

碳钢熔-钎焊层表面微弧氧化陶瓷层的制备

陈文彬, 朱强, 雷玉成, 赵军

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: **目的** 在碳钢表面制备结合强度较高的微弧氧化陶瓷层。**方法** 采用铝-钢熔钎焊技术, 在 Q235 钢表面获得具有较高结合强度的铝层, 再通过微弧氧化在铝层表面生成氧化物陶瓷层。**结果** 通过添加 ER4043 焊丝作为钎料, 金属间化合物层主要由[Al,Fe,Si]相、 Al_8Fe_2Si 相和少量的 $Al_{13}Fe_4$ 相组成, 平均厚度为 7 μm , 铝层与 Q235 钢的结合强度达到 181 MPa。在 2 g/L KOH+4g/L $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 电解液中, 陶瓷层由疏松层和致密层组成, 主要成分为 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$, 且 $\gamma-Al_2O_3$ 相含量较高, 微弧氧化过程中电解液中的氧、硅元素都参与了反应。微弧氧化过程中, 陶瓷层厚度随着时间的增加而增加, 20 min 后, 试样表面放电孔洞呈“火山口”状, 孔洞孔径随着时间的增加而增加。不同频率下, 陶瓷层表面均存在少量裂纹, 并且裂纹都产生在“火山口”状放电孔洞附近, 同时随着频率的增加, 陶瓷层表面孔洞孔径减小, 陶瓷层厚度增加, 但当频率到达 600 Hz 后, 陶瓷层厚度变化不再明显。**结论** 采用铝-钢熔钎焊技术, 铝层与钢基体结合强度远高于其他复合技术中铝层和钢基体的结合强度, 对于解决钢铁材料表面微弧氧化陶瓷层容易剥落的问题具有一定的意义。微弧氧化过程中, 陶瓷层厚度不断增加, 提高微弧氧化频率, 陶瓷层致密性提高。

关键词: Q235 钢; 铝-钢熔钎焊; 微弧氧化; 陶瓷层; 致密性

中图分类号: TG174.453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0269-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.036

Preparation of Micro-arc Oxidation Ceramic Layer on the Surface of Carbon Steel Welding-Brazing Layer

CHEN Wen-bin, ZHU Qiang, LEI Yu-cheng, ZHAO Jun

(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a micro-arc oxidation ceramic layer with high bonding strength on the surface of carbon steel. The aluminum-steel welding-brazing method was used to obtain an aluminum layer with a high bond strength on the surface of Q235 steel. Then, an oxide ceramic layer was fabricated on the surface of the aluminum layer through micro-arc oxidation. ER4043 welding wire was added as the brazing filler metal and the intermetallic compound layer was mainly composed of [Al,Fe,Si] phase, Al_8Fe_2Si phase and a few $Al_{13}Fe_4$ phase with an average thickness of 7 μm . The bonding strength between the aluminum layer and the Q235 steel was 181 MPa. In the electrolyte of 2 g/L KOH and 4 g/L $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, the ceramic layer was composed of loose layer and dense layer with main components of $\alpha-Al_2O_3$ and $\gamma-Al_2O_3$, and the content of $\gamma-Al_2O_3$

收稿日期: 2018-02-13; 修订日期: 2018-06-10

Received: 2018-02-13; Revised: 2018-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51505197)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51505197)

作者简介: 陈文彬 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为钢铁表面微弧氧化陶瓷层耐液态金属腐蚀性能研究。

Biography: CHEN Wen-bin (1992—), Male, Master, Research focus: corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic layer produced on steel surface under liquid alloy condition.

