铝合金焊接区喷射式微弧氧化陶瓷层耐腐蚀性研究

邱骥，帅刚，蔡嘉辉

（装甲兵工程学院 装备维修与再制造工程系，北京 100072）

摘　要：目的　研究喷射式微弧氧化对改善铝合金焊接区耐腐蚀性能的可行性。**方法**　使用自行研制的喷射式微弧氧化设备，在铝合金焊接区表面制备一层陶瓷膜，并在同等参数下制备一层浸入式微弧氧化陶瓷层进行对比。通过扫描电镜观察陶瓷膜表面和截面的微观形貌，并对陶瓷膜截面进行元素分析；分别利用铜加速盐雾腐蚀实验和动电位极化实验检测陶瓷膜的耐腐蚀性能，分析陶瓷膜的耐腐蚀性能。**结果**　两种方法制备的陶瓷膜微观形貌相似，表面都有许多“火山口”状产物并伴有裂纹，截面疏松多孔，主要元素为 Al 和 O；经 240 h 盐雾腐蚀后，3 种试样均有不同程度的腐蚀，其中铝合金焊接基体腐蚀最严重，浸入式、喷射式次之，其腐蚀失重率分别是 0.0072，0.0039，0.0023 g/cm^2；极化曲线显示，铝合金基体、焊接基体、浸入式陶瓷膜、喷射式陶瓷膜腐蚀电位分别为 −0.794，−0.742，−0.615，−0.578 V，耐腐蚀性依次增强。**结论**　喷射式微弧氧化陶瓷层耐腐蚀性能表现较好，基本达到制备要求，在不适于浸入式微弧氧化的条件下可采用喷射式方法处理。

关键词：铝合金；焊接区；微弧氧化；喷射式；微观组织；耐腐蚀性

中图分类号：TG174.45　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2015)12-0116-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.019

Corrosion Resistance of Ceramic Coatings Prepared by Spraying Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloy Weld Zone

QIU Ji, SHUAI Gang, CAI Jia-hui

(Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: Objective To study the feasibility of using spraying micro-arc oxidation to improve the anti-corrosion property of aluminum alloy weld zone. **Methods** A ceramic coating was prepared on the aluminum alloy weld zone using a self-developed spraying micro-arc oxidation equipment, and compared with a ceramic coating prepared by immerging micro-arc oxidation using the same parameters. The surface and cross-section microstructure of the ceramic coating were observed by SEM, and the elemental composition of ceramic coating cross-section was analyzed. CASS corrosion test and potentiodynamic polarization curve experiment were used respectively to test the anti-corrosion performance of the coating, and analyze the corrosion resistance of the coating. **Results** The ceramic coatings prepared with the two different methods showed similar microstructure, there were many "craters" on the surface, accompanied by cracks. The cross-section was loose and porous. The major elements were Al and O. All three types of sam-

收稿日期：2015-09-28；**修订日期：**2015-10-18

Received：2015-09-28；**Revised**：2015-10-18

基金项目：装备预先研究项目(51327040101)

Fund：Supported by the Equipment Pre-research Program(51327040101)

作者简介：邱骥(1978—)，男，河北人，助理研究员，主要从事表面工程及装备维修技术研究。

Biography：QIU Ji(1978—), Male, from Hebei, Assistant research fellow, Research focus: surface engineering and equipment maintenance technology.

ples were corroded to varying degrees after 240 h salt spray corrosion. The aluminum alloy weld substrate was most severely corroded, followed by immerging and spraying samples, with corrosion weight loss ratios of 0.0072, 0.0039, 0.0023 g/cm^2, respectively. The results of polarization curves showed that the corrosion potentials of aluminum alloy substrate, weld substrate, immerging ceramic coating and spraying ceramic coating were −0.794, −0.742, −0.615 and −0.578 V, respectively. **Conclusion** The corrosion resistance performance of ceramic coating prepared by spraying micro-arc oxidation was relatively good, reaching the preparation requirements. The spraying method could be used in conditions that the immerging method was not suitable.

