

发动机排气门新型抗高温氧化涂层研究

杨开舟, 赵碎丹

(重庆航利实业有限责任公司, 重庆 401346)

摘要: **目的** 提高排气门材料 21-4N 合金的抗高温氧化腐蚀性能和抗开裂剥落性能, 提高排气门的服役性能, 延长使用寿命。**方法** 利用两步循环喷雾热解技术在 21-4N 合金表面制备($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 层状陶瓷复合涂层, 通过扫描电镜和能谱对涂层形貌和成分进行分析, 通过循环氧化腐蚀实验评价涂层的抗高温氧化腐蚀性能和抗开裂剥落性能, 通过划痕测试来评价涂层的结合强度。**结果** 该层状复合涂层厚度均一、结构致密清晰, 在 900 °C 高温循环氧化 100 h 的实验中, 该涂层样品的质量增加量和剥落量分别为 0.3025 和 0.06 mg/cm², 远低于无涂层 21-4N 合金的质量增加量和剥落量, 具有优异的耐高温氧化腐蚀性能。该复合涂层的膜基结合力达到 40 N, 远高于 21-4N 合金表面氧化膜的结合力, 能够满足排气门实际应用工况要求。**结论** 采用两步循环喷雾热解技术在 21-4N 合金表面制备的($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 层状复合涂层, 能够有效提高排气门材料的抗高温氧化腐蚀性能, 并具有优异的结合力。

关键词: 发动机排气门; 耐高温氧化; 层状复合涂层; 喷雾热解; 循环氧化; 划痕测试

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0089-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.016

Novel Coating of High-temperature Oxidation Resistance of Engine Exhaust Valve

YANG Kai-zhou, ZHAO Sui-dan

(Chongqing Hangli Industrial Co., Ltd, Chongqing 401346, China)

ABSTRACT: The work aims to improve high-temperature oxidation resistance and anti-cracking spalling resistance of exhaust valve material like 21-4N alloy, enhance service performance and extend service life of engine exhaust valve. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated ceramic composite coatings were fabricated on the surface of 21-4N alloy by means of two-step cyclic spray pyrolysis technique. The morphology and composition were studied by virtue of SEM and EDS. The cyclic oxidation resistance tests were conducted to evaluate high-temperature oxidation resistance and anti-cracking spalling resistance of the coatings, while bonding strength was studied by performing scratching test. The laminated composite coating exhibited uniform thickness and compact microstructure. In the cyclic oxidation test conducted at 900 °C for 100 h, the sample with coating exhibited superior high-temperature oxidation resistance, by which the weight gain and spalled mass were separately 0.3025 and 0.06 mg/cm², far lower than that of 21-4N alloy without coating. The film-substrate bonding force (40 N) was apparently higher than that of 21-4N alloy, meeting the requirements of exhaust valve in actual working conditions. The ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated ceramic composite coatings fabricated on the surface of 21-4N alloy by means of two-step cyclic spray pyrolysis technique can improve high-temperature oxidation corrosion resistance of engine exhaust valve material significantly and contribute to excellent adhesion.

KEY WORDS: engine exhaust valve; high-temperature oxidation resistance; laminated composite coating; spray pyrolysis; cyclic oxidation; scratch test

收稿日期: 2016-09-20; 修订日期: 2016-12-04

Received: 2016-09-20; Revised: 2016-12-04

作者简介: 杨开舟 (1985—), 男, 主要研究方向为汽车防腐。

Biography: YANG Kai-zhou (1985—), Male, Research focus: car corrosion protection.

汽车发动机配气机构中,发动机排气门作为其中重要零件之一,能够有效增大发动机的使用效率。发动机进排气门控制着燃烧室的进气和排气,工作温度高达 700~800 ℃,燃油燃烧后常有 S、V、Na 及许多尘埃,而其构成的化合物熔点较低,当气门盘部温度超过该熔点时,钒化物、氧化物和硫化物熔融后沉积在气门盘锥面上,同时还承受较大的应力,导致气门烧损或气门扭曲和疲劳断裂,最终引发排气门失效。由此,气门必须具有很高的强度和硬度,以避免蠕变现象发生,同时还需有较高的抗腐蚀性^[1-3]。目前汽车企业发动机排气门大多仍采用渗氮、渗碳、镀铬、热处理等传统工艺^[4],其本质在于通过涂层的高强度^[5-6]和在高温服役环境下形成的保护性氧化膜对基体进行防护^[7-8],因此形成保护性氧化膜是排气门高温腐蚀防护的重要途径^[9]。

