

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 28/00

C25D 5/34

C23C 14/24

C23C 14/16

C23C 14/58

C23C 2/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410102838.8

[43] 公开日 2005 年 6 月 1 日

[11] 公开号 CN 1621563A

[22] 申请日 2004. 12. 28

[21] 申请号 200410102838.8

[71] 申请人 中国科学院力学研究所

地址 100080 北京市海淀区北四环西路 15 号

[72] 发明人 夏原 吴振强 关永军

[74] 专利代理机构 北京中创阳光知识产权代理有限公司

代理人 尹振启

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种金属表面陶瓷化处理方法

[57] 摘要

本发明公开了一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法，其步骤为：①在经过预处理的基体表面镀上采用热浸镀法或真空蒸镀法制备一层具有适当厚度的铝层；②对基体表面所镀的铝层进行陶瓷化处理，处理后获得以化合物为过渡层，外表层为陶瓷相的表层复合体系。本发明的技术关键是在基体与陶瓷层间形成厚度匹配的合金层作为过渡层，其结构和成分均呈冶金扩散型梯度变化，其显著特点是在合金层与 Al_2O_3 陶瓷层之间存在微区域铝层塑性区，该塑性区域的存在一定程度上具有协调陶瓷层与基体间抵抗变形的作用，使两者结合的更加紧密，不易破损、脱落。



1、一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,包括如下步骤:

①在经过预处理的基体表面镀上一层具有适当厚度的铝层;

5 ②对基体表面所镀的铝层进行陶瓷化处理,处理后最终获得以化合物为过渡层,外表层为陶瓷相的表层复合体系。

2、如权利要求1所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,其特征在于,所述基体材料为钢,在其表面制备的铝层厚度为 $5\sim 300\mu\text{m}$ 。

3、如权利要求1所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,
10 其特征在于,步骤②中,陶瓷化处理时间为 $0.5\sim 5\text{h}$ 、电流密度为 $1\sim 10\text{A}/\text{m}^2$ 、电压范围为 $100\sim 500\text{v}$ 、正向/负向电流比例范围为 $1:1\sim 1:6$,电解液的主要成分为硅酸钠或钨酸钠,其含量分别为 $10\sim 80\text{g}/\text{L}$ 、 $10\sim 30\text{g}/\text{L}$ 。

4、如权利要求1所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,
15 其特征在于,在所述步骤①中采用真空蒸镀法在基体表面制备铝层,真空度为 $1.3\times 10^{-2}\sim 1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$,蒸发源温度为 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$,铝的纯度为 $99.5\sim 99.9\text{ wt}\%$,镀膜时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$,镀膜基体温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

5、如权利要求4所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,
20 其特征在于,在采用真空蒸镀法在基体表面镀铝后,必须进行扩散处理:采用石英砂和水玻璃作为试样表面保护剂,将试样置于按比例配制的石英砂、水玻璃混合液中,石英砂/水玻璃的比例范围为 $1:1\sim 1:3$,扩散温度为 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$,扩散时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$,使该铝层与基体之间的原子相互扩散,形成结合牢固的合金层。

25 6、如权利要求1所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,其特征在于,在所述步骤①中采用热浸镀的方法在基体表面形成铝层,在形成铝层的同时形成合金层,镀铝液为纯铝,热浸镀温度为 $700\sim 720^{\circ}\text{C}$,时间为 $1\sim 6$ 分钟,提升速度为 $800\sim 2000\text{mm}/\text{min}$ 。

7、如权利要求5或6所述的一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法,
30 其特征在于,所述合金层厚度与原铝层厚度之比为 $1:1\sim 1:5$ 。

一种金属表面陶瓷化处理方法

5 技术领域

本发明涉及一种对金属基体表面进行陶瓷化处理的方法。

背景技术

10

随着现代工业及科学技术的发展，对材料表面的性能要求越来越高，对零件表面的性能要求更加苛刻，单一表面处理技术由于自身特点和局限性，已经难于满足高速、重载、高温和严重腐蚀介质条件下的要求。而陶瓷材料正以其具有耐腐蚀、耐磨、耐高温、绝缘等许多独特性能成为新一代工程材料，由于单体的陶瓷材料脆性大、可加工性差，因此长期制约着它的广泛应用，而在金属及合金表面包覆一层陶瓷材料，则能在保证基体金属材料使用性能的同时表面兼具陶瓷的特殊物理、化学性能，将两者有机结合起来而形成的陶瓷表层复合体系，能有效地增强传统材料的表面性能，可对形状复杂的零部件表面进行陶瓷化处理。

