

铝层对热浸铝/等离子体电解氧化复合涂层界面应力的影响

吴振强，夏原，关永军

(中国科学院力学研究所，北京 100080)

摘要：采用有限元方法分析法向均布接触载荷作用下，铝层对热浸铝/等离子体电解氧化(HDA/PEO)复合涂层表面和界面处应力场的影响，并与梯度涂层和单层涂层作了对比分析。计算表明：铝层的存在，使复合涂层表面的拉应力有所增大，同时可缓解界面处的剪切应力。研究结果表明：固定陶瓷层和FeAl层厚度不变，当铝层与涂层总厚度比为0.06~0.1时，涂层表面拉应力和界面剪切应力值均较低，可改善复合涂层的综合力学性能。

关键词：钢基；铝层；复合涂层；界面应力；有限元分析

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A 文章编号：1009-6264(2006)02-0103-05



等离子体电解氧化(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)又称为微弧氧化，是一种可直接在Al、Mg、Ti等阀金属表面原位生长陶瓷层的新技术^[1-3]。近年来，PEO与其他表面技术复合应用于钢铁表面处理方面得到广泛关注，如HDA/PEO复合技术^[4,5]，热喷涂/微弧氧化复合技术^[6]等，工艺过程是先采用热浸镀^[7-9]或热喷涂等技术在低碳钢表面制备铝层，然后在电解液中把铝层氧化成陶瓷涂层。如图1所示，HDA/PEO复合涂层主要由FeAl层、铝层、陶瓷层组成，该涂层体系的显著特点是在FeAl层和陶瓷涂层间存在一铝层，其厚度可通过工艺调节^[4,8,9]。当涂层受到接触、摩擦力、热等外载荷时，铝层对复合涂层性能的影响以及对涂层优化控制的研究，已成为等离子体电解氧化复合技术研究的难点之一。

Van der Zwagg^[10]早在上世纪80年初就采用有限元方法(Finite element method, FEM)研究半空间涂层/基体体系。有限元方法在涂层失效分析、涂层应力设计^[11]、涂层优化设计等多方面成为评价涂层体系的有效方法。Houmid Bennani^[12]使用有限元方法对单层薄硬涂层(DLC、TiN、TiCN)进行了应力分析。Djabella^[13]对单层、双层和多层涂层系统进行了有限元计算，表明涂层的厚度、弹性模量比和摩擦系数等

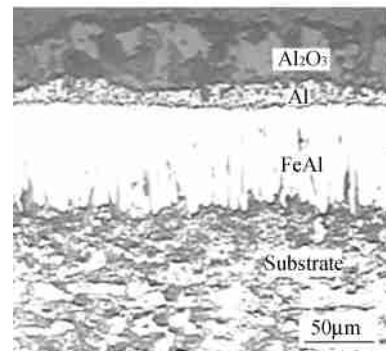


图1 HDA/PEO涂层截面组织

Fig. 1 Cross-section structure of HDA/PEO coatings

对涂层的表面和界面应力具有很大影响。

本文从力学分析出发，利用ANSYS软件建立HDA/PEO复合涂层的有限元模型，研究在均布接触载荷下涂层/基体应力场的分布，与单层涂层和梯度涂层的计算结果作了对比分析。研究中，侧重计算铝层的厚度比对涂层表面和界面应力影响，从而为正确评价铝层的作用，优化并建立钢基铝层复合涂层匹配模式提供依据。

1 HDA/PEO复合涂层有限元模型

1.1 载荷情况

在多层涂层体系接触分析时，边界的压力分布有多种形式。一种是根据弹性接触的Hertz理论，当弹性球体与弹性半空间体接触时，它们之间的接触区域是一个半径为a的圆域，其压力分布^[12,14]为：

$$P = P_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad (1)$$

P_0 是接触区域中心处的最大压力。另一种接触压力

收稿日期：2005-07-04；修订日期：2005-09-19

基金项目：国家自然科学基金(50071066)

