

负向电压对海洋平台铝合金钻探管表面微弧氧化膜组织和耐蚀性影响

沈雁¹, 王红星²

(1. 江苏海事职业技术学院 船舶与海洋工程学院, 南京 211170;

2. 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167)

摘要: 目的 提高海洋平台铝合金钻探管的耐腐蚀性能。方法 采用微弧氧化技术,在海洋平台钻探管用2A12铝合金表面制备氧化铝陶瓷膜。通过盐雾试验,研究负向电压对微弧氧化膜耐腐蚀性的影响,并通过扫描电子显微镜和光学显微镜对微弧氧化膜的微观形貌、组织结构进行分析。结果 在微弧氧化处理过程中,随着负电压的升高,微弧氧化膜表面的孔径先增大后减小,膜表面变光滑。在一定负电压范围内,Al₂O₃相的含量随负电压的升高先增加,当负电压达到一极限值后,Al₂O₃相随负电压的升高而减少。负电压的增大能提高微弧氧化膜的耐腐蚀性,当负电压由8 V升高至24 V时,腐蚀速率由0.005 68 g/(dm²·h)降低至0.000 28 g/(dm²·h),前者是后者的20倍;当负电压为4 V时,部分膜层剥落,腐蚀严重;当负电压增至24 V时,有效延缓了微弧氧化膜的腐蚀程度。结论 在微弧氧化处理过程中,负电压对微弧氧化膜的制备有较大影响,增大负电压能有效提高微弧氧化膜的耐腐蚀性,此外基体本身所含的Fe、S等杂质是影响微弧氧化膜的主要因素。

关键词: 微弧氧化; 海洋平台钻探管; 铝合金; 负向电压; 组织结构; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.451 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)04-0162-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.027

Effect of Negative Voltage on Properties of Micro-arc Oxidation Coating Prepared on the Surface of Aluminum Alloy Drill Pipe in Offshore Platform

SHEN Yan¹, WANG Hong-xing²

(1. School of Shipping and Port Engineering, Jiangsu Maritime Institute, Nanjing 211170, China;

2. School of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the corrosion resistance of the aluminum alloy drill pipe in offshore platform. **Methods** In this

收稿日期: 2015-12-16; 修订日期: 2016-02-15

Received: 2015-12-16; Revised: 2016-02-15

基金项目: 江苏省航海学会科研项目(2015B10); 江苏海事职业技术学院“千帆新锐”项目; 江苏海事职业技术学院科技创新项目(2015KJYB-05)

Fund: Supported by the Project of Jiangsu Institute of Navigation (2015B10); A New Project of Jiangsu Maritime Institute; Science and Technology Innovation Project of Jiangsu Maritime Institute(2015KJYB-05)

作者简介: 沈雁(1981—),女,硕士,讲师,主要研究方向为海洋工程材料。

Biography: SHEN Yan(1981—),Female, Master,Research focus:marine materials.

通讯作者: 王红星(1971—),男,博士,教授,主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: WANG Hong-xing (1971—), Male, Ph. D., Professor,Research focus:surface engineering.

paper, the alumina ceramic membrane was prepared on the surface of 2A12 aluminum alloy for drill pipe in offshore platform by micro arc oxidation(MAO) technology. The effect of negative voltage on the corrosion resistance of MAO coatings was studied by salt spray test, and the microstructure and microstructure of MAO coatings were analyzed by scanning electron microscope and optical microscope. **Results** The negative voltage had a great influence on the preparation of MAO coating during the process of micro arc oxidation. The pore size of micro arc oxidation coating decreased with the increase of negative voltage, and the film surface became smoother. In addition, the content of Al_2O_3 phase increased with the increase of negative voltage within a certain negative voltage range. When the negative voltage reached a limit value, the negative voltage increased with the decrease of Al_2O_3 . The corrosion resistance of MAO coating could be improved as negative voltage increased. When the negative voltage was 8 V, the corrosion rate decreased from 0.005 68 g/(dm²·h) to 0.000 28 g/(dm²·h), which was 20 times higher than that at 24 V. When the negative voltage was 4 V, part of the coating was peeled off, and the corrosion was serious. When the negative voltage was increased to 24 V, the corrosion resistance of micro arc oxidation coating was effectively improved. **Conclusion** During the micro arc oxidation process, negative voltage had a great influence on the preparation of micro arc oxidation film. The corrosion resistance of micro arc oxidation could be effectively improved by increasing the negative voltage. In addition, Fe, S and other impurities in the matrix were the main factors that affected the corrosion resistance of micro arc oxidation coatings.

