第 16 卷　第 1 期　　复　合　材　料　学　报　　Vol 16　No. 1
1999 年　2 月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　February　1999

铝合金上等离子喷涂金属镍层的研究

刘慎中　龚晓辉
(长春光学精密机械学院材料工程研究所, 长春 130022)

摘　要　利用金相显微镜和扫描电镜对活塞铝合金表面等离子喷涂镍层(厚度为0. 1～0. 2mm)的金相组织、形貌和界面进行了观察。发现在铝合金与带状喷涂镍层之间存在较厚氧化膜形成的不规则熔合线, 阻碍焊合效果。因此在现有工艺条件下, 镍层与铝合金间难以实现冶金熔合效果, 并对它们之间的连接机理进行了探讨。

关键词　等离子喷涂, 铝合金, 镍层
中图分类号　TG495

利用等离子技术在传统金属表面喷涂一层陶瓷材料, 可赋予它们许多新的性能, 如耐热、耐蚀、耐磨或装饰作用等。往复式内燃发动机也可以利用这种技术, 在气缸内表面的某些部件上生成一种隔热的陶瓷层, 在达到提高燃气温度同时又减少通过金属散热的目的。这就是低散热发动机的构想[1～3]。

现有等离子喷涂工艺可使大多数金属表面的复合、改性技术获得十分满意的预期效果, 使它们兼具金属与陶瓷的功能。然而, 将此工艺用于低散热发动机的某些部件, 则出现剥落现象, 其中尤以铝合金活塞顶面的脱落最为严重。二者的区别在于使用环境不同, 活塞顶部受到高温、应力和燃气的腐蚀, 工作条件甚为苛刻, 因此对金属上陶瓷的涂敷性能和结合强度也就有不同的要求[4～6]。

通常在金属和陶瓷间加一起粘结作用的过渡层, 可提高两者的连接强度, 在铝与陶瓷之间可用铁、钴、镍或其合金做过渡金属, 并且在大多数情况下, 使用镍或镍合金可获良好粘结效果[7, 8]。现有铝上涂敷镍层的工艺是先经喷砂处理露出金属表面, 再借等离子束流喷出的熔镍滴将铝表面熔化, 使镍、铝液相互熔, 形成焊合连接, 企望得到最佳结合。可惜的是这样精心制作的陶瓷热障层, 在大马力或满负荷条件下运转时, 发生铝上镍层的脱落, 因而降低了低散热发动机的可靠性。进一步的研究工作则需要对现有工艺的镍铝连接情况作一些观测研究, 以改进技术和工艺方面的问题。

1　实验方法

1. 1　活塞铝合金上等离子喷涂金属镍层

选取平顶车用发动机铝活塞, 用高效工业液体洗涤剂充分洗净表面油污和积炭, 再用清水漂洗干净。活塞顶面用车床将表面约切去1～2mm 表面层, 并将表面车光。喷涂前再用有机溶

收修改稿、初稿日期: 1998-05-11, 1997-08-12

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

剂清洗备用。等离子喷涂前顶面进行喷砂处理, 喷涂设备为美国METCO-7M, 按常规步骤喷涂高纯镍粉或镍合金。镍层厚度控制在0.1～0.2mm 之间。为便于观测, 镍层上未再喷涂氧化物陶瓷。

1.2　金相样品制备

鉴于观测的重点是镍层与铝的接界情况, 所以将割取的试样置于常温固化的环氧树脂中, 待其固化后再加工成金相试样, 以确保镍层的固定不变。观察用日本OLYMPUS 下置式金相显微镜, 底片自动曝光。

1.3　镍层剥离

发动机运转时, 活塞顶部的脱落物很不易收集, 并且脱落物在气缸中被严重破坏和污染, 因而在实验室范围内, 采取将其加热后, 急速投入冷蒸馏水中的办法, 以获得镍脱落层。加热温度为520～550℃, 加热和投入冷水的次数约为2～5次, 镍层即可剥落。剥落的镍层用作扫描电镜观测, 扫描电镜用国产AMARY-1000B。

