阻挡层(例如,上述经过退火处理的 Al_2O_3 薄膜)上制备一层厚度为180~220nm的 TiO_2 薄膜。
- [0023] 优选的,所述步骤2)中,原子层沉积采用的前驱体中,金属源选自含钛的卤化物、含钛的醇盐、含钛的二酮化合物、含钛的有机金属化合物(例如,四异丙醇钛),氧源选自过氧化氢、水,原子层沉积反应腔本底气压为200~400mtorr,沉积温度为150~250℃。
- [0024] 优选的,所述含钛的卤化物、含钛的醇盐、含钛的二酮化合物、含钛的有机金属化合物的注入时间为0.1~5s,过氧化氢或水的注入时间为0.1~1s,载气(例如,氮气)冲洗时间为 ≥ 30 s,循环周期为1500~2500。
- [0025] 优选的,所述退火处理的条件为:真空下于450~550℃保温20~40min。
- [0026] 优选的,所述基体选自金属(例如,不锈钢)管道,在该管道壁面沉积 Al_2O_3 薄膜前,对所述管道进行超声清洗。
- [0027] 上述表面抗结焦纳米复合薄膜可以在高温输油时减少金属管内壁的积碳和/或降低金属管外壁温度中应用。
- [0028] 本发明的有益效果体现在:
- [0029] 本发明提供的纳米结构复合薄膜,利用碳扩散阻挡层和抗积碳层,可以有效阻止碳元素向基体渗入,减少积碳,达到基体抗结焦的目的。并且,本发明制备工艺简单,易于实现。本发明对于减少管道的积碳,提高管道的抗结焦能力,提升发动机的稳定性和使用寿命具有重要意义。
- [0030] 进一步的,本发明利用 Al_2O_3 和 TiO_2 有着较高的化学稳定性,耐高温能力强,及原子

层沉积 (ALD) 生成的 γ - Al_2O_3 为非晶体的结构,可以有效阻止碳对基体的渗透, TiO_2 薄膜还解决了 Al_2O_3 薄膜对减少活性元素的催化作用效果较差的不足,且提高了基体表面钝化膜的光滑程度,抗结焦能力显著提升。

[0031] 进一步的,本发明利用原子层沉积技术,所制备的纳米结构复合薄膜应用于不同口径的圆管、方管、异型管等各种管材内壁,可以有效保证管道内壁薄膜的质量,提升抗结焦性能。

[0032] 进一步的,本发明对于原子层沉积中前驱体 (特别是氧源) 的注入时间,及沉积的本底气压、温度等多个参数进行了大量的实验摸索,保证了在管道内壁沉积形成均匀、完整、致密的镀膜。

附图说明

[0033] 图1为原子层沉积设备;其中:1- $\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$ 储料罐,2- H_2O_2 储料罐,3- $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ 储料罐,4-加热电阻丝,5-真空机械泵,T-温度检测计,P-压力检测计。

[0034] 图2为结焦测试后样品形貌;其中:(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管,(b) 未镀膜管。

[0035] 图3为结焦测试后光镜下样品形貌;其中:(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管,(b) 未镀膜管。

[0036] 图4为结焦测试后扫描电镜下样品形貌;其中:(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管,(b) 未镀膜管。

[0037] 图5a为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管管道内壁至外壁线扫描C的EDS图。

[0038] 图5b为未镀膜管管道内壁至外壁线扫描C的EDS图。

[0039] 图6为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管结焦的形貌。

[0040] 图7为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管和未镀膜管壁温对比图。

[0041] 图8为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合结构透射电镜图。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0043] (一) 提高管道内壁抗结焦能力的纳米复合结构薄膜设计

[0044] 根据实验发现,发动机管道或连接不同管道的连接件 (例如,双通) 表面存在的积碳有一部分是燃油在高温下通过自由基反应而形成的,这类积碳在微观上呈现为球形,与由基体 (具体指管道、双通等金属基体) 所含活性元素 (Fe、Ni 和 Cr 等元素) 催化生成的丝状积碳存在显著差异。

