

铝合金陶瓷涂层的研究进展

时海芳, 李晓, 吕文涛, 马壮

(辽宁工程技术大学材料系, 辽宁 阜新 123000)

[摘要] 铝合金具有密度小、质量轻、成形加工性好等诸多特点, 逐渐成为汽车、摩托车轻量化和节约能源的理想材料, 但铝合金硬度低、耐磨性差的缺点, 制约了它在一些重要零部件上的应用。铝合金表面陶瓷化技术使其与陶瓷材料互相复合, 取长补短, 使得铝合金表面性能得到了一定程度的提高。综述了铝合金陶瓷涂层技术的研究现状, 介绍了制备涂层的主要工艺方法, 技术特点, 主要包括热喷涂法、激光熔覆、阳极氧化、溶胶-凝胶等, 并展望了铝合金陶瓷涂层技术的发展趋势。

[关键词] 铝合金; 陶瓷涂层; 性能

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0074-03

Progress of Aluminum Alloy Ceramic Coating

SHI Hai-fang, LI Xiao, LV Wen-tao, MA Zhuang

(Department of Materials of Liaoning University of Engineering and Technology, Fuxin 123000, China)

[Abstract] Aluminum alloy has small density, light weight and excellent forming features, so it becomes the ideal materials for lightweight and energy conservation of automotive and motorcycle. But due to low hardness and poor wear resistance of aluminum, its application in some important parts is constrained. Aluminum alloy surface ceramic technology enables each other and ceramic composite materials, and make progress making aluminum alloy surface properties have been enhanced to a certain degree. The status of aluminum alloy coating technology was overviewed, the main technology of coating preparation, technical characteristics, including thermal spraying method, laser cladding, anodizing, sol-gel were introduced, the trends of aluminum and ceramic coating technology were prospected.

[Key words] Aluminum alloy; Ceramic coating; Performance

0 引言

随着科技的进步和发展, 一般的铝合金材料的表面性能难以满足各方面的技术要求。为此, 发展了一系列的铝合金表面处理技术, 例如: 热喷涂、激光熔覆、阳极氧化、涂层、电镀等等。铝合金表面陶瓷化技术近年来倍受人们关注, 即以铝合金材料为基体, 采用有效手段在其表面制备陶瓷膜层, 使其与陶瓷材料互相复合, 取长补短, 制备出既有金属的强度和韧性, 又有陶瓷的耐高温、耐磨损、耐腐蚀等优点的复合材料, 因而表面陶瓷化技术的研究日益广泛, 并且成为铝合金表面改性技术的研究热点, 具有广阔的发展前景。

1 铝合金陶瓷涂层制备技术

1.1 热喷涂

热喷涂技术是将某种线材或粉末状的材料加热至熔化或半熔化状态, 并加速形成高速熔滴, 喷向基体, 形成涂层, 从而对材料起到保护作用。

对于铝合金基体热喷涂技术, 国内外都进行了一些研究。20 世纪 90 年代初, 美国 Sandia 国家实验室和通用汽车 (GM) 公司一直在合作研究使铝发动机机体具有优良耐久性的经济方法, 即向发动机气缸壁喷涂耐磨涂层。该喷涂方法是在 1650℃ 的高温下, 使钢丝熔化和雾化后形成小熔滴, 被带进超音速射流中并喷射到铝机体的缸壁上, 快速形成高耐磨的金属/金属-氧化物复合涂层^[1]。西安交通大学赵文轲和西安第二炮兵工程学院苏勋加等人^[2]采用具有较好铸造性能的 ZL101 铝合金 (成分中除 Al 外, 还含 6%~8% Si 和 0.2%~0.4% Mg) 作为基体材料, 涂层为 Ni-Cr 合金粉末 (组成成分: 20% Cr、1% Al、3% Fe、0.1% C、3% Si、3% B, 其余为 Ni)。试样表面经除油、喷砂处理后, 用火焰喷枪进行喷涂。测得涂层结合强度分别为 8.29 MPa (无底层) 和 7.90 MPa (0.05 mm 铜粉打底), 这种低的结合力一般是不能满足机件工作要求的。对此喷涂层进行激光重熔后, 无底层试样最大结合强度不超过 50 MPa, 0.05 mm 铜粉打底的试样最低值约 50 MPa。