通讯作者: 朱强 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为焊接技术与焊接制造工艺研究。邮箱: zhuqng@163.com

Corresponding author: ZHU Qiang (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: research on welding technology and welding manufacturing technology. E-mail: zhuqng@163.com

was higher. Oxygen and silicon in the electrolyte were all involved in the reaction during the micro-arc oxidation process. In the micro-arc oxidation process, the thickness of the ceramic layer increased with the increase of time. The discharge holes on the surface were "crater"-like after micro-arc oxidation process for 20 min, and the size of "crater"-like holes increased with time. At different frequencies, there were a few cracks on the surface of the ceramic layer, and the cracks were generated near the "crater"-like discharge hole. At the same time, as the frequency increased, the hole size of the ceramic layer decreased, but the thickness increased. However, when the frequency reached 600 Hz, the thickness of ceramic layer did not change obviously. The bonding strength between aluminum layer prepared by the aluminum-steel welding brazing technology and the steel substrate is much higher than that between those made by other composite surface technology, which has a certain significance to solve the problem about the easy spalling of ceramic coating on steel materials. During the micro-arc oxidation process, the thickness of the ceramic layer increases continuously and the density of ceramic layer increases with the increase of micro-arc oxidation frequency.

KEY WORDS: Q235 steel; aluminum-steel welding brazing; micro-arc oxidation; ceramic layer; density

微弧氧化技术是一种在金属表面原位生成陶瓷层的技术,主要应用于铝、镁、钛等贵金属^[1-3]。通过微弧氧化法制备的陶瓷膜具有耐磨性与耐蚀性优越、工序简单、生产效率高等优点,在金属表面改性方面有广泛的应用前景^[4]。

对于钢铁材料,目前已经能够在其表面原位生长出氧化物陶瓷层,陶瓷层的主要相为铁铝氧化物,但对于陶瓷层的耐腐蚀及耐磨性能研究较少,其性能难以保证^[5]。目前,对于钢铁材料表面微弧氧化技术的研究主要采用复合表面技术,包括热浸镀锌等方法^[6],先在钢铁材料表面制备一层铝层,然后再把铝层微弧氧化制成陶瓷层。但这些复合技术存在铝层与钢基体间的结合力差,导致生成的陶瓷层容易脱落的问题^[7]。因此,提高铝层在钢铁基体表面的结合强度,是提高钢铁微弧氧化技术应用的关键。

钢与铝熔-钎焊技术的发展,给钢铁材料与铝基微弧氧化陶瓷层之间结合强度的提高提供了可靠的技术支持。铝及铝合金与钢的熔-钎焊是利用两种母材熔点的差异,通过控制热输入量,在保证钢母材不发生熔化的情况下,熔融的铝母材与填充金属一起在钢表面铺展,通过原子扩散机制实现钢侧的钎焊连接以及铝侧的熔焊连接^[8]。目前对于碳钢与铝合金的熔-钎焊技术已经比较成熟^[9-10],而 Q235 钢是钢铁材料中常用的一种材料,广泛应用于各个领域,但其易磨损、易腐蚀,将熔-钎焊技术与微弧氧化技术相结合,研究如何提高 Q235 钢表面微弧氧化陶瓷层结合性能及改善微弧氧化陶瓷层结构,可为提高钢铁耐腐蚀性能提供理论依据。因此,本文首先采用铝-钢熔钎焊技术,在 Q235 钢表面获得具有较高结合强度的铝层,再通过微弧氧化在铝层表面生成氧化物陶瓷层。

1 实验方案

1.1 Q235 钢表面铝层的制备

实验采用的材料为镀锌 Q235 钢板和 5A06 铝合金板,其中 Q235 钢板镀锌层厚度为 0.5 mm,尺寸为 200 mm×100 mm×3 mm,5A06 铝合金板的尺寸为

200 mm×100 mm×1.5 mm。

实验前,将钢板和铝板打磨光亮,并用丙酮清洗干净。采用 Fronius 公司 MW3000 型号钨极氩弧焊机,钢板在下,铝板在上,进行焊接(焊接形式见图 1)。实验选用 ER4043 焊丝作为钎料,为方便进行拉剪性能试验检测钢铝结合界面的强度,采用搭接接头的形式,搭接宽度约为 10 mm。经过大量的试验,钨极偏向铝侧 2 mm 获得的试件,焊缝成形美观、结合强度高(焊接参数见表 1,焊缝形貌见图 2)。实验后,采用电子试验机测量焊接试样的拉剪性能,采用扫描电镜观察焊接试样的微观形貌。