KEY WORDS: MAO; offshore platform drilling pipe; aluminium alloy; negative voltage; microstructure; corrosion resistance

海洋平台钻探管服役条件极为复杂,包括所承受的各种载荷、应力、温度、环境介质等。海洋平台钻探管以铝合金管代替钢管具有质量轻、抗蚀性高、钻探性能良好、耐热性强等优点。由于工作条件恶劣,腐蚀失效是海洋平台铝合金钻探管的一种主要失效模式。腐蚀会严重影响海洋平台钻探管的力学性能,从而影响其安全使用^[1-2]。

美国在 20 世纪 60 年代开始采用铝合金管钻探石油与天然气。2013 年,美国在萨马拉冶金(美铝)厂生产的钻探铝合金管上制备纳米级涂料,极大地提高了其耐腐蚀性和使用寿命^[3-4]。微弧氧化技术是在高温、电场等因素的作用下,金属与电解质溶液相互作用,在金属表面形成陶瓷膜的一种表面改性技术^[5]。微弧氧化技术可使铝合金表面生成致密的氧化铝陶瓷膜,极大地改善了铝合金的耐磨性、耐腐蚀性、抗热冲击及绝缘性能,工艺本身无三废排放,是真正意义上的绿色工艺^[6]。因此,在船舶与海洋工程装备制造领域有着广泛的应用前景。

为了提高海洋平台铝合金钻探管的耐腐蚀性,本文以 2A12 铝合金为基材,采用微弧氧化技术,在铝合金表面制备氧化铝陶瓷膜。电参量是微弧氧化技术的重要影响因素,电压、电流密度、频率和占空比等对微弧氧化陶瓷膜的组织性能具有很大影响^[7-9]。刘荣明等^[10]的研究证明:提高正负向电压均有利于增加铝合金陶瓷膜的厚度和均匀性,而负向电压对陶瓷膜形成的影响更显著,较高的电压可以加快物质的迁移和强化膜层的击穿,从而促进陶瓷膜的生长。因此本实验研究了不同负向电压对 2A12 铝合金陶瓷膜的制备和特性的影响。

1 试验

1.1 原材料与设备

试验用的材料为 2A12 铝合金。微弧氧化实验设备采用 MAO-30KW 双极性微弧氧化成套设备,由双极性微弧氧化脉冲电源、电解槽、冷却系统等组成。

1.2 过程

1) 试样处理。将 2A12 铝合金试样进行打磨和抛光,然后将试样浸泡在装有一定量丙酮的烧杯内,放入超声波振动仪中清洗,洗净后晾干待用。

2) 电解液配制。本实验选择硅酸盐体系的碱性电解液,用硅酸钠作为主成膜剂。电解液配方见表 1。

表 1 微弧氧化电解液配方及工艺参数

Tab.1 Formula and parameters of micro arc oxidation electrolyte

序号	$\delta_{NaOH}/$ (g·L ⁻¹)	$\delta_{Na_2SiO_3}/$ (g·L ⁻¹)	电压 /V	负电压 /V	电流密度 /(A·dm ²)	时间 /min
1	30	15	240	4	15	30
2	30	15	240	8	15	30
3	30	15	240	16	15	30
4	30	15	240	24	15	30
5	30	15	240	48	15	30

3) 微弧氧化处理。将预先准备好的 2A12 铝合

金试样装夹于电解槽中,在控制面板上设定好相关参数,开始氧化处理。为了避免电压在瞬间起弧到设定值,本试验采用先恒流模式使电压起弧到设定值后再采用恒压模式^[11]。

4) 试样后处理。微弧氧化结束后将试样取出,用清水冲洗表面附带的电解液,然后晾干,再将试样放入装有丙酮的烧杯并用超声波振动仪清洗后,取出晾干待用。

1.3 微弧氧化膜表征

微弧氧化膜的结构采用 Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 进行测定,加速电压为 30 kV,测量角度(2θ)的范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

微弧氧化膜的微观形貌采用 JSM-6380LV 扫描电镜(SEM)配能谱分析仪进行观察记录。扫描电子显微镜上配备高性能 X 射线能谱仪(Oxford INCA),在观察微观形貌并记录微观图像时可进一步分析成分,并可记录成分曲线图^[12]。

1.4 耐腐蚀性能的研究

制备的微弧氧化膜通过中性盐雾试验,腐蚀溶液为 5% (质量分数) 的 NaCl 水溶液,腐蚀过程中的温度保持在 37°C 左右,定期添加 NaCl 水溶液调整 pH 值,保证其在 $6.5 \sim 7.2$ 之间,腐蚀时间为 96 h ^[13]。

