

文章编号: 1000-324X(2007)03-0534-05

钢基铝镀层转化为陶瓷层的演变规律研究

吴振强¹, 夏 原¹, 张春杰², 李 光¹

(1. 中国科学院 力学研究所, 北京 100080; 2. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 热浸镀铝钢经等离子体电解氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 处理后, 表面铝镀层转化为陶瓷层. 实验对阳极电压变化、陶瓷层生长规律、涂层截面形貌和成分等进行了研究. 结果表明: 在 PEO 初期, 热浸铝试件的阳极电压变化趋势与纯铝试件相同, 在 PEO 后期电压有下降趋势. 铝镀层消耗和陶瓷层厚度增长近似为线性变化. 当铝镀层完全陶瓷化后, FeAl 层参与 PEO 反应, 但陶瓷层生长速率变慢, 在界面处出现大量裂纹; 陶瓷层主要成分为 Al、Si、O 元素, 相结构主要为 γ - Al_2O_3 与莫来石相, 在 PEO 后期出现 α - Al_2O_3 相. 复合陶瓷层硬度呈区域性分布, 陶瓷层最高硬度可达 HV1800.

关 键 词: 热浸铝镀层; 等离子体电解氧化; 陶瓷层; 转化规律

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

Evolution of Aluminium Layer Transformed into Ceramic Coating on Steel Substrate

WU Zhen-Qiang¹, XIA Yuan¹, ZHANG Chun-Jie², LI Guang¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The external aluminium layer was transformed into a ceramic coating by the treatment of plasma electrolytic oxidation (PEO) on aluminized steel. Characteristics of anodic voltage, thickness growth regularity, cross-sectional morphologies and compositions of the ceramic coating were investigated. The results show that the anodic voltages of aluminized steel and pure aluminum vary similarly at the initial PEO stage, but the voltage of aluminized steel decreases at later PEO stage. The aluminium layer is consumed, and the ceramic-coating thickness increases linearly. The FeAl layer begins to participate in PEO process as the aluminium layer is transformed completely into the ceramic coating. Nevertheless, the ceramic coating grows slowly and many micro-cracks are observed at the Al_2O_3 /FeAl interface. The ceramic coating is mainly composed of Al, Si and O elements. It consists of γ - Al_2O_3 , mullite, and α - Al_2O_3 phase appearing only at the last PEO stage. The hardness distribution of the coating is regional and the maximum is about HV 1800.

Key words hot-dip aluminum; plasma electrolytic oxidation; ceramic coating; transforming regularity

1 引言

等离子体电解氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 是利用电解液和电极界面处的微弧击放电和微区瞬间高温烧结作用在 Al、Mg、Ti 等轻金属表面原位制备陶瓷层的新方法^[1-3]. 利用 PEO

方法在钢表面制备陶瓷层具有更高的实用价值, 它将钢的高承载能力、高强度、高热导率和陶瓷层耐腐蚀、抗磨损等特性有机结合起来, 能有效地增强传统材料的表面性能. 近年来, 钢表面 PEO 陶瓷化方法主要可分为两类: 一、阴极 PEO 方法, 如

收稿日期: 2006-07-03, 收到修改稿日期: 2006-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (10572141); 非线性力学国家重点实验室第十九批开放课题

作者简介: 吴振强 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 夏 原. E-mail: xia@imech.ac.cn

杨晓战等^[4]通过阴极微弧放电在 FeCrAl 合金表面制备了钇稳定氧化锆陶瓷层. 二、阳极阻挡层 PEO 方法, 通过在钢表面预制 Al、Zn 等阳极电流阻挡层, 然后进行 PEO 处理^[5,6], 如 1987 年 Saakiyan 等^[5]利用热喷涂铝/PEO 方法在钢基体上制备了 Al_2O_3 陶瓷层. 目前, 铝合金 PEO 方法研究最早也较成熟^[1,7], 通过预制铝层和 PEO 处理技术在钢表面制备陶瓷层的研究也较为活跃. 常用的预制铝层方法有热喷涂^[8,9]、等离子体溅射^[10]、热浸铝 (Hot-dip Aluminum, HDA)^[11-13] 等. 然而, 铝镀层转化为陶瓷层不同于铝合金 PEO 方法, 铝镀层厚度和中间 FeAl 层对陶瓷层生长、组织结构、性能都将产生重大影响. 因此, 对铝镀层转化为陶瓷层的演变规律进行研究具有重要意义. 本工作选用热浸铝试件进行 PEO 处理, 对铝镀层转化过程中的电压变化、陶瓷层厚度生长规律等进行分析, 并重点研究了铝层部分陶瓷化时涂层成分和显微硬度分布特征.