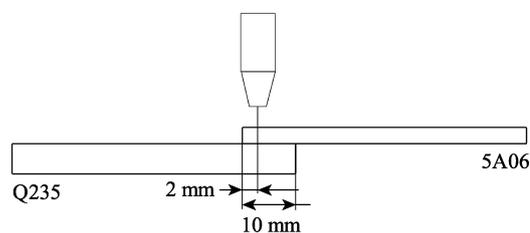


图 1 焊接示意图
Fig.1 Welding diagram

表 1 焊接参数

Tab.1 Welding parameters

Welding current/A	Welding voltage/V	Wire feed rate/(m·s ⁻¹)	Welding speed/(mm·min ⁻¹)	Gas flow/(L·min ⁻¹)
90	13.2	0.32	140	10

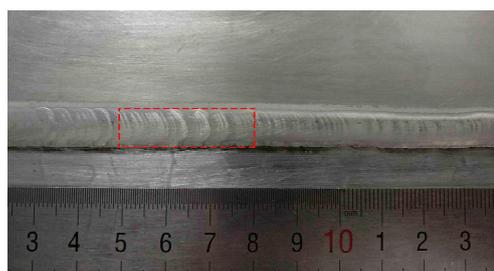


图 2 焊缝形貌
Fig.2 Welding bead

1.2 铝层表面陶瓷层制备

将 TIG 熔-钎焊所获得的试件，在焊缝处沿焊接方向切割出 30 mm×10 mm×4.5 mm 试样（见图 2 中红色虚线框），将焊缝余高打磨平整，用丙酮清洗干净，用钻孔机在试样背面边缘打 $\phi 2.5$ mm×3 mm 的孔洞，将铝丝拧进试样的孔洞中作为挂具，并用玻璃胶将试样包裹严实，只露出待微弧氧化的表面。采用哈尔滨工业大学研制的微弧氧化设备进行试验，微弧氧化工艺参数及电解液参数为：正负向各 50% 的占空比，电流密度 10 A/dm²，1 g/L KOH+2 g/L Na₂SiO₃·9H₂O。通过控制不同的微弧氧化时间和频率进行实验（见表 2）。实验后，用涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷层的厚度，用 X 射线衍射仪检测微弧氧化陶瓷层的相组成，用扫描电镜测量微弧氧化陶瓷层的表面和截面形貌。

表 2 试样参数

Tab.2 Parameters of sample

Sample	Parameters
1	30 min, 200 Hz
2	30 min, 400 Hz
3	30 min, 600 Hz
4	30 min, 800 Hz
5	20 min, 400 Hz
6	10 min, 400 Hz

2 结果和分析

2.1 焊接试样的微观结构和拉剪性能

图 3 是采用 ER4043 焊丝为钎料的焊接试样金属间化合物层的 SEM 图。焊接试样截面主要由 3 层组成——铝层、金属间化合物层、钢基体，其中金属间化合物层的平均厚度为 7 μ m，化合物层呈细小的锯齿状。对于铝/钢异种金属焊接接头，金属间化合物层的厚度控制在 10 μ m 范围内时，结合强度高^[11]。金属间化合物层过厚时，焊接接头容易脆性断裂；过薄时，焊接接头强度太低。同时细小的锯齿状化合物层垂直于界面方向，可以起到“钉扎”作用，有利于阻止裂纹扩展，从而提高焊接接头的结合强度^[12]。在焊接过程中，一般通过控制热输入（焊接电流、焊接速度）来控制化合物层的厚度，同时焊丝中的合金元素 Si 能够抑制 Al-Fe 脆性化合物层的生成，从而控制化合物层的厚度。

图 4 为焊缝和金属间化合物层（图 3 红色虚线框部分）EBSD 图和物相分析结果，金属间化合物层附近的焊缝主要由 α -Al 固溶体、Al-Si 共晶、[Al,Fe,Si] 相和 Al₁₃Fe₄ 相组成，金属间化合物层主要分布着 [Al,Fe,Si] 相、Al₈Fe₂Si 相和少量的 Al₁₃Fe₄ 相。