KEY WORDS: aluminum alloy; weld zone; micro-arc oxidation; spraying; microstructure; corrosion resistance

铝合金性能优异,但耐磨损性能差、表面硬度低、易腐蚀,制约了其应用[1],特别是铝合金焊接区成分和结构的改变、残余应力和焊接缺陷等原因,使得铝合金装备局部很容易发生点蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳断裂以及磨损擦伤等破坏[2—3]。随着军事发展,越来越多的装备采用铝合金材质,其中又大量使用了焊接工艺,由于使用环境恶劣,铝合金腐蚀问题严重影响了它的使用[4—6]。为了改善这些缺点,有必要对铝合金进行表面处理。

传统的浸入式微弧氧化(Micro-arc Oxidation,简称MAO)技术是最近几十年从普通的阳极氧化基础上发展而来的。将铝、镁、钛等阀金属浸入于电解液中,通过高压放电,使其表面的钝化膜击穿,形成放电通道,产生火花放电现象,电解液中的等离子体则经通道与熔融的铝基体反应形成氧化铝陶瓷相的产物[7—9]。

大型装备局部易发生腐蚀失效,而现场维修时大型零部件难以拆卸,并且零部件体积庞大,拆卸、运输、安装等难度大、费用高,降低了维修效率,增加了维修的成本。另外,拆卸后的零部件进行表面处理后,在运输和安装过程中由于接触和撞击,很容易使得膜层脱落,脱落的区域在腐蚀环境中更容易被腐蚀,进而加速整体的腐蚀速率[10—12]。因此,研制和使用便捷、时效的局部处理方法迫在眉睫。本文自行研制喷射式微弧氧化设备,为局部表面处理提供一种手段支持。

1　实验

实验材料为5083铝合金,其化学成分(以质量分数计)为:Mg 4.0% ~4.9%,Mn 0.4% ~1.0%,Cr 0.1%,Si 0.4%,Fe 0.4%,Cu 0.1%,Zn 0.25%,Ti 0.15%,Al 余量。试样经TIG焊接(焊丝材料ER5356)后尺寸为60 mm×25 mm×2 mm,焊缝与短边平行,位于焊缝上方打两个直径为2.5 mm的圆孔,试样与导电铝丝过盈配合,与电源正极连接。试样经砂纸磨平,丙酮+超声波清洗风干后,等待进行微弧氧化。

实验所用设备采用自行研制的10 kW喷射式微弧氧化装置,主要由移动便携电源、移动式组合阴极喷头、电解液循环和回收系统组成,如图1所示。使用去离子水与磷酸盐配制成12 g/L $Na_5P_3O_{10}$+2 g/L Na_2MoO_4的电解液[7],其中钼酸钠为添加剂。喷头参数调节喷孔大小为ϕ2.5 mm,流速为27 L/min,开启循环水泵,恒压模式下,设置微弧氧化电压、频率和占空比分别为575 V、300 Hz和10%,待流速稳定后开始处理。



图1　喷射式微弧氧化装置现场图

Fig. 1 Photo of the spraying micro-arc oxidation equipment

采用美国FEI公司Nova NanoSEM50系列高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM)观察膜层表面和截面的微观形貌,使用OXFORD公司X-Max80型X射线能谱仪,对膜层的元素成分进行分析。

使用美国普林斯顿VersaStat 3型电化学工作站分析陶瓷膜的耐腐蚀性。腐蚀溶液为质量分数为3.5% NaCl溶液,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),铂电极(Pt)为辅助电极,试样为工作电极,使用环氧树脂进行封样,暴露面积1 cm^2,首先测量试样的开路电位,直至开路电位稳定后开始极化实验。扫描速度为1 mV/s,扫描范围在相对开路电位为−0.3 ~0.5 V,数据分析使用自带的软件进行。

依照GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验—盐雾试验》的规定,对陶瓷膜进行铜加速盐雾腐蚀实

验,模拟自然环境下膜层的耐腐蚀性。实验设备采用上海迈捷公司 YWX-150 盐雾腐蚀试验箱,其工作室尺寸为 450 mm×600 mm×400 mm。实验对 5083 铝合金焊接基体、浸入式微弧氧化焊接试样、喷射式微弧氧化焊接试样进行腐蚀,试样尺寸为 30 mm×70 mm×3 mm,使用防水防腐密封胶对其进行密封,仅暴露 10 mm×30 mm 的待腐蚀面积,每组实验准备 4 个试样。实验连续进行 240 h,结束后评价试样外观、去除腐蚀产物后的外观和腐蚀失重率。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷层微观形貌