作者简介：吴振强(1979→)，男，中科院力学所在读博士，从事钢表面陶瓷化研究和有限元分析。

通讯作者：夏原，研究员，博导，010-62631126，E-mail：xia@imech.ac.cn。

分布形式是认为在接触区域压力为均值 P_0 , Jfagan^[15] 在分析金刚石涂层应力分布时,采用了均布接触压力形式。本文着重研究铝层的影响,假定钢基铝层复合涂层表面光滑,不考虑涂层表面的粗糙度,有限元分析时采用均布载荷分布如图 2 所示,其中 P_0 为接触区域的压力, a 为接触宽度的 $1/2$, t 表示涂层的总厚度, t_1, t_2, t_3 分别表示 Al_2O_3 层、Al 层和 FeAl 层的厚度。 Al_2O_3 层与 Al 层的界面称为 Interface1, Al 层与 FeAl 层的界面称为 Interface2, 靠近基体的界面称为 Interface3。

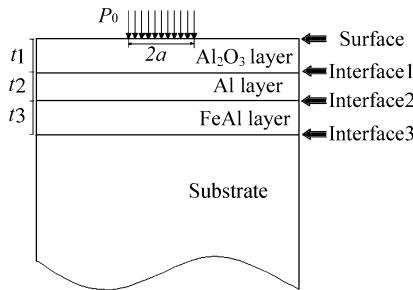


图 2 HDA/PEO 涂层接触压力分布图

Fig. 2 Contact pressure distribution of HDA/PEO coatings

1.2 HDA/PEO 复合涂层有限元模型描述

对 HDA/PEO 复合涂层进行有限元分析时,可把基体看作半无限空间体,假定各分层之间、涂层与基体间是理想结合,即涂层与基体、分层之间完全结合在一起的,无相对滑动。在界面上,剪切应力和 y 向正应力保持连续。

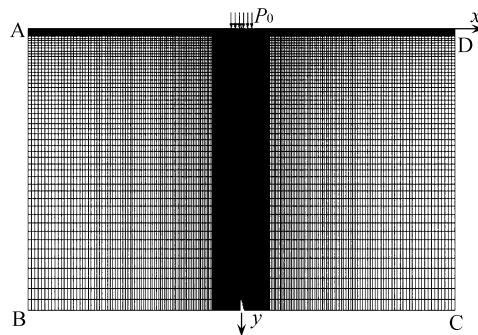


图 3 HDA/PEO 涂层有限元模型

Fig. 3 FEM model of HDA/PEO coatings

建立 HDA/PEO 复合涂层平面应变有限元模型如图 3 所示,采用四节点单元 PLANE42,在涂层表面 $|x| = a$,施加均布压力 P_0 。根据文献[12,13]可知接触压力影响区域很小,模型长度和宽度取为 $30a$ 和 $20a$,可满足求解精度要求。边界 BC 施加 x 向和 y 向位移约束,边界 AB、CD 为自由边界。

本文是对钢基铝层复合涂层进行有限元弹性分析,取 P_0 为 100 MPa , a 为 $250 \mu\text{m}$ 。为获得涂层和界面处的精确解,对涂层和 $|x| < 2a$ 的区域进行网格细化,其它区域采取网格尺寸成梯度变化的形式如图 3 所示,单元总数为 26640 个。有限元模型参数设置如表 1 所示。

表 1 HDA/PEO 有限元模型参数

Table 1 Parameters of HDA/PEO FEM model

Model parameters	Steel substrate	FeAl layer	Al layer	Al_2O_3 layer
Elastic modulus/GPa	210	259	70	390
Poisson ratio	0.28	0.3	0.33	0.3
Layer thickness/ μm	5000	50	25	50

2 计算结果与分析

2.1 HDA/PEO 涂层应力场分析

涂层表面的拉应力和界面处的剪切应力是涂层失效的主要原因,表面拉应力过大导致表面裂纹产生,过大的剪切应力导致涂层在界面处剥落。因此重点研究铝层对涂层表面和界面处的应力影响。

