

应用技术

## 内燃机活塞环陶瓷涂层研制

王汉林, 万宇杰, 童幸生

(江汉大学机电与建筑工程学院, 湖北 武汉 430056)

**[摘要]** 活塞环是汽车发动机的关键零件。为适应汽车发动机发展的需要, 必须解决活塞环摩擦、磨损方面的问题。从活塞环苛刻的工况出发, 研究了适合活塞环表面强化工艺, 分析了等离子喷涂工艺表面处理技术特点, 探讨了喷涂陶瓷涂层活塞环的摩擦磨损机理, 试验结果表明, 喷涂陶瓷涂层活塞环失效的主要原因是脆性剥落和疲劳磨损。

**[关键词]** 活塞环; 表面处理; 陶瓷涂层; 汽车零部件; 内燃机

**[中图分类号]** TG174.451; TK413.62

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)05-0091-03

## Study on Ceramic Coating of Internal Combustion Engine Piston Ring

WANG Han-lin, WAN Yu-jie, TONG Xing-sheng

(School of Electromechanical & Architectural Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

**[Abstract]** The piston ring is a key part of automobile engine. In order to adapt the development of auto engine, a lot of problem about friction and lubrication wear of piston ring must be overcome. The surface strengthen process for piston ring based on severe application condition were investigated, the advantages and the friction and wear mechanism of plasma spray ceramic coatings for surface treatment were analyzed. The results indicate that coating spallation and fatigue wear are main origins of ceramic coatings failure.

**[Key words]** Piston ring; Surface treatment; Ceramic coating; Automobile part; Internal Combustion engine

## 0 引言

活塞环是活塞系统的一个重要部件, 其工作环境是与高温、高压、密封的燃烧室密切相连, 所作运动复杂, 润滑条件恶劣, 磨损严重, 受极强循环应力作用, 在内燃机燃烧系统中, 活塞环作用极为重要, 主要包括: 1) 漏气控制, 燃烧室良好的密封性能是由活塞环来保证。在活塞和缸套之间形成往复密封, 阻止燃烧和压缩燃气流入曲轴。2) 机油控制, 控制流入汽缸中的机油量, 并防止积碳, 用它控制油膜厚度, 改善润滑效果。3) 冷却作用, 在活塞和水冷的缸套之间提供传热通路, 将燃烧气体造成的活塞高温传达给汽缸体, 起到对活塞的冷却作用。4) 支撑作用, 由于活塞比汽缸稍小, 没有活塞环, 活塞的运动就不稳定, 直接影响燃烧室燃料的燃烧效率, 活塞环的支撑作用对活塞系统正常运行至关重要。活塞系统要求活塞环具有: 磨合性及耐磨性、储油性、高硬度、强韧性、耐蚀性、耐热性、弹性和弹力保持性、耐疲劳及耐震性、可切削性和磨削性。

活塞环是内燃机的一个极其重要零件, 其使用状况复杂、维修时拆卸极不方便以及将面临更恶劣的使用条件, 为提高活塞环可靠性能, 必须强化其工作表面。为了使强化层的设计能较

好地满足内燃机对活塞环的严格要求, 根据其工况来设计活塞环和缸套摩擦副。近年来, 人们从机械学、摩擦学、表面物理、表面化学、材料科学等学科对活塞环的摩擦副面进行了大量的研究, 取得了一定的成果, 但还不能满足活塞环长寿命要求。为了适应这些需要, 新型活塞环研制工艺迫在眉睫。

## 1 活塞环表面处理工艺研究的方法探讨

通过大量的失效活塞环研究分析, 发现大多数活塞环的失效都是由于活塞环的过度磨损破坏而导致的。为此必须改善活塞环工作面材料来提高活塞环的使用寿命。为了实现这一目标, 科技工作者主要从新材料和新工艺上考虑, 提出了陶瓷喷涂密封面活塞环、硬质薄膜沉积密封面等全新理念, 其主要目的是想把陶瓷等新型材料的硬度高、耐磨损, 耐高温等特性应用于活塞环上而其弹力保持稳定。

