

AZ91D 热化学反应热喷涂陶瓷涂层热震性研究

马壮, 曲文超, 李智超

(辽宁工程技术大学材料系, 辽宁 阜新 123000)

[摘要] 为拓宽镁合金的应用领域, 提高其使用性能, 在镁合金 AZ91D 表面使用火焰喷涂技术制备 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 陶瓷涂层, 通过制备涂层使其成为既有金属的强度和韧性, 又有陶瓷耐高温、耐腐蚀等优点的复合材料。陶瓷涂层 X 射线衍射分析发现, 涂层内有 Mg_2SiO_4 、 MgAl_2O_4 等新相生成, 这说明在喷涂制备涂层过程中, 陶瓷粉末与基体、陶瓷粉末相互之间有热化学反应进行, 热化学反应的发生为涂层与基体在传统的机械嵌合和物理结合方式的基础上增添了化学结合。经热冲击试验测试, 陶瓷涂层具有良好的抗热震性能。

[关键词] AZ91D 镁合金; 陶瓷涂层; 热化学反应; X 射线衍射; 热震性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0052-02

Research on Thermal-shock Resistance of Thermo-chemical
Reaction Flame Spraying Ceramic Coatings on AZ91D

MA Zhuang, QU Wen-chao, LI Zhi-chao

(Department of Material, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] To broaden the application of magnesium alloy, improve their performance, ceramic coating ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$) was produced by flame spraying on the surface of magnesium alloy AZ91D. The magnesium alloy becomes into a new type of composite material with metal performance (strength and toughness) and ceramic properties (high-temperature resistance, corrosion resistance and so on). MgSiO_4 , MgAl_2O_4 and so on were found in the coatings by X-ray analysis. That means in the process of flame spraying accompanied by a thermo-chemical reaction, it happened between the ceramic powder and the matrix, ceramic powder and ceramic powder. A new way of combining was found in the process of thermo-chemical reaction, that was chemical combining. The traditional ways were machinery chimeric and physical combining. The thermal shock test shows that ceramic coatings have good thermal-shock resistance.

[Key words] AZ91D magnesium alloy; Ceramic coatings; Thermo-chemical reaction; X-ray diffraction; Thermal-shock resistance

0 引言

热喷涂就是利用某种热源将粉末状或丝状材料加热到熔化或半熔化状态, 然后借助热源本身或外加高速气流的动力使液滴以一定的速度喷射到基体材料表面, 从而形成表面陶瓷覆盖涂层^[1]。在金属表面热喷涂制备陶瓷涂层, 使金属表面具有陶瓷的特殊性能已成为金属表面改性的重要分支^[2], 其中, Al_2O_3 陶瓷涂层以其优良的耐磨耐蚀性能在宇航、机械、电力、轻工、石化等领域有着重要的用途。目前热喷涂陶瓷涂层大多在钢铁表面上进行, 在较为活泼的金属表面进行热喷涂, 特别是在镁合金基体上进行热喷涂的研究相对很少。叶宏等人^[3]在镁合金 AZ91D 表面采用热喷涂方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (3%) 陶瓷涂层, 该陶瓷涂层具有良好的结合强度、硬度和耐腐蚀性。除此之

外, 尚未见到更多镁合金热喷涂陶瓷涂层的资料。

近些年出现的热化学反应法制备陶瓷涂层引人关注^[4]。该工艺的实质在于: 陶瓷粉末与磷酸盐粘结剂按比例混合, 均匀涂覆在金属基材表面, 通过加热固化使陶瓷粒子相互发生反应, 形成新的陶瓷复相, 以提高结合强度及改善性能。为此, 本文将热化学反应陶瓷涂层所用陶瓷粉末用火焰喷涂方法喷涂在镁合金表面, 以期形成热化学反应热喷涂型陶瓷涂层。此方法以前无人研究, 本文在前期热化学型陶瓷涂层的研究基础上^[5], 结合 2 种陶瓷涂层的制备方法, 探讨制备热化学反应热喷涂陶瓷涂层。