1.4　冷态镍层剥落

为了减少镍层脱落后因加热或急冷造成的影响, 可在喷涂时故意使镍层变厚, 当厚度超过0.6mm 以后, 镍层会局部发生脱落。脱落面亦用作扫描电镜观测。

2　实验结果和讨论

2.1　镍层与铝合金基体的连接

镍层的脱落, 使得人们对镍与铝的连接情况十分关心, 尤其关心的是镍层与铝是否发生熔合, 形成固溶的组织[9, 10]。将几种不同喷涂工艺的试样制成金相样品观察, 结果表明, 在镍层和铝合金之间, 有一层明显的氧化铝膜起着阻隔作用, 如图1所示, 图中白色部分为铝基体, 灰色部分为镍层, 镍与铝之间为不反光的黑色氧化膜, 黑色背景为环氧树脂。从照片可见铝的基面呈不规起伏, 这是表面加工造成的, 对热喷涂来说, 可使镍层与基体有很好的接触, 同时也为“抛锚效应”创造条件。镍层沿着铝界面的起伏而作相应的起伏, 并且因喷涂粒子的量是随机的, 在显微镜下其厚度相差较大。在镍层与铝基体之间有明显的氧化铝膜起阻隔作用。氧化铝膜的生成是因为在地面条件下, 氧的分压很高, 即使采用机械的或化学的办法将其暂时除去, 铝金属表面也会瞬间再生成新的氧化铝层。在喷涂时, 铝合金表面温度升高, 则生成氧化铝的速度加快, 膜层变厚。在扫描电镜观测时, 氧化铝层的存在因氧原子的原子序数太低, 而无法用能谱仪确认。

氧化铝膜的存在, 使得等离子束流喷出的镍熔滴无法穿透氧化层而与铝互溶。原因之一是氧化铝熔点在2000℃以上, 熔镍滴无法将其熔化; 原因之二是镍滴的热量不足以将铝熔化, 使穿越氧化膜的镍滴进入液态铝中进行互溶, 因而熔镍滴仍停留在固体铝表面的氧化膜外。假设铝不导热的情况下, 用等质量的熔镍加热等质量的铝到熔点, 则可计算熔镍应有的温度。

熔镍的温度 T 有下述关系:

$$T = \frac{(T_1 - T_2) \cdot C_1 + Q}{C_2} + T_3$$

其中, T_1: 铝熔点, ℃; T_2: 铝预热温度, ℃; T_3: 镍熔点, ℃; C_1: 铝比热, 焦耳/度; C_2: 熔镍比热, 焦耳/度; Q: 铝在 T_1 时熔化热, 焦耳/克。

取铝预热温度 T_2 为200℃时, 按上式则可计算出熔镍温度已在镍沸点之上, 这就说明靠镍的热量使铝与镍同时保持熔化状态是困难的。图1明显看出铝与镍间没有重熔和再结晶组织出

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

现, 没有实现冶金熔合的设想。

2 2 铝合金导热影响

铝合金导热性能良好, 等离子束流喷出的高温镍滴在与铝合金基体接触后, 很快冷却、凝固, 互相之间来不及熔合以形成理想的致密覆盖层。由图1照片可看到镍层内部, 仍保持着熔镍落到铝基体上的初始状态, 互相挤压和搭接到一起。镍滴间保有较多分界面。扫描电镜观测喷涂面时, 可看到上述镍熔滴落到铝上的形貌, 喷涂的镍层没有形成致密的熔合层, 镍滴间互相堆积, 仍保持镍滴的形貌, 见图2。镍呈小圆球状和条状, 可能是高速等离子束流作用的结果。

