

FeAl 层对钢基铝镀层陶瓷化的影响

吴振强^{1,2}, 夏原¹, 李光¹, 徐方涛^{1,2}

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080)

(2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 热浸镀铝钢材在铝铁界面处易产生 FeAl 冶金结合层。本文就 FeAl 层对铝镀层等离子体电解氧化 (PEO) 陶瓷层的表面形貌、截面组织、相结构和元素分布的影响进行了研究。结果表明: 由于 FeAl 参与, PEO 陶瓷层局部区域出现了 50 μm~80 μm 的贯穿性孔洞, 在孔洞/FeAl 界面处出现了许多微观裂纹。EDS 结果显示孔洞周围的 Fe、Na 元素含量增高了近 8 倍。陶瓷层主要由 γ-Al₂O₃、莫来石相、α-Al₂O₃ 和 Fe₃O₄ 相组成。与 FeAl 层相比, PEO 陶瓷层具有较高的硬度和塑性变形能力。

关键词: 热浸镀铝层; 等离子体电解氧化; 孔洞; 界面裂纹; FeAl 层;

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S3-692-05

1 前言

等离子体电解氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO), 又称为微弧氧化, 是近年来快速发展起来的在金属表面原位制备陶瓷层的新技术。该技术工艺简单, 环境污染少, 制备的陶瓷层最高硬度可达 2535 HV, 结合性能好, 具有优良的耐磨损、抗腐蚀和热障性能^[1,2]。目前, 国内外学者对 Al、Mg、Ti、Zr 及其合金的 PEO 研究相对较多, 而对钢表面 PEO 陶瓷化的研究较少^[3,5]。通过对热浸镀铝或热喷涂铝试件进行 PEO 处理, 可在钢基体制备出具有多层结构的 Al₂O₃ 陶瓷层, 这不仅增强了传统材料的表面性能, 同时也拓宽了 PEO 技术的应用领域。

俄罗斯学者 Saakiyan^[4]较早采用预制铝层和 PEO 复合技术在钢表面制备陶瓷层, 我国近年来才开始对热浸镀/等离子体电解氧化、热喷涂/等离子体电解氧化等复合技术的研究, 并测试了陶瓷层的耐磨损、热震等性能^[5-8]。在热浸镀铝过程中, 铝铁界面处易生成 FeAl 冶金结合层, FeAl 层的存在显著提高了铝镀层与基体的结合性能^[7,9]。然而, 当表面铝镀层完全陶瓷化后, FeAl 层参与 PEO 反应, 导致 FeAl/Al₂O₃ 界面处出现了较大孔洞和界面裂纹, 关于 FeAl 层如何影响的陶瓷层组织结构、表面形貌、性能等方面的研究工作相对较少。本文采用交流脉冲电源对热浸铝试件进行 PEO 处理, 研究了铝层陶瓷化后的表面形貌、截面组织结构和力学

性能, 并重点讨论了 FeAl 层对铝镀层陶瓷化的影响。

2 实验方法

材料为实验室制备的 Q235 热浸镀铝钢试件, 铝层厚度为 30 μm~50 μm, FeAl 层厚度约为 60 μm, PEO 反应区域为 25 mm×20 mm。PEO 电源采用 5 kW 交流脉冲电源^[10]。电解液为碱性的 Na₂SiO₃ 水溶液, 工作电流密度为 4 A/dm², 电解液温度保持在 15 °C~30 °C。

采用 XJP-6A 金相显微镜观察涂层截面形貌。采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (铜靶, Kα 射线, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA) 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 分析时试件表面进行了喷碳处理。采用 MTS Nano Indenter XP 型测试复合涂层的弹性模量等微观力学性能。

3 结果与分析

3.1 FeAl 层对陶瓷层表面形貌影响

图 1 示出了铝镀层陶瓷化过程中表面形貌的变化。如图 1a 所示, 在处理初期的 1 min~2 min 表现出阳极氧化的特征, 在阳极附近有大量气体析出, 并在试件表面形成许多气泡。此时, 铝层表面立刻生成一薄层钝化膜, 分布着许多细小孔洞。几分钟后, 进入到等离子体火花放电反应过程, 如图 1b~图 1d 所示。试件表面均匀分布着类似火山口的放电熔池, 熔池内包