在拉剪实验中，试样断裂于母材处，拉剪强度值为 181 MPa，达到铝母材的 81.2%，远高于热浸镀铝方法中铝层和钢基体的结合强度^[6]。

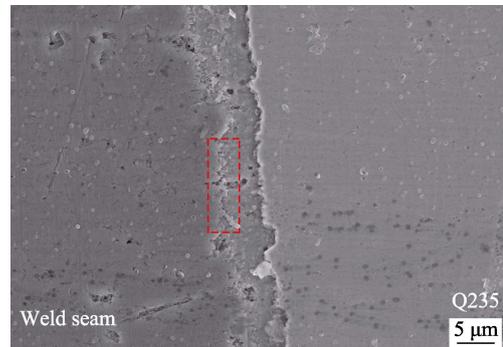


图 3 金属间化合物层的 SEM 图

Fig.3 SEM figure of the intermetallic compound coating



a EBSD图

Color Coded Map Type: Phase

Phase	Total fraction	Partition fraction
Aluminum	0.002	0.002
Zinc oxide	0.014	0.014
Aluminum Iron silicon	0.523	0.523
Al ₅ Fe ₂	0.062	0.062
Al ₈ Fe ₂ Si	0.119	0.119
Al ₉ Fe ₂ Si ₂	0.002	0.002
Al ₁₃ Fe ₄	0.257	0.257
Al ₄₅ FeSi	0.007	0.007
Iron (Epsilon)	0.015	0.015

b 物相分析

图 4 焊缝和金属间化合物层 EBSD 图及物相分析结果
Fig.4 EBSD chart (a) and phase analysis (b) of weld seam and intermetallic compound layer

2.2 微弧氧化陶瓷层的结构和性能分析

2.2.1 微弧氧化陶瓷层的组成

图 5 是微弧氧化时间 30 min、频率 400 Hz 下所得表面陶瓷层的 XRD 图谱。由图 5 可知，陶瓷层由 γ -Al₂O₃ 和少量的 α -Al₂O₃ 组成，物相中的 Al 来自于未被氧化的铝层，由于陶瓷层较薄，且孔隙率大，X 射线能够穿透陶瓷层作用于铝层^[13]。 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 是微弧氧化过程的产物，由于在较大过冷度下 γ -Al₂O₃ 相的形核率大于 α -Al₂O₃ 相，在较高冷却速度下容易形成 γ -Al₂O₃ 相，微弧氧化过程中，电解液温度在 30 $^{\circ}$ C 左右，熔融的 Al₂O₃ 与电解液接触的冷却速度快，因而陶瓷层表面 γ -Al₂O₃ 相的含量较高。

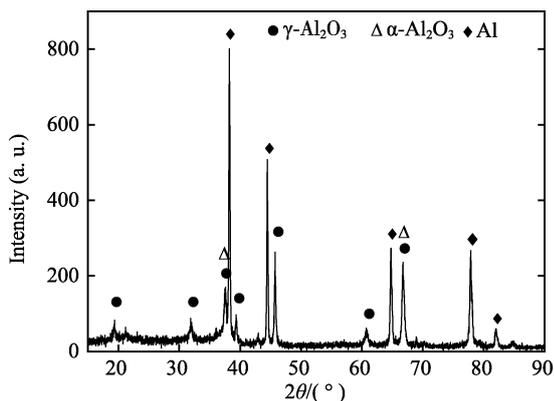
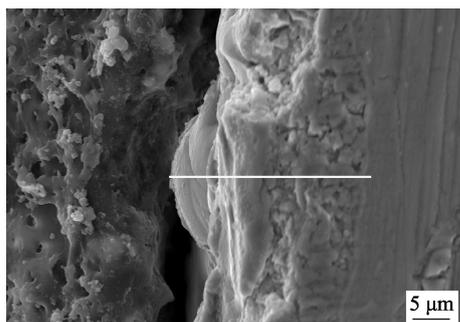
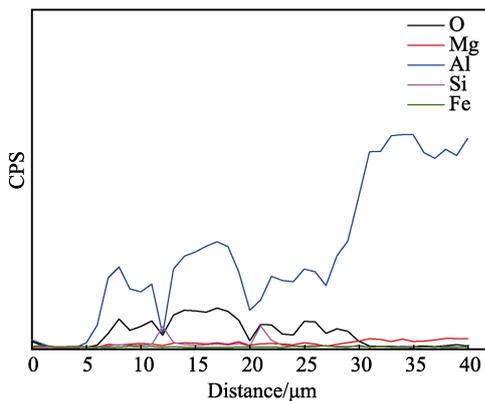


