

高温树脂基复合材料防护用轻质陶瓷涂层的制备

张艳良^{1,2}, 郭面焕¹, 刘爱国¹, 赵敏海^{1*}

(1 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 2 文登刀具厂, 山东 文登 264000)

摘 要: 研究了采用 Ni-3% Al 粉末和纯铝、纯锌作为打底材料在碳纤维增强聚酰亚胺复合材料 (PMC) 基体上制备 Al_2O_3 轻质陶瓷防护涂层的可行性, 测试了涂层的剪切结合强度和耐热循环性能。结果表明, 等离子喷涂 Ni-3% Al 粉末会对 PMC 基体造成破坏, 不适合于作为 PMC 基体上的打底材料。电弧喷铝也会对基体造成一定程度的破坏, 结合强度和耐热循环性能较低。采用低电压、小电流电弧喷锌, 可以获得和基体结合良好打底涂层, 涂层剪切结合强度达 10.45 MPa。在其上制备的 Al_2O_3 陶瓷防护涂层耐热循环性能良好。

关键词: 高温树脂基复合材料; 陶瓷涂层; 喷涂; 打底涂层

中图分类号: TG 148 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2005)03-05-04



张艳良

0 序 言

树脂基复合材料 (PMC) 具有比强度和比刚度高的优点, 在航空航天领域是金属材料的理想替代材料。目前限制 PMC 广泛应用的因素包括两个方面, (1) PMC 能耐受的温度相对较低, 耐温最高的碳纤维增强聚酰亚胺复合材料也只能在 371 °C 下长期工作, 进一步提高 PMC 的使用温度难度很大, 而且随使用温度的提高, PMC 的价格急剧升高^[1]。(2) PMC 通常比金属要软, 在同样工况条件下, 冲蚀磨损问题更加严重。采用表面涂层技术提高零部件的使用温度和耐冲蚀磨损性能在金属材料基体上已经获得了巨大的成功, 取得了极大的经济效益。在 PMC 上采用涂层防护技术, 也将是提高其工作温度和耐冲蚀性能的一种有效手段。

高温 PMC 是一种新型的先进材料, 还处于小规模应用阶段, 最近几年美国国家航空航天局 (NASA) 资助的一些单位相继开展了 PMC 的涂层防护技术研究, 国内这方面的研究还未见报道。NASA Glenn research center 和 Allison advanced development company 合作, 对在碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料 T650-35/PMR-15 上采用等离子喷涂不同涂层后的热循环响应和耐冲蚀磨损性能进行了研究。结果表明, C_3C_2-Ni 及 WC-Co 涂层

材料耐冲蚀性能较好, 是未防护的聚酰亚胺复合材料的 8.5 倍^[2,3]。采用等离子喷涂获得的涂层性能远高于采用化学气相沉积 (CVD) 方法获得 TN 涂层^[4]。Drexel 大学在 NASA Glenn research center 的资助下, 对采用高速火焰喷涂在聚酰亚胺树脂基复合材料上制备功能梯度涂层进行了研究^[5,6], 希望能解决防护涂层和基体之间热膨胀系数不匹配带来的问题。功能梯度涂层由聚酰亚胺树脂和 WC-Co 组成。研究发现, 基体的预热温度对喷涂层的结合力有非常重要的影响。但总的看来, 梯度涂层的结合力不高, 为 5~6 MPa。 C_3C_2-Ni 及 WC-Co 涂层虽然具有很好的耐冲蚀性能, 但比重高, 对采用树脂基复合材料带来的减重效果有很不利的影响, 而且隔热性能不好。作者采用密度较低的 Al_2O_3 作为喷涂材料, 在高温树脂基复合材料上制备出了轻质陶瓷防护涂层, 即可作为隔热涂层, 又能提高材料的耐冲蚀性能。

1 试验材料及方法

试验的基体材料为某航空研究单位开发的碳纤维增强聚酰亚胺复合材料, 该材料可在 371 °C 下长期稳定工作, 瞬时耐温可达 500 °C。防护涂层材料为加有 13% TiO_2 的 Al_2O_3 粉末。打底材料选用三种材料, Ni-3% Al 纯铝和纯锌。聚酰亚胺复合材料平板在喷涂前经过喷砂粗化处理。