2.1.1 应力场的分布

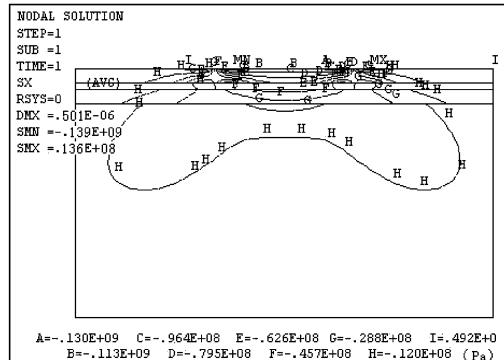


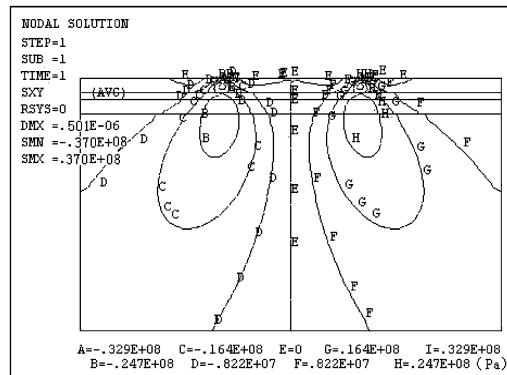
图 4 正应力 σ_{xx} 等值线分布

Fig. 4 Contour distribution of normal stress σ_{xx}

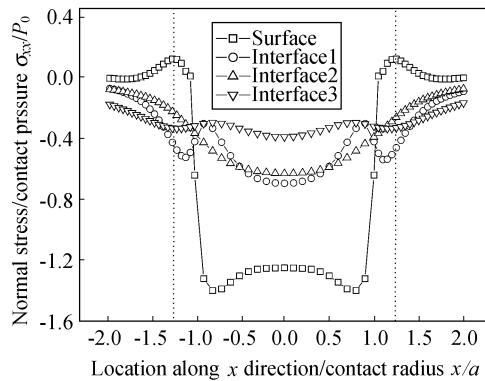
由于接触载荷影响范围较小,选取 $|x| < 3a$, $y < 3a$ 区域内的单元进行分析,由图 4 可知,正应力 σ_{xx} 在接触区域涂层内为压应力,在接触区域之外为拉应力。在界面处等值线间断,说明在界面处应力 σ_{xx} 是不连续的。由图 5 可知,在界面处剪切应力 τ_{xy} 是连续的。由于载荷和模型的对称性,剪切应力 τ_{xy} 是关于 y 轴反对称的,在接触区域边界处涂层及基体附近的剪切应力较大。

2.1.2 HDA/PEO 涂层表面和界面处应力分布

如图 6 所示,表面拉应力最大值位于 $x = \pm 1.25a$ 附近,其值约为 $0.14 P_0$ 。在接触区域内,表

图5 剪应力_{xy}等值线分布Fig. 5 Contour distribution of shear stress σ_{xy}

面和界面正应力_{xx}均为负值,为压应力,从表面到基体,其值从 $1.4 P_0$ 迅速减少到 $0.3 P_0$ 左右。在接触区域外,_{xx}由压应力迅速转化为拉应力,而在界面处 $|x| < 2a$ 范围内,仍为压应力。当距离接触区域较远处,界面应力_{xx}由压应力转化为拉应力,与涂层表面最大拉应力相比,其值较小。

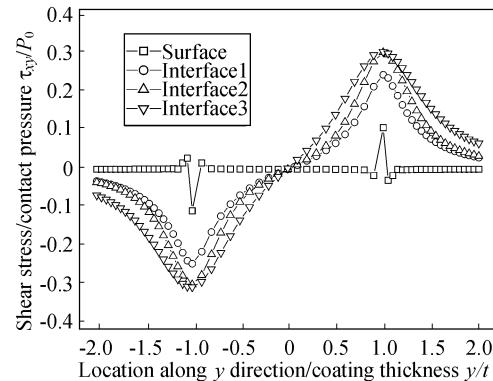
图6 表面和界面正应力_{xx}/P₀分布Fig. 6 Normal stress σ_{xx}/P_0 on surface and interfaces