近年来发展的微等离子体电解氧化（Micro Plasma Electrolytic Oxidation）技术，主要用于在铝、钛、锆、铌等基材料表面形成陶瓷层，其特点是在电解液中将工件作为阳极，阴极为不锈钢材料，在两极之间施加一定的电压，利用等离子体弧光放电特性，增强电解液在基体上发生的化学反应，使基体表面与电解液反应并烧结成膜，获得兼具有冶金扩散型梯度结合特征，又有陶瓷层特性的表层复合体系，但这种方法只局限于在铝、钛、铌、锆等阀金属表面直接形成陶瓷层，不适用于对钢等应用更为广泛的材料进行陶瓷化处理。针对将钢与陶瓷双重特性有机结合的问题，过去曾采用自蔓延高温合成技术（燃烧合成）对钢基金属进行陶瓷化处理，但因钢基和陶瓷层的组织结构及物化性质相差悬殊，异相材料的连接界面存在早期破坏问题，达不到满意的连接结果，陶瓷层易受损脱落。

发明内容

针对现有技术存在的不足，本发明的目的在于提供一种先在钢等金属基体表面镀铝，扩散处理后再对镀铝层进行陶瓷化处理的方法，本发明的关键是在铝层与钢基体之间形成冶金结合的过渡层。采用本方法可提高金属基体与陶瓷化层的界面结合性能，使两者能有效连接，从而满

足各种使用要求。

为实现上述目的，本发明对金属基体（以钢为主要对象）表面进行陶瓷化处理的方法包括如下步骤：

①在经过预处理的钢基体表面镀上一层具有适当厚度的铝层；

5 ②对钢基体表面所镀的铝层进行扩散处理及陶瓷化处理，处理后最终获得以化合物为过渡层，外表层为陶瓷相的表层复合体系。

进一步地，所述基体材料为钢，铝层厚度为 $5\sim 300\mu\text{m}$ 。

进一步地，在所述步骤②中，陶瓷化处理时间为 $0.5\sim 5\text{h}$ 、电流密度为 $1\sim 10\text{A}/\text{m}^2$ 、电压范围为 $100\sim 500\text{V}$ 、正向/负向电流比例范围为 $1:1\sim 1:6$ ，电解液的主要成分为硅酸钠或钨酸钠，其含量分别为 $10\sim 80\text{g}/\text{L}$ 、 $10\sim 30\text{g}/\text{L}$ 。

进一步地，在所述步骤①中采用真空蒸镀法在基体表面制备铝层，真空度为 $1.3\times 10^{-2}\sim 1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，蒸发源温度为 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，铝的纯度为 $99.5\sim 99.9\text{ wt}\%$ ，镀膜时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ ，镀膜基体温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。其特点是铝层与基体间未同步形成界面铝铁过渡层，需采用扩散处理。

进一步地，在采用真空蒸镀法在基体表面镀铝后，进行扩散处理：采用石英砂和水玻璃作为试样表面保护剂，将试样置于按比例配制的石英砂、水玻璃混合液中，石英砂/水玻璃的比例范围为 $1:1\sim 1:3$ ，扩散温度为 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，扩散时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ ，通过低于 600°C 的扩散处理，使该铝层与基体之间的原子相互扩散，形成结合牢固的合金层。

进一步地，在所述步骤①中采用热浸镀的方法在基体表面形成铝层，在形成铝层的同时形成合金层，镀铝液为纯铝，热浸镀温度为 $700\sim 720^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $1\sim 6$ 分钟，提升速度为 $800\sim 2000\text{mm}/\text{min}$ 。其特点是在铝层与基体间能同步形成界面铝铁过渡层，不需采用扩散处理。

