球铁浸镀微弧氧化陶瓷层的制备与组织分析

赵霞,梁维中,徐家文,马丽华
(黑龙江科技学院材料科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150022)

[摘 要] 通过热浸镀铝及微弧氧化的方法在球墨铸铁表面上获得了陶瓷层,并对该涂层进行了 XRD、SEM 分析。研究结果表明:浸镀温度越高,镀层越厚,直到达到一峰值;浸镀时间越长,镀层越厚。球墨铸铁浸镀微弧氧化获得的涂层由涂层表面至基体依次为陶瓷层、纯铝层、扩散层、基体。陶瓷层主要为 Al_2O_3 相,扩散层由 $FeAl_3$、Fe_2Al_5 相组成。

[关键词] 球墨铸铁;热浸镀铝;微弧氧化
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)02-0016-02

The Preparation and the Micro-structure of the Ceramic Coating of HAD and Microarc Oxidation

ZHAO Xia, LIANG Wei-zhong, XU JIA-wen, MA Li-hua
(School of Materials Science and Enginerring, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China)

[**Abstract**] The ceramic coating was obtained by hot-dipped aluminum (HDA) and micro-arc oxidation on the ductile iron. The coatings were investigated by SEM and X-ray diffraction. The results show that the thickness of the coatings increases with the increment of the temperature of hot-dip till the peak value. The thickness of the coatings increases with the time expanding of hot-dip. The coatings obtained by hot-dipped aluminum and micro arc oxidation are composed of ceramic layer, pure aluminum layer and diffusion layer, base from the surface to the base. The ceramic layer is mainly composed of Al_2O_3. The diffusion layer is composed of $FeAl_3$, Fe_2Al_5.

[**Key words**] Ductile iron; Hot-dipped aluminum (HDA); Micro-arc oxidation

0 引 言

微弧氧化技术是在普通阳极氧化技术的基础上建立起来的一项高新技术[1-2],目前国际上已日趋活跃。但微弧氧化技术目前研究的主要是在 Al、Mg 等金属基体上直接进行微弧氧化,不宜直接用于钢铁材料。热浸镀铝是镀铝层与基体冶金结合已趋于成熟的技术。采用钢铁先热浸镀铝后微弧氧化的复合表面陶瓷化新技术,可弥补钢铁材料易锈蚀、不耐磨等缺陷,更加开拓了钢铁材料的应用领域[3]。目前尚未见有关铸铁表面陶瓷化的报道,为此,本文通过热浸镀铝和微弧氧化在球墨铸铁表面获得陶瓷层,分析该涂层的组织,为提高球铁基材料的使用寿命作基础性研究。

1 试验方法

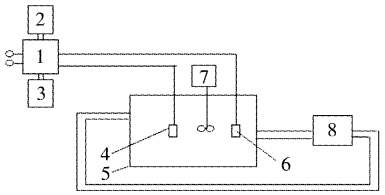
1.1 试验过程

试验选用溶剂法进行球墨铸铁热浸镀铝。热浸镀铝工艺流程[4-6]为:脱脂→酸洗→助镀→烘干→铝液浸镀。热浸镀温度 750~800℃,浸镀时间 5~15min。

微弧氧化工艺流程为:热浸镀铝试样→除油→碱蚀→酸洗→微弧氧化→自来水清洗→自然干燥。微弧氧化工艺为:交流电 12A/dm^2,频率 50Hz,额定功率为 2kW,氧化时间 2h。