2 实验方法

材料为实验室制备的 Q235 钢热浸铝板材, 铝镀层厚度为 $30\sim 50\mu\text{m}$, FeAl 层厚度约为 $60\mu\text{m}$. 设计聚四氟乙烯夹具限定 PEO 反应区域为 $25\text{mm}\times 20\text{mm}$. 图 1 示出了等离子体电解氧化设备, 由脉冲电源、电源自动控制系统、不锈钢电解槽、阳极处理试件、冷却循环系统组成. 电解液为碱性的 Na_2SiO_3 水溶液, 工作电流密度为 $2\sim 6\text{A}/\text{dm}^2$, 处理温度保持在 $15\sim 30^\circ\text{C}$.

采用 XJP-6A 金相显微镜观察涂层截面形貌, 测量各层厚度. 采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (铜靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 电压为 40kV , 电流为 30mA) 测试陶瓷层的相组成. 采用 FEI Quanta 200 FEG 型环境电子扫描显微镜附带的能谱装置分析涂层成分, 由于陶瓷层不导电, 在 EDS 分析时试件表面进

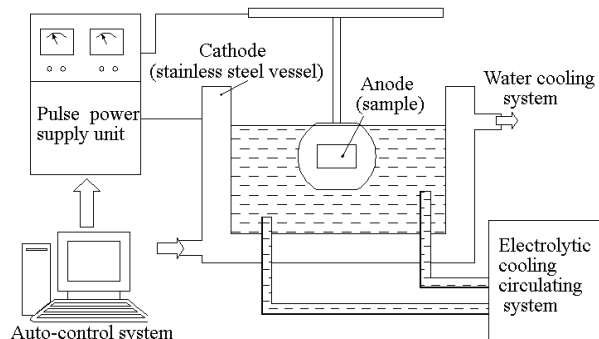


图 1 等离子体电解氧化设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PEO apparatus

行了喷碳处理. 使用 MH-6 型显微硬度仪测定各层硬度.

3 实验结果与分析

3.1 阳极电压变化特征

图 2 示出了纯铝和钢基铝镀层 PEO 处理过程中阳极电压的变化特征. 根据电压变化规律, 可将铝镀层 PEO 过程划分四个阶段: 第 I 阶段为阳极电压急速上升时期, 即为阳极氧化阶段. PEO 处理开始, 阳极电压在短时间内迅速上升到 70V 左右, 上升速率可达 $35\text{V}/\text{min}$, 铝镀层表面有大量气泡生成; 第 II 阶段为电压升高的过渡时期, 即火花放电阶段和火花到微弧放电过渡阶段. PEO 处理 23min 后, 阳极电压上升速率变慢, 铝镀层表面开始出现许多亮白色细小火花, 放电火花位置在试件表面快速改变, 火花颜色逐渐变为桔黄色; 第 III 阶段为电压缓慢上升时期, 即微弧放电阶段, 随处理时间延长, 放电火花直径逐步变大, 并伴随有较大的放电声音, 这是陶瓷层形成的重要阶段; 第 IV 阶段为电压下降时期, 在 PEO 处理后期, 钢基铝镀层与纯铝试件的电压变化表现出不同特征: 纯铝陶瓷化过程电压一直升高, 而钢基热浸铝镀层陶瓷化过程却出现电压下降趋势.

3.2 铝层陶瓷化生长动力学

图 3 示出了钢表面剩余铝层厚度与陶瓷层生长曲线, 其中 δ_{Al} 为铝镀层厚度. 由图可知, 在 PEO 处理初期, 铝层消耗和陶瓷层厚度增长近似为线性变化, 陶瓷层厚度的生长大于铝镀层消耗厚度, 因而陶瓷层增厚也表现为向内向外生长两种模式. 图 3 中两曲线在相同时刻出现拐点 A、B, 它们是铝镀层转化为陶瓷层过程中的重要分界点: 其中点 A 表明铝镀层已经完全转化为陶瓷层, 点 B 表示 FeAl 层开始参与 PEO 过程, B 点以后, 陶瓷层厚

