

恒流阳极氧化 0Cr25Al5 的组织及抗氧化机理

叶逢春, 郭绍义, 汪 伦

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用恒流阳极氧化法,在铁铬铝表面制备抗氧化绝缘膜。对 0Cr25Al5 分别进行恒流 0.2 A/dm²、0.4 A/dm² 阳极氧化 50 min,通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析测试手段观测了氧化膜的显微组织并进行表面形貌分析,探讨不同电流密度对阳极氧化膜表面形貌的影响。结果表明:恒流 0.4 A/dm² 阳极氧化时,绝缘膜层主要由 Al₂O₃ 和 Cr₃O₄ 组成,其表面致密平整,裂纹较少,显著地提高了铁铬铝合金表面抗氧化及绝缘性能。

关键词: 阳极氧化; 铁铬铝; 抗氧化; 表面绝缘

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

0 引 言

铁铬铝电热合金具有电阻率高、电阻温度系数小、耐高温氧化、价格低廉等特点,是目前使用最广泛的金属电热元件材料之一^[1-2]。正常使用的电热元件表面应当存在一层具有保护作用的氧化膜,而商品电热合金材料的表面存在的氧化膜分布情况是不均匀的,其成分含量也达不到预期的要求。常用的改善方法一般为机械法,即在电热体需要绝缘的部位用耐高温绝缘介质,如耐火砖、氧化镁、氧化铝等物质,使电热体隔离开,若将电热丝绕成螺旋形,则必须将每圈拉开,使每圈之间形成一定的间隙^[3]。此外,还有采用热喷涂法、气相沉积法、溶胶-凝胶法等对金属电热元件进行处理以达到表面绝缘的目的。

阳极氧化法是一种常用的表面处理方法,然而目前对铁铬铝电热合金采用阳极氧化进行预氧化处理的报道还较少^[3-7]。本工作拟采用阳极氧化法,在恒流条件下对铁铬铝电热合金进行处理,以期在铁铬铝合金表面获得耐高温绝缘膜。本文对铁铬铝耐高温绝缘膜制备过程、影响因素及绝缘膜的显微组织、组成相、抗氧化机理进行了初步的探索。

1 实验过程

实验材料为 0Cr25Al5,其成分组成为:Cr 23.0%~26.0%,Si 0.2%~0.6%,Al 4.5%~6.5%,余量为 Fe。将 1.5 mm 条状 0Cr25Al5 依次进行丙酮除油,冷去离子水溢流漂洗 1 min,10% HNO₃ 浸渍 5 min,冷去离子水溢流漂洗 1 min 后冷风吹干。采用 EC500 恒电位仪(武汉高仕睿联)恒流阳极氧化 50 min,电流密度分别为 0.2、0.4 A/dm²。恒电位仪采用四电极体系:试样为工作电极和传感器电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。电解液主要成分为 NaOH、KNO₃,体积浓度分别为 150、75 g/L。阳极氧化后,试样用一次蒸馏水清洗,吹干,不进行任何后处理。

用 JSM-5610LV 型扫描电镜(日本 JEOL)观察表面和截面形貌,用 D8 discover X-ray 衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司)分析膜层相组成。

2 结果与讨论

2.1 恒流阳极氧化的实验过程

分别采用恒定电流密度为 0.2、0.4 A/dm² 制备铁铬铝绝缘抗氧化膜。电压随时间的变化如图 1 所示。不同电流密度下的槽电压随时间的变化曲线形状相似,通电开始,槽电压都急剧上升,然后电压增速变缓,电压随时间缓慢上升。不同的是恒定电流密度为0.2 A/dm² 电压在第 90 s 第一次达到峰值 0.448 V;0.4 A/dm² 在第 25 s 达到的峰值为 0.451 V。相比之下,恒流 0.4 A/dm² 达到峰值所需的时间较短,说明电流密度越大,越容易达到峰值。随着反应的进行,两曲线电压最终无限接近,均为 0.475 V 左右。阳极氧化过程中,试样表面出现细小气泡,析出的气泡主要含有[O],[O]是由水的电解产生的,从恒流 0.2 A/dm²,到 0.4 A/dm²,阳极表面产生的气泡随电流密度的增大而增多、变大,反应更加剧烈。同时,试样产生的氢氧化铬部分溶于碱性电解液。因此试样附近产生少量的[Cr(H₂O)₆]³⁺而形成少量的紫色溶液。[Cr(H₂O)₆]³⁺随着电流密度增大而增多,说明氧化铬随电流增大而溶解得较多。整个反应过程无温度明显升高现象,反应平稳。