[0045] 本发明在基体表面 (例如,管道内壁) 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜,实现对管道内壁的钝化处理。该复合结构薄膜以 Al_2O_3 薄膜为底层,可以阻碍碳的渗入,保护基体;以 TiO_2 薄膜为表层,可以减少积碳 (将 TiO_2 薄膜包覆在管道内壁表面,减少活性元素的催化作用,且将粗糙的管壁变得致密光滑,不易粘附)。

[0046] (二) 在管道内壁制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜

[0047] 所述 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜主要采用原子层沉积 (ALD) 方法制备,首先在管道内壁沉积 Al_2O_3 薄膜;ALD 生长 Al_2O_3 薄膜是岛状生长模式, Al_2O_3 薄膜经过退火后,高温下分子的热运动加强,表面较小的岛状开始融合,进而表面变得更加平整,粗糙度降低,表面更加平滑。再在 Al_2O_3 薄膜上采用 ALD 沉积 TiO_2 薄膜。

[0048] 以管长1500mm、内径2mm、壁厚1mm的316不锈钢管作为样品管,采用ALD制备的 Al_2O_3 薄膜的厚度为50nm, TiO_2 薄膜的厚度为200nm。所用ALD设备如图1所示,控制阀1#在沉积中长开,使得通过主管线与反应腔左端连接的高纯氮气(N_2)储料罐提供沉积过程所需的载气和冲洗气,用高纯氮气维持反应腔本底气压为360mtorr;第一前驱体为三甲基铝($\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$),由连接在主管线与 $\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$ 储料罐1之间的控制阀8#和9#控制;第二前驱体为双氧水(H_2O_2),由连接在主管线与 H_2O_2 储料罐2之间的控制阀3#控制;第三前驱体为四异丙醇钛($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$),由连接在主管线与 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ 储料罐3之间的控制阀5#和10#控制。

[0049] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜的具体制备工艺如下:

[0050] 1) 将不锈钢管(样品管)放入工业超声机中清洗干净,分别采用丙酮和酒精为清洗剂,每种清洗剂清洗10分钟后烘干。丙酮可以有效的去除样品管内的油渍和杂质,丙酮可以和酒精互溶,酒精清洗会去除多余的丙酮,烘干可以使多余的酒精挥发。

[0051] 2) 将超声清洗后的不锈钢管放入反应腔中,将与反应腔右端连接的真空机械泵5打开,对反应腔抽真空,使反应腔的压力低于20mtorr,保持真空机械泵5开启。

[0052] 3) 打开反应腔加热装置(例如,缠绕于反应腔外侧的加热电阻丝4),使反应腔温度保持在250℃。

[0053] 4) 调节ALD设备工艺参数,沉积500周期循环的 Al_2O_3 薄膜层

[0054] 循环:参见图1,控制阀9#打开1sec(注入),间隔1.5sec,然后控制阀8#打开1sec;冲洗反应腔20sec,此时完成第一个步骤A1;控制阀3#打开0.3sec;冲洗反应腔45sec,完成第二个步骤A2;接着重新进入第一步骤A1;

[0055] 循环500周期,其中,沉积温度为250℃。

[0056] 5) 将沉积有 Al_2O_3 薄膜层的不锈钢管放入管式退火炉内,在500℃退火,退火过程中采用氩气保护,氩气的流量为1sccm,真空度15Pa,保温30min。完成退火后随炉冷却,待炉温低于200℃,取出不锈钢管。

[0057] 6) 退火处理后的不锈钢管重新放入ALD设备的反应腔中,重复步骤2)的抽真空;打开干燥箱保持第三前驱体温度为40℃,然后按照步骤3)将反应腔温度保持在150℃。

[0058] 7) 调节ALD设备工艺参数,沉积1500周期循环的 TiO_2 薄膜层

[0059] 循环:参见图1,控制阀10#打开1.5sec,间隔5sec,然后控制阀5#打开1.5sec(注入);冲洗反应腔30sec,此时完成第一个步骤B1;控制阀3#打开0.3sec;冲洗反应腔80sec,完成第二个步骤B2;接着重新进入第一步骤B1;