进一步地，无论采用上述任何一种方法制备铝层，所述合金层厚度与原铝层厚度之比为 $1:1\sim 1:5$ 。

本发明通过扩散处理或热浸镀法在基体（尤其是钢）与陶瓷层间形成厚度匹配的合金层作为过渡层，其结构和成分均呈冶金扩散型梯度变化，其显著特点是在合金层与 Al_2O_3 陶瓷层之间存在微区域铝层塑性区，该塑性区域的存在一定程度上具有协调陶瓷层与基体间抵抗变形的作用，使两者结合的更加紧密，不易破损、脱落。

附图说明

35

图 1 为基体表面陶瓷化过程示意图；

图 2 为进行等离子体电解氧化的设备原理图；

图 3 为陶瓷膜层组织形态图, (a) 为铝合金陶瓷层, (b) 为镁合金陶瓷层, (c) 为陶瓷层界面形态;

图 4 为图 3 (b) 的局部放大图;

图 5 为复合膜截面的扫描电镜照片;

5 图 6 为对应于图 5 的元素面分析结果图, (a) 为铝元素面分析, (b) 为氧元素面分析, (c) 为铁元素面分析;

图 7 为复合膜磨损失重曲线。

具体实施方式:

10

如图 1 所示, 本方法工艺流程的前后顺序为: 工件表面预处理⇒表面镀铝⇒微等离子体氧化⇒清水冲洗⇒烘干⇒包装入库。先去除基体 1 表面的杂质、油层和氧化膜, 可选用酸性清洗液清洗, 然后用活性水漂净, 或直接进行超声波短时综合清洗, 当然也可采用两者相结合的方式行清
15 洗, 以便获得更洁净的基体表面, 为以后的工序提供保障; 对基体表面进行预处理后, 采用真空蒸镀法或热浸镀法在清洗过的基体 1 表面制备一层具有一定厚度的铝层 3, 若采用真空蒸镀法, 则还需将试样置于按比例配制的石英砂、水玻璃混合液中进行扩散处理, 使该铝层 3 与基体 1 之间的原子相互扩散, 形成结合牢固的化合物合金层 2, 而热浸镀法可直接形成合金层, 因此无需进行扩散处理, 镀铝后, 对铝层 3 采用等离子
20 体电解氧化的方式进行原位生长陶瓷层, 在试样表面产生微等离子体弧光放电形成表面陶瓷层 4。

如图 2 所示, 在对基体表面的铝层采用等离子体电解氧化时, 试样件 9 悬吊在电解液 8 中, 试样件 9 作为阳极, 钢制套筒 7 作为阴极, 钢
25 制套筒 7 的外围盘绕有与冷却机连通的冷却管道 6, 整个设备通过外壁 5 实现与外界环境的隔绝, 外壁 5 上设置有观察窗 10, 以便对氧化情况进行适时的监测。

[实施例 1]用 Na_2CO_3 调配 2-4% 的清洗液, 采用浸泡、搅拌、喷射的方法将工件表面清洗干净, 然后用活性水漂净, 表面不留清洗液, 最后进行
30 超声波短时综合清洗; 采用真空蒸镀法在清洗过的基体表面制备 $5\mu\text{m}$ 厚的铝层, 真空度为 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 蒸发源温度为 1400°C , 铝的纯度为 99.5 %, 镀膜时间为 1h, 镀膜基体温度为 50°C ; 镀铝后采用石英砂和水玻璃作为试样表面保护剂, 将试样置于按比例 1: 1 配制的石英砂、水玻璃混合液中, 扩散温度为 300°C , 扩散时间为 1h, 使该铝层与基体之间的原子
35 相互扩散, 形成结合牢固的化合物合金层; 再对基体表面的铝层采用等离子体电解氧化的方式进行原位生长陶瓷层, 整个陶瓷化过程中设备与环境绝缘, 陶瓷化电解液为酸性电解液, 其主要成分为硅酸钠, 含量为

10g/L, 陶瓷化时间为 0.5h, 电流密度为 $1\text{A}/\text{m}^2$, 电压为 100v, 正向/负向电流比例为 1: 1, 处理后最终获得以化合物为过渡层, 外表层为陶瓷相的表层复合体系。