随着大众汽车集团 2015 年“排气门”事件的持续影响,“德国制造”势必面临信任危机并波及全球汽车。因此,汽车企业应以此为契机,着力研发新型排气门防腐涂层,并顺势而上推出高品质汽车,从而打破国际垄断,为国产汽车争取更大的市场空间。本工作通过超声喷雾热解法在 21-4N 基体上制备氧化物复合陶瓷涂层,并对涂层微结构、结合强度和耐高温氧化腐蚀性能进行了分析探讨,为提高发动机排气门服役性能提供新的研究思路。

1 实验

1.1 材料及预处理

基体采用传统排气门材料 21-4N,材料成分如表 1。试样尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm,在沉积涂层前,将试样用 SiC 水性砂纸从 60[#]砂纸打磨至 2000[#],并对试样进行精细抛光至平均表面粗糙度(R_a)为 0.03 μm ,然后分别用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 15 min,将试样取出清洗,烘干后待用。

表 1 排气门盘部材料成分分析

Tab.1 Component analysis of disk unit material in exhaust valve wt. %

元素	测试值	标准 (21-4N)
C	0.55	0.48 ~ 0.58
Si	0.28	≤0.35
Mn	8.97	8.0 ~ 10.0
Cr	21.12	20.0 ~ 22.0
Ni	3.53	3.25 ~ 4.50

1.2 设备

超声雾化器选用亚都 YC-X100 超声波加湿器,振荡频率为 1.7 MHz,额定加湿量为 250 mL/h,加热源采用功率为 2000 W 的电子可调电阻炉。形貌、成

分分析采用高分辨率场发射扫描电镜 (FE-SEM, ZEISS SUPRA 55)、扫描电子显微镜 (JSM-6510) 及 FE-SEM 自带的能谱分析 EDS 系统 (NORAN System Six Models 200/300)。膜基结合力测试采用涂层附着自动划痕测试仪 (WS-2005)。

1.3 涂层制备方法

采用超声喷雾热解法在处理好的 21-4N 基体表面交替沉积($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 复合涂层。首先,配制 $\text{Al}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 摩尔比为 1:0.01 的硝酸盐水溶液为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 层的前驱体溶液,配制 $\text{Zr}^{4+}/\text{Y}^{3+}$ 摩尔比为 1:0.16 的硝酸盐水溶液为 YSZ 层的前驱体溶液,两种溶液的总浓度均为 0.05 mol/L。

沉积过程采用低温喷雾-高温热解两步循环模式进行,在循环开始前,用电阻炉将基体加热至 480 ℃,然后将基体从电阻炉上移开。第一步,将刚受热的基体放置于雾化发生器喷口正前方来沉积涂层,距喷口距离为 30 mm,喷雾速率为 5 L/min。喷雾沉积的同时基体温度会逐渐下降,当基体温度自然降至约 100 ℃ (通过热电偶监控) 时,喷雾过程结束。第二步,将基体置于电阻炉上加热进行热解。这两步所用时间分别为 30 s 和 120 s。通过这两步的重复循环,实现单层或多层涂层的沉积。通过检测试样的质量增量来估算涂层每层的厚度。最后试样置于 850 ℃ 下烧结 2 h。

作为对比的无涂层 21-4N 材料的氧化膜,由 21-4N 基体在下述 900 ℃ 高温循环氧化测试 100 h 后获得。

1.4 性能测试

高温循环氧化测试在管式电阻炉中进行。将装有试样的坩埚迅速置于已升温至 900 ℃ 的管式电阻加热炉的恒温区,每进行 10 h 后,将坩埚取出空冷至室温,称取试样与坩埚的质量后继续进行氧化。如此循环氧化并换算获得增重和剥落曲线。

采用扫描电镜观察涂层试样表面和截面形貌。采用能谱分析 EDS 系统分析成分分布。通过划痕仪测试评价涂层与基体的结合力,划痕长度为 5 cm,加载速度为 50 N/min。该测试采用摩擦力 (Ff) 和声信号 (AE) 的双重模式,即随着涂层所载荷的增加,探头划痕越来越深。当划到涂层与基体的界面 (也即涂层破裂时),压头会接触到合金基体表面,此时摩擦力产生突变,摩擦力曲线出现拐点,同时涂层破裂使声信号曲线出现突变。结合划痕的形貌,来综合判断涂层破坏的临界载荷。