活塞环研制主要从配合副表面的强化工艺手段上考虑, 为了能适应后续的强化工艺及加工工艺, 配合副表面的强化工艺是通过大量筛选当今十分活跃相对成熟的表面强化工艺, 提出了喷涂陶瓷涂层工艺。

陶瓷喷涂是一种表面改性新工艺, 它整体上利用母体材料性能, 进而提高工件性能的一项新工艺。陶瓷材料硬度高、耐磨损, 耐高温, 但是陶瓷材料抗冲击强度低, 容易脆断, 在基体表面喷涂陶瓷的作用主要在于强化机械物理性能方面的功效, 使得材料的强度为基体材料所支撑, 而高硬度性能、耐高温性及防腐

**[收稿日期]** 2007-07-10

**[作者简介]** 王汉林(1962-)男, 湖北武汉人, 工程师, 学士, 从事工程材料、机电一体化等课程的教学与研究工作。

性能由喷涂的陶瓷材料所承担,使之整体结构强度高、硬度高、耐磨损、耐腐蚀,同时,喷涂的陶瓷涂层致密,耐腐蚀、耐高温性能不低于同种纯陶瓷制品,在高冲击和振动下不产生裂纹和脱落,经喷涂后的制品使用寿命增加3倍以上<sup>[1]</sup>。

等离子喷涂是以电弧放电产生的等离子体作高温热源,将送入的陶瓷喷涂粉末迅速熔化、并随高速射流喷射到活塞环的工件表面上,形成耐磨、耐腐蚀覆盖层,以等离子弧为热源的热喷涂,其特点是零件变形小、涂层种类多、工艺稳定。近十几年来,等离子喷涂技术有了飞速的发展,已开发出了气稳等离子喷涂、低压等离子喷涂、水稳等离子喷涂、超音速等离子喷涂、计算机控制的等离子喷涂,根据需要可选用不同的设备来满足涂层性能的需要。等离子喷涂所需的粉末粒度通常是30~100 $\mu\text{m}$ ,这种方法温度高,喷嘴出口处等离子射流区中部温度达20000K。它可熔化所有金属、合金及陶瓷材料,射流速度快,在喷嘴出口处可达750m/s。只要将一些喷涂参数控制合理,例如喷嘴到工件的距离、粉末粒度和类型、粉末的引入位置、弧电压和电流、输送粉末的气体种类等就可得到高质量、性能均匀一致的涂层。新开发的气稳等离子喷涂,涂层与基体的结合及涂层颗粒之间结合形成除以机械结合为主外,还可视粉末的种类,可产生微区的冶金结合和物理结合。陶瓷材料具有极高的硬度、稳定性等特点,研究表明只要陶瓷涂层与基体的结合强度超过一定的数值就可满足活塞环的复杂工况,涂层与基体的结合强度可达70MPa,密度可达85%。可见,等离子喷涂工艺在活塞环的工作面强化上有较大的潜力,特别是在活塞环的工作面上涂覆复合陶瓷涂层更具优势<sup>[1-3]</sup>。

## 2 内燃机活塞环密封表面陶瓷涂层的研制

### 2.1 活塞环的表面涂层结构和材料种类设计

#### 2.1.1 涂层结构设计

由于在金属和陶瓷之间,晶格不匹配,存在晶体学上的不连续性,离子键或离子-共价键结合的陶瓷同金属之间存在电子结构的改变。两种材料在热力学上的不平衡,在焊接温度下倾向于发生反应形成界面产物,这些界面产物的粘结效果很差,具有很高的脆性,使涂层容易剥落,而直接影响涂层的结合强度<sup>[4]</sup>。因此,必须对涂层的结构进行优化设计,本文采用中间过渡层加耐磨层的结构形式,中间过渡层主要作用是提高涂层与基体之间的结合强度并减缓应力,耐磨层主要体现陶瓷材料的优良的摩擦磨损性能。