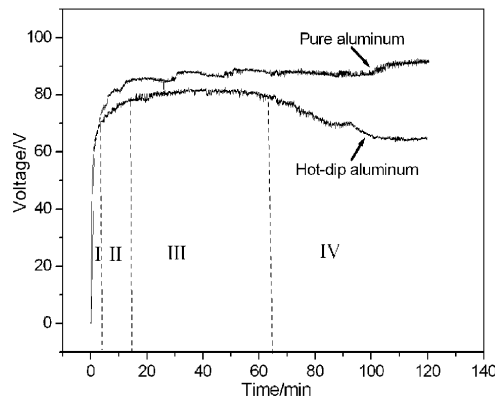


图 2 阳极电压变化曲线

Fig. 2 Curves of anodic voltage variation

度可继续增加,但增长速率明显降低。

图 4 示出了不同电流密度条件下热浸铝陶瓷层的厚度生长规律,随电流密度增大陶瓷层生长速率也增大。铝层完全转化为陶瓷层出现的时刻与铝镀层厚度和电流密度有很大关系。当铝镀层厚度一定时,增大 PEO 处理的电流强度,可加快铝镀层完全陶瓷化时间。而增大铝镀层厚度,可延迟铝镀层完全陶瓷化时间。图 4 中 P 点显示, $50\mu\text{m}$ 铝镀层在电流密度 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 下 90min 左右实现了完全陶瓷化。

3.3 铝层陶瓷化截面形貌变化

图 5 示出了涂层截面形貌随 PEO 处理时间的变化过程。由图 5(a) 可知,从基体到表面复合涂层主要由 FeAl 层、Al 层和陶瓷层组成,内侧陶瓷层较为致密,而靠近表面的陶瓷层较为疏松。通过截面形貌观察,根据铝镀层转化情况可把热浸铝件 PEO 工艺划分为铝镀层部分陶瓷化(如图 5(a))、铝镀层完全陶瓷化(如图 5(b))两个阶段。在部分陶

瓷化阶段,铝镀层尚有剩余,随 PEO 处理时间延长,陶瓷层厚度逐渐增加,而铝层厚度逐渐减小,此阶段即为按阳极电压划分的 I~III 阶段。在完全陶瓷化阶段,局部区域铝层有剩余,而部分区域 Al/FeAl 界面或 FeAl 层参与反应。

图 5(c) 示出了 Al 层消耗完后, FeAl 层的陶瓷化过程。当铝层完全转化为陶瓷层后,如继续延长处理时间, FeAl 层可参与 PEO 过程,陶瓷层并向 FeAl 层内部生长,可实现 FeAl 层陶瓷化。然而,由于 FeAl 层的 Fe 含量较高,当 FeAl 层参与反应后,陶瓷层内出现大量孔洞,并在 FeAl 层 / 陶瓷层界面处出现许多微小裂纹。

3.4 陶瓷层相结构演变规律

图 6 示出了铝镀层转化为陶瓷层时相结构的演变规律。在 PEO 处理初期(如 30min),陶瓷层 XRD 结果中有很强的 Al 衍射峰,这是由于此阶段陶瓷层厚度较小,涂层内存在许多孔隙和放电孔洞,部分 X 射线可穿透陶瓷层到达 Al 层。随 PEO 处理

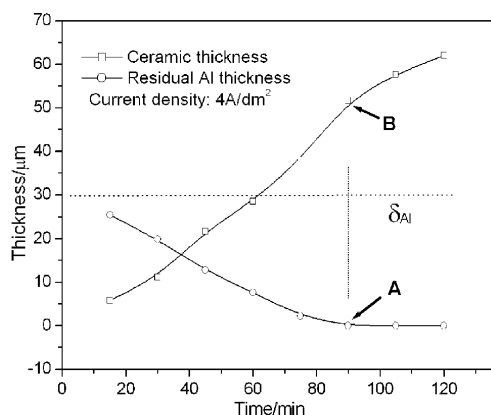


图 3 剩余铝层厚度及陶瓷层生长曲线

Fig. 3 Curves of residual Al thickness and ceramic coating growth (δ_{Al} : $30\mu\text{m}$)