5 [实施例 2] 选用 2-4% 的除锈剂清洗基体表面, 再采用真空蒸镀法在清洗过的基体表面制备 $100\mu\text{m}$ 厚的铝层, 真空度为 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 蒸发源温度为 1500°C , 铝的纯度为 99.9%, 镀膜时间为 3h, 镀膜基体温度为 200°C ; 镀铝后采用石英砂和水玻璃作为试样表面保护剂, 将试样置于按比例 1: 2 配制的石英砂、水玻璃混合液中, 扩散温度为 600°C , 扩散时间为 3h, 使该铝层与基体之间的原子相互扩散, 形成结合牢固的化合物合金层;
10 陶瓷化电解液为酸性电解液, 其主要成分为硅酸钠, 含量为 80g/L, 陶瓷化时间为 5h, 电流密度为 $10\text{A}/\text{m}^2$, 电压为 500v, 正向/负向电流比例为 1: 6, 处理后最终获得以化合物为过渡层, 外表层为陶瓷相的表层复合体系。

[实施例 3] 选用 24% 的盐酸清洗基体表面, 然后进行超声波清洗, 再
15 采用真空蒸镀法在清洗过的基体表面制备 $100\mu\text{m}$ 厚的铝层, 真空度为 $7.1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 蒸发源温度为 1450°C , 铝的纯度为 99.7%, 镀膜时间为 3h, 镀膜基体温度为 300°C ; 镀铝后采用石英砂和水玻璃作为试样表面保护剂, 将试样置于按比例 1: 3 配制的石英砂、水玻璃混合液中, 扩散温度为 450°C , 扩散时间为 2h, 使该铝层与基体之间的原子相互扩散, 形成
20 结合牢固的化合物合金层; 陶瓷化电解液为酸性电解液, 其主要成分为硅酸钠, 含量为 45g/L, 陶瓷化时间为 2.5h, 电流密度为 $5\text{A}/\text{m}^2$, 电压为 250v, 正向/负向电流比例为 1: 3, 处理后最终获得以化合物为过渡层, 外表层为陶瓷相的表层复合体系。

下面就结合各行业中的具体应用对本方法作进一步的详细阐述。

25 [实施例 4] 在石化行业中, 石油精炼塔中多采用不锈钢填料环, 每年消耗量大, 成本较高。采用碳钢填料环镀铝后表面陶瓷化处理, 则寿命提高, 成本大幅度下降。其具体工艺过程为, 将试件表面经超声综合前处理, 频率 20KHz, 时间 15 分钟, 除去表面油脂及铁锈, 在水中清洗, 再经丙酮清洗并干燥后, 置于真空蒸镀铝设备中, 真空度为 $1.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 。
30 坩埚中的铝采用电阻加热至 1400°C , 铝熔化温度超过 927°C 后升华, 在真空设备中碳钢填料环置于铝蒸发源正上方。经过 2 小时后, 在碳钢表面形成厚度为 $50\mu\text{m}$ 的铝层, 此时的铝层与基体结合力较差。将表面镀铝试件表面涂覆由石英砂及水玻璃按 1: 3 比例混合成的保护剂, 在 600°C 下进行扩散处理, 处理时间 2h。将扩散处理的试件表面清理, 置于电解
35 液中进行表面陶瓷化处理, 电解液中钨酸钠含量为 10g/L, 试件为阳极, 不锈钢容器作为阴极, 选择电流密度为 $5\text{A}/\text{m}^2$, 正向电流: 负向电流=2: 1, 处理时间 1h。最后, 获得陶瓷化填料环。

[实施例 5]在海洋环境中,海洋平台的主要构件是钢结构,但其抗海水腐蚀能力较差,经常要进行维护,在使用前需在钢件表面喷铝或进行其他表面处理。通过钢表面陶瓷化,能显著提高其抗海水腐蚀能力。其处理过程为,首先将钢件进行热浸镀,其处理时铝液温度 720°C ,处理时间为 1 分钟,钢件由铝液中提升速度为 800mm/min ,此时在钢表面同步形成了厚度为 $30\mu\text{m}$ 的铝层,及 $20\mu\text{m}$ 的铝铁合金层。然后将钢件置于电解液中进行表面陶瓷化处理,电解液配比为硅酸钠含量为 40g/L ,钨酸钠含量 20g/L ,试件为阳极,不锈钢容器作为阴极,选择电流密度为 2A/m^2 ,正向电流:负向电流=3:1,处理时间 1h。最后,获得陶瓷化表层的海洋平台钢构件。