2.2 阳极氧化膜的显微组织

用万用表测量绝缘膜的绝缘性能表明,恒流 0.2 A/dm² 时电阻达 100 kΩ 以上,0.4 A/dm² 组绝缘电阻达 10 MΩ 以上,绝缘性能达到期望的要求。图 2 所示为试样在不同电流密度条件下恒流阳极氧化 50 min 后的表面 SEM 照片。可以看出恒流 0.2 A/dm² 时得到的氧化膜较薄,基体 0Cr25Al5 合金表面上的划痕较多而且清晰可见并附有大块颗粒(图 2(a))。恒流 0.4 A/dm² 得到的氧化膜进一步增厚,相比前者,表面的纵向裂纹明显消失。这是由于随着电流的增大,反应深入基体内层,表面熔融的程度较高,从而表层较浅纵纹消失,而又由于表面生成物的厚薄不均,从而使膜层存在一定的残余应力,导致表面有细小无序的小裂纹存在(图 2(b))。电流越大,瞬间产生的热量越多,氧和熔融态的生成物越多,同时随着反应的不进行,熔融物在气体从作为放电中心的小孔中溢出的过程中冷却凝固,从而形成如图 2(b)所示表面散布小孔的形貌。而0.2 A/dm²时由于电流密度较低,电流也较低,没有明显的放电中心,加上气体可能从基体表面的犁沟溢出,也是造成如图 2(a)表面形貌孔径较少的原因。