1 试验方法

1.1 试验材料

基体材料: 压铸镁合金 AZ91D。

喷涂材料: 前期本课题组对热化学反应法 Al_2O_3 基陶瓷涂层 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{ZnO}$) 的制备及性能进行过较多的研究^[5], 通过试验, 本文将热化学反应陶瓷配方调整为 $\text{Al}_2\text{O}_3 +$

[收稿日期] 2007-09-25

[基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目 (20062203)

[作者简介] 马壮 (1963-), 男, 辽宁阜新人, 教授, 硕士, 研究方向为金属材料及表面改性技术。

$\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$, 并进行火焰热喷涂, 期待发生与加热固化相似的反应过程。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) 是目前最为常用的 Al_2O_3 基陶瓷涂层配方, 具有较好的耐磨性能^[6]。本文用 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) + Al 与调整后的热化学反应喷涂陶瓷涂层配方进行对比试验。

在陶瓷涂层粉末中添加铝粉, 是基于铝和基体镁有较好的物理、化学相容性, 并可以在高温喷涂中与基体互溶; 而且铝和 Al_2O_3 陶瓷也有较好的相容性^[7], 同时也起到缓解镁合金基体与陶瓷粉末之间的热膨胀系数差异的作用。

1.2 基体预处理

由于热喷涂涂层与基体的结合主要以物理结合及机械嵌合为主, 涂层与基体的结合质量与基体表面的清洁程度和粗糙程度直接相关, 因此, 表面预处理就成了整个热喷涂作业中非常重要的一个环节。严格遵守表面制备中所采取的工艺规程, 是确保热喷涂涂层获得成功应用的前提。

表面净化是实施热喷涂前基体表面制备的第一步, 主要用于除去所有喷涂表面的污垢, 包括氧化皮、油渍、油脂和油漆等。喷涂前若不能除去这些污垢, 这些污垢会严重影响涂层与基体的粘结。金属表面的预处理一般包括除油、除锈、喷砂等。在一些主要工序之间, 还必须添加水洗、脱水干燥等辅助工序^[4]。

1.3 热喷涂工艺

使用 QT-E2000-7/h 型火焰喷枪, 气体压力为: 氧气 0.8 ~ 0.9 MPa、乙炔 0.08 ~ 0.09 MPa, 喷距 15 ~ 20 cm, 喷射角度 70° ~ 90°, 陶瓷粉末粒度为 200 ~ 300 目。

在镁合金 AZ91D 上分别喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) + Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 陶瓷涂层和直接喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 陶瓷涂层。将试样放入箱式炉, 分别在 200、300、400℃ 加热保温 10 min 后取出水冷, 同一试样在同一温度经加热冷却并观察涂层表面是否出现裂纹或剥落, 若无上述现象出现, 即作为一次热冲击循环。然后再将试样放入炉内, 依次循环, 直至涂层出现裂纹或剥落。

2 试验结果及分析

2.1 陶瓷涂层结构分析

热化学反应型陶瓷涂层配方为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$, 配方中的 MgO 可提高涂层的热膨胀系数, 减少涂层与基体热膨胀系数不匹配产生的热应力, 但 MgO 沸点低, 在热喷涂高温火焰中易气化, 造成涂层气孔增多、不致密。为此我们用 TiO_2 代替配方中的 MgO, TiO_2 具有降低陶瓷粉末熔点、提高涂层致密性的特点。

对热化学反应热喷涂陶瓷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 进行 X 射线衍射分析, 衍射分析图谱如图 1 所示。

前期研究的 Q235 钢表面的热化学反应陶瓷涂层 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{ZnO}$) X 射线衍射分析见图 2, 在加热固化过程中发生热化学反应, 生成 Al_2SiO_5 、 FeSiO_3 等新相, 涂层具有较好的抗热震性能。比较 2 个 X 射线分析图及涂层制备工艺, 本试验是在短时高温火焰喷涂过程中制备涂层, 陶瓷粉末与基体、陶瓷粉末之间均发生热化学反应, 生成 Mg_2SiO_4 、 MgAl_2O_4 等新相。热