纯铝和纯锌打底涂层采用电弧喷涂方法制备,

喷涂设备为俄罗斯维哈公司生产的 CM - 0701 型电弧喷涂设备, 喷涂工艺参数见表 1。Ni - 3% Al 打底层和 Al₂O₃ 涂层采用等离子粉末喷涂方法制备, 喷涂设备为瑞士 PT 公司生产的 R - 750C 等离子喷涂设备, 喷涂工艺参数见表 2。

表 1 纯锌和纯铝打底层喷涂工艺参数
Table 1 Spraying parameters for Zn and Al bond coating

打底层	喷涂电流 <i>I</i> / A	喷涂电压 <i>U</i> / V	喷涂距离 <i>d</i> / mm	喷涂气体压强 <i>p</i> / MPa
Zn	100	28	150	0.8
Al	150	30	150	0.8

表 2 Ni-3% Al 打底层和 Al₂O₃ 涂层喷涂工艺参数
Table 2 Spraying parameters for Ni-3% Al bond coating and Al₂O₃ coating

涂层	喷涂电流 <i>I</i> / A	喷涂电压 <i>U</i> / V	喷涂距离 <i>d</i> / mm
Ni-3% Al 打底层	406	40	140
Al ₂ O ₃ 工作涂层	550	40	100

涂层与基体的结合强度参照 GB/T 7124 - 1986 《胶粘剂拉伸剪切强度测定方法》测定, 试样为 20 mm 宽、40 mm 长、2 mm 厚平板。将喷涂好的试样涂层一侧用强力胶粘贴在预先喷砂处理过的 2 mm 厚钢板上, 制成拉伸试样。粘贴部分宽度 15 mm 左右。待粘贴好的试样经 24 h 室温固化后, 在 Instron 1186 电子万能材料试验机上拉伸, 直至涂层脱落。记录最大拉伸力, 测量涂层开裂面积, 计算出涂层剪切结合强度。采用 OLYMPUS PMG3 显微镜对涂层进行金相组织观察。

热循环试验采用加热、保温、冷却到室温的方式循环进行。将喷涂好的试样在电炉中加热到 371℃, 保温 10 min, 取出空冷到室温, 用放大镜观察试样表面是否产生裂纹。50 次循环后, 所有试样均未见开裂现象。为加快试验进度, 在随后的热循环试验中, 将试样从炉中取出后浸入室温的水中进行冷却。用放大镜观察冷却后的试样表面, 记录第一次发现裂纹时的浸水冷却次数, 定为启裂次数。

2 结果与讨论

2.1 Ni-3% Al 作为打底层

Ni - 3% Al 是采用等离子喷涂方法在金属基体上喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层的理想打底层材料, 但在聚