[实施例 6]在矿山机械中,采煤设备中节齿的损耗较大,通常采用普通碳钢基体,头部采用钎焊合金头,碳钢的耐磨性较差,对碳钢采用表面陶瓷化处理,则可显著改善其耐磨性。其处理过程为,对清洗过的基体进行助镀处理,助镀剂分配量是:氟锆酸钾 (K_2ZrF_6) 每吨水溶液 7% 即 70 公斤,氢氟酸 ($40\%\text{HF}$) 每吨水溶液 0.6 升即 600 毫升,助镀剂的浓度范围是,即每立方米水溶液含 6-8% (60-80 公斤) 助镀剂,助镀工艺温度为 $75-85^{\circ}\text{C}$,助镀时间为 2 分钟,助镀处理后再将节齿的基体钢件进行表面镀铝处理,其处理时铝液温度 700°C ,处理时间 6 分钟,钢件由铝液中提升速度为 2000mm/min ,此时在钢表面形成了厚度为 $300\mu\text{m}$ 的铝层,及 $80\mu\text{m}$ 的铝铁合金层。然后将钢件置于电解液中进行表面陶瓷化处理,电解液配比为硅酸钠含量为 40g/L ,钨酸钠含量 30g/L ,试件为阳极,不锈钢容器作为阴极,选择电流密度为 5A/m^2 ,正向电流:负向电流=3:1,处理时间为 3h。

在钢表面采用热浸铝的方法制备铝层成本更为低廉,该方法可在钢表面直接形成铝层及铝铁合金层,不需要扩散,直接能进行铝层的陶瓷化处理,受限制的是采用热浸镀的方法,钢件要承受 720°C 的高温,这样势必要使钢件的强度受到影响,而且工件尺寸不易得到控制,即产生高温形变,而采用真空蒸镀的办法则有效避免了这个问题,当然如果对尺寸要求不高的条件下,热浸镀的方法是较为适宜的。

在整个陶瓷化过程中,合金层的形成尤为重要,合金层太薄则铝层与基体结合的不够紧密,容易产生脱落现象,甚至在等离子体电解氧化过程中就剥落,而太厚又会对镀铝钢材的抗拉等性能产生不利的影响,因此在扩散和热浸镀过程中采用测厚仪监测合金层的厚度,通过控制扩散温度和扩散时间或热浸镀温度、热浸镀时间和提升速度使扩散形成的合金层厚度与原铝层厚度之比为 1:1~1:5。

图 3 是微弧氧化后热浸铝镀层表面的 SEM 照片 (图 4 为图 3b 表面放大的照片),可以看出,经微弧氧化处理后热浸铝镀层表面具有熔化物

凝固的痕迹,存在大小不等的颗粒,颗粒之间彼此连接成为一体,部分颗粒中间存在微小的气孔,气孔周围形貌类似火山喷发后岩浆凝固留下的痕迹,该气孔为放电气孔,是在微弧氧化过程中形成的。试样放入电解液的初始阶段,在试样表面有细小的气泡产生,表面颜色变暗并形成一层铝的氧化膜。该阶段施加的电流较小,电压低,仍然属于普通阳极氧化过程。这一过程对于微弧氧化膜的形成至关重要。只有合适的电解液配方与操作条件才能使微等离子氧化初始阶段形成的膜层致密,保证氧化膜的进一步生长。该阶段试样表面应该出现许多细小、均匀的气泡;如果试样表面有大量的气泡产生,则形成的氧化膜疏松甚至没有氧化膜生成,微弧氧化膜不能进一步生长。普通阳极氧化过程中氧化膜的生长和铝的溶解同时进行,只有氧化膜的生长速度大于铝的溶解速度,才能使氧化膜进一步加厚。否则,只有铝的溶解反应发生,没有氧化膜的形成。因此,为得到一定厚度的氧化膜必须使氧化膜生成速度大于铝的溶解速度。同样,微弧氧化初始阶段情况与普通阳极氧化过程相似,必须控制氧化膜的生成速度大于铝的溶解速度,才能保证进一步氧化反应所需要的氧化膜,有利于提高电压,使局部薄弱部位击穿,氧化膜进一步生长。因为,微弧氧化膜的形成过程是试样表面形成氧化膜后,电阻增大,电压升高,膜层的某些薄弱部位被击穿,在击穿部位温度可达到数千度,足以使铝熔化,所以试样表面留下了许多熔化后凝固的痕迹。在薄弱部位被击穿的同时氧化膜在该处形成,当厚度达到一定值后,又有其他薄弱部位被击穿放电,氧化膜增厚。如此反复发生击穿增厚,就可以看到试样表面有很多游动的微弧跳动,最后在试样表面留下放电气孔。