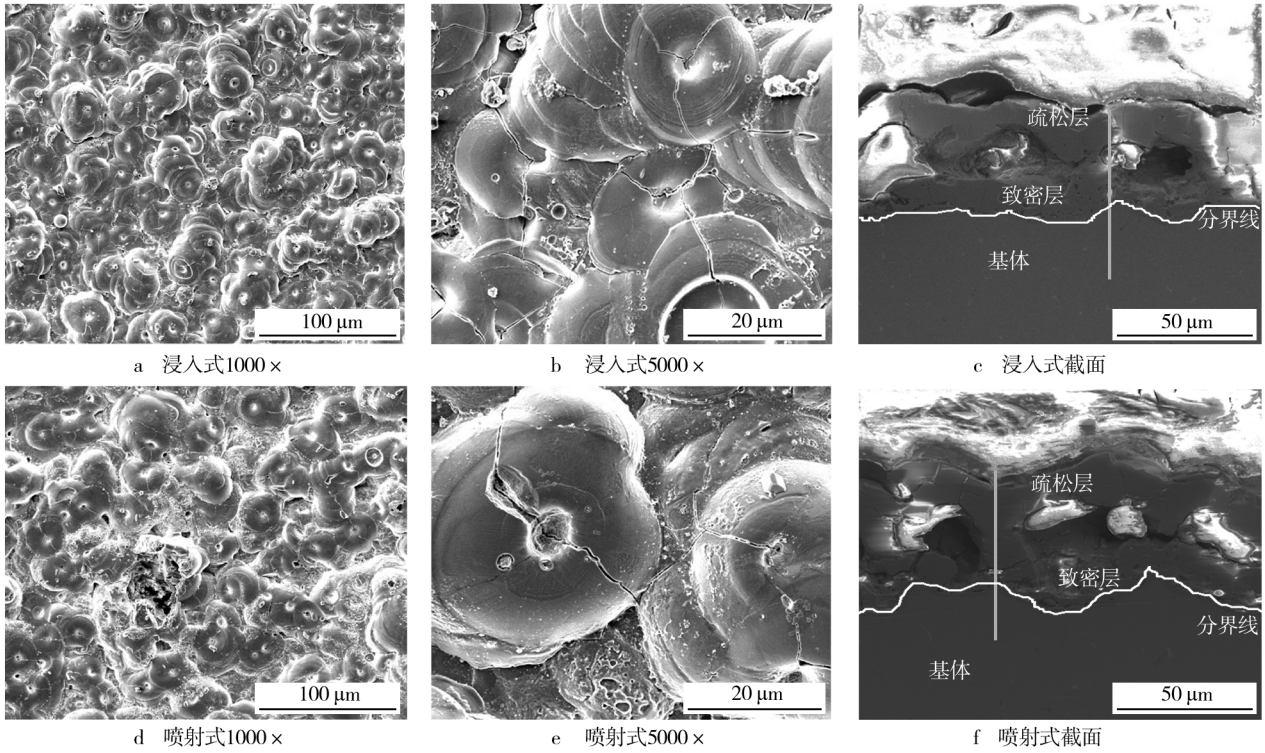
图 2 为浸入式和喷射式陶瓷膜表面及截面的 SEM 形貌。可清楚地发现,陶瓷膜表面都由大小不等的氧化物颗粒组成,浸入式膜层表面“火山口”顶端孔径略小于喷射式,图 2d 中有局部剥落。喷射式微弧氧化电场强度大,电压击穿力度大,加之膜层表面疏松层易脱落,所以产生了图中所示的剥落坑。

当局部放大 5000 倍后观察,颗粒状产物都呈不规则的圆形,颗粒中间都残留着几微米大小的放电通孔,类似于“火山口”。由于制备过程中膜层内部应力的存在,导致微弧氧化膜产生裂纹,对比图 2b 和图 2e,裂纹起源于通孔,贯穿整个“火山口”,部分连接至下一个“火山口”,同时还发现在同倍数下,喷射式裂纹大于浸入式。膜层表面剥落物的产生以及通孔和裂纹的大小都是影响微弧氧化膜耐腐蚀性的重要原因。

分析图 2c 和图 2f 的截面形貌,陶瓷膜整体呈疏松多孔状,陶瓷膜与基体犬牙交错、相互嵌合[13],疏松层与致密层清晰可见,疏松层存在盲孔,与致密层的结合强度弱,局部已有脱落的趋势。