收稿日期: 2006-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (10572141)

作者简介: 吴振强, 男, 1979 年生, 博士生; 通讯联系人: 夏原, 研究员, 博导, 中国科学院力学研究所, 北京 100080, 电话: 010-62631126, E-mail: xia@imech.ac.cn

含放电孔洞, 熔池周围有许多絮状沉积物, 这是由于 PEO 等离子体放电可产生瞬间的局部高温, 表面陶瓷层和气体膜不断被击穿放电, 产生的融 Al_2O_3 与电解液反应并快速冷却凝固而成。

随 PEO 处理时间延长, 陶瓷层厚度增加, 击穿放电需要更多的能量。同时放电火花尺寸变大, 数量减

少, 涂层表面放电熔池和孔洞也逐渐增大。当处理 90 min 时, 孔洞尺寸可达 $10\ \mu\text{m}$ 。当铝镀层完全陶瓷化后, FeAl 层参与 PEO 反应, 陶瓷层局部区域出现了较大孔洞, 如图 1e 所示。图 1f 是该孔洞的放大图, 尺寸可达 $50\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$, 其孔洞周围仍呈现典型的陶瓷层的熔融凝固现象。

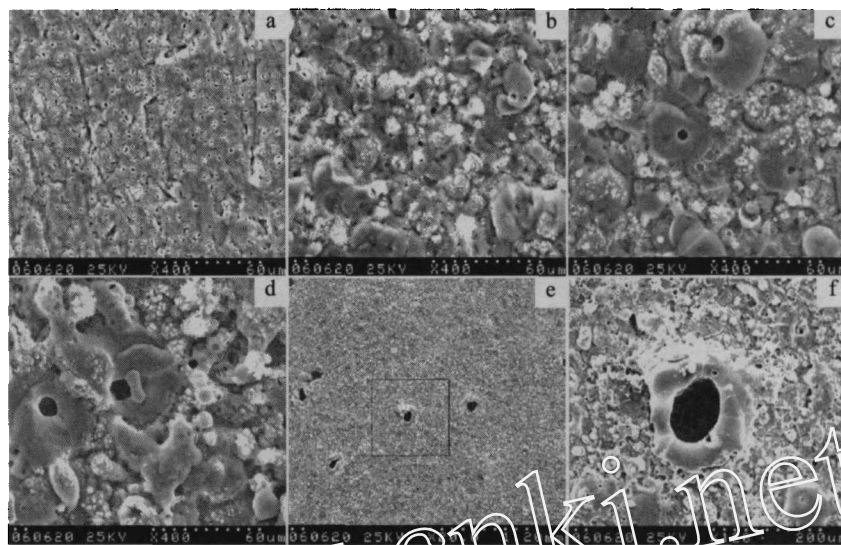


图 1 铝镀层陶瓷化的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of ceramic coatings on hot-dip aluminum: (a) 1 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e,f) 120 min

3.2 FeAl 层对陶瓷层截面形貌影响

图 2 示出了 FeAl 层对陶瓷层截面形貌的影响。由图 2a 可知, 铝镀层陶瓷化复合涂层包含 Al_2O_3 、Al 和 FeAl 3 层结构。当处理时间延长时, 如图 2b 所示, 大部分铝镀层转化为陶瓷层, 只在 FeAl/ Al_2O_3 界面处存在非连续态微量的剩余铝层, 未发现界面裂纹。图 2c 则为 FeAl 层参与反应后的涂层截面形貌。此时铝层已被完全陶瓷化, FeAl 层和陶瓷层直接相连, 在界面处发现大量微细小裂纹, 并且陶瓷层中出现了较大孔洞, 从陶瓷层表面贯穿到 FeAl 层, 图 1f 正是此类贯穿性孔洞的表面形貌。对比图 2b、图 2c 可知, 非连续态微量