酰亚胺复合材料上喷涂时, Ni - 3% Al 和基体的结合性能很差, 涂层的宏观和微观形貌如图 1 所示。

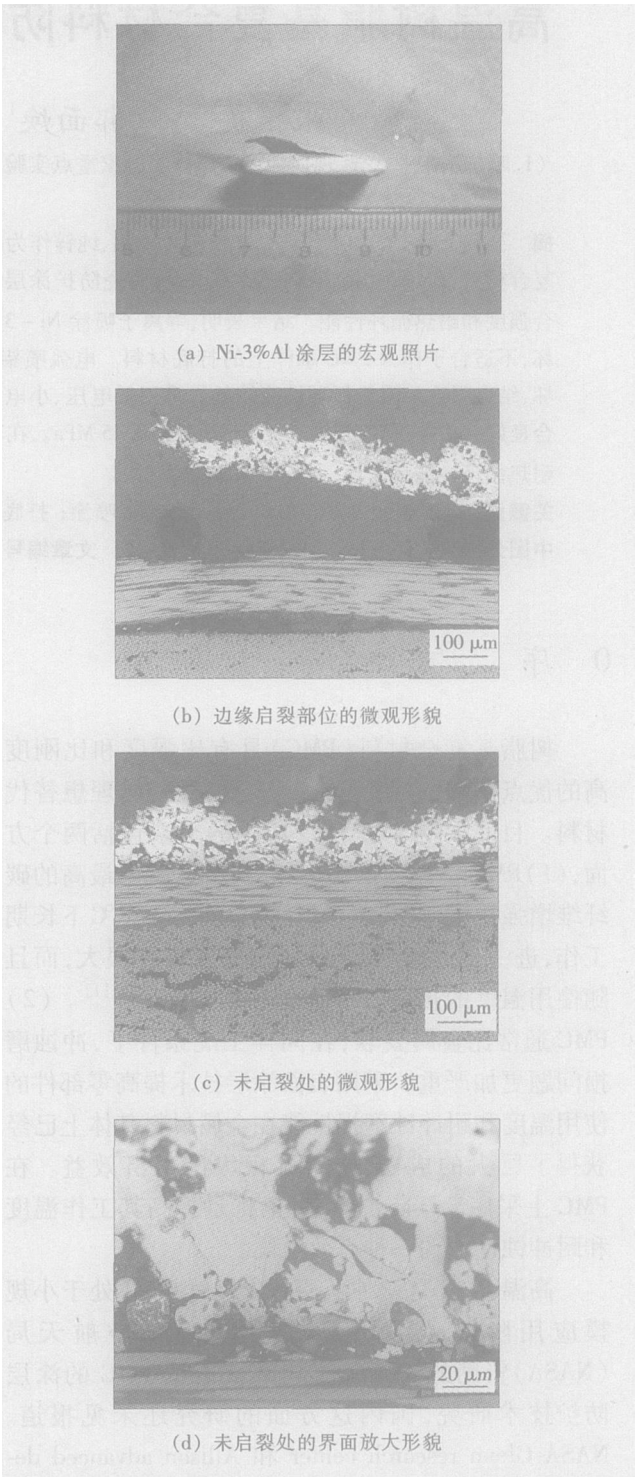


图 1 Ni-3% Al 打底涂层的宏观和微观形貌

Fig 1 Macro and microstructure of Ni-3% Al bond coating

图 1a 为 Ni - 3% Al 涂层的宏观照片。喷涂后, 涂层大面积开裂, 只有局部和基体产生结合。图 1b 为边缘启裂部位的微观形貌, 图中上部白色部分为涂层, 下部水平条状物为复合材料中的碳纤维, 涂层和基体从界面处整体脱离。图 1c 为未启裂处的微

观形貌,涂层和基体之间的界面较宽且不规则。图 1d为图 1c中界面处的局部放大,下部水平条状碳纤维之间为聚酰亚胺基体。可以看出,较宽且不规则的界面处的聚酰亚胺发生了烧损,颜色变黑,界面处还有一些断裂的碳纤维。由烧损变性的聚酰亚胺和断裂的碳纤维组成了一条烧损带,宽度约有几微米。等离子喷涂时焰流温度极高, Ni- 3% Al粉末中的 N 和 A l在焰流中又发生放热反应,熔融粒子的温度远远超过 A l和 N 的熔点。高温熔融粒子打到基体上,基体局部温度远远超出了聚酰亚胺能耐受的最高温度,使基体烧损,发生破坏。烧损带的存在是造成 Ni- 3% Al涂层从基体剥离的主要原因。 Ni- 3% Al粉末不适合于作为碳纤维增强聚酰亚胺树脂基复合材料上陶瓷防护涂层的打底材料。