#### 2.1.2 中间过渡层

采用武汉理工大学材料复合新技术实验室研制的复合过渡层材料(NiAl)作为中间过渡层材料。NiAl合金是一种自放热复合材料,在喷涂过程中,该复合材料能自发地产生剧烈的放热反应,而使自身熔化,且与基体接触处产生液固原子扩散,从而形成冶金结合,增加了涂层与基体的结合强度<sup>[5]</sup>。

#### 2.1.3 耐磨层

表1列出了几种常用耐磨材料的物理和机械特性参数。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$ 复合材料作为耐磨层,主要是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 混合可通过牺牲其各自的高熔点而使固相线下降,使材料

固溶强化,获得密度大、结合强度高的材料, $\text{ZrO}_2$ 混合可提高陶瓷材料的韧性,从而提高陶瓷涂层的抗挤压性能, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$ 是较为理想的材料之一,主要表现在以下几个方面:1)在活塞环的工作温度范围内不发生相变,因而不会产生相变而发生体积收缩或膨胀,从而减少应力产生机会;2)热膨胀系数相对较大,比较接近钢铁;3)熔点较高,抗熔着磨损能力较强;4)密度大、硬度高、杨氏模量等方面综合表现出较其他材料好<sup>[3]</sup>。

表1 几种材料的某些物理和机械特性参数

Table 1 Physical and mechanical parameters for materials

性能	材料种类					
	氧化铝	氧化铬	氧化锆	碳化锆	氧化钛	钢铁
显微硬度 HV	1200 ~ 1600	1200 ~ 1700	650 ~ 1000	1400	600 ~ 1000	150 ~ 400
导热率 $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	27 ~ 38	10 ~ 13	17 ~ 21	19.1	3.3 ~ 8.8	50
密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	3980	5210	5560	6680	3840 ~ 4250	7860
杨氏模量 / $(\text{GN} \cdot \text{m}^{-2})$	350 ~ 400	103	150 ~ 250	373	28.3	210
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	1970 ~ 2030	2265	2700	1890	1850	1371
热膨胀系数 / $(\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$	8.0	9.6	5.5	0.86	7.0 ~ 8.1	12.0

### 2.2 活塞环材料的确定及喷涂工艺流程

活塞环基体采用锰钢,中间过渡层为NiAl合金,表面喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$ 。

喷涂工艺流程为:专用夹具固定活塞环→表面预处理→粗化处理→工件表面预热→喷涂结合层→喷涂工作层。

表面预处理是清洗工件表面的污垢,如氧化皮、油渍、油脂和油漆,并使表面清洁度一直保持到喷涂完成为止,以保证涂层与基材的粘接。

粗化处理是用抛丸机将石英砂( $\text{SiO}_2$ )对工件表面进行表面处理,其原因是使基材表面的表面积大大增加,并使工作表面产生一定的压应力,提供涂层颗粒互锁结构,净化表面,有利于提高涂层与基体的结合强度。

工作表面预热,一是可以去掉工作表面的冷凝物;二是使工件预膨胀,以降低涂层应力;三是改善微扩散条件,从而提高涂层和工件表面的结合强度<sup>[6]</sup>。

为了使涂层与基体材料良好结合,涂层由结合层和工作层组成,结合层喷涂NiAl合金粉末,粉末粒度160~230目,涂层厚度0.08~0.10mm。过渡层的作用是提高结合强度,涂层不宜太厚,否则反而会降低结合强度。

工作层采用 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$ 粉末喷涂,粉末粒度160~230目,氧化铝具有硬度高、摩擦因数低、化学稳定性好、耐腐蚀性能强的特点,适合于用作耐滑动摩擦磨损的涂层材料。

### 2.3 喷粉厚度的计算

涂层厚度是喷涂时必须控制的1个参数。涂层太薄,不能满足加工。涂层太厚,不仅浪费材料与工时,而且在涂层中还会引起应力,削弱涂层与基体的结合强度,甚至产生涂层脱落<sup>[7]</sup>。

已知某活塞环直径 $d = 160\text{mm}$ ,活塞环V型凹切量最大 $\delta = 1\text{mm}$ (半径方向),加工余量 $\Delta b = 0.4\text{mm}$ ,锰钢从室温( $30^{\circ}\text{C}$ )升到喷涂时活塞环的温度( $250^{\circ}\text{C}$ ),其线膨胀系数为 $\alpha = 12 \times$