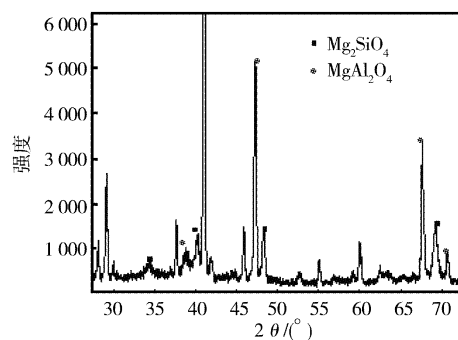


图 1 涂层 X 射线衍射图谱

Figure 1 X-Ray diffraction pattern of coatings

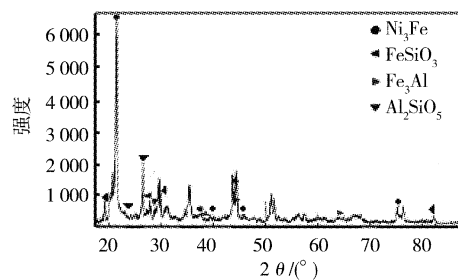


图 2 热化学反应涂层 X 射线衍射图谱^[5]

Figure 2 X-Ray diffraction pattern of thermo-chemical reaction coatings

化学反应法是通过在基体表面涂覆制备涂层, 并在 600℃ 下长时间加热固化, 使陶瓷粉末与基体、粉末之间发生热化学反应从而生成新相。由此可见, 使用热化学反应热喷涂法在镁合金表面和热化学反应法在 Q235 钢表面均能制备相似的陶瓷层, 都能达到相同的效果, 但热化学反应热喷涂方法较为快捷、方便。

2.2 陶瓷涂层热震性能

衡量陶瓷涂层的性能指标很多, 其中抗热震性能直接反映了在使用过程中、温度交替变化时, 涂层抗剥离的能力, 并能从侧面反映涂层与基体的结合强度和层内聚合强度, 是一项重要的综合性能指标。涂层的热震失效一般分为层内热震失效和层间热震失效。本试验以涂层非边角处出现剥落的程度为失效判据, 克服边角处外界几何因素的影响, 提高试验结果的准确性。

直接在基体镁合金表面喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 陶瓷涂层, 不添加铝粉, 喷涂后基体表面形成比较平整的陶瓷涂层, 但在随后的空冷中涂层完整自动脱落。若将制备好的陶瓷涂层试样在 200℃ 保温 1 h 并随炉冷却, 有轻微外力的作用下涂层仍会完整脱落。这是因为镁合金与陶瓷材料之间的热膨胀系数相差较大, 以致冷却过程中由于内应力差异致使涂层脱落。而添加铝粉的陶瓷涂层与基体结合良好。

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) + Al 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 陶瓷涂层抗热震性能见表 1。

由表 1 可以看出热化学反应热喷涂陶瓷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 的抗热震性能优于目前常用陶瓷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) + Al。两种陶瓷涂层同在 200℃ 下进行循环热震试验, 经 40 次热冲击循环, 两种陶瓷涂层均无裂纹和脱落。在 300℃ 下经 30 次热冲击循环后, 常用陶瓷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (13%) + Al 脱落; 但经 40 次热冲击循环后, 热化学反应热喷涂陶

(下转第 78 页)