1.2 激光熔覆

激光熔覆技术是采用高能激光束将金属-陶瓷复合粉末熔于基材表面, 获得金属陶瓷复合层的工艺。其工艺方法有 2 种: 预置涂层法和同步送粉法。预置涂层法是先将粉末与粘接剂混合后涂于基体表面, 干燥后进行激光加热; 同步送粉法是在激光照射到基体的同时侧向送粉, 粉末熔化而基体微熔, 冷却后得到熔覆层。二者方法不同, 但效果相近, 即熔覆层通常与施加的合

[收稿日期] 2007-07-24

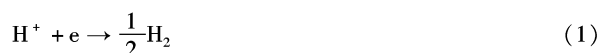
[作者简介] 时海芳 (1968-), 男, 河北景县人, 教授, 博士, 研究方向: 金属材料的表面改性。

金粉末的化学成分相近,熔覆层与基体之间为冶金结合,只有在界面结合层的较窄范围内,施加合金粉末才受到基体的稀释。

用于铝合金激光熔覆处理的粉末类型有 Ni 基、Cu 基、Co 基、Fe 基等,采用不同的粉末,激光熔覆后的组织和性能有很大差异。R. Volt 等人将 Ni 基粉末熔覆于铝合金上,获得了无裂纹的熔覆层。采用 Ni 基 N60 粉,熔覆层的硬度为 700 ~ 1100HV;用 Ni 基 PEX23 粉,熔覆层硬度为 750 ~ 1100HV;用 Ni 基 44 粉,熔覆层的硬度为 450HV^[3]。P. Sallamand 等人^[4]对 Ni 基 Ni-4% (原子数分数) Al 粉以及加入 TiC 的 Ni-Al 粉熔覆于铸 Al-Si 合金上进行了一些研究,获得无孔、无裂纹的熔覆层,厚度为 1mm,硬度达到 800HV,熔覆层的微观结构是枝晶,它是由 Al₃Ni 和 Al₃Ni₂ 组成,TiC 未熔化并呈随机分布,熔覆层未发现非平衡相^[4]。将 Cu 基粉末熔覆于 3003 铝合金上,可获得无裂纹、冶金结合良好的熔覆层,其厚度为 12 ~ 25mm,硬度为 335HV。W M Steen 等人对 Co 基 Stellite#6 粉熔覆于铝合金上做过一些研究,结果表明,Stellite#6 粉熔覆在 AlCu4SiMg (H15) 上是很难的,难以形成冶金结合界面,易开裂,基体预热温度低于 300℃ 时根本熔覆不上去,只有加热到 400℃ 以上时才可以,但此温度下基体变形较大^[5]。

1.3 阳极氧化

铝合金阳极氧化工艺是将铝合金作为阳极置于电解液中,通以电流,在其表面生成一层氧化膜。铝合金阳极氧化实质上就是水的电解^[6],即:



阳极氧化膜具有蜂窝状结构,膜层的孔隙率常常由于电解液溶解能力和膜层生长速率的不同而不同。氧化膜的硬度大约为 196 ~ 490HV^[7],厚度一般为几微米到几十微米。阳极氧化膜组织结构受电解液类型、工艺参量及氧化前处理等多种因素的影响。近年来,在硫酸法氧化液中添加卤化胺类-金属(半金属)卤化物的络合物,可提高铝合金表面氧化层的沉积速度,并可使用更高的阳极电流密度而不烧损氧化膜,所得到的氧化膜均匀致密,有更好的光泽性、耐磨性和抗腐蚀性,且易于着色。

