

Fe₃Al-Al₂O₃ 陶瓷梯度涂层性能研究

Research on the Properties of Fe₃Al-Al₂O₃ Graded Coatings

张景德¹, 尹衍升¹, 张虹², 李静¹

(1 山东大学, 济南 250061; 2 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250011)

ZHANG Jing-de¹, YIN Yan-sheng¹, ZHANG Hong², LI Jing¹

(1 Shandong University, Jinan 250061, China;

2 College of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250011, China)

摘要: 利用等离子喷涂方法制备了不同成分设计的多种Fe₃Al-Al₂O₃陶瓷复合涂层, 采用金相显微镜、SEM、XRD及电子探针等手段, 研究了涂层的微观组织及成分分布, 并对涂层的结合强度、显微硬度及抗热震性能进行了试验研究。结果表明, Fe₃Al过渡层的引入可有效地改善涂层的质量, Fe₃Al金属间化合物是钢基体上制备陶瓷涂层较为理想的过渡材料。涂层成分的梯度化有利于涂层结合强度和抗热震性能的提高。

关键词: 金属间化合物; 氧化铝陶瓷; 梯度涂层; 等离子喷涂

中图分类号: TG154.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2003)04-0006-04

Abstract: Fe₃Al-Al₂O₃ coatings with different types of composition were fabricated by plasma spraying. The microstructure and the distribution of composition were analyzed by means of XRD, SED and EPMA, the adhesion strength, micro-hardness and thermal shock resistance were tested. The results show that the Fe₃Al transition layer can benefit to the properties of coatings. Fe₃Al intermetallic is a kind of excellent transient materials when spraying ceramics coatings on carbon steel substrate. The gradual distribution of composition improves the adhesion strength and thermal shock resistance.

Key words: intermetallics; Al₂O₃ ceramics; graded coating; plasma spraying

氧化铝陶瓷是目前价格低廉、生产量大、应用面广的陶瓷材料^[1], 以其耐高温、抗氧化、耐腐蚀、耐磨损等优良特性, 应用于陶瓷刀具、模具、轴承等的制造^[2]。但其不足之处是抗弯强度低、脆性大、韧性差, 属本质脆性材料, 在很大程度上影响了氧化铝在结构零件上的应用。因此, 很多人利用各种方法尤其采用热喷涂技术在金属表面上制备氧化铝陶瓷涂层, 把陶瓷材料的特点与金属材料的特点有机地结合起来, 获得各种功能的表面强化涂层^[3,4]。但是陶瓷材料有质脆的固有弱点, 它与金属材料的热物理性能(如膨胀系数、热导率等)差别较大, 容易造成热应力集中, 陶瓷涂层与基体材料的结合主要为机械嵌合, 涂层呈层状结构, 致密性较差, 易出现微裂纹, 致使涂层与基体的结合强度较低^[5]。因此, 深入研究和开发新的表面技术和表面材料, 尤其是研究新界面层材料, 使其性能和组织结构既接近涂层又接近基体, 在基体与涂层间起过渡和搭桥作用, 已成为该领域研究的热点之一。

Fe₃Al金属间化合物具有长程有序的特殊结构, 具有特殊的物理、化学和力学性能, 不仅表现出很多金属特性, 而且还表现出反常的屈服行为、独特的形

变特征和室温脆性^[6,7]。该材料是介于高温合金与陶瓷之间的一种新型高温材料, 被称为是一种半陶瓷材料, 与Al₂O₃具有较好的适配性能, Fe₃Al/Al₂O₃复合材料界面不产生化学反应, 没有界面相生成, 具有较好的界面结合力和一定的润湿性能^[8]。不难看出, Fe₃Al金属间化合物有望成为金属基体(钢材)与Al₂O₃涂层之间过渡层的较为理想的材料, 对钢基体上Fe₃Al-Al₂O₃复合涂层乃至梯度涂层及其性能的深入研究, 具有积极的意义。

1 实验材料与方法

通过机械合金化方法自制Fe₃Al金属间化合物粉体(图1为粉体的XRD图), 与市售Al₂O₃粉体混合配制成不同成分的Fe₃Al/Al₂O₃复合粉体。采用美国产PLAXAIR等离子喷涂设备(主气为Ar, 副气为H₂), 在Q235钢基体表面制备了三种成分分布的Fe₃Al-Al₂O₃复合涂层, 分别为双层涂层(Type1)、三层涂层(Type2)和梯度涂层(Type3), 如表1所示。采用光学显微镜和SEM观察涂层的组织状况, 通过