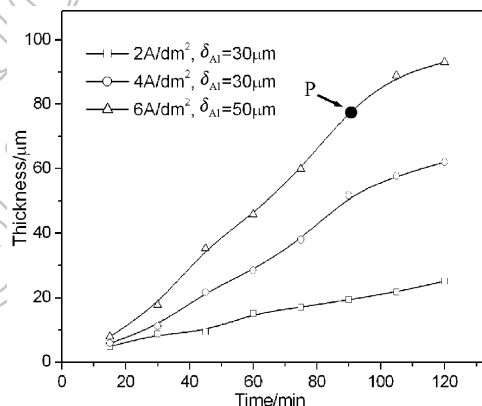


图 4 不同电流密度陶瓷层生长曲线

Fig. 4 Ceramic coating growth at different current densities

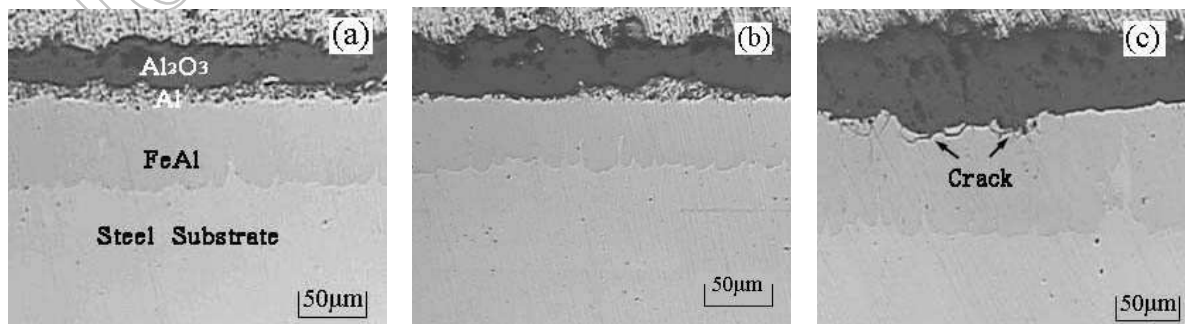


图 5 不同 PEO 处理时间 HDA/PEO 涂层截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of HDA/PEO coatings with different PEO treatment time

(a) 60min; (b) 90min; (c) 120min

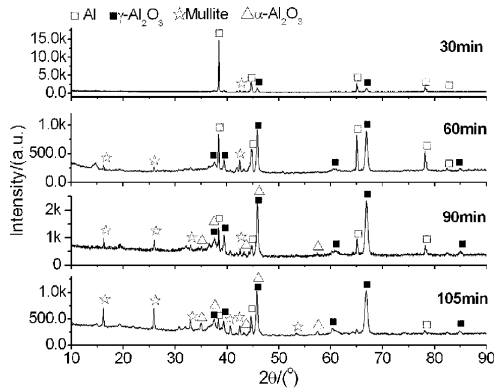


图 6 不同 PEO 处理时间陶瓷层的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of ceramic coatings with different PEO treatment time

时间延长, 陶瓷层厚度和致密性不断增加, Al 的衍射峰值快速下降, 在 105min 时 Al 的衍射峰值较低, Al 层几乎完全被陶瓷化。

在 PEO 整个处理过程中, γ - Al_2O_3 和莫来石相一直为陶瓷层的主要相组成。在处理后期, 陶瓷层中出现了 α - Al_2O_3 相。其中 γ - Al_2O_3 相的产生是由于等离子体火花放电瞬态高温产生的熔融 Al_2O_3 与电解液接触快速冷却凝固而成, 而莫来石则是由电解液中硅酸根离子与熔融 Al_2O_3 反应生成。文献 [2] 表明 α - Al_2O_3 相的吉布斯自由能 $\Delta G > \gamma$ - Al_2O_3 的 ΔG , 在激冷状态下更易生成 γ - Al_2O_3 相。本文中, 熔融 Al_2O_3 与电解液接触, 冷却速率较高, 在表面易生成 γ - Al_2O_3 , 陶瓷层厚度增加后, 陶瓷层内部冷却速率减缓, 则出现了 α - Al_2O_3 相。此外, PEO 微弧放电可产生局部高温, 也可使部分 γ - Al_2O_3 转变成 α - Al_2O_3 相。

3.5 陶瓷化复合涂层深度成分分布特征

图 7 是铝层部分转化为陶瓷层后涂层的元素成分分布图。Si 含量在陶瓷层表面孔洞附近较多。在陶瓷层内部 Al 分布较为均匀, 在陶瓷表面 Al 分布出现波动。氧含量在陶瓷层内较为均匀, 在

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 界面处出现突变, 而在铝层和 FeAl 层氧含量较低。Fe 含量从表面到基体呈阶梯状分布, 在陶瓷层和铝层内含量极少, 在 Al/FeAl 界面处存在在约为 $10\mu\text{m}$ 的过渡区域。