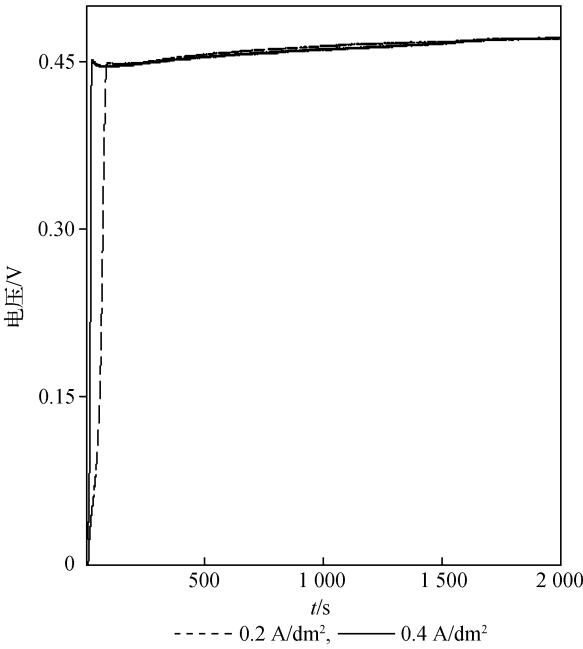


图 1 不同电流密度电压—时间曲线

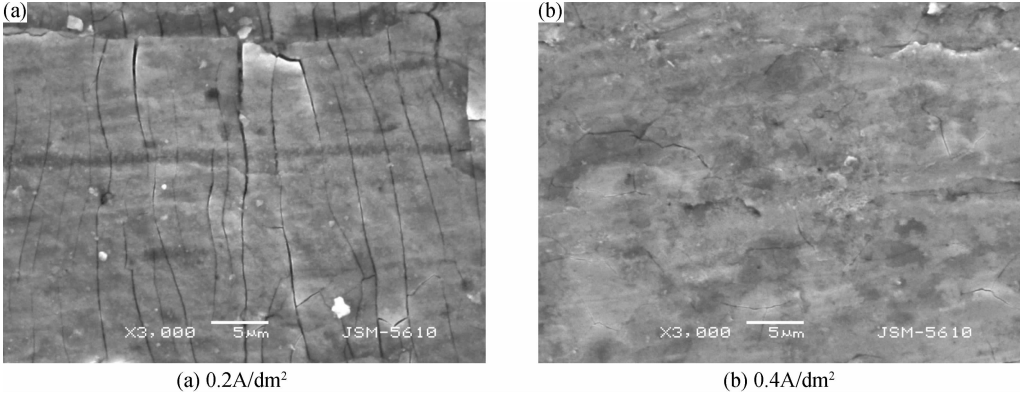


图 2 不同电流密度条件下阳极氧化后表面 SEM 照片

2.3 恒流 0.4 A/dm² 阳极氧化膜的组成相分析

处理前的 0Cr25Al5XRD 图谱如图 3 所示,相的种类较多,主相是铬铝、铝铁的多元合金相,微量相为各元素其他的氧化物。从图 3 中可以看出,来源于在空气中自然氧化 Al₂O₃ 相虽然峰值最高,然而积分区域较小,因此在表面组成相中具有较少的质量分数。其中 Al₂O₃ 为正方晶系的刚玉结构,晶格常数 $a=b=4.718\text{\AA}$, $c=12.818\text{\AA}$ 。用万用表实测电阻,试样各部位均为 0,这是因为在空气中自发形成的氧化物较薄,而且不能形成连续的氧化膜,表面合金未氧化仍然较多,而少量的氧化物又延缓了氧化进程,从而能够使得 0Cr25Al5 在空气中保持导电良好的状态。

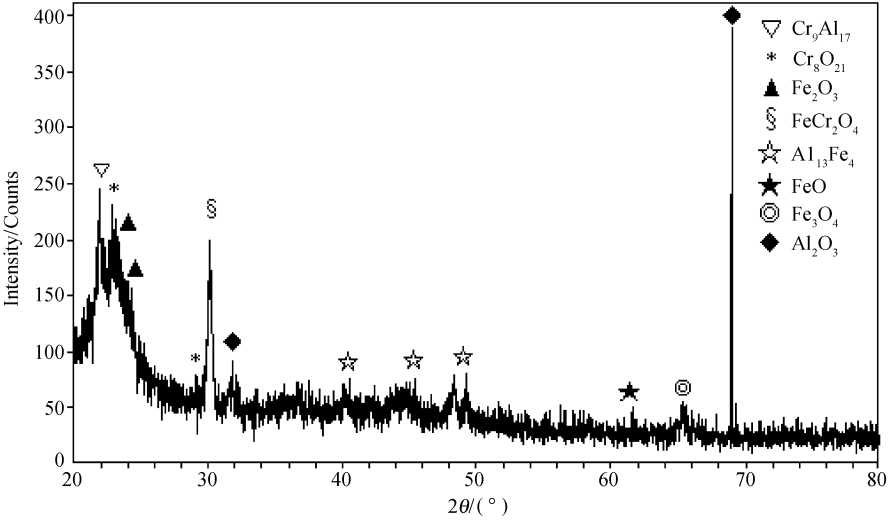


图 3 未处理试样的 XRD 图谱

图 4 为 0Cr25Al5 合金在恒流 0.4 A/dm² 阳极氧化后氧化层的 X 射线衍射图谱。从图 4 中可以看出,相比较处理前的多种相,表面氧化层主要由 Al₂O₃ 与这两种成分构成,其中 Al₂O₃ 相衍射峰与 JCPDS No. 86-1410 标准卡片匹配,空间群是 C2/m,为单斜晶系,晶格常数 $a=11.795\text{\AA}$, $b=2.91\text{\AA}$, $c=5.621\text{\AA}$, $\beta=103.79^\circ$,也即是 θ -Al₂O₃。立方铬尖晶石相(Cr₃O₄)衍射峰与 JCPDS No. 12-0559 对应,Cr₃O₄ 作为稳定相的温度达 1 550~1 707℃,其空间群为 141/amd,正方晶系,晶格常数 $a=b=6.145\text{\AA}$, $c=7.55\text{\AA}$ 。微量刚玉结构的 α -Al₂O₃ 相的出现,说明了阳极放电区等离子体的温度非常高,而且致使氧化膜硬度等性能有了较大提高。电解液的 K⁺ 与 O、Cr 结合形成次要相 KCrO₂,此外还形成了微量铬铁尖晶石(FeCr₂O₄)相,则可能是因为部分产生的 Fe₃O₄ 中的 Fe³⁺ 被 Cr³⁺ 取代。作为最高峰值的是 Al₂O₃,说明本实验制备的绝缘氧化膜在高温条件下也能具备较好的绝缘性能。