2 2 纯铝和纯锌作为打底层

采用纯铝和纯锌作为打底层材料,成功地在聚酰亚胺复合材料基体上制备出了 Al_2O_3 轻质陶瓷防护涂层。涂层热循环试验结果如表 3 所示。

表 3 Al_2O_3 涂层热循环试验数据

Table 3 Thermal cycling data of Al_2O_3 coating

打底层	工作陶瓷层	启裂次数
Zn	Al_2O_3	31
Al	Al_2O_3	23

可以看出,采用 Al打底的 Al_2O_3 陶瓷涂层耐热循环能力远低于用 Zn打底的陶瓷涂层,经过 50 次空冷热循环后,在第 23 次水冷热循环时,涂层就产生了裂纹。而 Zn打底的 Al_2O_3 陶瓷涂层经过 50 次空冷热循环后,在第 31 次水冷热循环时,涂层才产生裂纹。两种涂层的微观形貌分别如图 2 和图 3 所示。图 2a 为 Al 打底 Al_2O_3 陶瓷防护涂层微观形貌,上部为 Al_2O_3 涂层,中间白色部分为 Al 打底层,下部为聚酰亚胺复合材料基体。图 2b 为图 2a 界面处的局部放大。可以看出, Al_2O_3 涂层和 Al 打底层结合良好,但 Al 打底层和基体结合不好,在 Al 打底层和复合材料基体之间也存在着由破碎的碳纤维和烧损变性的聚酰亚胺组成的烧损带。图 3a 为 Zn 打底 Al_2O_3 陶瓷防护涂层微观形貌,上部为 Al_2O_3 涂层,中间白色部分为 Zn 打底层,下部为聚酰亚胺复合材料基体。图 3b 为图 3a 局部放大。 Al_2O_3 涂层和 Zn 打底层结合良好, Zn 打底层和复合材料基体结合也非常好,不存在烧损带。

由于 Al 的熔点比 Zn 高,在喷涂时需要较高的喷涂电压和较大的喷涂电流(参见表 1),熔融粒子

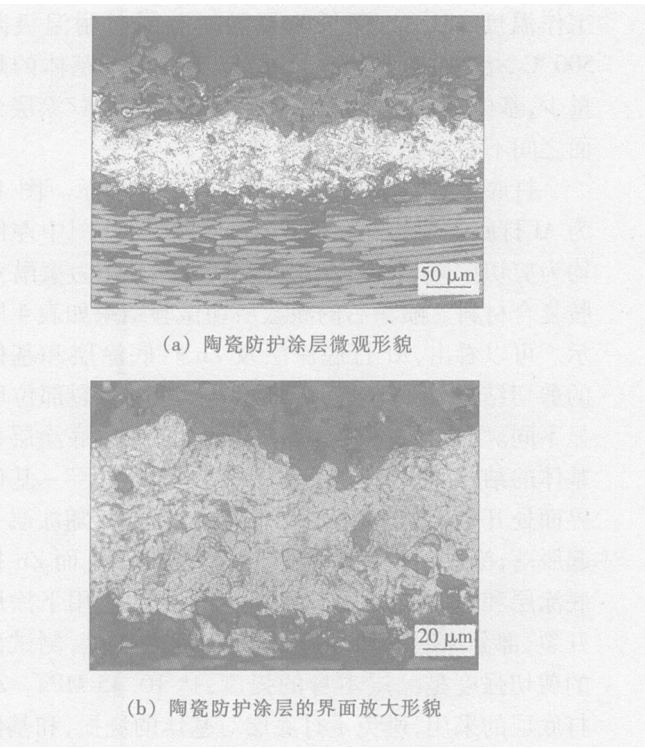


图 2 Al 打底 Al_2O_3 陶瓷防护涂层微观形貌
Fig 2 Microstructure of Al_2O_3 coating with Al bond coating