图5是复合膜截面的扫描电镜照片(没经过腐蚀处理),图6是对应图5的元素面分析结果。宏观上看,复合膜由三层组成,表面层厚度大约 $30\mu\text{m}$,能谱分析表明,该层含50%(wt)Al和50%(wt)O,氧元素面分布示于图6a,符合 Al_2O_3 的化学计量式,结合XRD分析结果,可以认为表面层为 Al_2O_3 层;图6b是图5外表面局部放大的SEM照片,可以看出,实际上表面陶瓷层又由表面疏松层和内部致密层组成,距离表层 $30\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 处(图5颜色较暗的部位)的元素面分析结果示于图6b,该处主要为铝元素;将图5靠近基体的锯齿部分与图6b和图6c铝元素和铁元素的面扫描结合一起分析,该层有铁元素与铝元素组成,为热浸镀铝过程中形成的铁铝化合物层。因而复合膜实质上由四部分组成,即表面疏松层陶瓷层、致密陶瓷层、铝层、铝铁金属间化合物层。

图7是复合膜的磨损失重结果。可以看出,经微弧氧化处理后热浸铝镀层的磨损失重明显减小,耐磨性提高。磨损一定时间后,磨损失重明显升高,这是由于已经磨到了中间铝层的缘故,要想进一步提高复合膜的耐磨性能,需将整个铝层转化为陶瓷层。对复合膜在5%NaCl水溶

液中浸泡实验，实验时间 360 小时，然后进行失重分析。结果表明，复合处理后腐蚀失重仅为 $0.6\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，同样条件下热浸铝镀层的腐蚀失重为 $5.8\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，可见微弧氧化后热浸铝镀层的耐蚀性得以提高。

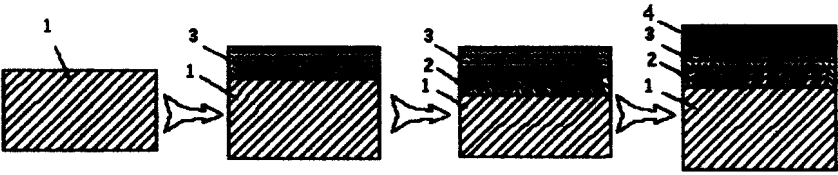


图1

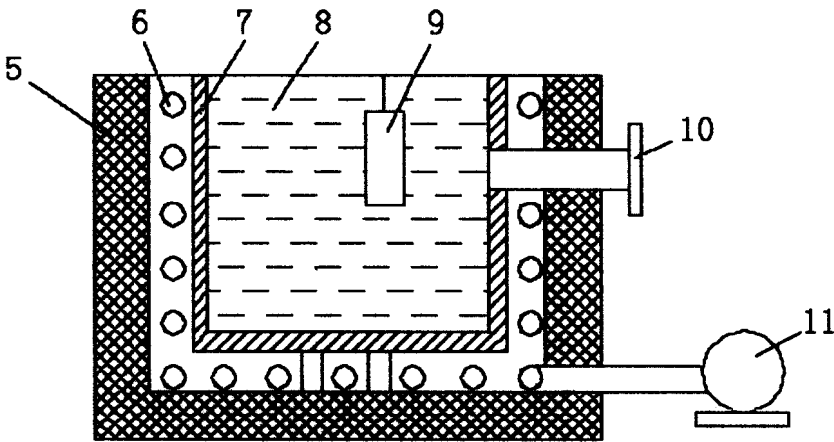
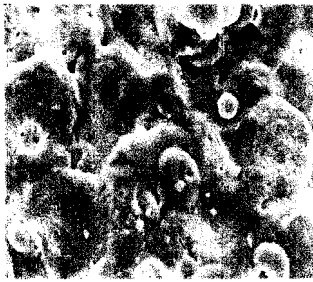
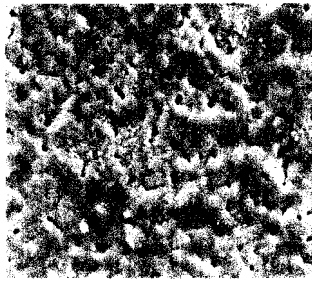