计算结果表明:接触区域表面正应力_{yy}约为均值,与边界条件相吻合;从涂层表面到基体,_{yy}数值逐步减小,但幅值变化不大。在接触区域外,涂层和界面的正应力_{yy}数值迅速减小,当 $x = \pm 2a$ 时,_{yy}值已趋近于零值。

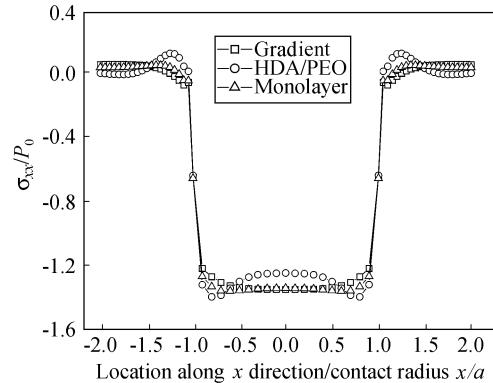
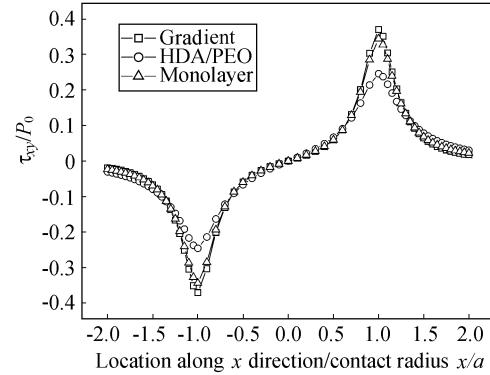
图7描述了涂层表面和界面剪应力_{xy}变化情况,涂层表面剪切应力近似为零,界面剪应力_{xy}最大值位于 $x = \pm a$ 附近,其值约为 $0.3 P_0$,且由表层到基体界面上的剪应力_{xy}的最大值是逐渐增大的。

2.2 HDA/PEO涂层与单层、梯度涂层应力比较分析

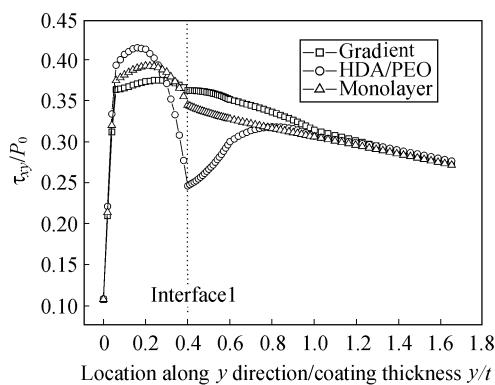
单层陶瓷涂层的厚度取为 $50\mu\text{m}$,弹性模量 E 为 390GPa ,泊松比 ν 为 0.3 。梯度涂层的总厚度和各层

图7 涂层和界面剪应力_{xy}/P₀分布Fig. 7 Shear stress σ_{xy}/P_0 on surface and interfaces

厚度与HDA/PEO涂层厚度相同,其弹性模量和泊松比从表面到基体呈梯度变化,取值分别为 $E:390\text{GPa}/330\text{GPa}/270\text{GPa}/210\text{GPa}$, $\nu:0.3/0.293/0.286/0.28$ 。计算结果如图8~图10所示。

图8 表面正应力_{xx}/P₀比较图Fig. 8 Comparison of normal stress σ_{xx}/P_0 on the surface图9 涂层界面1剪应力_{xy}/P₀比较图Fig. 9 Comparison of shear stress σ_{xy}/P_0 of on the interface1