[0060] 循环1500周期,其中,沉积温度为150℃。

[0061] 图4显示 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜很好的改善管道内壁的粗糙度,包裹整个内壁,提升管道的抗结焦能力;为了便于在透射电镜下观察在以上工艺条件下制备的复合薄膜的结构,在基体(硅片)上制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜。如图8所示,在透射电镜下明显看出基体上的 Al_2O_3 和 TiO_2 薄膜层,表明本发明工艺条件下可以制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜。

[0062] 8) 不锈钢管经过以上步骤1)–步骤7)即完成钝化处理,然后在高温下进行结焦测试。

[0063] (三) 管道内壁结焦测试

[0064] 以不锈钢管为测试对象,分别针对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管(即沉积有 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜的不锈钢管)以及未镀膜光管,使用851-2型流体燃油,进行800℃下管内壁燃烧

热沉实验,燃烧时间稳定20分钟。根据图2显示的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 镀膜管内壁和未镀膜光管内壁的形貌,钝化处理后管道内壁残留较少的碳,颜色较浅;图3方框区域为管道内壁积碳的情况,发现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜有效降低了管道内壁的积碳,未发现丝状碳的产生,在薄膜的表面产生少量的球状炭,如图6所示。比较图5a、图5b,显示 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜在管道内壁至外壁方向有效阻止了碳的渗入。

[0065] 实验结果还显示(图7),加热和800℃保温过程, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜使管壁温度明显低于未镀膜管。

[0066] 实验结果表明,本发明有效防止了燃油高温燃烧在管内壁的结焦、降低金属管外壁温度。

[0067] 本发明通过在发动机管路的内壁沉积一层钝化膜(即 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合结构薄膜),可以显著降低积碳的现象,防止管路因积碳堵塞,适用于严苛的管内高温燃油工况,有助于提高液体燃料发动机的寿命,保证发动机的稳定工作。本发明可以在不同口径的圆管、方管、异型管等各种管材的内壁完成薄膜镀制, Al_2O_3 和 TiO_2 纳米层均完整、均匀的覆盖细长管道内壁表面。本发明可以应用在高性能燃油发动机油管开发中。