2 结果及讨论

2.1 复合涂层微观结构

图 1 是采用喷雾热解法在 21-4N 基体上制备复

合陶瓷涂层($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 的样品照片。从图 1 可以看出, 涂层表面呈白灰色, 均匀、平整, 无明显缺陷。

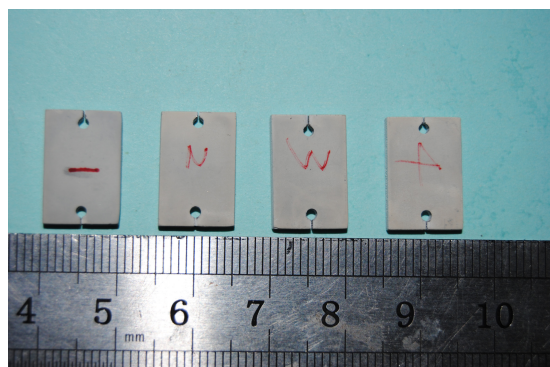
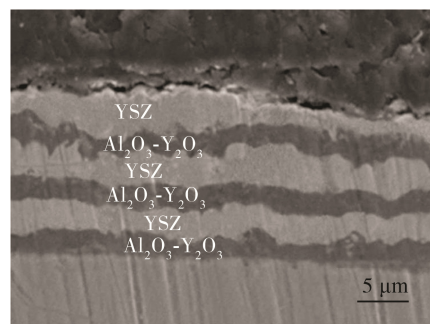
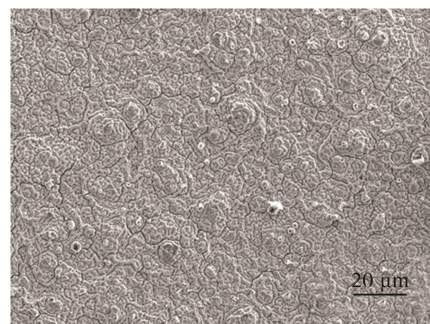


图 1 21-4N 基体表面的($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 复合涂层照片
Fig.1 Image of exhaust valve materials with ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated composite coating

图 2 为($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 复合涂层的截面和表面微观形貌。从图 2a 可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 层与 YSZ 层由内而外与基体紧密结合, 无明显分层或裂纹, 涂层之间存在相互咬合的微观结构, 且各层厚度基本一致, 单层 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 厚度约为 $2.7\ \mu\text{m}$, 单层 YSZ 厚度约为 $3.5\ \mu\text{m}$, 总厚度约为 $18.6\ \mu\text{m}$ 。从图 2b 表面形貌可以看出, 涂层表面均匀致密, 仅有部分微观缺陷。这是由于随着前驱体雾滴沉积到受热基体上, 涂层会发生脱水和热分解等过程, 而造成涂层体积收缩, 产生一些微裂纹^[10]。而本研究将喷雾和热解分成两步来循环进行, 在喷雾阶段, 试样温度逐渐降低, 沉积的前驱体雾滴一部分热解为固态涂层, 另一部分仍具备液态的流动性^[11], 使上一个循环所产生的缺陷能够被下一个循环所填充。通过不断循环的沉积过程, 最终涂层获得微层互



a 截面



b 表面

图 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 层状复合涂层微观形貌
Fig.2 Microstructure of ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated composite coating: a) cross-section; b) surface

相咬合的致密结构, 且表面留有部分缺陷。

图 3 为该涂层截面的元素面分布, 可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 层与 YSZ 层各层的成分分布, 涂层中黑色部分主要成分为 Al 和 O, 白灰色部分主要成分为 Zr、Y 和 O, 与设计的涂层材料相对应, 层间界面清晰, 结合致密。致密结构有利于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 层抑制氧向基体内部扩散的速率^[12], 从而降低 21-4N 合金的高温氧化腐蚀速率。