由图8可知,当HDA/PEO、梯度和单层涂层的表面正应力_{xx}为拉应力时,数值都不大,梯度和单层涂层变化趋势类似,两者数值相差不大。HDA/PEO涂层表面的最大拉应力略大于其它两种涂层,其最大值约

图 10 在 $x = a$ 处 y 向剪应力 τ_{xy}/P_0 比较图Fig. 10 Comparison of shear stress τ_{xy}/P_0 at $x = a$

为最大压应力的1/10左右。

图9是陶瓷层与铝层界面处的剪应力沿水平方向的变化情况,从图中可看出梯度涂层对界面处剪应力影响不大,而HDA/PEO涂层中的铝层可大大缓解界面处的剪应力。图10是在接触载荷边界处($x = a$)剪应力从表面到基体的变化情况,从图中可看出,与单层和梯度涂层相比,HDA/PEO涂层是以铝层为分界线把涂层剪应力场划分为两个区域,在陶瓷层与铝层界面处,剪应力 τ_{xy} 最大值减小约28%,在靠近表面的区域,涂层内的最大剪切应力 τ_{xy} 增加约10%,表明铝层对涂层界面处剪切应力影响较大。

2.3 铝层厚度比对涂层表面和界面应力影响

为简便直观表达钢基铝层复合涂层截面结构,此处借鉴三元相图中成分三角形的表示方法,用一个等边三角形ABC表示HDA/PEO复合涂层的厚度配比,称之为HDA/PEO涂层厚度配比图,用 η 、 ζ 、 ϵ 分别表示 Al_2O_3 层、Al层和FeAl的厚度比(如图11)。图中点A、B、C表示FeAl、Al、 Al_2O_3 单层涂层。不同厚度比的HDA/PEO涂层体系,在三角形内有唯一点相对应。表1中涂层的厚度体系可用三角形ABC内的一点 P_1 表示,过该点做各对边的平行线,则线段 Bc_1 、 Ab_1 、 Ca_1 分别表示 Al_2O_3 层、Al层和FeAl层的厚度比。

由图2可知, η 、 ζ 、 ϵ 的数值用涂层各个分层的厚度表示为: t_1/t 、 t_2/t 、 t_3/t ,三个厚度比之间的关系满足式(2)。

$$\eta + \zeta + \epsilon = 1 \quad (2)$$

取陶瓷层和FeAl层的厚度值均为 $50\mu\text{m}$,比值为1:1。复合涂层有限元模型的其它参数保持不变,只改变铝层的厚度,则此时的涂层厚度体系点位于图11中的直线BD上,随Al层厚度比 ζ 的减小,涂层厚

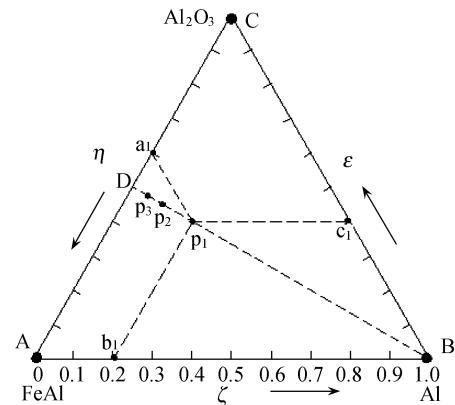


图 11 HDA/PEO 涂层厚度配比图

Fig. 11 Diagram of thickness ratio of HDA/PEO coatings

度体系点逐渐靠近点D。当Al层的厚度分别取为 $25\mu\text{m}$ 、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $6.25\mu\text{m}$ 时(即 $\zeta = 0.2, 0.11, 0.06$),复合涂层的厚度体系点分别位于 P_1, P_2, P_3 ,其相应的涂层表面和界面处应力分布,如图12、图13所示。