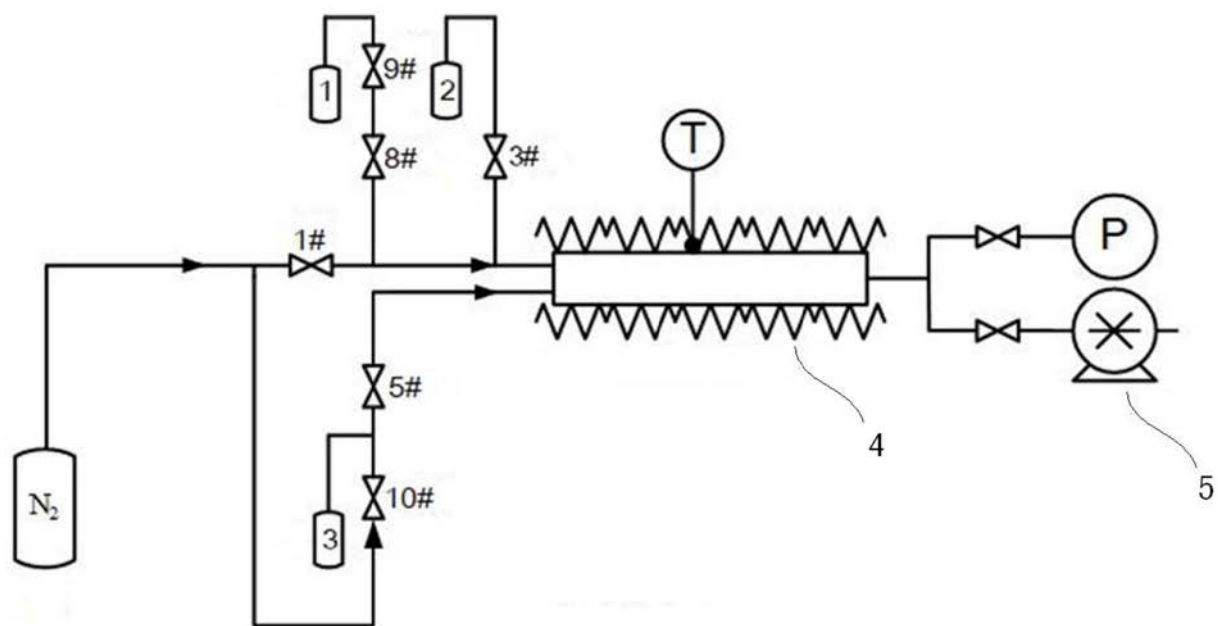


图1

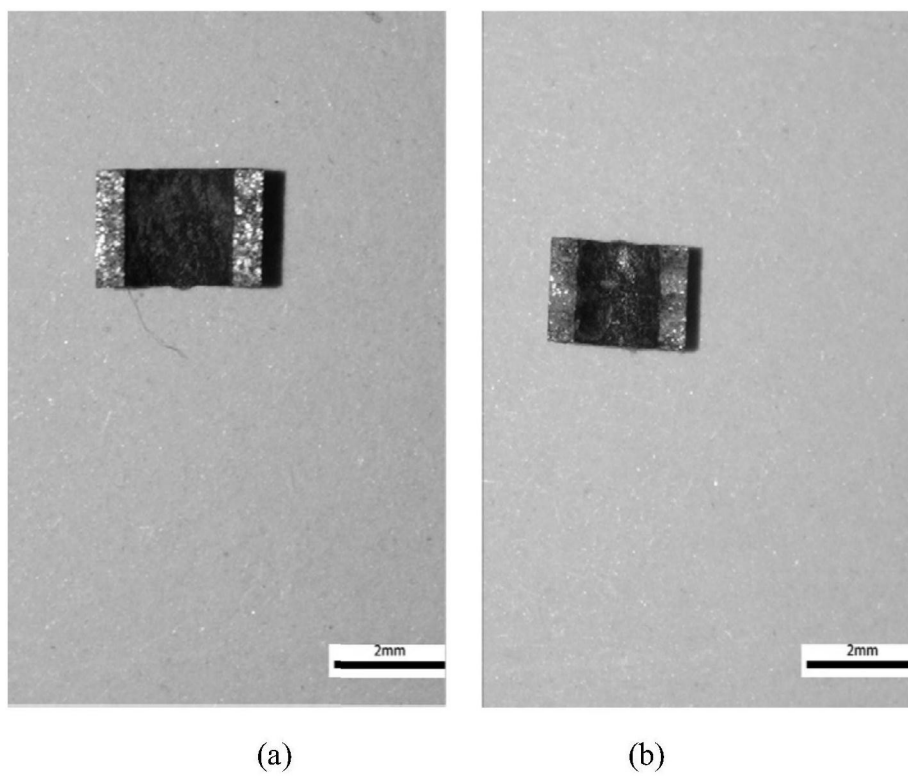


图2