(a) 100× (b) 200× (c) 500×

图1 镍层与铝基体连接的金相照片

Fig. 1 Metallographic section of nickel coating and aluminium alloy

(a) 500× (b) 2000×

图2 扫描电子显微镜观测镍层的表面形貌

Fig. 2 SEM micrograph of nickel coating surface shape

2 3 脱落面的扫描电镜观察

热震后, 无论是镍层还是铝表面, 脱落面都十分平整。镍层脱落后, 铝表面上几乎没留下镍的痕迹, 镍的表面也没有银白色铝的痕迹。扫描电镜观测剥落面, 几乎没有金属断口的特征, 镍层脱落后铝表面未受到破坏, 亦未有镍颗粒留下, 如图3所示。这说明脱落前, 铝与镍之间只是物理吸附和机械镶嵌。

2 4 剥落镍层的情况

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

(a) 200×　　(b) 500×

图3　镍层脱落后铝表面的形貌(SEM)

Fig. 3　SEM micrograph of aluminium surface after nickel coating spalling

利用增厚喷涂镍层的办法, 可以看到在自然冷却过程中, 镍层自然脱落的现象, 这也进一步说明镍铝的连接实非冶金熔合, 连接强度较焊接为小。氧化铝膜层的存在, 使得现有工艺喷涂的镍层与铝合金无法直接接触, 形成理想的连接强度的确十分困难。镍层中各种镍粒子和条状物之间的连接强度远较它与氧化铝连接的强度大, 因而喷涂后, 镍层以较大的片状脱落, 说明现有工艺难于使镍铝之间有紧密的连接。

3　结　　论

(1) 铝上等离子喷涂的镍层由于热量不足未互相熔合为致密整体, 而是互相堆积。镍滴热量不足以使铝熔化让镍滴穿透氧化铝膜进入铝熔体形成预想固溶体。

(2) 氧化铝膜的存在阻碍镍与铝直接相连, 因而镍与铝无法形成"冶金熔合"的焊接组织, 只是一种机械镶嵌和物理吸附状态, 明显影响结合强度的进一步提高。

(3) 铝基体上镍层的脱落是由铝基体表面的氧化膜上脱落, 没有观察到铝与镍形成合金后的断口。

(4) 现有原料和喷涂工艺并未在铝上形成喷涂物与铝基体的"冶金熔合", 因而涂层与基体的结合强度也就未达到预期要求, 因此今后应从原理、原料和工艺等方面做更有针对性的改进。

参　考　文　献

1　闻立时, 林成福, 付立顺, 等. 无水冷柴油机陶瓷隔热涂层. 材料保护, 1992, 25 (10): 14～17

2　尹立森, 尹雪晨. 直列式六缸发动机活塞顶喷涂陶瓷的隔热技术研究. 车用发动机, 1989, (2): 3～10

3　Douglas Harris, Joe Luts. Thermal barriers coatings technology for diesel engines. SAE, 880437

4　奥村清一. 近年来活塞的损伤原因与对策. 国外内燃机, 1997, (10): 43～49

5　Assanis D, Wiese K, Schwarz E. 陶瓷涂层对柴油机性能和排放的影响. 国外内燃机, 1992, (6): 12～25

6　谷仁喜, 许峰. 直喷式油膜雾化燃烧柴油机活塞高温隔热涂层. 大连工学院学报, 1986, (1): 117～120

7　陈旭. 内燃机活塞顶面激光重熔陶瓷层及其隔热效果. 华中理工大学学报, 1992, (5): 125～128

8　陈炳贻. 柴油机用热障涂层. 车用发动机, 1990, (3): 37

9　喻家庆, 王茂才, 吴胜发. 激光熔覆氧化物陶瓷涂层的微观组织. 中国激光, 1993, (10): 778～782

10　李春祥, 李炜. 用等离子喷涂加激光重熔方法在铝合金表面熔覆陶瓷. 表面技术, 1996, (2): 35～37

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

STUDY OF PLASMA SPRAYING NICKEL COATING ON ALUMINIUM ALLOY

Liu Shenzhong Gong Xiaohui
(Institute of Material and Engineering, Changchun College of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022)

Abstract The microstructure, shape and interface of plasma spraying nickel coating on aluminium alloy were observed by metallography and SEM. An irregular melting line was formed by thick oxide film between aluminium alloy and spraying nickel coating, which stopped the welding reaction. So the available technological condition had some difficulty to get metallurgical bond. And the bonding mechanism of them was discussed.