- 膜研究[J]. 材料科学与工艺, 2003, 13(2): 222-227
- [8] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 69-82
- [9] 刘雪芹, 龚恒翔, 杨映虎, 等. 射频共溅射 SiC 薄膜的制备和特性研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 1999, 35(4): 38-43
- [10] Wang M, Huang A P, Wang B, et al. Bias effects on structure of sputtered SiC films[J]. Materials Science and Engineering, 2001, (385): 25-27
- [11] Tang Huidong, Tan Shouhong, Huang Zhengren, et al. Surface morphology of α -SiC coatings deposited by RFMS[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, (197): 161-167
- [12] Mahmood A, Muhl S, Sansores U L, et al. Dependency of reactive magnetron sputtered SiC film quality on the deposition parameters[J]. Thin Solid Films, 2000, (373): 180-183
- [13] Sha Z D, Wu X M, Zhuge L J. Structure and photoluminescence properties of SiC films synthesized by the RF-magnetron sputtering technique[J]. Vacuum, 2005, (79): 250-254
- [14] Costa A K, Camargo S S. Amorphous SiC coatings for WC cutting tools[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (163/164): 176-180
- [15] Ledermann N, Baborowski J, Murali P, et al. Sputtered SiC thin films as protective coating for MEMS applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, (125): 246-250
- [16] Costa A K, Camargo S S, Achete C A, et al. Characterization of ultra-hard SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2000, (377): 243-248
- [17] Rajab S M, Oliveira I C, Massi M, et al. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, (515): 170-175
- [18] Zhou J C, Zhen X Q. Structure and electronic properties of SiC thin-films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, (17): 373-377
- [19] Mahmood A, Muhl S, Machorro R, et al. Surface and optical analysis of SiC films prepared by RFRMS technique[J]. Diamond & Related Materials, 2006, (15): 71-79
- [20] Suzuki Y, Shikama T, Yoshioka S, et al. Concentration and thermal release of hydrogen in amorphous SiC films prepared by RF sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, (311): 207-211
- [21] Xiao Xingcheng, Li Yawen, Song Lixin, et al. Structural analysis and microstructural observation of SiC_xN_y films prepared by reactive sputtering of SiC in N_2 and Ar[J]. Applied Surface Science, 2000, (156): 155-160
- [22] Mishra S K, Shekhar C P, Rupa K P, et al. Effect of pressure and substrate temperature on the deposition of nano-structured Si-C-N superhard coatings by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2007, (515): 4 738-4 744
- [23] Sundaram K B, Alizadeh Z, Todi R M, et al. Investigations on hardness of RF sputter deposited SiCN thin films[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, (368): 103-108

(上接第 53 页)

表 1 涂层热震性能分析

Table 1 Coating thermal shock performance analysis

涂层	热震温度/℃	热震次数	热震现象
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}$	200	40	外观没有任何破损及裂纹。试样四周处的涂层与基体结合良好。
		25	试样边缘涂层与基体略微分离, 心部结合良好。
	300	30	随热震次数增加, 边缘处涂层与基体分离加重。至 30 次时, 涂层完全脱落, 脱落下的涂层完整、无缺损。
		19	边缘与基体开始略微分离, 中心部位结合较好, 无裂纹。
	400	24	涂层全部脱落。
		40	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$	200	40	
	300	40	外观没有任何破损、裂纹。试样四周处的涂层与基体结合良好。
	400	40	

瓷涂层结合良好。400℃时, 常用陶瓷涂层在第 24 次热冲击循环后脱落; 经 40 次热冲击循环后, 热化学反应热喷涂陶瓷涂层结合良好, 抗热震性能比常用陶瓷涂层提高近 1 倍。热喷涂法制备的陶瓷涂层与金属基体的结合方式为机械嵌合和物理结合(分子间范德华力), 而热化学反应热喷涂法制备的陶瓷涂层与

金属基体的结合方式是化学、机械、物理 3 种结合相混合, 因此涂层与基体的结合强度优于前者, 表现出较高的抗热震性能和较高的涂层结合强度。

3 结 论

- 1) 热化学反应热喷涂陶瓷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Al}$ 在热喷涂过程中, 有 Mg_2SiO_4 、 MgAl_2O_4 等新相生成。
- 2) 热化学反应热喷涂陶瓷涂层具有较好的抗热震性能, 表明涂层的结合强度较高。

[参 考 文 献]

- [1] 武建军, 曹晓明, 温鸣. 现代金属热喷涂技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 1-2
- [2] 吴子健, 吴朝军, 曾克里, 等. 热喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. 9-11
- [3] 叶宏, 张津, 孙智宏, 等. 镁合金表面等离子喷涂纳米陶瓷涂层研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(4): 9-11
- [4] 马壮, 孙方红, 李智超, 等. 热化学反应法制备金属基陶瓷涂层的现状和发展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 48-50
- [5] 马壮, 孙方红, 李智超, 等. 热化学反应法制备氧化铝基陶瓷涂层及性能研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(12): 1-3
- [6] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 104-107
- [7] 闫忠琳, 赵玮霖, 叶宏. 镁合金表面热喷涂及扩散处理[J]. 焊接, 2006, (7): 24-26