1.2 试验设备

热浸镀铝设备为小型高温箱式电阻炉和石墨坩锅。微弧氧化设备自制,如图 1 所示。



1. 微弧氧化专用电源 2. 电源控制系统 3. 电源检测系统 4. 不锈钢电极 5. 电解槽 6. 试样 7. 搅拌系统 8. 冷却循环系统

图 1 微弧氧化设备示意图

Figure 1 Schematic of the device of micro-arc oxidation

2 试验结果与分析

2.1 利于微弧氧化的热浸镀铝条件

通过试验发现,并不是所有的热浸镀铝镀层都能进行微弧

[收稿日期]2007-11-19
[作者简介]赵霞(1980-),女,黑龙江东宁人,助教,硕士,研究方向为热浸镀铝。

氧化，热浸镀铝镀层的质量对后续微弧氧化有很大影响。要想获得完整的陶瓷层，需先获得均匀、连续的热浸镀铝层。为此，热浸镀铝时应注意前处理工艺和热浸镀工艺参数的选择。如前处理工艺不合格，试样在进入到铝液前仍然有铁的氧化物存在，容易使该处产生漏镀现象，不能获得良好的热浸镀铝镀层。热浸镀温度过高，浸镀时间过长，会产生较厚的脆性合金层，热浸镀铝镀层的结合强度不好；而热浸镀温度过低，浸镀时间过短，又易产生漏镀。因此，要严格控制前处理工艺，选择合适的工艺参数。

2.1.1　热浸镀时间对镀层厚度的影响

进行不同时间热浸镀铝试验，结果如图 2 所示。由图 2 可见，在试验时间范围内，热浸镀铝镀层厚度随浸镀时间的延长而增大。

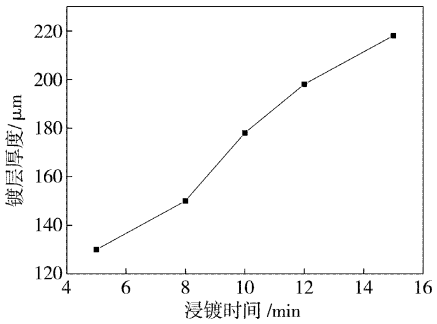


图 2　790℃热浸镀层厚度随浸镀时间的变化曲线

Figure 2 The curve of the thickness of the coatings increased with the time expanding of hot-dip at 790℃

2.1.2　热浸镀温度的影响

通过不同温度下热浸镀铝试验，研究镀层厚度变化，如图 3 所示。从图 3 中可以看出，镀层厚度随浸镀温度的升高而增加，在达到一个峰值(790℃处)后开始降低。

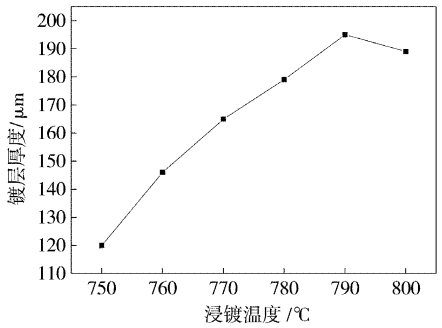


图 3　12min 热浸镀层厚度随浸镀温度的变化曲线

Figure 3 The curve of the thickness of the coatings increased with the increment of the temperature of hot-dip at 12min

微弧氧化获得的陶瓷层是在浸镀的铝层上原位生长的，微弧氧化陶瓷层厚度可达数十至上百微米，因此，在试验的浸镀参数范围内，适合球墨铸铁微弧氧化的浸镀工艺参数为：浸镀温度 790℃，浸镀时间 12min。

2.2　涂层组织与形貌分析

2.2.1　热浸镀镀层组织与形貌分析

图 4 为热浸镀铝镀层的 X 射线衍射图谱及各衍射峰的标定结果，从图 4 可以确定，球墨铸铁热浸镀铝镀层主要有 Al、$FeAl_3$ 和 Fe_2Al_5 相。图 5 为热浸镀铝镀层截面的 SEM 形貌，由图 5 可见热浸镀铝镀层主要由 2 层组成，靠近基体的浅灰层为扩散层，即 Fe-Al 化合物层，最外层为纯铝层。纯铝层的厚度较均匀；Fe-Al 化合物层晶体为柱状，与基体交错结合在一起。Fe-Al 化合物层与纯铝层和球墨铸铁基体之间均有很好的结合，如图 6 所示。