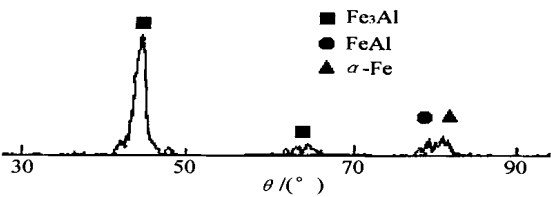


图1 Fe₃Al金属间化合物粉体 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Fe₃Al powder

电子探针测定涂层的成分分布。按照国标 GB8642-88, 在 WE-50 液压式万能试验机上测定涂层与基体的结合强度。用 HX-1000 型显微硬度计测定涂层的硬度及分布。进行的抗热震试验方法为: 按表 1 的设计方案在 5mm 厚的 Q235 钢板上制备各种涂层试样, 放入 800 条件下的箱式电热炉中, 保温 20min, 然后取出吹压缩空气冷却至室温, 如此反复循环, 直到涂层出现脱落现象。

2 实验结果与分析

2.1 涂层微观结构与成分分布

图 2 为 Fe₃Al-Al₂O₃ 涂层的微观结构及梯度涂层的电子探针成分分布曲线。由图可见, 双层涂层 (图 2a) 与三层涂层中 (图 2b), 均存在层与层间宏观界面,

表 1 Fe₃Al-Al₂O₃ 涂层成分设计方案

Table 1 Composition design of Fe₃Al-Al₂O₃ coatings

Layers		1st	2nd	3rd	4th	5th
Composition (Al ₂ O ₃) / (mass fraction, %)		0	25	50	75	100
Thickness / mm	Type1	0.25	-	-	-	0.25
	Type2	0.15	-	0.2	-	0.15
	Type3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

不同成分区域有明显的结构差异, 但层间界面并非光滑界面, 仍存在较小的过渡区域。而在梯度涂层中 (图 2c), 沿涂层厚度方向, 由基体到涂层表面组织呈连续变化, Al₂O₃ 的含量逐渐增多, Fe₃Al 含量逐渐减少, 没有明显的组织突变和由此产生的宏观界面。梯度涂层的组织表现出宏观不均匀性和微观连续性的分布特征。由图 2c 所示的梯度涂层由基体到涂层表面的成分分布曲线可以看出, 从基体到涂层表面 Fe 含量逐渐减少, Al 和 O 的含量逐渐增多, 曲线上局部的微小峰值所反映的是喷涂粒子的成分分布。由此说明, 梯度涂层中涂层组元间的结合方式为喷涂粒子间的微观结合, 而不是组元间的宏观结合, 而且其微观结合界面弥散分布于涂层的各成分区域之中。其弥散程度与喷涂粒子的原始粒度及两种粒子在原始混合粉料中分布的均匀程度有关。