目前,人们试验将木质素、木质素酸或其他盐类加到酸性阳极氧化电解液中,可以提高氧化膜的厚度和硬度。采用铝合金硬质阳极氧化工艺,氧化膜厚度可达 35 ~ 40μm。脉冲阳极氧化膜的最大厚度可达 100 ~ 200μm 以上,硬度为 450 ~ 650HV,而且氧化膜厚度的波动性较小^[8,9]。

1.4 等离子体微弧氧化

等离子体微弧氧化(PMAO)又称微等离子体氧化(MPO)、阳极火花沉积(ASD)、火花放电阳极氧化(ANOF)或等离子体增强电化学表面陶瓷化(PECC),这是 1 种直接在有色金属表面原位生长陶瓷层的新技术^[10]。它是近十几年在阳极氧化基础上发展起来的,但两者在机理、工艺及膜层性质上有许多区别。PMAO 的原理是将 Al、Mg、Ti 等有色金属或合金置于电解质水溶液中,利用电化学方法在材料表面的微孔中产生火花放电斑点,在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下,生成陶瓷膜层^[11]。

目前,俄罗斯在等离子体微弧氧化技术的研究规模和水平上处领先地位,我国从 20 世纪 90 年代开始研究此技术。北京师范大学邓志威等人在这方面的研究较为系统,他们自行设计了微弧氧化设备,对制备过程、能量转换、陶瓷膜的形貌结构以及应用等进行了有益的探讨^[12-15]。哈尔滨环亚微弧技术有限公司已申请了国家专利,已经由实验阶段转向小批试生产,并建立了 1 条半自动生产线^[16-17]。

由于等离子体弧光放电具有高密度能量,可以在基体与外来陶瓷膜层物料间形成气相搅拌,使之充分混合、反应并烧结,通过合理控制沉积速率、反应速度及烧结能量,即可在基体(阳极工件)表面上获得具有较高硬度、膜层与基体结合性能良好的陶瓷化膜层^[18]。通过改变电解液成分及工艺参数,可以制备出不同化学成分比、晶体结构类型及性能的陶瓷膜层。所得陶瓷膜厚度可达 200 ~ 300μm,氧化膜致密层的显微硬度大于 1500HV,极值点硬度达到 2300HV;陶瓷层主要由 α-Al₂O₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相组成,从膜表层到里层,γ-Al₂O₃ 含量逐渐减少,α-Al₂O₃ 含量相对逐渐增加,可占 50% 以上^[19]。膜层和基体直接在离子键的作用下结合在一起,等离子体弧光放电的高密度能量使基体表面微区内形成熔融区,从而使膜层与基体之间形成微区冶金结合,提高了膜层与基体之间的结合力。

1.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)的基本原理:将金属醇盐或无机盐作为前驱体,溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应,反应生成物聚集成几个纳米左右的粒子并形成溶胶,再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜处理。溶胶膜经凝胶化及干燥处理后得到干凝胶膜,最后在一定温度下烧结即得到所需的涂层^[20]。

Sol-Gel 方法制备涂层应用于陶瓷上面研究很多。国外研究人员用 Sol-Gel 方法在铝合金表面制备的 SiO₂ 膜,经铜盐加速的醋酸盐雾试验(50℃,24h),0.25μm 厚的膜层耐腐蚀性很好,其腐蚀面积仅为 0.02% ~ 0.05%^[21]。Pierre A C 等在 6061 铝合金基体上制备了无机 Si₃N₄ 陶瓷涂层,在含有交联催化剂的聚 N 甲基硅烷溶液中浸涂,在 3.5% NaCl 溶液中暴露 21d 后,极化电阻下降甚微,说明涂层抗蚀性得到提高,点蚀敏感性下降^[22]。文献[23]报道,在铝基体上采用 Sol-Gel 方法制备多种无机涂层,其抗蚀性和耐磨性均有很大提高,这是由于形成的涂层具有交联网状结构,避免了开裂和起皮以及氧化铝膜层的温度不稳定性。