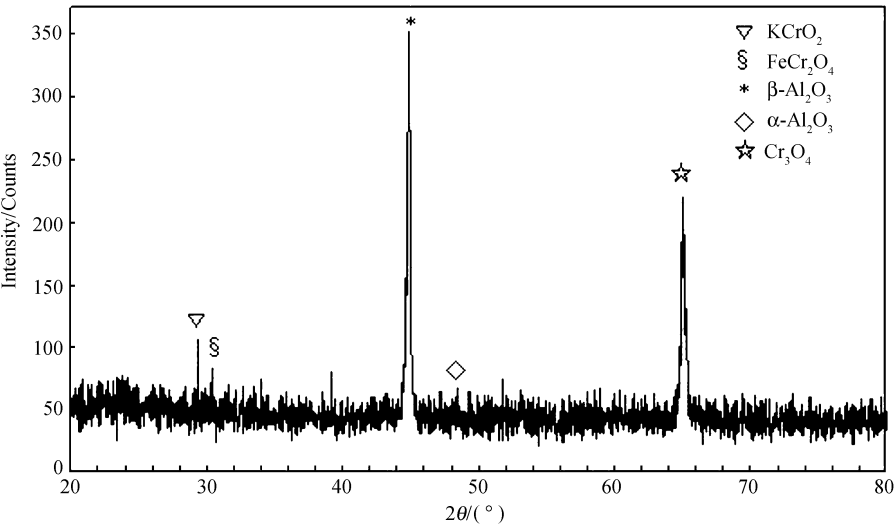


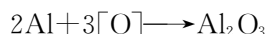
图 4 恒流 0.4 A/dm² 阳极氧化时的 XRD 图谱

2.4 阳极氧化抗氧化机理分析

不少文献研究了多孔铝阳极氧化膜的形成过程和形成机理^[8-10]。Shimizu^[11]等人提出了体积膨胀应力模型,通过观察恒流阳极氧化多孔膜结构,认为多孔膜是向内迁移的 O^{2-} 在基体与氧化铝界面上形成的, Al^{3+} 向外迁移至氧化铝与溶液的界面后,全部进入溶液,并不参与成膜。由于溶解掉的金属的体积大于氧化膜的体积,随着阻挡层的形成出现体积变小的趋势,因此产生拉应力,最终导致了阻挡层外表面裂纹的出现,裂纹处电流密度高、局部高温又使裂纹再度修复,通过多次的裂纹形成和修复形成微孔和多孔层。目前,普遍接受的观点是在磷酸、草酸、硫酸等酸性溶液中能形成多孔的铝氧化膜(阻挡层),铝在阳极氧化过程中先形成致密的氧化膜,再形成多孔型氧化膜。多孔膜的形成是在电解液中阻挡层的溶解或者应力集中引起的。

研究表明,合金中铬元素的存在有助于降低高温在含氧气氛中表面生成连续三氧化二铝层时基体所需的临界铝含量,这种现象称作“第三元素效应(the third element effect)”^[12]。产生这种效应的原因在于:铬作为加入到 Fe-Al 二元合金中的第三种元素,其与氧的亲合力即电势介于 Al 和 Fe 金属之间,以至充当了氧的次要接收者,当与氧结合的主要元素铝由于形成氧化物而在表层的浓度降低时,铬可以减小氧向合金内部扩散的流量。这就使得铝元素从基体向表层扩散的过程中,不会与氧反应而在基体内形成内氧化物,铝得以进一步向表面扩散。