的剩余铝层的存在可避免 FeAl 层界面裂纹和贯穿性孔洞的产生。贯穿性孔洞主要的成因是: 1) 在 PEO 放电瞬间, 各种氧化产物一般以熔融态或离子态存在, 局部高压把部分氧化产物喷射到电解液中, 而产生放电孔洞。与铁氧化物相比, Al_2O_3 凝固温度较高, 在放电通道内较先冷却凝固, 而部分溶液 Fe^{3+} 在强电场作用被迁移到电解液中, 致使 PEO 放电孔洞增大; 2) 等离子体火花放电一般总出现在陶瓷层较薄弱处。由于 Fe^{3+} 的存在, 放电孔洞不能够得到及时填充, 而此处的绝缘性能较弱, 等离子体火花较易在此产生并导致累积放电, 致使放电孔洞不断被扩大, 最终形成贯穿性孔洞。

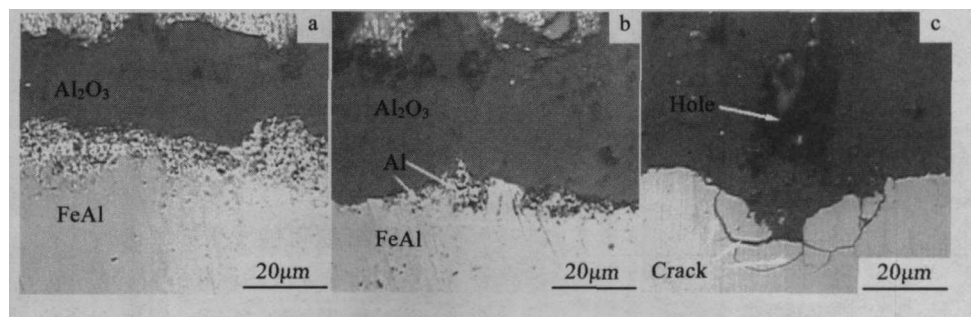


图 2 不同处理时间陶瓷涂层截面形貌图

Fig.2 Cross-sectional micrographs ceramic coatings for different treatment time: (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min

3.3 FeAl 层对陶瓷层成分分布影响

图 3 示出了贯穿性孔洞周围陶瓷层成分结果。可知此时的陶瓷层主要由 Al、Si、O 元素组成，同时包含少量的 Fe、Na 元素。Si、O、Na 元素主要来源于硅酸盐电解液，Al 元素来源于铝层和 FeAl 层。Fe 元素主要来源于参与 PEO 反应的 FeAl 层。表 1 示出了陶瓷层不同位置处的元素含量，陶瓷层外测 A 点和陶瓷层内测 B 点的 Al、O 元素原子含量基本接近，Si 和 Fe 的原子含量较低。但在贯穿性孔洞附近 C 点的 Si 含量增加到 9.22at%，Fe 含量增加到 7.56at%，与其它位置相比，升高了近 8 倍。可见，FeAl 参与 PEO 反应后陶瓷层成分发生了很大改变。

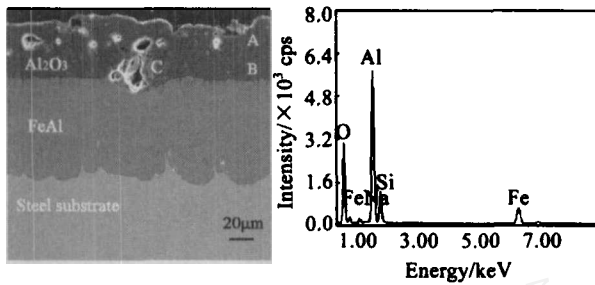


图 3 放电孔洞附近点 C 能谱

Fig.3 EDS results of point C near plasma discharge hole

表 1 陶瓷层中元素点分布

Table 1 Points distribution (at%) of ceramic coating as shown in Fig.3

Points	O	Al	Si	Fe
Surface A	52.62	45.54	1.48	0.35
Internal B	53.75	44.18	1.09	0.98
Hole C	51.36	31.86	9.22	7.56