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 则喷粉后活塞环的直径  $D$  为:

$$D = (d - 2\delta)(1 + \alpha\Delta T) + (2\delta + \Delta b) = 160.8\text{mm}$$

## 2.4 喷涂设备及参数

等离子喷涂陶瓷涂层在武汉理工大学材料复合新技术实验室进行。喷涂设备为 80KW 型等离子喷涂系统, 喷涂枪、Ar 气、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  供给装置及车床、空气压缩机等辅助设备, 经过大量的正交试验, 最终优化的喷涂工艺参数见表 2。

表 2 喷涂工艺参数

Table 2 Parameter of spray process

涂层材料	电压 /V	电流 /A	离子气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$			送粉量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	喷距 /mm
			Ar	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$		
NiAl 合金	70~75	400	1.5	0.5	0.05	1	130
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$	80~90	450	1.2	1.0	0.1	2	80

喷涂距离也很重要。喷涂距离恰当, 则在该距离粉末的温度最高、速度最大、沉积效率最佳、结合强度最好。本喷涂距离为 80~130mm 左右。喷涂完毕, 工件在车床上旋转自然冷却。

## 2.5 陶瓷涂层活塞环的磨削

活塞环喷涂后必须经过磨削加工才能达到设计要求。本加工采用粗磨与精磨二道工序完成。粗磨用 MBD<sub>4</sub> 金刚石砂轮, 青铜结合剂, 选择较大的切削用量以提高磨削效率; 精磨用 RVD 金刚石砂轮, 树脂结合剂, 选择较小的切削用量以降低切削力, 达到减小  $R_a$  值的目的<sup>[8-9]</sup>。

## 3 陶瓷涂层活塞环物理性能

1) 涂层的硬度的测量 陶瓷涂层的硬度采用 HSRU-45 表面洛氏硬度计测定, 选用载荷 15N, 陶瓷涂层硬度 (HRC) 为 78。

2) 涂层结合强度测定 按照 GB8641-88 标准采用粘结拉伸试验测定, 测定涂层结合强度的试样按实验机标准试样加工。测定涂层结合强度的试样基体材料为活塞环材料 (武汉某汽车配件厂提供)。试验机为武汉理工大学材料测试中心的材料拉伸试验机。该试验机的连接装置选用万向节连接装置, 能较好保证拉伸时同轴, 从而保证了涂层结合强度测定结果的可靠性, 测得  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ZrO}_2$  涂层结合强度 20.22MPa。

3) 试样表面粗糙度 试样的表面粗糙度  $R_a$  为  $0.33\mu\text{m}$ 。

4) 热震实验 试样在真空加热炉加热到  $800^{\circ}\text{C}$ , 保温 20min, 取出水淬急冷, 以涂层表面出现宏观裂纹、开裂或剥落作为热震破坏判断依据, 如无破坏, 则重复实验, 直至试样破坏为止<sup>[10-11]</sup>。以破坏前经历的热循环次数作为涂层抗热震性能的判断依据。为进行显微组织研究, 有些试样热震破坏后需继续进行若干次热震实验。所有试样都经研磨、抛光、电解腐蚀 (腐蚀液用 10% 铬酸酐水溶液) 等制成金相样品, 经喷涂后在日立 S2570 型扫描电镜 (SEM) 上进行显微组织观察和热震特性分析; 过渡层由于宏观上实现了成分连续变化因而也实现了热膨胀系数的连续过渡, 减少或消除了应力集中作用, 从而具有比阶梯过渡层更高的抗热震性能。见图 1 (SEM 照片)。