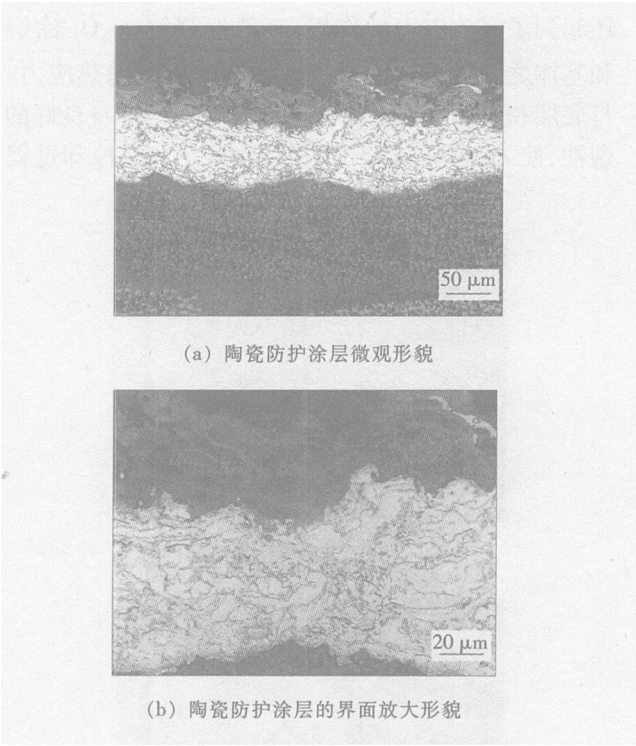


图 3 Zn 打底 Al_2O_3 陶瓷防护涂层微观形貌
Fig 3 Microstructure of Al_2O_3 coating with Zn bond coating

温度高,打到基体上后带给基体的热量大,造成基体较大的温升,使聚酰亚胺发生了烧损,产生了烧损带。而 Zn 的熔点较低,仅稍高于聚酰亚胺的长期工

作温度 371 ℃, 而低于聚酰亚胺瞬时耐温极限 500 ℃, 熔融的液态 Zn 颗粒温度低, 带给基体的热量少, 基体升温小, 没有造成基体烧损, 基体 涂层介面之间不存在烧损带, 结合良好。

打底层剪切拉伸断裂试样如图 4 所示。图 4a 为 Al 打底试样, 图 4b 为 Zn 打底试样, 两图中左侧均为剪切拉伸时粘贴试样用的钢板, 右侧为聚酰亚胺复合材料。喷涂后的涂层剪切试验结果如表 4 所示。可以看出, Al 打底涂层及 Zn 打底涂层和基体的剪切结合强度相差将近 3 MPa 试样断裂部位明显不同。由于烧损带的存在, 破坏了 Al 打底涂层和基体的结合, 涂层在剪切拉伸作用下从涂层 - 基体界面处开裂, 部分基体材料粘附在涂层上, 随涂层一起脱落, 涂层结合强度较低, 为 7.54 MPa 而 Zn 打底涂层和基体的结合良好, 在剪切拉伸作用下涂层开裂, 部分涂层脱落, 部分涂层留在基体上, 测试出的剪切强度是涂层本身的强度, 达 10.45 MPa Zn 打底层的采用, 避免了打底层对基体的烧损, 和基体产生了良好的结合, 而且隔离了陶瓷防护涂层和基体, 对基体起到了保护作用, 避免了高温 Al₂O₃ 粒子对基体的烧损。由于具有非常好的塑性, Zn 打底层还起到了释放应力的作用, 有效地缓解 Al₂O₃ 涂层和基体之间由于热膨胀系数不匹配造成的热应力。打底层和基体较高的结合强度及打底层本身良好的塑性, 使 Zn 打底的 Al₂O₃ 涂层在经历加热冷却过程

时表现出了良好的耐热循环能力。

表 4 打底层的剪切试验结果

Table 4 Shear test results of bond layers

打底层材料	开裂部位	剪切结合强度 τ / MPa
Zn	打底层开裂	10.45
Al	基体开裂	7.54

3 结 论

(1) 等离子喷涂 Ni-3%Al 粉末, 会对碳纤维增强聚酰亚胺复合材料基体造成烧损, 涂层不能和基体结合, 不适合于用作碳纤维增强聚酰亚胺复合材料上陶瓷防护涂层的打底层。

(2) 采用电弧喷涂纯铝或纯锌作为打底层, 在碳纤维增强聚酰亚胺复合材料上制备出了 Al₂O₃ 陶瓷防护涂层。

(3) Al 熔点较高, 对基体有一定的烧损, 涂层结合强度和耐热循环性能都较低。Zn 熔点低, 不对基体造成烧损, 和基体结合良好, 结合强度达到 10.45 MPa 适合于作为碳纤维增强聚酰亚胺复合材料上 Al₂O₃ 陶瓷防护涂层的打底层。

参考文献:

[1] 贾志刚. 树脂基复合材料隔热涂层的研究进展 [J]. 材料保护, 2002 35(2): 7-8

[2] Meador M A, Sutter J K, Leissler G, *etal* Coatings for high temperature polymer composites[A]. International SAMPE symposium and exhibition[C]. 2001.