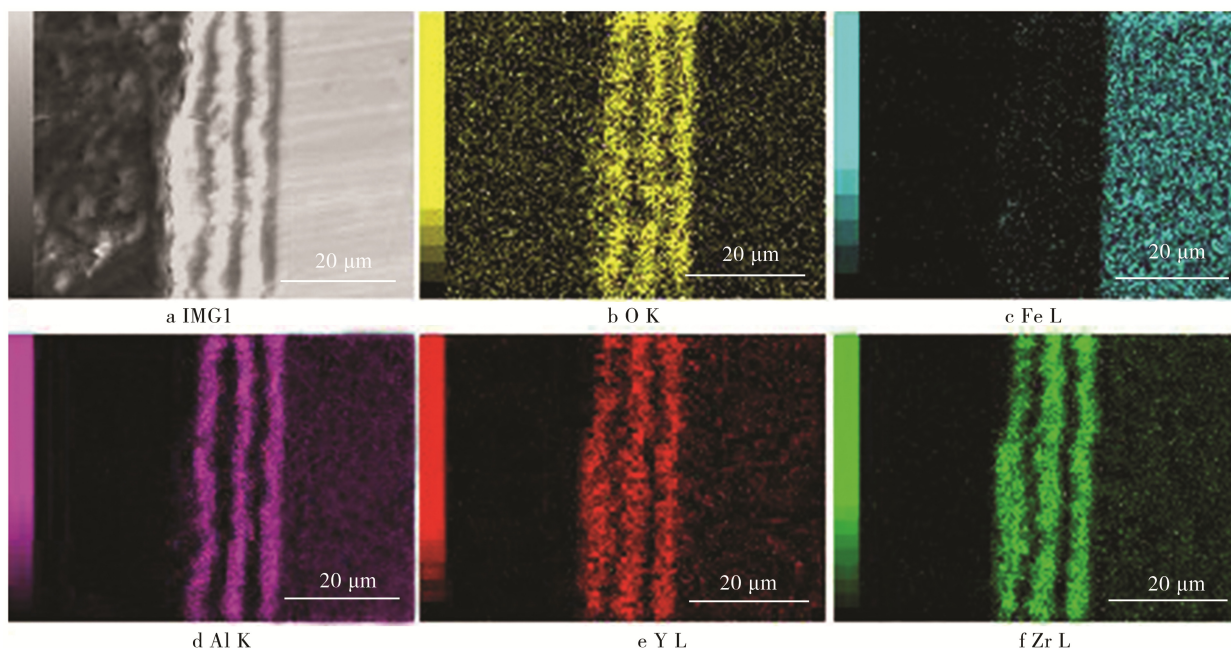


图 3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ 层状复合涂层截面元素面分布
Fig.3 EDS elements maps of the sample with ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated coating

2.2 复合结构涂层的耐高温氧化腐蚀性能

图4为21-4N合金及其($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ复合涂层在900℃下循环氧化100h的氧化动力学曲线。可以看出,无涂层21-4N合金的氧化增重和剥落都较大

(100h分别达到7.9325和8.845 mg/cm^2),意味着合金基体发生剧烈氧化腐蚀和氧化膜大量剥落。同时由图5a—b可见,氧元素已扩散到合金基体内部,并发生剧烈的内氧化,氧化膜结构疏松不连续,而从图6可以看出,氧化膜主要为Fe与Cr的氧化物。

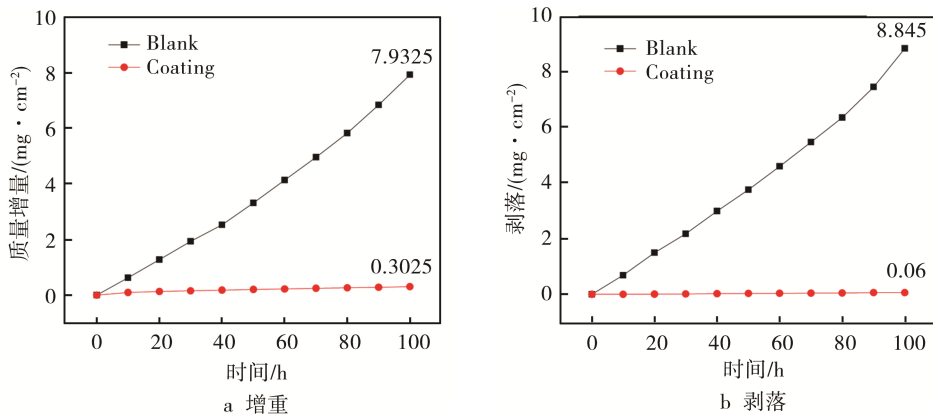


图4 21-4N合金及含($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ复合涂层的900℃循环氧化曲线