1.6 原位化学反应法

原位反应法制备涂层是指涂在金属表面的物质于一定条件下,通过反应生成 1 种或几种涂层材料,并牢固附着在金属表面,形成 1 层致密的保护层。

李浩群等人将含有一水硬铝石和添加物的料浆施于铝合金基体表面,借助于在铝合金表面和涂层内部发生的一系列化学反应原位生成 Al₂O₃ 基陶瓷涂层。通过研究一水硬铝石在不同温度条件下的热分解反应,分析了涂层形成机理。结果表明,一水硬铝石在 200℃ 条件下可以分解为 α-Al₂O₃,在铝合金基体上制备陶瓷涂层是可行的。在陶瓷涂层与基体界面上,存在着 1 个过渡区域,其厚度大约为 4μm,在过渡区内存在着氧、铝、磷等元素。至于陶瓷涂层与基体的结合强度以及耐腐蚀和耐磨性

能还尚处于研究阶段^[24]。

1.7 胶粘技术

胶粘技术早在数千年前已有应用,我国早在秦、汉时代就有在箭羽、泥封和建筑上应用粘接技术的记录。粘结陶瓷涂层技术是指将结合剂和硬质陶瓷骨料按照适当比例混合起来,涂覆于清理好的金属基体表面,硬化后以获得具有所需性能的涂层。

刘志甫等人通过无机胶粘剂将铝合金同陶瓷涂层结合在一起,研究了调和比例、膨胀系数对拉剪强度的影响等^[25]。结果表明:用无机胶粘接铝合金和陶瓷涂层可以得到 15.18MPa 以上的粘接强度;根据金属和陶瓷的表面情况选择适当的调和比,可以在一定程度上提高粘接作用。采用槽接的方式,用无机胶粘剂粘接铝合金和陶瓷涂层,其膨胀系数的差异不对粘接强度产生重要影响。

2 铝合金陶瓷涂层的特点及应用前景

铝合金陶瓷涂层的特点是铝合金获得了整体陶瓷材料的优点,且成本较低。更为重要的是,用陶瓷涂层取代整体陶瓷材料,不仅减小了易碎的危险,而且不必修改原有的设计;陶瓷涂层具有不燃、抗油、抗有机溶剂、抗碱或酸、电绝缘性好等优点;铝合金表面涂覆陶瓷涂层后,其耐热性、耐蚀性、耐磨性、硬度均有一定程度的提高;铝合金与陶瓷涂层之间既有机械结合,也有化学结合,因此结合甚牢。

汽车制造大量使用的钢材,其耐腐蚀性能较差。目前,用于汽车轻质材料的有高强度钢板、铝合金、镁合金、复合材料等。而铝合金具有密度小、质量轻、成形加工性好、可重复回收利用等许多特点。铝合金的相对密度为钢的 1/3,用铝合金代替钢可减轻车重 35% 左右。由此可见,铝合金是实现运载工具轻量化最好的材料之一,但铝合金硬度低、耐磨性差的缺点制约了它在一些重要零部件上的应用。金属陶瓷涂层技术作为材料表面处理技术的重要手段,用极少量的材料起到很大量、昂贵的整体材料难以起到的作用,同时又极大地降低产品的加工成本,从而达到提高产品质量、延长使用寿命、节约资源和能源的目的。故应进一步加大铝合金陶瓷技术的研究开发,不断研发新的涂层技术,丰富涂层品种,以扩大铝合金的应用,从而加快运载工具轻量化技术的发展,促进交通运输行业的发展。

[参 考 文 献]