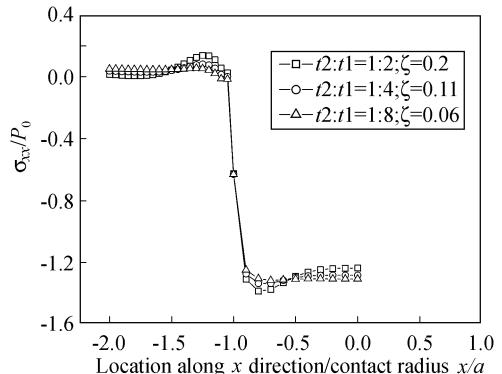
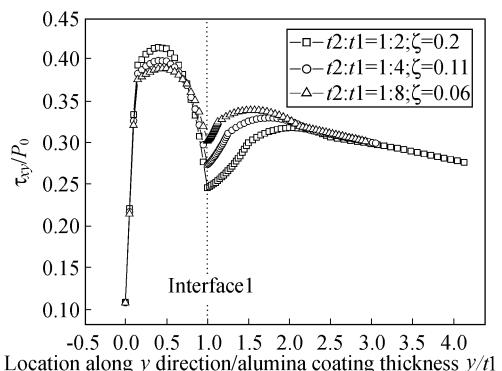
图 12 不同厚度比 表面应力 σ_{xx} 比较图Fig. 12 Comparison of surface stress σ_{xx} with different thickness ratio图 13 不同厚度比 在 $x = a$ 处 y 向剪应力 τ_{xy} 比较图Fig. 13 Comparison of Shear stress τ_{xy} with different thickness ratio at $x = a$ along y direction

图12是铝层厚度比对涂层表面应力的影响情况,由图可知,变化时表面最大压应力约为 $1.4 P_0$,

当从0.2减小到0.06,涂层表面最大正压力从0.14 P_0 降低到0.05 P_0 左右,表明铝层厚度比对表面正应力影响幅度较大,而对表面压应力影响较小,通过调节能够有效的降低涂层表面拉应力数值。由图13可知,铝层厚度比对界面处和陶瓷层内的剪切应力也有很大影响,随的减小,陶瓷层内的最大剪切应力减少,界面处的剪切应力有所增大。一般来说,陶瓷材料抗拉能力弱而抗压能力强,抗拉强度约为抗拉强度的1/10左右。因此,与单层和梯度涂层相比,当铝层厚度比在0.1~0.06范围时,HDA/PEO涂层表面最大拉应力值较低,远小于涂层表面最大压应力的1/10,可有效预防涂层表面由于拉应力而产生表面裂纹。此外,陶瓷层与铝层界面处的剪应力也较低,能够防止涂层从基体脱落,从而提高了涂层的综合力学性能。

3 结论

1) 当钢基复合涂层承受均布载荷 P_0 时,正应力

σ_{xx} 从表面到基体急剧下降,在接触区域内为压应力,在接触区域外逐步转化为拉应力,且涂层表面最大拉应力出现在表面 $x = \pm 1.25a$ 附近,其值约为0.14 P_0 ;界面上剪切应力 τ_{xy} 由外向内逐步增大,界面上最大剪切应力位于 $x = \pm a$ 附近,其值约为0.3 P_0 ;

2) 涂层内剪切应力场以铝层为分界线划分为两个区域,在涂层界面处的剪切应力最低,铝层的存在也使涂层表面的拉应力有所增大;

3) 当减小复合涂层中铝层的厚度比时,涂层表面的拉应力会降低,界面处的剪应力会相应提高;当为0.06~0.1时,涂层表面的拉应力远小于涂层最大压应力的1/10,界面处的剪应力小于单层和梯度涂层界面剪应力值;