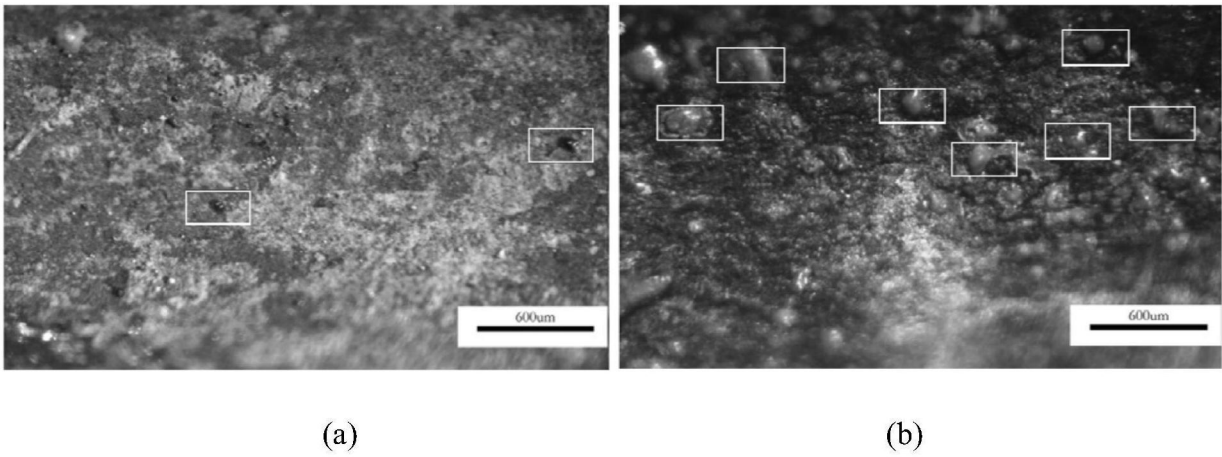


图3

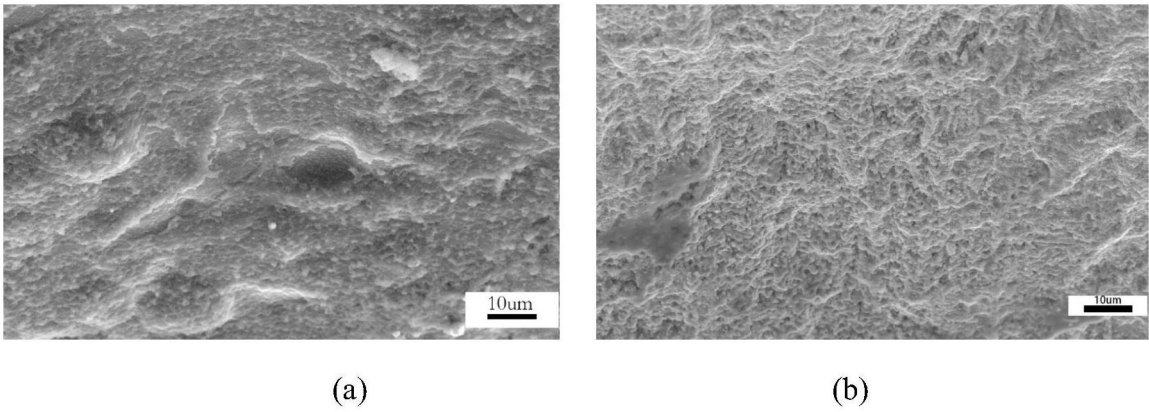


图4

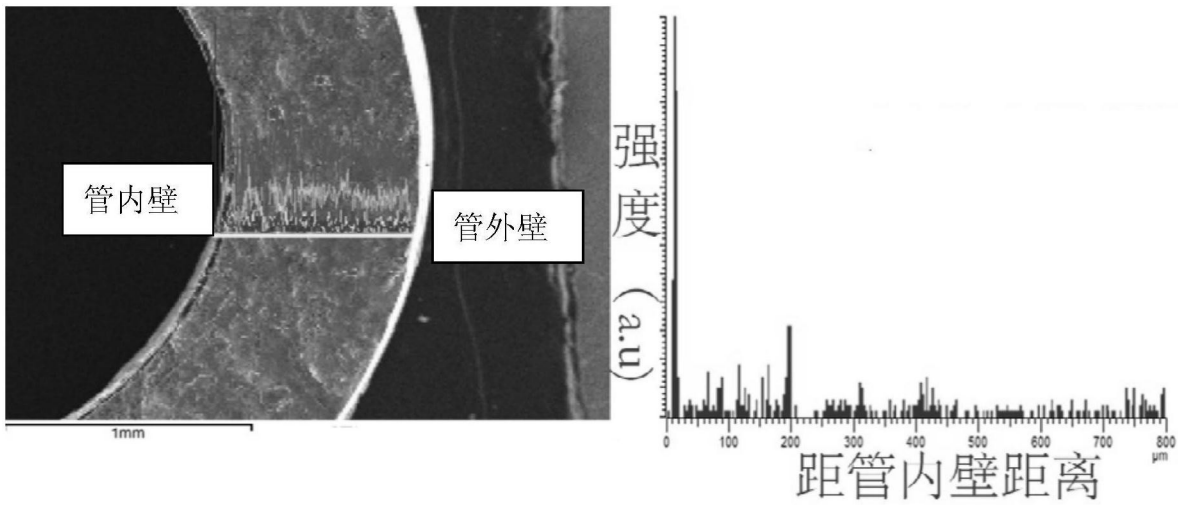