[3] Naik Subhash K, Macri Francis G, Dennis K, *etal* Erosion coatings for high temperature polymer composites[A]. International SAMPE symposium and exhibition[C]. 1999.

[4] Knight R, Iovsevic M, Twardowski K S, *etal* Development of HVOF sprayed erosion/oxidation resistant coatings for composite structural components in propulsion systems[A]. Proceedings of USAF high temple workshop XX III[C]. 2002

[5] Iovsevic M, Knight R, Kalilindi S R, *etal* Microstructure and properties of thermally sprayed functionally graded coatings for polymeric substrates[A]. International thermal spray conference and exposition[C]. 2003.

[6] Iovsevic M, Knight R, Kalilindi S R, *etal* Optimal substrate preheating model for thermal spray deposition of thermosets onto polymer matrix composites[A]. International thermal spray conference and exposition[C]. 2003.

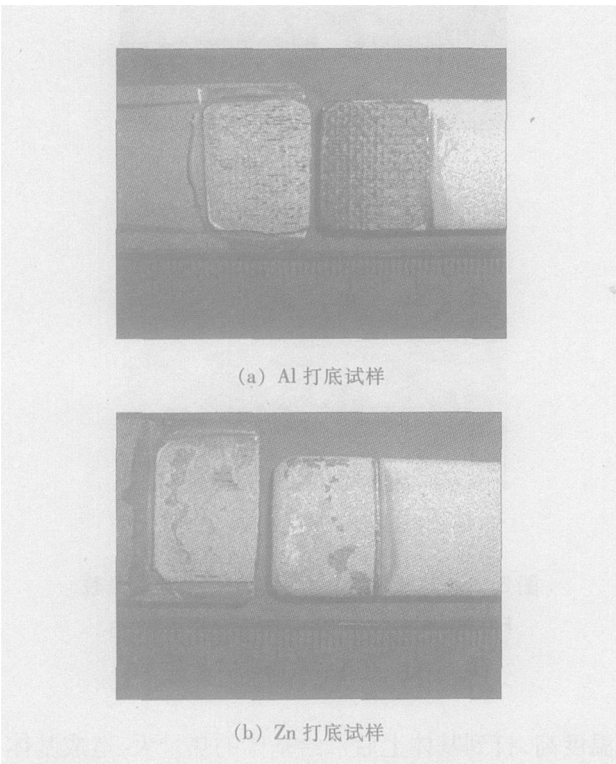


图 4 剪切拉伸试样

Fig 4 Shear test samples

作者简介: 张艳良, 男, 1956 年出生, 任文登刀具厂厂长, 高级工程师, 硕士研究生. 主要研究方向为金属材料的表面改性, 发表论文 5 篇。

Email guomianhuan@sohu.com

MAN TOPICS ABSTRACTS & KEY WORDS

Two dimensional flow of plasticized materials in friction stir welded joints

KE Li Ming XING Li HUANG Feng an(School of Material Science and Engineering Nanchang Institute of Aeronautical Technology Nanchang 330034 China). p1-4

Abstract The two dimensional flow behavior of the plasticized materials in friction stir welded joints of aluminum LF6 was investigated with the copper sheet as an insert tracer material. The distribution of the copper on the plane parallel to the surface was observed by optical microscopy. The results indicate that the material flow was asymmetrical on the plane parallel to surface during friction stir welding. On the advancing side, the material in the parent metal flowed along the welding direction and the material in the weld flowed opposite to the welding direction; on the retreating side, the material only flowed opposite to the welding direction and some flowed into advancing side behind the pin. To analyze the material flow pattern on the plane parallel to the surface, a tentative two dimensional extrusion mode was presented based on the assumption that there was a thermal plasticized zone close to the pin. During welding, the shape of the zone was steady if the center of the pin was taken as the original point of the coordinate. The effect of the pin's rotational and linear movement on the plasticized material within the thermal plasticized zone was analyzed separately and the flow pattern could be given according to these movements, which could explain the distribution of the tracer material observed.