图5 试样表面陶瓷层 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of ceramic coating on sample surface

图6是微弧氧化时间30 min、频率400 Hz下所得陶瓷层截面形貌及EDS能谱图。由图6可知，陶瓷层由疏松层和致密层组成，主要包含铝、氧、硅、镁，其中镁元素主要来自铝层基体，硅和氧元素来源于电解液，说明在微弧氧化过程中硅元素参与了反应。



a 截面形貌



b EDS能谱图

图6 试样陶瓷层截面形貌及EDS能谱图
Fig.6 Morphology (a) and EDS spectrum (b) of cross section morphology of sample ceramic coating

2.2.2 微弧氧化陶瓷层厚度

采用涡流测厚法测试微弧氧化陶瓷层的厚度，试样表面取5个点，取平均值作为陶瓷层厚度(见表3)。由表3可知，陶瓷层厚度随着微弧氧化时间的增加而增加，随着频率的增加，陶瓷层厚度也增加，但当频

率到达600 Hz后，陶瓷层厚度变化不再明显。这是因为当频率较小时，单位时间内击穿区域内的脉冲数少，频率增加，单位时间内放电次数增加，陶瓷层变厚。当频率到达600 Hz后，由于微弧氧化过程中电流恒定，频率增加，单位时间内击穿区域内的脉冲数增多，单个脉冲的能量减少^[14]，陶瓷层增长缓慢。

表3 试样陶瓷层厚度
Tab.3 Ceramic coating thickness of samples

Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
20.5	24.4	24.7	25.1	14.7	9.9

2.2.3 氧化时间对陶瓷层的影响

图7为不同氧化时间、频率400 Hz条件下所制备出的陶瓷层表面形貌图，当微弧氧化时间为10 min时，表面均匀地分布着放电孔洞，放电孔洞孔径较小。当微弧氧化时间为20 min时，表面有大量的“火山口”状放电孔洞出现，“火山口”中心的孔洞为微弧氧化过程中离子放电通道形成的熔融物凝固所形成。当微弧氧化时间为30 min时，试样表面“火山口”状的放电孔洞孔径增加。

微弧氧化时间在30 min以内时，在微弧氧化初期，试样表面出现零星的火花放电现象，形成的是不均匀的高阻抗膜，该阶段形成高阻抗膜是微弧放电的基础。随着微弧氧化的进行，弧点均匀，越来越多的熔融氧化物从放电通道喷出，在试样表面迅速冷却堆积，形成“火山口”状放电孔洞，陶瓷层不断增厚，使得击穿需要更高的能量，这也是在电流不变的条件下，微弧放电电压不断提高的原因^[15]。

2.2.4 频率对陶瓷层的影响

图8为微弧氧化时间30 min，频率分别为200、400、600、800 Hz时，陶瓷层的表面形貌。在不同频率下形成的陶瓷层表面均成“火山口”状高低不平的形貌，孔洞数量随频率的提高而增加，但孔洞直径随之减小。随着频率的增加，单位时间内击穿区域内的脉冲数增多，形成的离子放电通道增加，导致“火山口”状的孔洞增加，但单个脉冲的能量减少，等离子放电通道形成的熔融物凝固所形成的孔洞孔径减小，陶瓷层粗糙度减小，致密性提高。

不同频率下，陶瓷层表面均存在少量裂纹，并且裂纹都产生在“火山口”状的放电孔洞附近。在微弧氧化过程中，放电产生的熔融氧化物从放电通孔中喷发而出，遇到温度很低的电解液迅速冷却，凝固形成新的陶瓷膜层^[13]。但在冷却过程中，熔融喷发物的内外冷却温度不同，外表层优先凝固，形成一层较薄的陶瓷膜层，内部却凝固较慢，由于热胀冷缩，内部熔融物凝固时体积减小，加上放电击穿的作用，导致裂纹的产生，同时也解释了裂纹产生在放电孔洞附近的现象。