Fig.4 Cyclic oxidation curve at 900 °C of 21-4N alloy with ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)/YSZ laminated coating: a) increase in weight, b) change in the weight of spalling

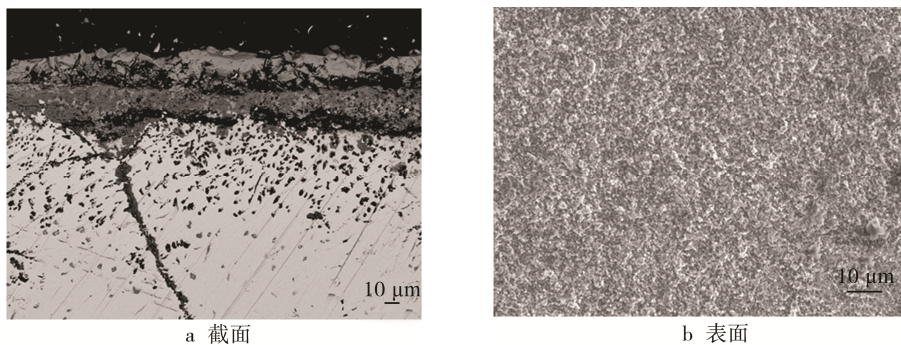


图5 21-4N合金900℃循环氧化后氧化膜微观形貌

Fig.5 Microstructure of oxide scale of 21-4N after cyclic oxidation at 900 °C: a) cross-section, b) surface

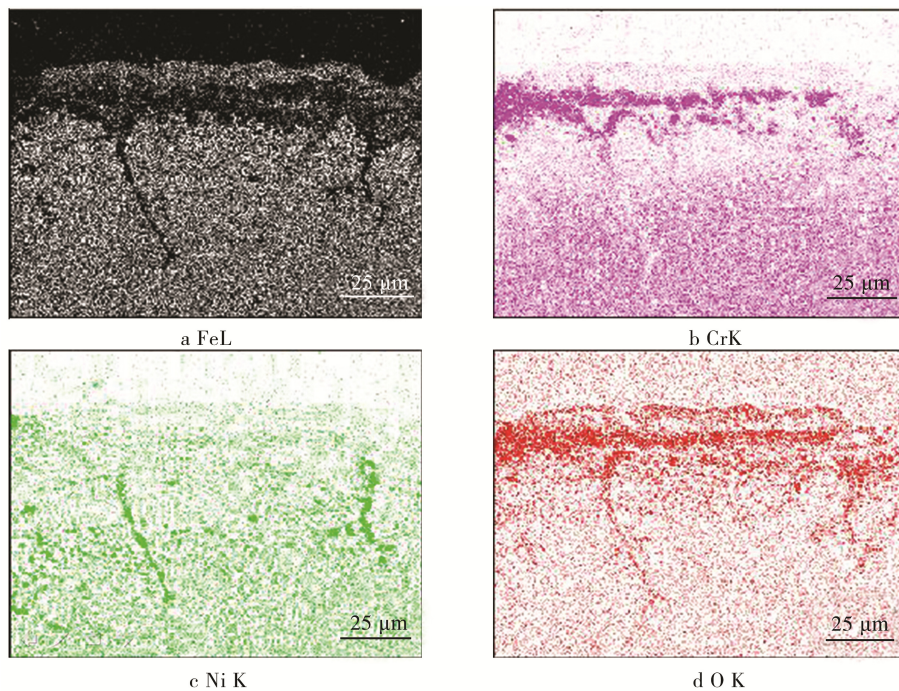
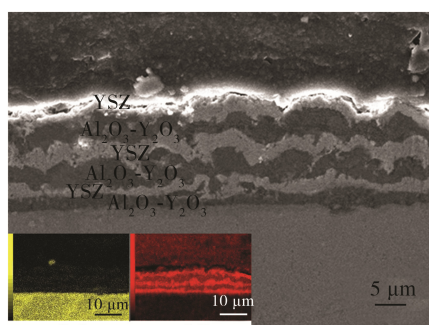