Key words plasma spraying, aluminium alloy, nickel coating

(上接第13页)

二 本次会议所交流的论文

本次会议内容非常广泛, 从分会场交流的论文题目看, 包括四个大方面: 复合材料应用, 功能复合材料, 树脂基复合材料, 高温复合材料, 每个方面包括许多子专题:

(a) 复合材料应用: 金属基复合材料, 增强相的表征, 预成型, 能量吸收, 固化变形, 微观力学, 疲劳, 复合材料力学-Ⅱ, 高应变率;

(b) 功能复合材料: 传感器, 陶瓷复合材料, 粘弹性, 复合材料力学-Ⅰ, 动态响应, 破坏(失效)-Ⅰ, 加工制造, 温度控制, 冲击响应;

(c) 高聚物复合材料: 材料应用, 纤维复合材料, 环境效应-Ⅰ&Ⅱ, 加工成型, 国防应用, 多功能复合材料, 空间应用, 非破坏检验, 冲击后压缩性能;

(d) 高温复合材料: 液态铸模成型-Ⅰ&Ⅱ, 接头, 断裂韧性, 压缩性能, 蒙皮与桁条的相互作用, 基础结构复合材料, 加工成型, 基体响应, 破坏(失效)-Ⅱ。

所交流的论文基本反映美国当前复合材料研究与开发的状况, 与我国相比, 美国复合材料界更重视功能复合材料、材料开发与加工、以及材料应用。

题为"Exploring the Stratosphere with Composite Aircraft"的大会"Keynote"报告讲述了用复合材料飞机探索外层空间的意义与可行性, 笔者认为这是本次会议反映出的新领域或新生长点。

三 从会议看美国复合材料的研究与开发

美国是当今世界上最发达的先进国家, 复合材料的开发与研究也居世界最高水平。特别应提及的是除美国许多大学研究复合材料外, 很多部门, 例如国防部、空军、海军、能源部、宇航局都不惜重金资助复合材料的研究, 包括一些基础研究。本次会议的咨询委员会成员就包括美国陆军研究实验室的Dr. Bruse Burns, 空军科研办公室的Dr. James Chang, 宇航局(NASA)Langley 研究中心的Dr. T. Kevin O'Brien, 海军研究部办公室的Dr. Yapa Rajapakse 和美国联邦航空管理局的Mr. Peter Shyprykevich 等人。过去的40年是美国复合材料大发展时期, 复合材料的应用与研究取得突飞猛进的发展。近年, 由于美国星球大战(SDI)计划有所调整, 复合材料的研究强度有所削减, 但仍是世界上复合材料发展最快的国家。

四 复合材料国际会议信息

国际上最大的国际会议是国际复合材料学术会议 International Conference for Composite Materials (ICCM)系列会议, 目前已举行11届, 下届(第12届)将在法国巴黎召开, 第13届在中国召开。美国复合材料学会每年召开一届年会, 明年(第14届)年会将在美国Dayton 召开。Dayton 是美国空军研究基地, 有世界上最大的航空博物馆。此外, 在美国每年举行一届 ICCE 会议, 即国际复合材料工程学术会议, 规模也很大, ICCE-5于1998年在拉斯韦加斯召开, 1999年6月27日到7月3日在Orlando, Florida 召开 ICCE-6。除此之外, 美国与日本经常举行两国双边复合材料学术会议。1998年的美日双边会议就在Baltimore 召开, 时间是9月24-25两天, 紧接着第13届美国复合材料学会年会。

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