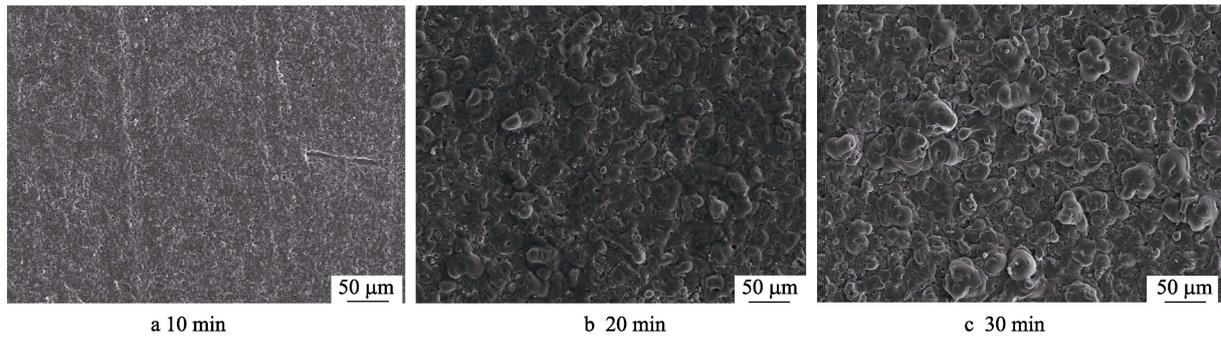


图 7 不同时间下陶瓷层表面 SEM 图
Fig.7 SEM figures of the ceramic coating prepared at different oxidation times

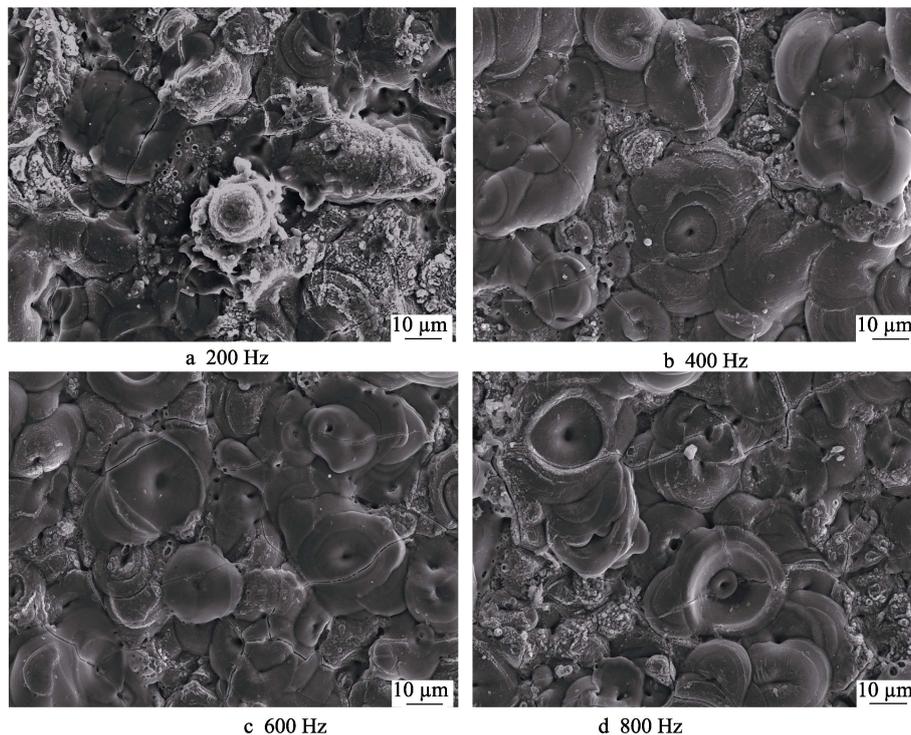


图 8 不同频率下所得陶瓷层表面 SEM 图
Fig.8 SEM figure of ceramic coating surface at different frequencies

3 结论

1) 采用铝-钢熔钎焊技术, 在铝层与 Q235 钢基体之间形成了一层金属间化合物层, 金属间化合物层主要由 $[Al, Fe, Si]$ 相、 Al_8Fe_2Si 相和少量的 $Al_{13}Fe_4$ 相组成, 平均厚度为 $7\ \mu m$ 。铝层与钢基体的结合强度较高, 拉剪强度值达到 $181\ MPa$, 远高于其他复合技术中铝层和钢基体的结合强度。