在实验中,电解液不同以往常见的铝阳极氧化使用的酸性溶液,而是强碱溶液。阳极发生的 Al_2O_3 生成和溶解化学反应如下。



在阳极放电产生的高温过程中,合金中的铝不断地从合金内部向氧化膜下扩散,提供还原反应所需要的铝量,还有一部分铝直接同渗入的氧化物形成 Al_2O_3 进入氧化膜。处于阳极的合金元素中,电势最低的铝得到优先氧化,其次是铬,在与 O 的结合过程中还产生了立方铬尖晶石相 Cr_3O_4 。从阳极放电开始,基体的溶解速率小于氧化膜的生成速率,氧化层得以形成和生长,同时仅铝与氧结合生成 Al_2O_3 的过程可以引起体积增加 28%。氧化物产生的体积增加效应对封闭孔隙是有益的,孔隙的逐渐减少使合金表层的氧化速度减缓。随着试件在阳极环境下停留时间的延长,铁铬铝表层中的孔隙会因氧化物的充满而封闭,氧向涂层内部和基体金属方向的扩散速度将迅速下降,最终导致阳极氧化膜内氧化速度下降。从本实验可以看出,电流密度越大,达到氧化速度下降的时间则越短。氧化膜内部的这些氧化物将对氧的扩散和金属原子的互扩散起到很大的限制作用,其结果将会延长氧化膜的保护寿命。

3 结 语

a) 恒流 0.4 A/dm^2 时,生成的膜层较厚,表面绝缘性能好,绝缘电阻达 $10 \text{ M}\Omega$ 以上。

b) 恒流 0.4 A/dm^2 阳极氧化 50 min 后,氧化膜主要由起保护作用的 Al_2O_3 、 Cr_3O_4 及微量刚玉结构的 $\alpha-Al_2O_3$ 构成。

c) 氧化层的形成规律是:在一定电流密度范围内,表面氧化铝的溶解速率小于生成速率,表层铝、铬的氧化的同时伴随基体内层铝向表层扩散还原铬的氧化物形成氧化铝,从而形成致密的氧化层,进而阻止氧向基体内层的扩散,从而表面绝缘。

参考文献:

- [1] 王振东, 宫元生. 电热合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 13-28.
- [2] 武 英, 谢建刚, 曾克里, 等. Fe-Cr-Al 电热合金的研究进展[J]. 有色金属, 1999, 51(4): 83-86.
- [3] 胡 平, 蒙继龙, 黄文波. Fe-Cr-Al 电热合金液浸原位生成绝缘膜的研究[J]. 材料与表面处理, 2001(5): 34-36.
- [4] Lee W, Schwirn K, Strinhardt M, et al. Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium[J]. Nature Nanotechnology, 2008, (3): 234-239.
- [5] 周健儿, 李家科, 江伟辉. FeCrAl 合金表面高温抗氧化陶瓷涂层的制备[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 189-193.

- [6] 吕建琴, 陈代伟, 赵甫良. 铝及铝合金铬酸阳极氧化工艺研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(6): 31-40.
- [7] 刘 妍. Fe-Cr-Al 电热合金的研制与稀土对合金氧化行为的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [8] 郭等柱, 侯士敏, 薛增泉, 等. 铝表面条纹状准有序结构的 AFM 研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 961-965.
- [9] 郭鹤桐, 王 为. 铝阳极氧化的回顾与展望[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 43-45.
- [10] 刘红雯, 郭海明, 王业亮, 等. 阳极氧化铝模板表面自组织条纹的形成[J]. 物理学报, 2004, 53(2): 656-660.
- [11] Shimizu K, Kobayashi K, Thompson G E, et al. Development of porous anodic films on aluminium[J]. Philosophical Magazine A, 1992, 66(4): 300-308.
- [12] Stott F H, Wood G C, Stringer J. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales[J]. Oxid Metal, 1995, 44(1-2): 113-143.

The Organization and Anti-oxidation Mechanism of the 0Cr25Al5 Anodic Oxide Film by Constant Current Anodic Oxidation

YE Feng-chun, GUO Shao-yi, WANG Lun

(School of Machinery & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Using constant current anodization, the surface of the iron chrome aluminum antioxidant insulating film is prepared. It takes 50 minutes which have anodized 0Cr25Al5 respectively in two groups under the constant electrical current consistency of 0.2 A/dm² and 0.4 A/dm². X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) analysis of testing methods are used to observe the oxide film surface microstructure and morphology analysis. The paper then discusses the different current density of anodic film on the surface morphology. The results show that the insulating film composed mainly of Al₂O₃ and Cr₃O₄, dense smooth surface, small cracks when in constant current 0.4A/dm² oxidation. The surface of alloy Fe-Cr-Al oxidation and insulation capability has been significantly increased.

Key words: anodic oxidation; Fe-Cr-Al; antioxidant; surface insulation

(责任编辑: 杨元兆)