4) 铝层的存在,可缓解涂层界面处的剪切应力,防止涂层脱落。适当调节铝层厚度比,可减小涂层表面的拉应力,防止涂层表面裂纹的产生,使涂层具有更优的力学性能。

参 考 文 献

- [1] Yerokhin A L , Nie X , et al . Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface and Coatings Technology , 1999 , 122 : 73 - 93 .
- [2] Wenbin Xue , Zhiwei Deng , et al . Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cr-Mg alloy [J]. Thin Solid Films , 2000 , 372 : 114 - 117 .
- [3] 关永军,夏原.等离子体电解沉积的研究现状[J].力学进展,2004,34(2):237~250.
Guan Yong-jun,Xia Yuan. Review on plasma electrolytic depositon[J]. Advances in Mechanics ,2004 ,34(2) :237 - 250.
- [4] Yu Sheng-xue , Xia Yuan , et al . Formation and structure of composite coating of HDA and micro-plasma oxidation on A3 steel [C]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China ,2004 ,14 ,Suppl. 2 :310 - 314 .
- [5] 解世岳,王从曾,等.碳钢热浸铝及微弧氧化研究[J].轻合金加工技术,2003,31(9):35~38.
Xie Shi-yue , Wang Cong-zeng , et al . Research of hot-dip aluminum and micro arc oxidation on surface of carbon steel [J]. Light Alloy Fabrication Technology , 2003 ,31(9) :35 - 38 .
- [6] Shen De-jiu , et al . Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on steel using a combined technique [J]. Trans Mater Heat Treat , 2004 ,25(5) :1076 - 1079 .
- [7] 夏原,姚枚,等.A3钢热浸铝镀层生长规律的影响因素[J].中国有色金属学报,1996,6(1):74~77.
Xia Yuan , Yao Mei , et al . The affecting of temperature and time to the growth of hot-dip aluminizing coating on A3 steel [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals ,1996 ,6(1) :74 - 77 .
- [8] 夏原,于升学,等.超声振动对热浸稀土铝表面厚度的动力学分析[J].钢铁研究学报,2003,15(6):67~70.
Xia Yuan , Yu Sheng-xue , et al . Dynamics analysis of surface layer thickness growth of hot dip RE-Al coating under ultrasonic vibration field [J]. Journal of Iron and Steel Research ,2003 ,15(6) :67 - 70 .
- [9] 夏原,董延,等.热浸铝过程中表面层厚度动态控制模型[J].中国有色金属学报,2003,13(5):1201~1205.
Xia Yuan , Dong Yan , et al . Surface coating control model of hot dip aluminizing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals ,2003 ,13(5) :1201 - 1205 .
- [10] Van der Zwaag S , Field J E . The effect of thin hard coatings on the hertzian stress field [J]. Mag Al ,1982 ,46 :223 - 231 .
- [11] Uhlmann E , Klein K . Stress design in hard coatings [J]. Surface and Coatings Technology ,2000 ,131 :448 - 451 .
- [12] Houmid H , Bennani , et al . Finite element model of elastic stress in thin coatings submitted to applied forces [J]. Surface and Coatings Technology ,1999 ,111 : 80 - 85 .
- [13] Djabella H . Finite element comparative study of elastic stresses in single ,double layer and multilayered coated systems [J]. Thin Solid Film ,1993 ,235 :156 - 162 .
- [14] Johnson KL . Contact Mechanics [M]. Cambrige ,1985 .
- [15] Jfagan M , et al . Finite element analysis of the contact stresses in diamond coatings subjected to a uniform normal load [J]. Diamond and Related Materials , 2000 ,9 :26 - 36 .

Key words:bright annealing ;304 stainless steel ;corrosion resistance
Analysis on the effect of aluminium layer on interface stresses in HDA/MPO composite coatings

WU Zhen-qiang , XIA Yuan ,GUAN Yong-jun (Institute of Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 ,China)

Trans Mater Heat Treat , 2006 ,27 (2) : 103 ~ 107 ,figs 13 ,tabs 1 ,refs 15.

Abstract: Using finite element method (FEM) , the effect of aluminium layer on stresses field of hot dip aluminum/plasma electrolytic oxidation (HDA/PEO) composite coatings subjected to uniform normal contact load were investigated , and the computational results were compared with single , graded coatings. The results show that aluminium layer makes the tensile stress on surface of coatings increased slightly , but makes the shear stress on interfaces decreased greatly. Moreover , when the thickness of ceramic layer and FeAl layer is constant and the thickness ratio of aluminium layer to total thickness is between 0.06 ~ 0.1 , the stresses on surface and interfaces of the coatings are both small ,and the mechanical properties of the composite coatings can be improved.