图5a

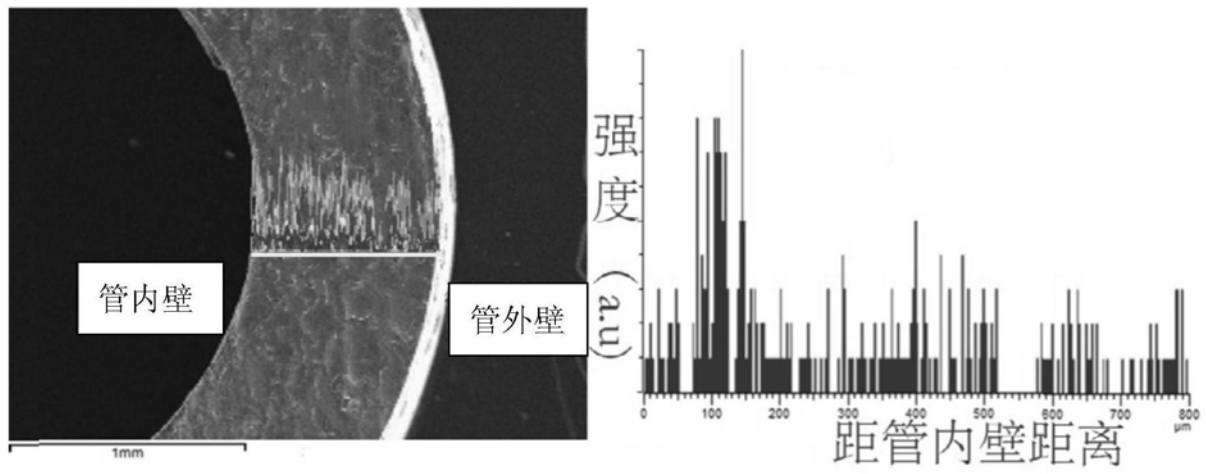


图5b

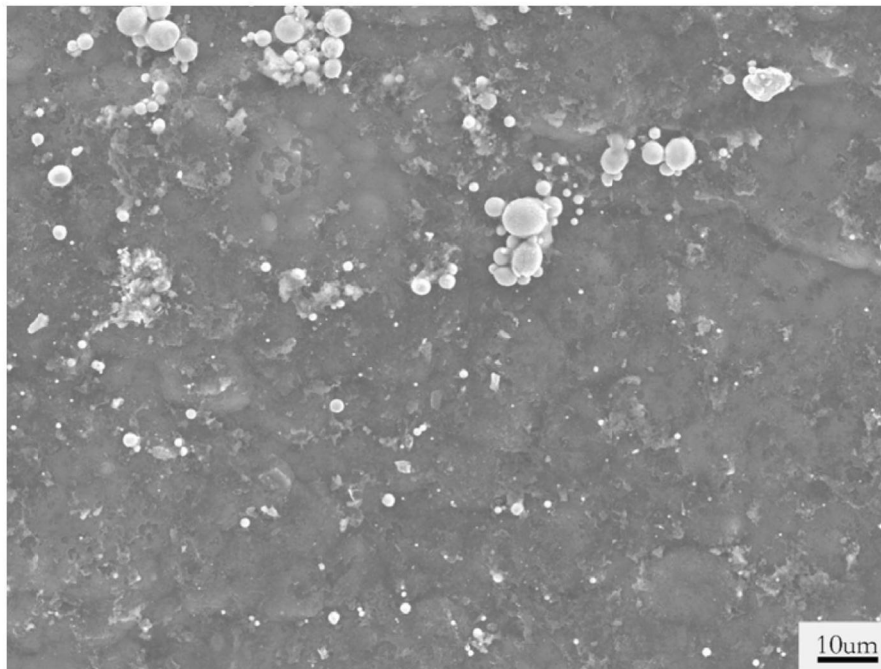