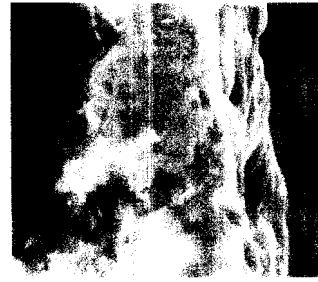
图2



a



b



c

图 3

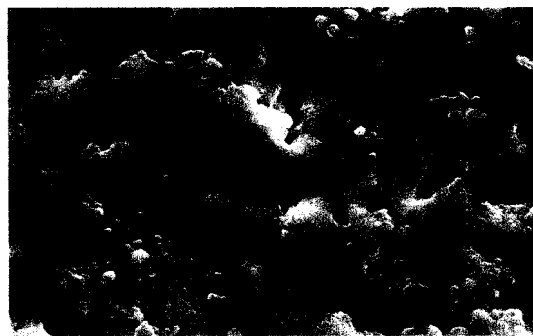


图 4

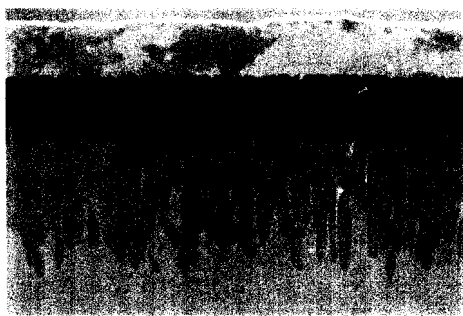
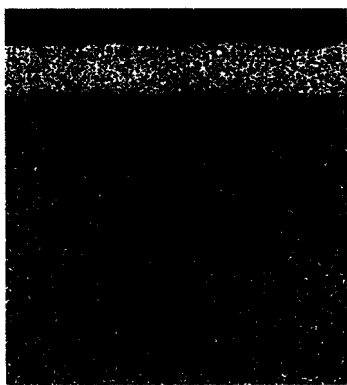


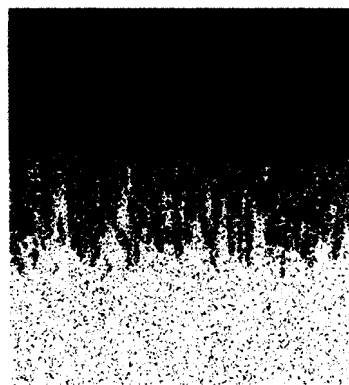
图 5



a



b



c

图 6

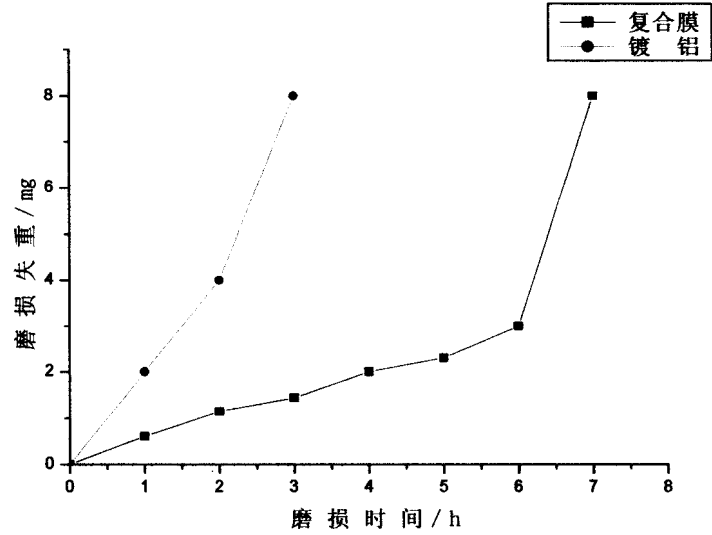


图 7