- [1] 孙国平,杨向明. 改善铸铝基体性能的热喷涂技术[J]. 铁道机车车辆工人,1997,26(5):28-29
- [2] 赵文轸,苏勋加,王汉功. 铝表面激光融覆硬质合金层的结合强度[J]. 兵器材料科学与工程,1997,20(1):17-20
- [3] Volz R. Laser deposition of carbide-reinforced coatings[J]. Surface and Coatings Technology,1991,49(2):40-45
- [4] Sallamand P, Pelletier J M. Wear studies of variable composition seel-lite-TiC laser clad deposits[J]. Key Engineering Materials,1990,46(4):447-454
- [5] Steen W M. Design characteristics and development of a nozzle for co-axial laser cladding [J]. Journal of Laser Applications,1998, 10(2): 55-63
- [6] 高云震,任继嘉,宁福元. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1991. 15-16
- [7] 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述[J]. 全面腐蚀控制,2002,16(6):12-17
- [8] 马胜利,井晓天. 铝及铝合金阳极氧化结构及其应用[J]. 兵器材料科学与工程,1998,21(4):54-57
- [9] 杨旭江,姚茂年. 铝合金硬质阳极氧化工艺试验[J]. 材料保护,1996,29(5):36-37
- [10] 张欣宇,石玉龙,阎凤英. 铝及其合金等微弧氧化技术[J]. 电镀与涂饰,2001,20(6):24-27
- [11] 刘凤岭,骆更新,毛立信. 微弧氧化与材料表面陶瓷化[J]. 材料保护,1998,31(3):22-24
- [12] 邓志威,薛文彬,来永春,等. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. 材料保护,1996,29(2):15-16
- [13] 薛文彬,邓志威,来永春,等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J]. 电镀与精饰,1996,18(5):3-6
- [14] 邓志威,来永春,薛文彬,等. 微弧氧化材料表面陶瓷化机理的探讨[J]. 原子核物理评论,1997,14(3):193-195
- [15] 薛文彬,邓志威,来永春,等. 铝合金微弧氧化过程中的能量转换的实验研究[J]. 表面技术,1997,26(3):21-23
- [16] 孔庆山,尚久琦. 等离子体增强电化学表面陶瓷化技术[J]. 材料保护,1995,28(7):21-22
- [17] 左洪波,郝相君,孔庆山,等. 一种新型表面改性技术——等离子体增强电化学表面陶瓷化(PECC)[J]. 中国表面工程,1999,12(2):38-40
- [18] 薛文彬,来永春,邓志威,等. LY12 铝合金等离子体氧化陶瓷膜的相分布及显微硬度分析[J]. 材料科学与工程,1999,7(2):18-20
- [19] 刘兆晶,左洪波,束束军,等. 铝合金表面陶瓷膜层形成机理[J]. 中国有色金属学报,2000,10(6):859-863
- [20] 曾庆冰,李效东,陆逸. 溶胶-凝胶法基本原理及其在陶瓷材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(2):138-143
- [21] Maskliski J, Gluszek J, Zabrzski J. Improvement in corrosion resistance of the 3161 stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method[J]. Thin Solid Films,1999,34(9):186-190
- [22] Pierre A C. Porous sol-gel ceramic[J]. Ceramics International,1997, 23(3):229-238
- [23] Khobai M, Reynolds L B, Donley M S. A comparative evaluation of corrosion protection of sol-gel based coatings system[J]. Surface and Coatings Technology,2001,140(1):16-23
- [24] 李浩群,邵天敏. 铝合金基体上 Al_2O_3 基陶瓷涂层形成机理[J]. 清华大学学报,2000,40(4):92-95
- [25] 刘志甫,徐晓伟. 用无机胶粘接金属和陶瓷[J]. 北京科技大学学报,1999,21(5):476-478

(上接第73页)

- [18] 徐建,黄海,史小强,等. 电刷镀技术在氧化锌电阻片成型模具修复中的应用[J]. 电瓷避雷器,1999,(2):40-43
- [19] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京:国防工业出版社,2005. 489
- [20] 何水云,杨安. 电火花堆焊工艺在冲压模具维修上的应用[J]. 金属成形工艺,2004,22(3):72,77
- [21] 张蓉,杨湘红. 用电火花强化工艺修复模具磨损表面[J]. 模具制造,2003,(3):49-50