2.2 陶瓷膜元素分布

微弧氧化膜内部致密层与铝合金基体呈冶金结合状态,由基体内部向膜外疏松层进行元素扫描,其中 O、Al、Mg 3 种主要元素沿线方向的分布情况如图 3 所示。由铝合金基体向陶瓷层外层延伸,Al 和 Mg 所占比重在分界线处迅速降低,且 Al 变化最明显,而 O 含量增多。铝合金基体主要元素是 Al,不含 O 元素,O 元素是在微弧氧化过程中电解液中电离反应中形成的,陶瓷层主要成分是 Al_2O_3,而 Mg 元素主要来源于铝合金,在陶瓷层中含量极少。图 3 中显示的 O、Al、Mg 3 种元素的变化趋势在膜层与基体的分界线处变化明显。

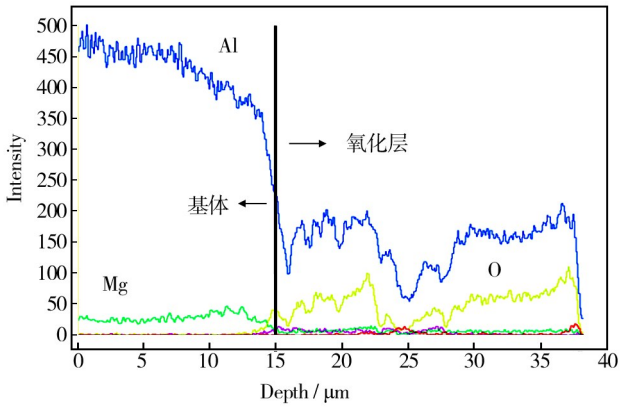


a 浸入式1000× b 浸入式5000× c 浸入式截面

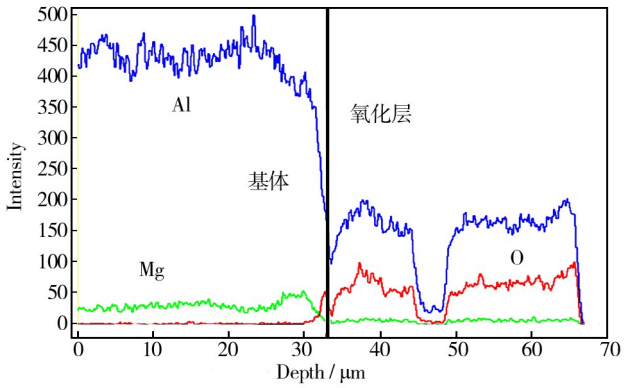
d 喷射式1000× e 喷射式5000× f 喷射式截面

图 2 5083 铝合金焊接试样微弧氧化膜表面和截面微观形貌

Fig. 2 Surface and cross-section microstructure of MAO coating of 5083 aluminum alloy welding sample



a　浸入式



b　喷射式

图 3　5083 铝合金焊接试样微弧氧化膜截面元素分布

Fig. 3 Cross-section element distribution of MAO coating of 5083 aluminum alloy welding sample