图 8 示出了陶瓷层内侧 B 点 (如图 7) 附近的组成元素微区分析结果, 可知陶瓷层主要由 Al、Si、O 元素组成, 其中 Al 来源于基体, 而 Si、O 来源于电解液。表 1 给出了陶瓷层表层内外侧 (A、B) 的元素含量, 对比结果表明, O、Al 元素含量基本相同, Si 元素的含量在 1~4at%, 表面 A 点 Si 含量略高于 B 点。陶瓷层中含有微量 Fe 元素, 其值 $<0.5\text{at}\%$, 主要来源可能为铝锭中的 Fe 杂质和在浸铝过程中扩散到铝液中的 Fe 元素。而在 PEO 处理过程中, 由于铝镀层的阻挡作用, FeAl 层中 Fe 元素较难扩散到陶瓷层中。

表 1 陶瓷层中 A、B 点元素组分 (at%)
Table 1 Element composition (at%) of the ceramic coating at point A, B as shown in Fig. 7

Elements	O	Al	Si	Fe
Surface A	53.32	42.79	3.45	0.44
Internal B	53.23	45.02	1.49	0.25

3.6 截面硬度分布特征

钢表面陶瓷化复合涂层从基体到表面的涂层硬度分布如图 9 所示。可知, 复合涂层的硬度呈间断性区域性分布特点, 其中钢基体硬度 (约 $HV120$) 和铝层硬度 (约 $HV55$) 偏低, FeAl 层硬度约为 $HV928$, 陶瓷层硬度最高可达 $HV1800$ 。相对基体而言, 陶瓷层硬度提高近 15 倍, 从而大大提高了基体表面的耐磨损性能 [11]。此外, 复合涂层中铝层硬度低、承载能力差, 但同时也具有很强的塑性变形和能量耗散能力。文献 [14] 利用有限元分析结果表明, 在法向接触载荷作用时, 铝层具有缓解涂层界面应力的能力, 可见通过对钢基多层涂层结构进行设计, 可进一步优化涂层性能。

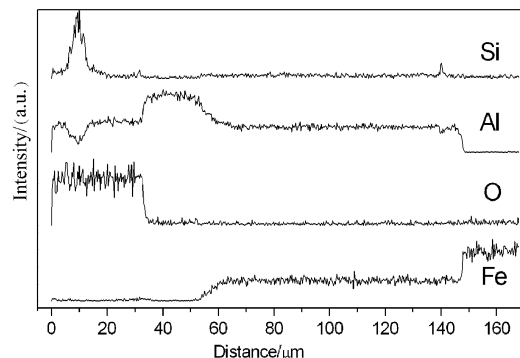
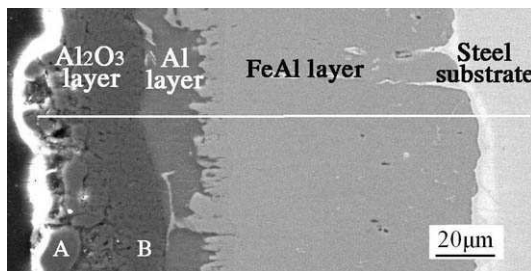


图 7 复合涂层剖面成分分布图

Fig. 7 Elements distribution along the composite coating profile

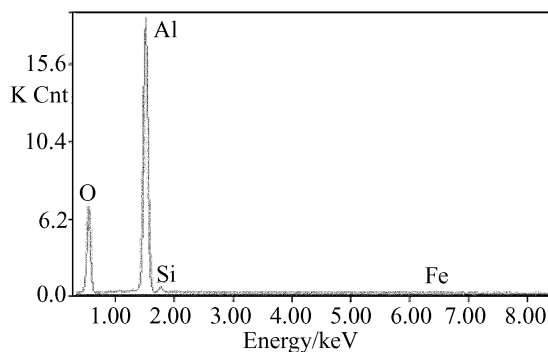


图 8 PEO 内侧陶瓷层点 B 的能谱图

Fig. 8 EDS of internal part of PEO ceramic coating at point B

4 讨论

在 PEO 处理后期, 随铝镀层消耗, 热浸铝试样的阳极电压和陶瓷层增长速率都有了下降趋势. 此时, 通过对涂层截面形貌观察可以发现: 局部区域铝镀层已经完全转化为陶瓷层, 部分区域 FeAl 层也开始参与 PEO 过程.