2) 微弧氧化陶瓷层由疏松层和致密层组成, 主要成分为 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$, 且 $\gamma-Al_2O_3$ 相的含量较高, 微弧氧化过程中电解液中的氧、硅元素都参与了反应。

3) 微弧氧化过程中, 陶瓷层厚度随着时间的增加而增加, 陶瓷层表面的孔洞孔径也随之增加。随着微弧氧化频率的增加, 陶瓷层厚度增加, 但当频率达到 $600\ Hz$ 后, 厚度变化不再明显。电源频率增加, 陶瓷层表面孔洞孔径减小, 陶瓷层致密性提高。

参考文献:

- [1] WANG P, WU T, PENG H. Effect of $NaAlO_2$ concentrations on the properties of micro-arc oxidation coatings on pure titanium[J]. Materials letter, 2016, 170: 171-174.
- [2] SHEN D J, LI G L, GUO C H, et al. Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation[J]. Applied surface science, 2013, 287(24): 451-456.
- [3] JIN J, LI H, LI X H, Friction and wear behavior of micro arc oxidation coatings on magnesium alloy at high temperature[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(5): 1202-1206.
- [4] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000(1): 1-3.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of micro-arc oxidation technique on surface of non-ferrous metals[J]. Metal heat treatment, 2000(1): 1-3.

- [5] BU H, JIANG Z, YAO Z. effects of process parameters on thickness and roughness of micro-arc oxidation ceramic coating of Q235 steel[J]. Heat treatment of metals, 2015, 40(5): 107-112.
- [6] 解世岳, 王从曾, 马捷, 等. 碳钢热浸镀铝及微弧氧化研究[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(9): 263-275.
XIE Shi-yue, WANG Cong-zeng, MA Jie, et al. Research of hot-dip aluminum and micro arc oxidation on surface of carbon steel[J]. Light alloy fabrication technology, 2003, 31(9): 263-275.
- [7] 赵建华, 赵国华, 李涛, 等. H13 热作模具钢微弧氧化复合陶瓷层的组织和性能[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(3): 129-132.
ZHAO Jian-hua, ZHAO Guo-hua, LI Tao, et al. Structure and properties of composite ceramic coatings on H13 steel by hot dipping aluminum and plasma electrolytic oxidation[J]. Transaction of materials and heat treatment, 2012, 33(3): 129-132.
- [8] LIN S B, SONG J L, YANG C L, et al. Braz ability of dissimilar metals tungsten inert gas butt welding-brazing between aluminum alloy and stainless steel with Al-Cu filler metal[J]. Materials and design, 2010, 31(5): 2637-2642.
- [9] DHARMENDRA C, RAO K P, WILDEN J, et al. Study on laser welding-brazing of zinc coated steel to aluminum alloy with a zinc based filler[J]. Materials science and engineering A, 2011, 528(3): 1497-1503.
- [10] LAUKANT H, WALLMANN C, MULLER M, et al. Fluxless laser beam joining of aluminum with zinc coated steel[J]. Science & technology of welding & joining, 2013, 10(2): 219-226.
- [11] MURAKAMI T, NAKATA K, TONG H, et al. Dissimilar metal joining of aluminum to steel by MIG arc brazing using flux cored wire[J]. ISIJ international, 2007, 43(10): 1596-1602.
- [12] 宋建岭. 铝合金/不锈钢预涂层 TIG 熔-钎焊特性与界面行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
SONG Jian-ling. Study on characteristics and interface behavior of pre-coating TIG welding-brazing of aluminum alloy to stainless steel[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [13] 李世杰. 铝合金微弧氧化电泳复合涂层耐腐蚀性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
LI Shi-jie. Study on the corrosion resistance of composite coating by micro-arc oxidation and electrophoresis on aluminum alloy[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [14] WANG J H, WANG J, LU Y, et al. Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti Alloy[J]. Applied surface science, 2015, 324: 405-413.
- [15] GUO H F, AN M Z, HUO H B, et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions[J]. Applied surface science, 2006, 252(22): 7911-7916.