2.3　陶瓷层盐雾腐蚀分析

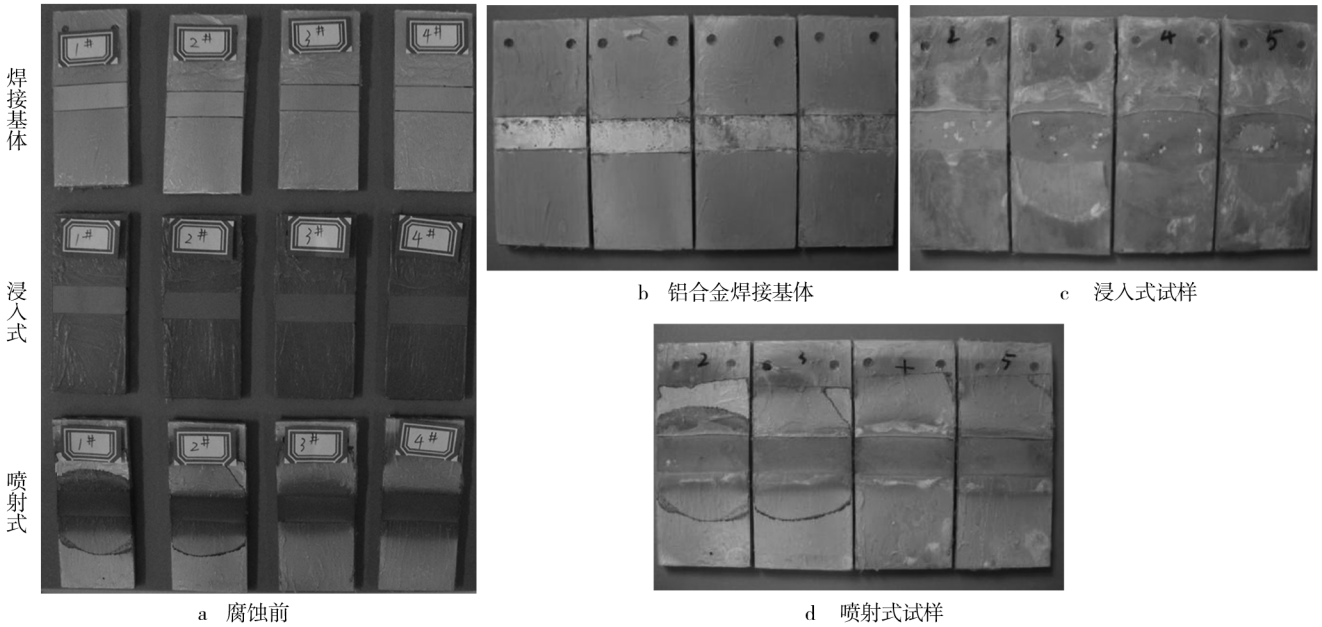
图 4 是 3 种试样腐蚀前后的外观形貌,腐蚀时间为 240 h。铝合金焊接基体腐蚀严重,有大量的点蚀坑,发生穿晶腐蚀[14—15];氧化处理后的试样腐蚀有所改善,浸入式焊接试样局部有较大的剥落坑;喷射式焊接试样剥落坑较少,表面看不出明显的腐蚀失效。在盐雾腐蚀环境中,氯离子侵入基体或通过微弧氧化膜的通孔进入与基体发生电化学反应,同时氯离子也能取代氧化膜中的氧使不溶性的氧化物变成氯化物溶解,以致表面变得活泼,从而发生腐蚀失效。

在规定的腐蚀时间内,定义单位面积质量的损失量为腐蚀失重率,计算腐蚀失重率结果见表 1。分析发现,未进行微弧氧化的铝合金焊接基体平均腐蚀失

表 1　腐蚀失重率统计

Tab. 1 Statistics of corrosion weight loss ratio

试样编号		原始质量/g	腐蚀后质量/g	失重率 /(g·cm^{-2})	平均失重率 /(g·cm^{-2})
焊接基体	1#	16.3515	16.3311	0.0068	0.0072
	2#	16.3652	16.3436	0.0072	
	3#	16.9973	16.9744	0.0076	
	4#	16.5176	16.4963	0.0071	
浸入式	1#	16.9159	16.9053	0.0035	0.0039
	2#	16.7068	16.6952	0.0039	
	3#	16.6479	16.6347	0.0044	
	4#	16.0843	16.0725	0.0039	
喷射式	1#	16.5309	16.5246	0.0021	0.0023
	2#	17.0763	17.0703	0.0020	
	3#	17.0349	17.0280	0.0023	
	4#	17.1402	17.1315	0.0029	



a　腐蚀前　　b　铝合金焊接基体　　c　浸入式试样　　d　喷射式试样

图 4　盐雾腐蚀后试样的形貌

Fig. 4 Photos of samples after CASS test

重率最大,为 0.0072 g/cm^2,高于浸入式焊接试样的 0.0039 g/cm^2 和喷射式试样的 0.0023 g/cm^2,喷射式试样耐腐蚀性好于浸入式。结合图 4 腐蚀试样外观特点,浸入式质量损失主要来源于膜层的局部脱落,而喷射式试样膜层脱落不明显。

2.4 陶瓷层极化曲线

利用动电位极化实验研究铝合金焊接试样微弧氧化前后的耐腐蚀性能,实验前准备了 4 种不同的试样,分别是铝合金基体试样、铝合金焊接基体试样、喷射式微弧氧化焊接试样、浸入式微弧氧化焊接试样。图 5 是 4 种不同试样的极化曲线图。极化分析结果见表 2。