图6

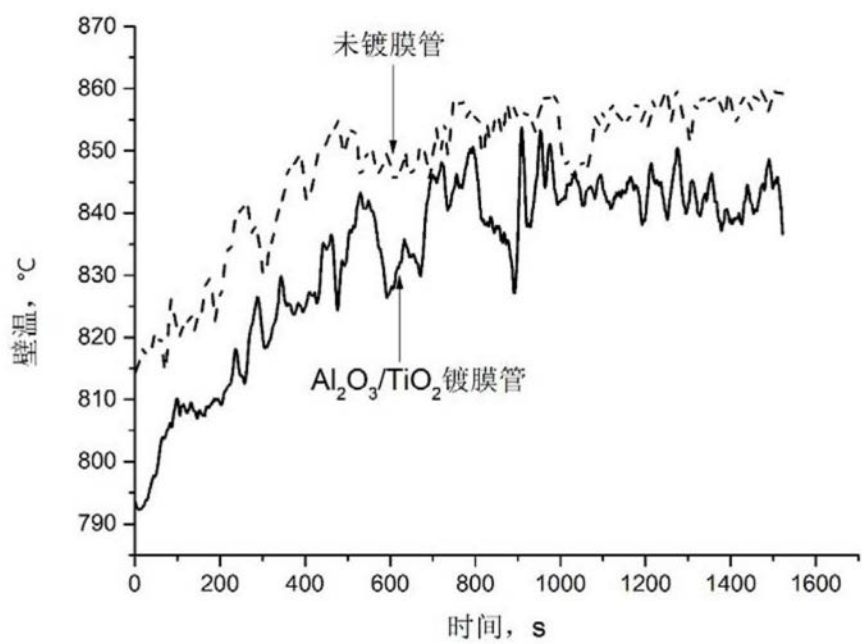


图7

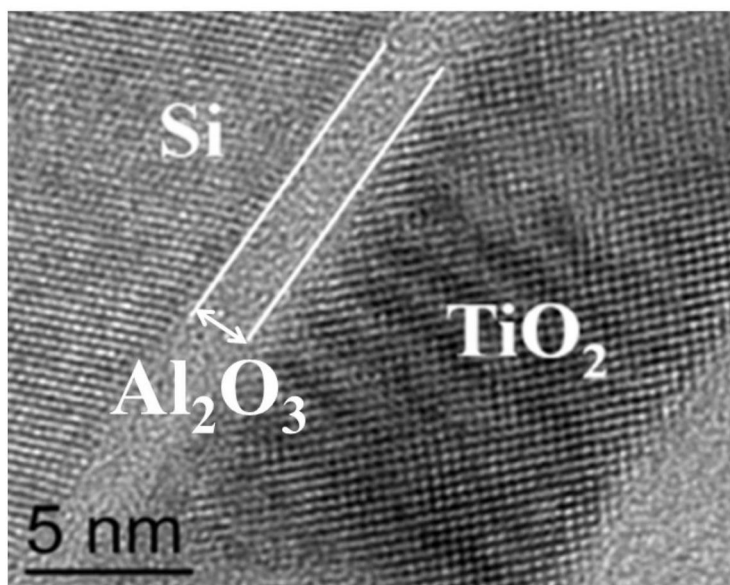


图8