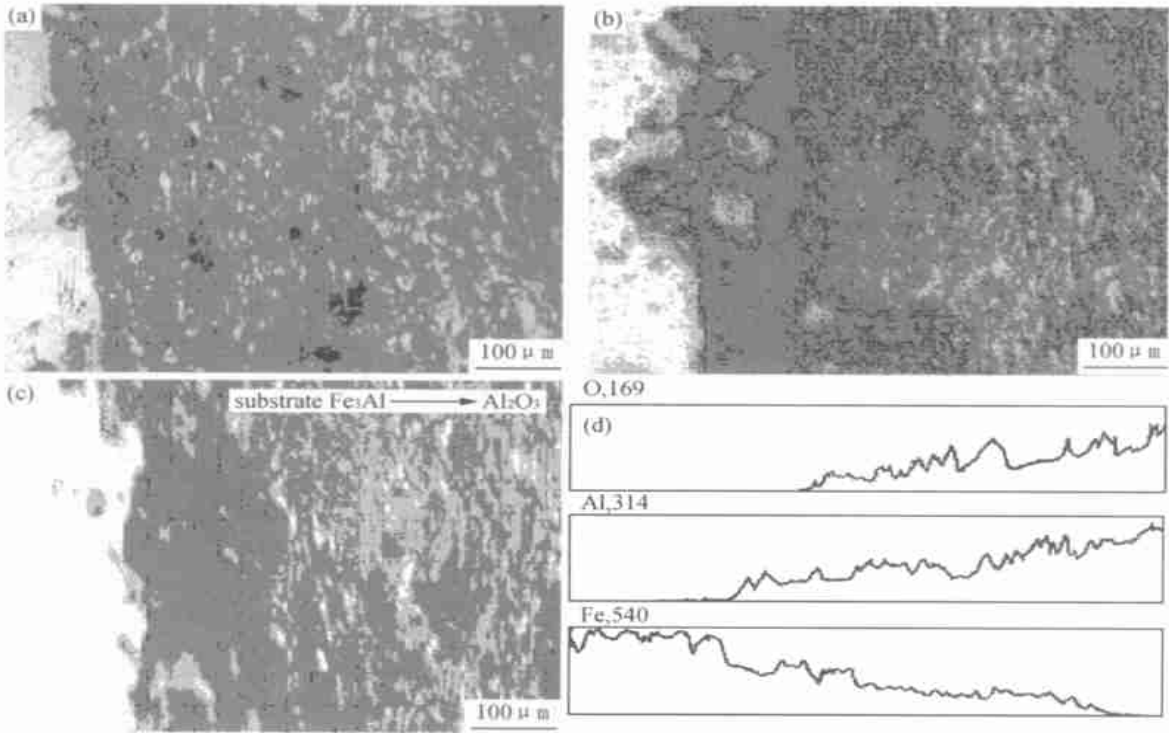


图 2 Fe₃Al-Al₂O₃ 涂层的组织及梯度涂层成分分布曲线

(a) Type1; (b) Type2; (c) Type3; (d) 梯度涂层 (Type3) 的 EPMA 线扫描曲线

Fig.2 Micrograph and EPMA of Fe₃Al-Al₂O₃ coatings (a) DC; (b) TC; (c) GC; (d) EPMA of GC along its thickness

虽然梯度涂层设计为成分的阶梯过渡,实际上实现了成分和组织的连续变化。等离子喷涂的沉积方式是熔融粒子间的相互堆积,决定了涂层表面的粗糙状态,加之喷涂工艺要求基体表面必须具有的高粗糙度,使涂层表面更加粗化,从而形成了相邻两层之间的相互交错,又由于相邻两层成分差异较小,也就不会存在各成分区域间明显的成分突变和由此产生的宏观界面。

2.2 结合强度与显微硬度

图3为双层涂层、三层涂层与梯度涂层的结合强度试验结果。由图可见,随着喷涂层数的增加,涂层的结合强度明显提高,这说明涂层成分的梯度化分布有利于结合强度的提高。即使是方案1的双层涂层,仍具有较好的结合强度(达16MPa以上),说明 Fe_3Al 金属间化合物作为钢基体上喷涂陶瓷涂层的过渡底层具有良好的效果。涂层的结合强度取决于喷涂粒子之间、 Fe_3Al 粒子与基体之间的结合状况,以及基体-涂层体系中的残余应力状况^[9]。成分的梯度化分布消除了涂层中的宏观层间界面和由此造成的物理性质突变,从而改善了层间的结合状况, Fe_3Al 金属间化合物的热膨胀系数(约 $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)介于钢和 Al_2O_3 之间(分别为 $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),以其为过渡层并呈梯度变化,大大缓解了制备过程中产生的应力,因此提高了涂层的结合强度。另外,测定结合强度时,涂层的破坏方式均为沿涂层与基体的界面剥离,说明 Fe_3Al 底层与Q235钢基体以机械结合为主,其结合界面是涂层-基体体系中的最薄弱环节。

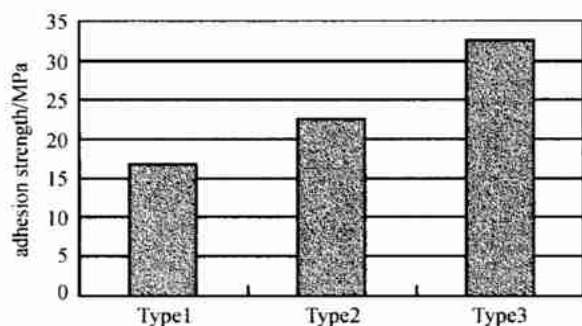


图3 $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层结合强度

Fig. 3 Adhesion strength of $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings