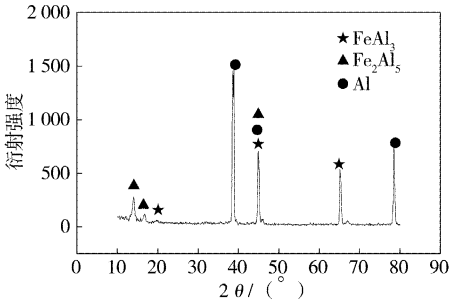


图 4　热浸镀铝镀层 X-ray 衍射谱

Figure 4 The XRD spectra of HDA coating

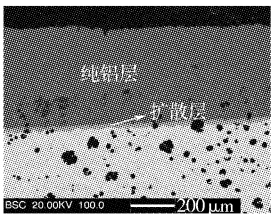


图 5　热浸镀铝镀层截面 SEM 形貌

Figure 5 The SEM micrograph of the cross-sectional morphology of HDA coating

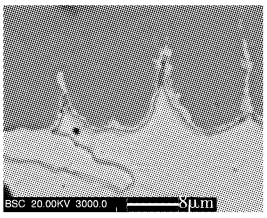


图 6　Fe-Al 化合物层 SEM 形貌

Figure 6 The SEM micrograph of the compound of Fe-Al

2.2.2　微弧氧化陶瓷层组织与形貌分析

图 7 为陶瓷层的 X 射线衍射图谱及各衍射峰的标定结果，从图 7 可确定陶瓷层主要由 γ-Al_2O_3 和 α-Al_2O_3 相组成。图 8 为陶瓷层 SEM 表面形貌，从图 8 中可以看出陶瓷层表面粗糙不平，这是因为在微弧氧化过程中，当电压达到一临界值时，氧化膜的薄弱部位被击穿，产生火花放电，氧化膜瞬间熔化，熔融物向表面喷出并凝固所造成的。

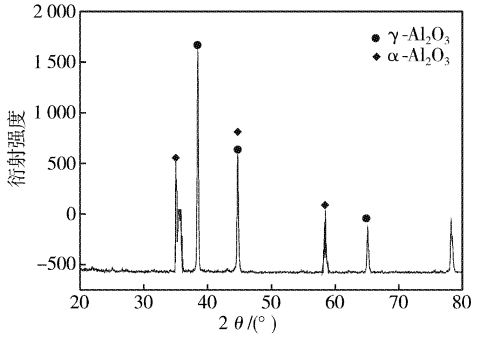


图 7　陶瓷层 X-ray 衍射谱

Figure 7 The XRD spectra of the ceramic coating

总结以上分析结果可知，球墨铸铁热浸镀铝后微弧氧化获得的涂层由涂层表面至基体依次为陶瓷层、纯铝层、扩散层、基体，如图 9 所示。扩散层呈柱状长入基体，陶瓷层是在铝基体上原位生长的，层与层之间为冶金结合，结合状态较好。扩散层并未参与微弧氧化反应。

(下转第 36 页)

3 结 论

1）将稀土氯化物 CeCl 加入镀铜液中，焊丝镀铜层质量明显提高。在基本镀铜液配方基础上，建议添加 $1\times10^{-4}\sim1\times10^{-3}$g/L 的 CeCl。

2）将 CeCl 添加到镀铜液中后，施镀工艺范围拓宽，施镀温度 30～50℃、施镀时间 5～15s 均可获得较佳镀铜层。

[参 考 文 献]

[1] 王惜宝. 化学镀铜各相关因素对焊丝镀铜层质量的影响[J]. 金属制品，1991，17(6)：6-10

[2] 李小泉. CO_2 气体保护焊丝制造技术若干因素分析[J]. 焊接技术，1998，(2)：41-43

[3] 汤皎宁. 稀土元素对化学镀镍的影响[J]. 材料保护，1997，30(3)：8-10

[4] 赵占西，李铁熊. 镀铜 CO_2 焊丝存在的缺陷及对策[J]. 焊接技术，2000，29(3)：21-23

[5] 谷新，王周成，林昌健. 络合剂和添加剂对化学镀铜影响的电化学研究[J]. 电化学，2004，10(1)：14-19

[6] 陈启武. 焊丝化学镀铜溶液的配制与维修[J]. 金属制品，2005，31(6)：30-33

(上接第 17 页)