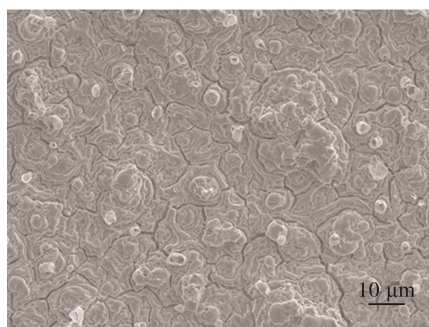
图6 21-4N合金900℃循环氧化后氧化膜截面元素面分布

Fig.6 EDS elements maps of oxide scale of 21-4N after cyclic oxidation at 900 °C

图 4 显示涂覆复合涂层的试样的氧化增重和剥落都相对较小, 100 h 后分别为 0.3025 和 0.06 mg/cm^2 , 表明制备的层状复合涂层能显著提高合金的抗高温氧化性, 且涂层本身具有较强的力学性能。从图 7 可以看出, 复合涂层在氧化后结构基本无变化, 元素面分布显示合金基体保持完好, 基体内部没有明显的氧元素存在, 印证了复合涂层带来的抗高温氧化性和良好的抗开裂剥落性能。众所周知, 合金-涂层体系的氧化腐蚀速率取决于氧和合金元素的接触速度和温度, 而氧和合金的接触则取决于氧通过涂层向内的扩散速率和合金元素通过涂层向外的扩散速率。而本复合涂层中的致密结构、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 层较低的氧扩散率^[13]、陶瓷材料与合金较低的互扩散速率以及 YSZ 层较低的热传导性能, 使合金在较低的温度下与氧保持较低程度的接触, 从而很好地抑制了对合金基体的氧化腐蚀。而 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}$ 复合结构, 由于其较低的热膨胀系数能够降低涂层与基体的热失配^[14], 从而降低涂层与基体间的热应力。层状复合结构的增强增韧效应^[15]和 Y_2O_3 的稀土元素氧化物效应, 能够显著提高涂层的断裂韧性, 从而使涂层的抗开裂、剥落性能优于氧化膜。



a 截面及元素面分布



b 表面

图 7 涂覆 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}$ 层状复合涂层的 21-4N 合金 900 °C 循环氧化后微观形貌

Fig.7 Microstructure of 21-4N alloy with $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}$ laminated coating after cyclic oxidation at 900 °C: a) cross-section and EDS elements maps, b) surface

2.3 复合涂层的结合强度

图 8 为划痕试验测试结果, 用以评价涂层与基体

的结合力。在图 8a 中可以看到, 摩擦力在 5 N 时有一个突变, 并且伴随着声信号的产生, 结合划痕形貌中基体裸露的位置, 可以判定无涂层试样氧化后的临界载荷约为 5 N。而如图 8b 可知, 复合涂层破坏的临界载荷约为 40 N, 可见复合涂层与 21-4N 合金基体的结合强度要远大于 21-4N 合金与其表面氧化膜的结合强度, 这对于提高 21-4N 合金抗高温氧化腐蚀性能和延长发动机排气门使用寿命具有重要的现实意义。

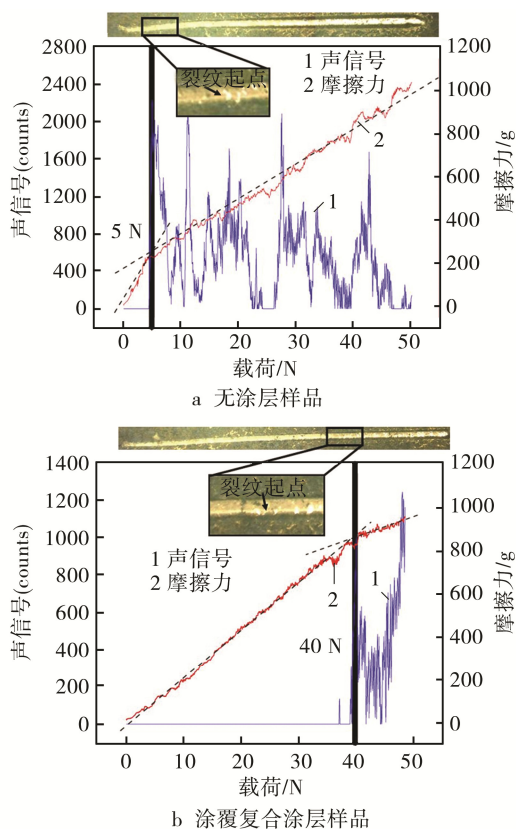


图 8 21-4N 合金不同样品氧化后临界载荷

Fig.8 Critical load of different 21-4N alloy samples after cyclic oxidation: a) blank sample, b) sample with the laminated coating