图4为沿梯度涂层厚度方向的显微硬度分布。沿涂层厚度方向由底层到表面,随 Al_2O_3 含量的增加显微硬度增高,但在近表层的 Al_2O_3 成分区硬度有所下降。相对于涂层材料的另一组元 Fe_3Al 金属间化合物, Al_2O_3 为硬质相,硬质相越多,硬度越高。当 Al_2O_3 含量低时,涂层材料以 Fe_3Al 为基,故硬度较低;当 Al_2O_3 含量高时,以 Al_2O_3 陶瓷为基,陶瓷层的致密性

较差造成了硬度的下降。

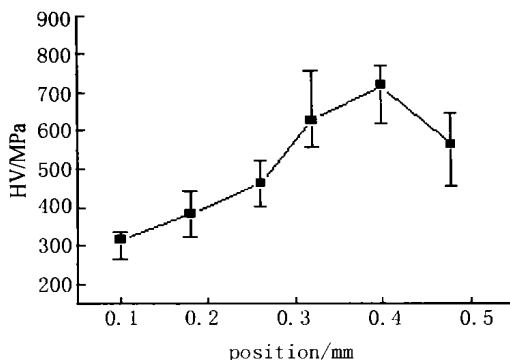


图4 $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层的显微硬度分布

Fig. 4 Micro-hardness distribution of $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ graded coating

2.3 抗热震性能

图5为各种涂层的抗热震试验结果。由图可见,涂层的层数越多,所能经受的热循环次数越多,说明成分的梯度变化同样有利于涂层的抗热震性能。造成涂层热震损坏的主要因素有^[10]:一是在高温下的氧化影响了各种界面的结合状态,如产生疏松的氧化物;二是由于基体与涂层材料间热膨胀系数的差异,在冷热变化过程中,产生不一致的体积变化,导致内部应力的产生,热膨胀系数的差异越大,产生的应力也就越大。在反复热循环过程中,应力的作用不断增强,当局部应力超过涂层材料的强度极限时,便产生裂纹并不断扩展,直至涂层脱落。

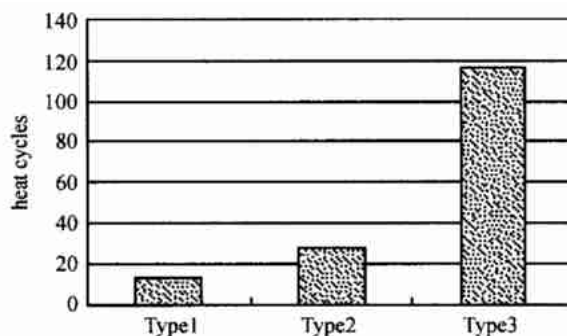


图5 $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的抗热震性能

Fig. 5 Thermal shock resistance of $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ coating

图6为抗热震试验后涂层产生裂纹的断面形貌,箭头处为裂纹位置。由图可见,微小裂纹基本平行于喷涂表面分布,即容易沿层间界面处扩展,这与层间热膨胀系数的差异有关。涂层成分呈梯度变化,缩小了层间的成分差异和由此造成的热膨胀系数的差异,缓解了层间产生的热应力,从而使涂层的抗热震能力增强。

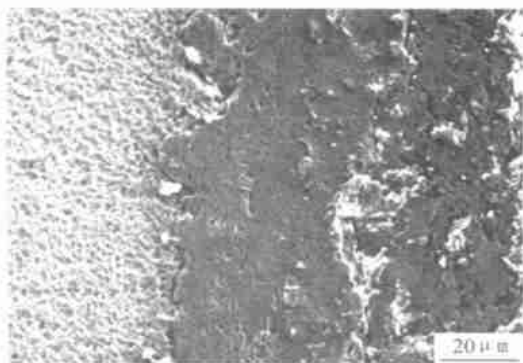


图6 热震试验后 Fe₃Al-Al₂O₃ 涂层的断面形貌 (SEM)

Fig. 6 Cross micrograph of Fe₃Al-Al₂O₃ graded coating after thermal shock test

3 结论

(1) 采用等离子喷涂方法可制得没有明显组织突变和宏观界面的 Fe₃Al 金属间化合物-Al₂O₃ 陶瓷梯度涂层。

(2) Fe₃Al 金属间化合物作为钢基体上喷涂陶瓷涂层的过渡底层具有良好的效果, Fe₃Al 的引入及涂层成分的梯度化显著提高涂层结合强度, 涂层中的纯 Al₂O₃ 区域显微硬度不比一定成分的 Fe₃Al/Al₂O₃ 陶瓷复合材料区域高。