Key words friction stir welding tracer material extrusion mode aluminum

Depositing light ceramic coating on high temperature polymer matrix composite substrate

ZHANG Yan-liang^{1,2} GUO Min-Huan¹, LIU Ai-guo¹, ZHAO Min-hai¹ (1. National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China; 2. Wendeng Cutting Tool Factory Wendeng 264000 Shandong China). p5-8

Abstract Feasibility of depositing Al_2O_3 coating on carbon fiber reinforced polymer matrix composite (PMC) with Ni-3% Al powder as aluminum or zinc as the bond layer was investigated. Shear strength and thermal cycling resistance of the coatings were tested. The results showed that plasma sprayed Ni-3% Al powder would damage the PMC substrate and was not suitable for bonding ceramic coating on PMC substrate. Arc sprayed aluminum would make some damage to the substrate too. And the shear strength and thermal cycling resistance of the coating were low. Arc sprayed zinc with low voltage and low current would form good bond layer on PMC substrate and the shear strength could be as high as 10.45 MPa. Thermal cycling resistance of Al_2O_3 coating deposited on zinc bond layer was good.

Key words high temperature polymer matrix composite ceramic coating spray bond layer

Impact wear resistant hardfacing austenitic material

LIU Zheng jun LIU Chen CHEN Hong LI Yong kui CHENG Jiang bo SU Yun-hai LIU Duo(Department of Material Sciences and Engineering Shenyang University of Technology Shenyang 110023 China). p9-12

Abstract One kind of hardfacing austenitic electrode for impact wear resistance named EKM50 which is a Fe-Mn-Cr-Mo-V alloy system was developed. Experiments and analysis show that the wear resistance properties of the deposited metal are higher than that of the D256 electrode. After work hardening impact experiments, the hardness of EKM50 bead weld layer increases from 32HRC to 45HRC. After 40 min of impact wear experiments, the weight loss of deposited metal is very slight. The mechanism of strain hardening and wear resistance of welding material and the influence of these alloying elements on wear resistance was discussed.

Key words impact wear hardfacing work hardening

Microstructure characteristics of induction brazed TiAl/35CMo joint with Ag-Cu-Ni-Li filler metal

XU Wei HE Jing-shan FENG Ji-cai(National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China). p13-16

Abstract Microstructure of the induction brazed TiAl/Ag-Cu-Ni-Li/35CMo joints was analyzed by means of scanning electron microscope, electron probe microanalysis and energy dispersive X-ray spectrometry. The results show that there is a wide reaction zone and narrow reaction zone in the brazed seam along radial orientation of the brazed joints. The two zones are situated outside and inside of the brazing seam respectively. The boundary of two zones is obvious. The interface structure of the joint brazed at 900°C for 5 min can be expressed as TiAl / the diffusion layer between TiAl and brazing filler metal / Ag rich - Cu rich phase / $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ / Ag rich phase / Al_2Ti (M represents Fe, Cu, Ni) / the diffusion layer between brazing filler metal and 35CMo / 35CMo. The morphoses of the reaction layer near TiAl side is equiaxial crystal and columnar crystal of $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})_2$. There exists orientation relationship between $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ and TiAl.

Key words induction brazing microstructure characteristics Ag-Cu-Ni-Li filler metal TiAl

Investigation of digital controlling in welding power system based on DSP and MCU

LI He qi LI Chun xu GAO Zhong lin WANG Rui LIU Guang(Education Ministry Key Lab of Advanced Processing