在铝镀层陶瓷化过程中, 陶瓷层增厚和致密性提高是由于等离子体放电产生的熔融铝氧化物在涂层表面快速冷却凝固, 放电孔洞不断被填充. 相反, 当 FeAl 层参与反应时, Fe 元素进入了陶瓷层, 致使陶瓷层中出现大量孔洞和陶瓷层生长速率减缓. 如果 PEO 处理时间进一步延长, 放电孔洞不能够被及时填充, 陶瓷层中甚至会出现贯穿性的孔洞, 并在 FeAl 层与陶瓷层界面上出现许多微小裂纹, 严重破坏了陶瓷层的完整性. 孔洞和界面裂纹的出现, 导致陶瓷层的电阻降低, 这正是 PEO 处理后期阳极电压降低的根本原因.

铝镀层消耗完, 孔洞增多和界面裂纹出现都将降低陶瓷层抗腐蚀、耐磨损的性能. 因此, 铝镀层厚度是制备完整陶瓷层的先决条件. 为保证制备陶瓷层厚度和完整性, 铝镀层应具有足够的厚度, 本文认为一般应超过 $30\mu\text{m}$, 铝镀层被完全陶瓷化的时间则由初始铝层厚度、电流密度、电解液等因素决定.

5 结论

1. 在 PEO 处理初期, 热浸铝陶瓷化过程阳极电压变化趋势与纯铝陶瓷化相同, 而在 PEO 处理后期, 由于局部区域铝层消耗完毕, 热浸铝陶瓷化的阳极电压出现下降趋势.

2. 陶瓷层生长消耗 Al 层, PEO 处理初期陶瓷层厚度近似呈线性增长, 增大 PEO 电流密度可

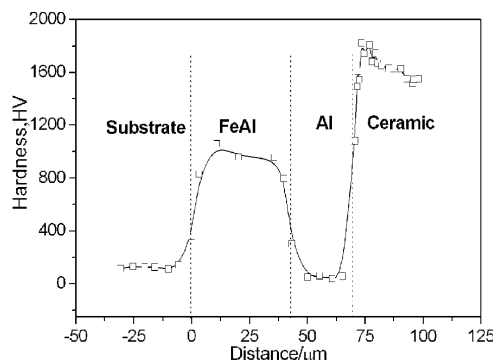


图 9 HDA/PEO 涂层截面硬度分布

Fig. 9 Distribution of hardness profile of HDA/PEO coatings

增大陶瓷层生长速率. 当铝层消耗完时, 陶瓷层生长速度减缓.

3. 铝镀层 PEO 过程被划分为部分陶瓷化、完全陶瓷化两个基本阶段. 当铝镀层被消耗完后, FeAl 层可参与 PEO 反应, 但产生大量界面裂纹, 破坏了陶瓷层的完整性.

4. 陶瓷层主要相结构为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与莫来石, 在 PEO 处理后期出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 陶瓷层的主要元素成分是 Al、Si、O 元素, 并含有微量 Fe 元素. 陶瓷层表层的 Si 含量高于陶瓷层内侧.

参考文献

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leland A, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **122**: 73-93.
- [2] Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Chen Ruyi, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **372**: 114-117.
- [3] 关永军, 夏原. *力学进展*, 2004, **34** (2): 237-249.
- [4] Yang Xiaozhan, He Yedong, Wang Deren, et al. *Chin. Sci. Bull.*, 2003, **48** (8): 746-750.
- [5] Saakiyan L S, Efremov A V, et al. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 1987, **23** (6): 88-90.
- [6] Tan T R, Cheng J R, Wang J H, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **(110)**: 194-199.
- [7] 辛世刚, 宋力昕, 赵荣根, 等 (XIN Shi-Gang, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2006, **21** (2): 493-498.
- [8] Lazarev V B, Sanyjin V P, Saakiyan L S, et al. *Neorganicheskie Materialy*, 1991, **27** (4): 741-746.
- [9] Gu Weichao, Shen Dejiu, Wang Yulin, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**: 2977-2932.
- [10] Efremov A P. *Protection of metals*, 1989, **25** (2): 176-180.
- [11] Yu Sheng-Xue, Xia Yuan, et al. *Trans. of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, **14**, Suppl. 2: 310-314.
- [12] 解世岳, 王从曾, 寇斌达, 等. *轻合金加工技术*, 2003, **31** (9): 35-38.
- [13] 杨钟时, 贾建峰, 田军 (YANG Zhong-Shi, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2004, **19** (6): 1446-1450.
- [14] 吴振强, 夏原, 关永军. *材料热处理学报*, 2006, **27** (2): 103-107.