(3) Fe₃Al 的引入及涂层成分的梯度化缩小了层间的成分差异和由此造成的热膨胀系数的差异, 缓解了层间产生的热应力, 从而使涂层的抗热震能力增强。

参考文献

- [1] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1997, 382-453.
- [2] M V 斯温. 陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤, 等译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] L Pranevicius. Plasma spray deposition of Al-Al₂O₃ coatings doped with metal oxides: catalytications[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123: 122-128.
- [4] L. Dumitrescu, F. Maury. Al₂O₃ coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 419-423.
- [5] 杨元政, 刘正义, 庄育智. 等离子喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层的结构与组织特征[J]. 兵器材料科学与工程. 2000, 23 (3): 7-11.
- [6] V K Sikka, S Viswanathan, C G McKamey. Development and commercialization status of Fe₃Al-based intermetallic alloys [A]. Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics [C], 1993: 483-491.
- [7] 尹衍升, 施忠良, 刘俊友. 铁铝金属间化合物[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996, 1-3.
- [8] 孙康宁. Fe₃Al/Al₂O₃ 复合材料的制备与组织性能研究[D]. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1999: 10.

- [9] 向兴华, 陈康年, 刘正义, 等. 等离子喷涂 ZrO₂-NiCoCrAlY 梯度涂层的成分分布与力学性能 [J]. 复合材料学报, 2000, 17 (1): 89-92.
- [10] 陈孟成, 吴凤筠, 沈文雁, 等. 陶瓷热障涂层和热循环试验研究 [J]. 材料工程, 1999, 4: 9-12.

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA332100); 国家自然科学基金资助项目 (50242008)

收稿日期: 2001-12-20; 修订日期: 2002-10-20

作者简介: 张景德 (1965-), 男, 博士, 副教授, 联系地址: 济南市经十路 73 号 山东大学南校区材料学院 (250061)。

* * * * *

(上接第 26 页)

性能之间关系的研究, 证明了在一定的电压范围内导电硅橡胶电流-电压关系的非线性特性主要是由自发热现象引起的导电硅橡胶温度升高而引起不同的电阻率变化趋势而导致。

参考文献

- [1] 朱树新等. 导电性高分子材料[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981. 334.
- [2] 崔部博之. 导电高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 361.
- [3] A A Hashem. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1733-1741.
- [4] 苏洪钎, 等. 化学物理学报, 1989, 2 (2): 151-158.
- [5] 董晓武, 等. 高分子材料科学与工程, 1992, (6): 89-92.
- [6] 张雄伟, 等. 功能高分子学报, 1995, 8 (1): 48-54.
- [7] B Poulaert, J P Issi Polym. 1983, 24: 841-845.
- [8] 宋义虎, 等. 功能高分子学报, 2000, 13 (1): 37-40.
- [9] 朴建辉, 等. 高等学校化学学报, 1992, 13 (9): 1278-1281.
- [10] H Tang, J H Piao, H L Yang. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 1795-1800.
- [11] C Klason, J Kubat. J Appl Polym Sci, 1975, 19: 831-845.
- [12] M Narkis, A Ram, F Flashner. Polym Eng Sci, 1978, 18 (8): 649-653.
- [13] K G Princy, R Joseph, C S Kartha. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1043-1050.
- [14] 黄英, 等. 橡胶工业, 2002, 49 (2): 77-81.
- [15] 冯圣玉, 等. 合成橡胶工业, 1987, (10): 32-36.
- [16] 陈剑华, 等. 高分子材料科学与工程, 1987, (6): 38-42.
- [17] GB2439-2001, 硫化橡胶或热塑性橡胶导电性能和耗散性能电阻率的测定[S].
- [18] D N Aneli, G M Topchishvili. Int Polym Sci Technol, 1986, 13 (9): 91-92.
- [19] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 306.

基金项目: 教育部高等学校骨干教师资助计划项目 (教计司 2000 (65)-24)。

收稿日期: 2003-01-25

作者简介: 张洁 (1969-), 女, 讲师, 博士研究生, 联系地址: 山东济南山东大学化学与化工学院 (250100)。