Key words:aluminium layer ; composite coatings ; interface stresses ; FEM analysis

Thermal diffusion of Zn/Sn coating on magnesium alloy at low temperature

ZHU Li-qun¹ ,SHAN Da-ran¹ ,JIN Yan¹ ,HUANG Xing² (1. School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China ; 2. Polymer Materials Department , School of Material Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 201800 , China)

Trans Mater Heat Treat , 2006 ,27 (2) : 108 ~ 113 ,figs 10 ,tabs 1 ,refs 13.

Abstract:The micro-morphology and phase structure of Zn/Sn layer electroplated on magnesium alloy substrate by thermal diffusion treatment at 190 °C were investigated with XRD ,SEM and Darken Garry theory. The results show that Sn can diffuse into Zn electroplated layer at 190 °C ,and form Mg₂Sn compound. It ' s not found compound or solid solution of Zn and Mg. The diffusion rate of Sn and Mg in Sn electroplated layer is faster than that of Sn in the Zn/Sn plated multi-layer. During low temperature treatment ,the plating Zn layer can not diffuse into magnesium alloy ,but the microstructure of the Zn layer can be changed.

Key words:magnesium alloy ;thermal diffusion at 190 °C ;Zn coating ;Sn coating

Study on particulate reinforced iron matrix coating produced by plasma jet surface metallurgy

CHEN Hao¹ ,LI Hui-qi^{1,2} (1. School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China ; 2. School of Materials Science , Shandong University of Science and Technology , Qingdao 266510 , China)

Trans Mater Heat Treat , 2006 ,27 (2) : 114 ~ 117 ,figs 4 ,tabs 0 ,refs 9.

Abstract:The in situ particle reinforced Fe-matrix composite coating on a low carbon steel was prepared by plasma jet surface metallurgy using Fe , C,W , Cr , Al alloy powders. The microstructure and the distribution of in situ particles in the coating were observed by optical microscope , scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The results show that metallurgical bonding is obtained between coating and substrate , and the microstructure of the coating is mainly composed of -Fe , (Fe , Cr , W ,Nb)₇C₃ and AlFe particles which are synthesized in situ and dispersively distributed in the coating. Because of solid solution hardening , dispersion strengthening and grain refinement strengthening , the microhardness of Fe-matrix coating can be enhanced and the maximum hardness of the coating is 830HV0.1.

Key words:plasma jet surface metallurgy ; particulate reinforced ; composite coating ; microstructure

Influence of negative potential on the growth of ceramic coatings on magnesium alloy in the process of plasma microarc oxidation

HE Hong-hui ,ZENG Qing-sheng ,WANG Tian-shi ,HUO Tian-cheng ,HE Jie ,DU Jian-cheng (Key Lab of Radiation Beam Technology and Material Modification of National Ministry of Education ; Institute of Low Energy Nuclear Physics , Beijing Normal University ; Department of Material Science and Engineering , Beijing Normal University , Beijing 100875 ,China)

Trans Mater Heat Treat , 2006 ,27 (2) : 118 ~ 121 ,figs 5 ,tabs 1 ,refs 7.

Abstract:The oxide film on AZ31 magnesium alloy prepared by plasma microarc oxidation under different potential was investigated. The characteristics such as the thickness and corrosion resistance of the coatings were compared while the applied negative potential was changed. The effect of negative potential in different solutions and the second discharge phenomenon was emphatically discussed. It is found that the lower negative potential can favor the growth of oxide film with better properties. The higher negative potential will increase the growth rate of film. However , an intensive second discharge phenomenon is observed under high negative potential , which increases porosity of the film and leads to the decrease of the corrosion resistance.

Key words:magnesium alloy ; plasma microarc oxidation ; negative potential

Microstructure and forming mechanism of TiC/Fe composite