3 结论

1) 利用两步循环喷雾热解技术, 在排气门材料 21-4N 合金表面制备了厚度均一、结构致密清晰的 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}$ 层状复合耐腐蚀涂层。

2) 该复合涂层的膜基结合力达到 40 N, 远高于无涂层排气门材料氧化膜的结合力, 能够满足排气门的实际应用工况要求。

3) 在 21-4N 合金表面制备的 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}$ 层状复合涂层具有优异的耐高温氧化腐蚀性能, 在 900 °C 高温循环氧化 100 h 的实验中, 涂层样品的质量增加量和剥落量分别为 0.3025 和 0.06 mg/cm^2 。

参考文献:

- [1] 吴旭初, 沈文君. 发动机气门材料应用及进展[J]. 内燃机工程, 1999, 20(1): 33—39.
WU Xu-chu, SHEN Wen-jun. The Application and Development of Engine Valve Materials[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 1999, 20(1): 33—39.
- [2] WITEK L. Failure and Thermo-mechanical Stress Analysis of the Exhaust Valve of Diesel Engine[J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 66: 154—165.
- [3] 郑志飞, 张少宗. 发动机排气门开裂原因分析[J]. 理化检验-物理分册, 2015, 51(11): 820—823.
ZHENG Zhi-fei, ZHANG Shao-zong. Causes Analysis on Cracking of an Engine Exhaust Valve[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2015, 51(11): 820—823.
- [4] ZHAO R, BARBER G C, WANG Y S, et al. Wear Mechanism Analysis of Engine Exhaust Valve Seats with a Laboratory Simulator[J]. Tribology Transactions, 1997, 40(2): 209—218.
- [5] MURTHY J K N, VENKATARAMAN B. Abrasive Wear Behaviour of WC-CoCr and Cr_3C_2 -20(NiCr) Deposited by HVOF and Detonation Spray Processes[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(4): 2642—2652.
- [6] GUILLEMANY J M, ESPALLARGAS N. High-velocity Oxyfuel Cr_3C_2 -NiCr Replacing Hard Chromium Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14: 335—341.
- [7] BAIAMONTE L, MARRA F, GAZZOLA S, et al. Thermal Sprayed Coatings for Hot Corrosion Protection of Exhaust Valves in Naval Diesel Engines[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 295(15): 78—87.
- [8] 答建成, 周细应, 周涛, 等. 汽车零部件表面强化技术研究现状及展望[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 68—75.
DA Jian-cheng, ZHOU Xi-ying, ZHOU Tao, et al. Research Status and Prospects of Surface Strengthening Technology of Auto Parts[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 68—75.
- [9] 高志恒. 镁合金的腐蚀特性及防护技术[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 169—177.
GAO Zhi-heng. Corrosion Characteristics and Protection Techniques for Mg Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 169—177.
- [10] WEBER S B, LEIN H L, GRANDE T, et al. Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings Deposited by Spray Pyrolysis[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 227: 10—14.
- [11] WEBER S B, LEIN H L, GRANDE T, et al. Deposition Mechanisms of Thick Lanthanum Zirconate Coatings by Spray Pyrolysis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4256—4262.
- [12] YAO J, HE Y, WANG D, et al. High-temperature Oxidation Resistance of $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-stabilized ZrO}_2)$ Laminated Coating on 8Nb-TiAl Alloy Prepared by a Novel Spray Pyrolysis[J]. Corrosion Science, 2013, 80: 19—27.
- [13] HEUER A H. Oxygen and Aluminum Diffusion in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: How Much Do We Really Understand?[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(7): 1495—1507.
- [14] SCHAPERY R A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles[J]. Journal of Composite Materials, 1968, 2(3): 380—404.
- [15] BERMEJO R, PASCUAL J, LUBE T, et al. Optimal Strength and Toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Laminates Designed with External or Internal Compressive Layers[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(8): 1575—1583.