## 4 陶瓷涂层摩擦学性能分析

磨损试验采用销盘式磨料磨损试验机, 设备型号为 ZMJ-1,

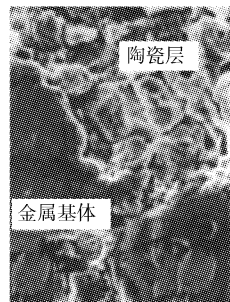


图 1 陶瓷过渡层热震 8 次试验后的显微组织形态扫描电镜  $1000\times$

Figure 1 The surface morphology of coating after 8 thermal shock cycles

试验后 SEM 照片见图 2, 由图可见, 陶瓷涂层在有润滑摩擦条件下, 没有发生粘着现象主要由于陶瓷材料熔点与缸套材料的熔点相差很大, 不发生固相焊接现象, 两接触表面没有相互粘着, 其磨损机理主要表现为涂层材料从扁平化颗粒的边界处脆性剥落、磨粒切断扁平化颗粒的脆性微观切削和疲劳磨损。

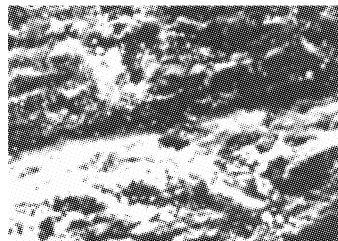


图 2 涂层摩擦磨损的图片

Figure 2 The structural characteristics of cross-section of coating after friction and wear

## 5 结 语

通过等离子喷涂工艺在某活塞环表面强化处理上的应用研究表明: 1) 该工艺使基体的温升较低, 不超过基体的回火温度, 对基体的金相组织和冶金质量影响较小, 因此可避免工件因受热出现的损伤, 减小了变形的几率; 2) 活塞环基体采用锰钢, 表面喷涂工程陶瓷, 所以活塞环整体具有较好的韧性, 表面又有足够的耐磨性和耐腐蚀性; 3) 涂层同基体有极高的结合强度, 涂层不会脱落; 4) 陶瓷涂层表面磨损机理主要表现为脆性剥落、脆性微观切削和疲劳磨损。

## [参 考 文 献]

- [1] 李长久. 超音速火焰喷涂及涂层性能简介[J]. 中国表面工程, 1996, 9(4): 29-33
- [2] 徐滨士, 马世宁, 时小军, 等. 中国表面工程的发展[J]. 中国机械工程, 1996, 7(5): 3-5
- [3] 万宇杰, 柴苍修, 范林. 活塞环材料及其表面强化[J]. 车用发动机, 1999, 1(2): 47-49
- [4] 曾晓雁. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003. 1-288
- [5] 万宇杰, 童幸生. 陶瓷涂层密封旋塞阀的研制[J]. 润滑与密封, 2006, 31(6): 154-156

(下转第 95 页)

## 2.2 擦涂方法

首先,对金属材料表面除油、除锈(少量锈蚀也可进行磷化)。然后可采用棉纱或刷子蘸磷化液反复擦涂需要磷化的金属表面并使其均匀,以磷化液不流淌为宜。为防止磷化液干燥,保证磷化膜的厚度,可每隔几分钟擦涂 1 次磷化液。根据需要最后可涂机油、煤油、防锈油或喷漆等。

## 3 试验结果及分析

### 3.1 试验结果

擦涂磷化后用水擦净表面,用磁性测厚仪测量不同擦涂次数(每次 10min)的磷化膜的厚度,并观察其颜色。试验结果见表 2。

表 2 磷化膜的厚度试验结果

Table 2 Results of thickness( $\mu\text{m}$ ) experiment of phosphating film

材料	磷化膜厚度/ $\mu\text{m}$				颜色
	1 次	2 次	3 次	4 次	
Q235	2	4	5	5	银白
45	2	4	5	6	银白
60Si2Mn	2	5	6	6	银灰
灰铸铁	3	5	7	8	银灰

磷化膜的致密性和耐腐蚀性用 5% 硫酸铜溶液点滴法试验。在干燥后的不同擦涂次数的磷化膜表面上滴上 1 滴试验液,记录试验液变成土红色所用时间(s),取 5 点试验结果的算术平均值作为评价参数。试验结果见表 3。

表 3 5% 硫酸铜溶液点滴法试验结果

Table 3 Results of dripping experiment with 5%  $\text{CuSO}_4$  solution

材料	试验液变红时间/s			
	1 次	2 次	3 次	4 次
Q235	15	21	25	25
45	15	21	25	26
60Si2Mn	15	25	26	26
灰铸铁	15	25	27	28