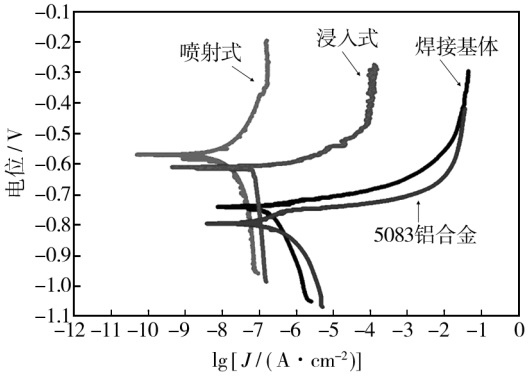


图 5 不同试样的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of different samples

表 2 极化曲线解析结果

Tab. 2 Statistics of polarization curves

试样类型	E_{corr}/V	J_{corr}/(A·cm^{-2})
5083 铝合金基体	−0.794	2.575×10^{-7}
焊接基体试样	−0.742	2.273×10^{-7}
浸入式焊接试样	−0.615	8.118×10^{-8}
喷射式焊接试样	−0.578	5.942×10^{-8}

从图 5 和表 2 可知,微弧氧化处理后,浸入式和喷射式焊接试样的耐蚀性有明显提高,腐蚀电位 E_{corr} 由焊接基体的−0.742 V 分别提高到浸入式焊接试样的−0.615 V 和喷射式焊接试样的−0.578 V,腐蚀电流密度 J_{corr} 也能提高近一个数量级。和未焊接的 5083 铝合金基体相比,5083 铝合金焊接试样的耐蚀性略好,铝合金焊接时采用的焊丝为 ER5356,其成分含量与 5083 基体有差异,这可能是导致耐腐蚀性差异的原因之一。同时也发现喷射式试样耐腐蚀性稍优于浸入式。微弧氧化膜是通过阻碍腐蚀介质进入与铝合金基体接触腐蚀,达到保护作用,其厚度与致密性直接关系微弧氧化膜的耐腐蚀性能,喷射式微弧氧化膜更厚是导致其耐腐性稍优于浸入式的原因之一。

3 结论

1) 利用喷射式微弧氧化方法可在铝合金焊接区域制备一层陶瓷膜,该膜层外观、性能等方面均与传统浸入式陶瓷膜相似,因此在不适于浸入式的场合可使用喷射式微弧氧化代替。

2) 两种方法制备的陶瓷层微观形貌相似,表面都有许多“火山口”状产物并伴有裂纹,截面疏松多孔,膜层主要元素为 Al 和 O,分别来自于铝合金基体和氧化铝陶瓷膜。

3) 陶瓷膜耐腐蚀性能表现较好,经 240 h 盐雾腐蚀后,3 种试样均有不同程度的腐蚀,其中铝合金焊接基体腐蚀最严重,浸入式、喷射式次之,最大腐蚀失重率为 0.0072 g/cm^2,而极化曲线结果也显示出铝合金基体、铝合金焊接基体、浸入式陶瓷膜、喷射式陶瓷膜耐腐蚀性依次增强。

参考文献

[1] 黄旺福,黄金刚. 铝及铝合金焊接指南[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2005.
HUANG Wang-fu, HUANG Jin-gang. Guide for Aluminum and Aluminum Alloy Welding[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 2005.

[2] 赖春晓. 焊缝腐蚀的原因和解决方法[J]. 全面腐蚀控制,2004,18(6):10—12.
LAI Chun-xiao. The Causes and Solutions of the Weld Corrosion[J]. Total Corrosion Control, 2004, 18(6): 10—162.

[3] KUMAR V. Effect of Pulsed Current TIG Welding Parameters on Pitting Corrosion Behaviour of AA6061 Aluminium Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2007, 23(2): 223—229.

[4] 索相波. 铝合金表面纳米复合微弧氧化层制备、表征及性能研究[D]. 北京:装甲兵工程学院,2010.
SUO Xiang-bo. Fabrication Characterization and Properties of Nanocomposite Coating on Aluminum Alloy Prepared by Micro-arc Oxidation [D]. Beijing: Academy of Armored Forces Engineering, 2010.

[5] 索相波,邱骥,朱海燕. 铝合金表面微弧氧化纳米 SiO_2 复合涂层的元素及物相分析[J]. 材料科学与工艺,2011,32(1):68—71.

SUO Xiang-bo, QIU Ji, ZHU Hai-yan. Analysis of Elements and Phases of Nano-SiO_2 Composite Layer Formed on Aluminum Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Materials Science and Technology, 2011, 32(1): 68—71.