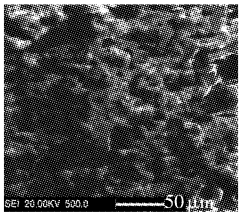


图 8 陶瓷层 SEM 表面形貌
Figure 8 The SEM micrograph of the ceramic coating

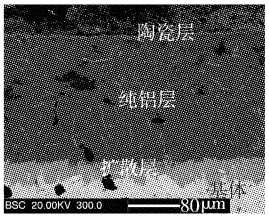


图 9 涂层 SEM 截面形貌
Figure 9 The SEM micrograph of the coating

3 结 论

1）浸镀温度越高，镀层厚度越厚，直到达到一峰值；浸镀时间越长，镀层厚度越大。通过本试验得出，在试验的浸镀参数范围内，适合球墨铸铁微弧氧化的浸镀工艺参数为浸镀温度 790℃，浸镀时间 12min。

2）球墨铸铁浸镀后微弧氧化获得的涂层由涂层表面至基体依次为陶瓷层、纯铝层、扩散层、基体。

3）热浸镀镀层分为表面富铝层及扩散层，扩散层晶体为柱状，与基体交错结合在一起，由 $FeAl_3$、Fe_2Al_5 相组成；微弧氧化获得的陶瓷层主要为 α-Al_2O_3 相和 γ-Al_2O_3 相，陶瓷层是在浸镀的铝层上原位生长的。

[参 考 文 献]

[1] 卢立红，沈德久，王玉林. Q235 钢热浸镀铝微弧氧化层的生长规律[J]. 电镀与涂饰，2002，21(6)：5-7

[2] 杜继红，李争显，慕伟意. 不锈钢-铝复合材料表面微弧氧化陶瓷膜的研究[J]. 表面技术，2004，33(1)：35-37

[3] 卢立红，沈德久，王玉林，等. Q235 钢热镀铝层的微弧氧化[J]. 腐蚀与防护，2001，22(2)：58-60

[4] 苗立贤，张新国，苗宇. 热浸镀铝工艺的应用[J]. 金属热处理，1997，(6)：25，36

[5] 华勤，戚飞鹏. 钢铁零件热浸镀铝技术的发展[J]. 机械工程材料，1995，19(1)：32-34

[6] Serra E，Glasbrenner H，Perujo A. Hot-dip aluminum deposit as a permeation barrier for MANET steel [J]. Fusion Engineering and Design，1998，41(1-4)：149-155

(上接第 27 页)

133.5eV 基本一致，说明膜层中 P 呈 +5 价，成膜过程中未被还原。

3 结 论

用含 Mo、P 的钼酸盐-磷酸盐着色液对镍镀层进行阴极着色处理，分别得到蓝紫、金黄、绿色和草绿色等多种不溶性的彩色配合物着色膜，膜层具有良好的装饰性能，表面配合物膜的形成使得镍镀层表面具有各种鲜艳的颜色。光电子能谱 XPS 和 AES 的分析结果表明，膜层的厚度分别为 300、175、80、120nm，膜层中 Mo 以 +6、+4 价共存，P 为 +5 价。从其 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区求得金黄色膜层的组成约为：26.6% Mo、11.8% P、5.3% Na、56.3% O。

[参 考 文 献]

[1] Ye X R，Xin F B，Xin X Q. LSV，XPS and AES investigations on composite films (1-phenyl-5-mercaptotetrazole) with Mo(W)-S-Cu cluster compounds[J]. Journal of Applied Electrochemistry，1997，27(6)：659-665

[2] Boskris J，Conway B E，Yrager E. Comperehensive Treatis，Vol(V)[M]. New York：NY，Plenum Press，1981.266-272

[3] 王建祺，吴文辉，冯大明. 电子能谱学引论[M]. 北京：国防工业出版社，1992. 559-560

[4] Briggs D，Seah M P. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy[M]. New York：John Wiley & Sons Ltd，1983.186-192

[5] 李道华. 光谱法研究钢铁表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜[J]. 化学研究与应用，2004，16(3)：350-352

[6] 李道华，叶向荣，忻新泉. 钢表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜的研究[J]. 无机化学学报，1999，15(2)：173-178

[7] 李道华. 锌表面 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构和性能[J]. 四川师范大学学报·自然科学版，2004，27(5)：516-519

[8] 李道华. 金属表面功能性 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构与性能[J]. 表面技术，2004，33(4)：37-40