### 3.2 结果分析

#### 3.2.1 促进剂的影响

$\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ni}^+$  等的电位正,容易在铁上置换,形成微阴极,与铁组成微电池,扩大了阴极面积,并促进了反应(3)、(5)向右进行,加速了磷化膜的形成。

硝酸根可将多余的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  有利于  $\text{FePO}_4$  的形成。另外,硝酸根还可吸附于微阴极区的氢气氧化成水,起到去极化

的作用,使磷化成膜速度加快。

表面活性剂的加入可使液相与固相(钢铁)之间的表面张力减少,磷化液能充分润湿工件表面,增大接触面积,同时有利于氢气的排出。这些作用都有利于加速磷化膜的形成,细化磷化膜晶粒和提高磷化膜与金属基体的结合力。

由于金属正离子可与磷酸根或磷酸氢根反应形成复合磷酸盐,使磷化膜的致密性、耐磨性提高。

磷化液中的微量镍离子,不但可以使钢铁表面磷化膜形成的速度增加,同时镍盐的加入还可以增加磷化膜的耐腐蚀能力<sup>[5]</sup>。

#### 3.2.2 擦涂工艺的影响

前处理对擦涂磷化膜的质量有很大的影响。擦涂磷化前应对金属表面进行除油、除锈,由于磷化液有较高的酸度,所以存在轻微锈迹也可进行磷化,但表面颜色不一致影响美观。磷化液在需要磷化的金属表面应均匀,不应残留过多的磷化液。多次擦涂不但可以使磷化膜厚度增加,还可以使磷化膜均匀。如果空气湿度大、温度低,可适当延长每次擦涂时间间隔,减少擦涂次数,同样可以获得较厚的磷化膜。

## 4 结 论

1) 擦涂磷化可广泛应用于防爆电机、电器等的防爆面,油田用钻具、各种转动轴及螺纹联接的联接部位,也可用于其它需局部磷化的地方。

2) 磷化液常温下使用,操作简便,磷化膜厚度可调。根据需要最后可涂机油、煤油、防锈油或喷漆等。

3) 擦涂磷化液可处理碳钢、合金钢、铸铁等钢铁材料。磷化后的表面呈银白色或银灰色,可直接作为耐磨、耐蚀的外表层,也可作为油漆等的底层。

### [参 考 文 献]

- [1] 曾晓雁. 表面工程学[M]. 北京:机械工业出版社,2004. 158-162
- [2] 余取民. 清洁型刷涂铁系磷化液研究[J]. 表面技术,2005,34(4), 68-69
- [3] 唐春华. 多功能刷涂磷化剂的研究与应用[J]. 电镀与涂饰,2006, 25(5):29-30
- [4] 张圣麟. 常温磷化处理技术的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2006,39(7):42-46
- [5] 石森森. 耐磨耐蚀涂膜材料与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 457-459
- [6] 朱玉峰,董金华. 表面工程技术在泵过流部件防护中的应用[J]. 表面技术,2004,33(4):72-74
- [7] 王海军,潘荣辰,韩志海. 超音速等离子喷涂 Mo 及 Mo + 30% (NiCrBSi) 涂层的耐磨性能研究[J]. 金属热处理, 2005,30(5): 16-19
- [8] 卢屹东,亢世江,丁敏,等. 金属表面陶瓷涂层的技术特点及应用[J]. 焊接技术,2005,34(2):7-9
- [9] 冯治中,王鸿灵,徐海燕,等. 火焰喷涂 FEP 涂层的制备及其摩擦行为[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(2):245-248
- [10] 查柏林,王汉功,徐可为,等. 液压活塞杆耐磨陶瓷涂层研究[J]. 机床与液压,2006,34(1):86-88
- [11] 查柏林,王汉功,徐可为,等. 硬密封球阀耐冲刷陶瓷涂层研究[J]. 润滑与密封,2005,30(4):24-26

(上接第 93 页)