[6] 王虹斌,方志刚,蒋百灵. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M]. 北京:国防工业出版社,2010.
WANG Hong-bin, FANG Zhi-gang, JIANG Bai-ling. Micro-arc Oxidation Technology and the Application to the Marine Environment[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010.

[7] 石小超,陈朝章,徐晋勇,等. 铝合金微弧氧化技术研究概况[J]. 兵器材料科学与工程,2012,35(6):92—95.
SHI Xiao-chao, CHEN Chao-zhang, XU Jin-yong, et al. Research Situation of Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloys [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35 (6): 92—95.

[8] 蒋百灵,白力静,蒋永锋,等. 铝合金微弧氧化技术[J]. 西安理工大学学报,2000,16(2):138—142.
JIANG Bai-ling, BAI Li-jing, JIANG Yong-feng, et al. The Technique of Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloy[J]. Journal of Xi′an University of Technology, 2000, 16 (2): 138—142.

[9] 李克杰,李全安. 合金微弧氧化技术研究及应用进展[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(3):199—203.
LI Ke-jie, LI Quan-an. Research and Application Progress of Micro-arc Oxidation on the Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 199—203.

[10] 刘兵. LY12 合金喷射式微弧氧化膜层制备及腐蚀性能[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
LIU Bing. Preparation and Corrosion Properties of Coating Formed on LY12 Alloy by Spraying Micro-arc Oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.

[11] 任鑫. 扫描式微弧氧化装置与工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
REN Xin. Research on Device and Processes in Scanning Micro-arc Oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.

[12] 莫锦添. 镁合金非浸入式滚刷微弧氧化技术研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
MO Jin-tian. Research of Non-immersive Roller Brush Micro Arc Oxidation on Magnesium Alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[13] 喻杰,韦东波,王岩,等. 激光重熔改性铝合金微弧氧化膜层的组织与性能[J]. 无机材料学报,2013,28(8):859—863.
YU Jie, WEI Dong-bo, WANG Yan, et al. Structure and Property of Micro-arc Oxidation Coating Modified by Laser Melting and Solidifying on Aluminum Alloy[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(8): 859—863.

[14] 慕伟意,李争显,杜继红,等. 铝合金微弧氧化陶瓷涂层研究进展[J]. 表面技术,2013,42(4):94—99.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Research Progress of Ceramic Coatings Formed on Aluminum Alloys by Micro-arc Oxidation[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 94—99.

[15] 王艳秋,王岩,陈派明,等. 7075 铝合金微弧氧化涂层的组织结构与耐蚀耐磨性能[J]. 金属学报,2011,47(4):455—461.
WANG Yan-qiu, WANG Yan, CHEN Pai-ming, et al. Microstructure, Corrosion and Wear Resistances of Microarc Oxidation Coating on Al Alloy 7075[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(4): 455—461.

(上接第 79 页)

[10] SAHNER K, KASPAR M, MOOS R. Assessment of the Novel Aerosol Deposition Method for Room Temperature Preparation of Metal Oxide Gas Sensor Films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 139(2): 394—399.

[11] 李文亚,张冬冬,黄春杰,等. 冷喷涂粒子碰撞行为和临界速度预测的数值模拟研究现状[J]. 中国表面工程,2014,27(1):1—11.
LI Wen-ya, ZHANG Dong-dong, HUANG Chun-jie, et al. State-of-the-art of Particles Impacting Behavior and Prediction of Critical Velocity for Cold Spraying by Numerical Simulation[J]. China Surface Engineering, 2014, 27 (1): 1—11.

[12] YIN Shuo, WANG Xiao-fang, LI Wen-ya. Computational Analysis of the Effect of Nozzle Cross-section Shape on Gas Flow and Particle Acceleration in Cold Spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2970—2977.

[13] JEN Tien-chien, LI Long-jian, CUI Wen-zhi, et al. Numerical Investigations on Cold Gas Dynamic Spray Process with Nano- and Microsize Particles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(21/22): 4384—4396.

[14] WINNICKI M, MAŁACHOWSKA A, DUDZIK G, et al. Numerical and Experimental Analysis of Copper Particles Velocity in Low-pressure Cold Spraying Process [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 268(25): 230—240.

[15] GRUJICIC M, ZHAO C L, TONG C, et al. Analysis of the Impact Velocity of Powder Particles in the Cold-gas Dynamic-spray Process[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 368(1/2): 222—230.