3.4 FeAl 层对陶瓷层相结构影响

图 4 为处理 120 min，FeAl 层参与反应后的陶瓷层相结构。陶瓷层主要由 γ -Al₂O₃、莫来石、 α -Al₂O₃

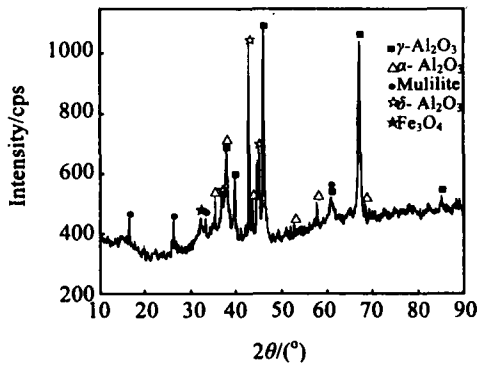


图 4 陶瓷层 XRD 结果

Fig.4 XRD results of the ceramic coating

和 Fe₃O₄ 等相组成。此时，铝层已被完全陶瓷化，XRD 结果中 Al 相消失。 γ -Al₂O₃ 是由 PEO 放电产生的熔融 Al₂O₃ 与电解液接触急速冷却凝固而成，在放电过程中，部分 γ -Al₂O₃ 发生相变可转化为 α -Al₂O₃，同时也伴随 δ -Al₂O₃ 等其它中间相的产生。特别，由于 FeAl 层参与，陶瓷层出现了含 Fe 元素的相。

3.5 陶瓷层的微观力学性能

纳米压入测得 FeAl 层参与反应后陶瓷层的弹性模量和硬度为 179.1 GPa、14.6 GPa，FeAl 层的弹性模量和硬度为 233 GPa、12.4 GPa。图 5 示出了涂层的纳米压入行为。当压入深度为 1500 nm 时，钢基载荷仅为 100 mN，而 Al₂O₃ 层和 FeAl 层则具有较高的承载能力，其值为 350 mN~400 mN。由于 FeAl 层较为致密和陶瓷层中包含放电孔洞，陶瓷层承载能力略低于 FeAl 层。图 5 中 FeAl 层加载曲线明显出现了阶跃，这是由于在压入过程中，压痕尖端产生了裂纹。相对而言，陶瓷层则表现出较高的硬度和塑性变形能力。

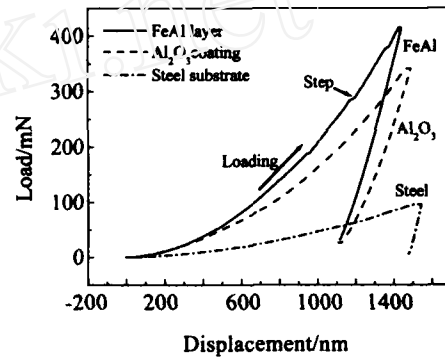


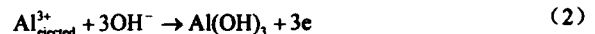
图 5 纳米压入载荷位移曲线

Fig.5 Load-displacement curves of nano-indentation

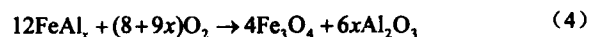
4 讨论与分析

4.1 FeAl 合金参与的 PEO 反应

铝镀层 PEO 陶瓷化过程非常复杂，化学氧化、电化学氧化和等离子体氧化同时存在，是包含陶瓷层形成、溶解和氧气释放的极端不平衡过程。在放电孔洞周围以及陶瓷层/电解液界面处常发生以下反应^[11]：



FeAl 层可能发生如下的反应：

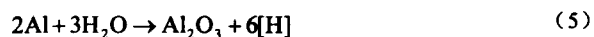


正如式 (1) 所示，铝层陶瓷化过程中，阳极不断有氧气析出。PEO 放电过程把部分熔融 Al³⁺ 喷射到电解液中，生成 Al(OH)₃ 或 Al₂O₃，电解液中硅酸根离子

与熔融的 Al_2O_3 反应生成莫来石相。FeAl 参与 PEO 反应, 陶瓷层颜色由乳白色逐渐变为深黑色, 是由于 FeAl 层氧化后生成了 Fe_3O_4 相。

4.2 界面裂纹形成机制

FeAl 层为铁铝金属间化合物, 具有优良的抗高温氧化、抗硫化及耐腐蚀性能。然而, 当铝层完全陶瓷化时, FeAl 层界面处产生大量裂纹, 其成因有以下几个方面: FeAl 合金脆性大, 断裂强度较低。如 Fe-36.5Al 合金在室温和空气条件下, 断裂延伸率仅为 2%^[12]; PEO 过程中, 环境氢脆会进一步影响 FeAl 层的断裂性能。在水溶液或潮湿环境下, Al 原子会发生反应^[13]:



在裂纹尖端, 铝与水汽反应生成高活动性的原子氢, 进入 FeAl 合金, 产生环境氢脆, 降低了 FeAl 合金裂纹扩展抗力; 此外, PEO 等离子体火花放电是微区的瞬间能量释放过程, 火花持续时间短, 放电通道内温度高达 $2000\text{ }^\circ\text{C} \sim 8000\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1,2], 巨大的温度反差和冷却速率使 FeAl 层界面附近出现较高的温度梯度和热应力, FeAl 合金脆性较大, 致使 FeAl 层界面处出现了大量微观裂纹。

5 结 论

1) FeAl 层参与 PEO 反应后, 陶瓷层中形成了较大的贯穿性孔洞, 并在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ 界面处出现许多界面裂纹。而非连续态微量的剩余铝层能够阻止贯穿性界面裂纹孔洞的产生。

2) 陶瓷层主要成分为 Al、Si 和 O 元素。当 FeAl 陶瓷化后, Fe 元素进入了陶瓷层, 在界面孔洞周围 Fe 元素含量甚至高达 7.56at%, 是其它区域的 8 倍, 陶瓷层也出现了 Fe_3O_4 等相。

3) 涂层中贯穿性孔洞是由于 PEO 放电孔洞得不到及时填充和局部区域的累积等离子体火花放电产生的。而界面裂纹是主要由于 FeAl 层自身脆性和 PEO 放电导致的温度梯度和热应力引起的。

4) 陶瓷层具有较高的硬度和载荷支撑能力, Fe 元素的进入增加了陶瓷层的塑性变形能力。

参考文献 References

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122: 73
- [2] Hanhua Wu, Jianbo Wang, Beiyu Long *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 252: 1545
- [3] Zhou Hui(周 慧), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1330
- [4] Saakiyan L S, Efremov A P, Epelfeld A V. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*[J], 1987, 23(6): 88
- [5] Wu Zhenqiang(吴振强), Xia Yuan(夏 原), Guan Yongjun(关永军). *Transactions of Material and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(2): 103
- [6] Yu Shengxue, Xia Yuan *et al.* *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2004, 14, Suppl 2: 310
- [7] Xie Shiyue(解世岳), Wang Congzeng(王从曾) *et al.* *Light Alloy Fabrication Technology*[J], 2003, 31(9): 35
- [8] Weichao Gu, Dejiu Shen, Yulin Wang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2006, 252: 2977
- [9] Xia Yuan(夏 原), Yao Mei(姚 枚), Li Tiefan(李铁藩). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1997, 7(4): 154
- [10] Guan Yongjun, Xia Yuan. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005, 15(3): 565
- [11] Snizhko L O, Yerokhin A L, Pilkington A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49: 2085
- [12] Liang Guangchuan(梁广川), Liu Wenxi(刘文西). *Material Review*(材料导报)[J], 1999, 13(2): 25
- [13] Balasubramaniam R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330: 506

Effect of FeAl Layer on Ceramic Coating Fabricated on Aluminized Steel

Wu Zhenqiang^{1,2}, Xia Yuan¹, Li Guang¹, Xu Fangtao^{1,2}

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

(2. Graduate School of the Chinese Academy of sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The FeAl alloy layer is often formed at Fe/Al interface of hot-dip aluminized steel. The effects of FeAl layer on surface morphologies, cross-sectional microstructures, phase structures and element distributions of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on aluminized steel were investigated in this paper. The results show that the 50~80 μm holes appear in ceramic coating, and many micro-cracks are observed at the hole/FeAl interface when FeAl layer participates in PEO process. EDS results

of ceramic coatings reveal that the atom percent of element Fe and Na near the hole have increased by about 8 times than other regions. Ceramic coating is mainly composed of γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ and Fe₃O₄ phases. Compared to FeAl alloy layer, PEO ceramic coating has higher hardness and more excellent plastic deformation performance.

Key words: hot-dip aluminum; plasma electrolytic oxidation; hole; interfacial crack; FeAl layer

Biography: Wu Zhenqiang, Candidate for Ph.D., Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, P. R. China.

Corresponding Author: Xia Yuan, Tel: 0086-10-62631126, E-mail: xia@imech.ac.cn

www.cnki.net