2 结果与分析

2.1 负电压对微弧氧化膜微观形貌的影响

图 1 为电压 240 V、电流密度 $15 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、时间 30 min、频率 100 Hz 和占空比 50% 的条件下,不同负电压时,微弧氧化膜表面的微观形貌。从图 1 可以看出,随着负电压的升高孔径先变大后变小,孔洞缺陷减少,微弧氧化膜表面先变平整后凹凸不平。当负电压为 4 V 时,有分层现象,导电通道少,能观察到生长不完整的白色陶瓷小颗粒,微弧氧化膜表面凹凸不平,很粗糙,且几乎还能用肉眼看清试样在抛光过程中留下的划痕,由此推测出在此条件下生成的膜层很薄^[14];当负电压为 8 V 时,微弧氧化膜表面仍然有很多白色陶瓷颗粒,但这些陶瓷颗粒尺寸增大了许多,微弧氧化膜表面粗糙不平整;当负电压为 16 V 时,局部放电放热不均匀,导致不同部位的膜生长速度不相同,且导电通道孔径大小不一,使得膜表面较粗糙;当负电压为 24 V 时,孔隙分布较均匀且数量较大,微弧氧化膜表面较平滑,但还是有分层缺陷产生;当负电压为 48 V 时,孔径变小,微弧氧化膜表面光滑致密。由此可以看出负电压对微弧氧化膜的制备有较大的影响。

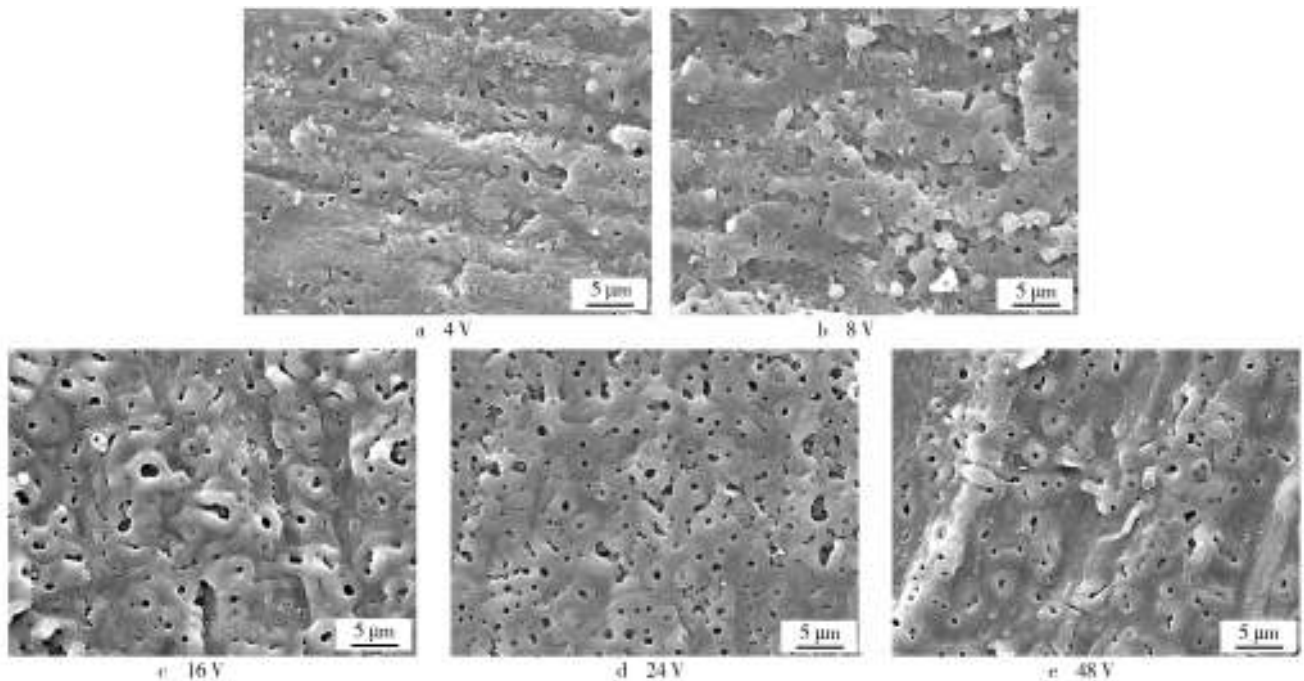


图 1 不同负电压时微弧氧化膜表面的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of the surface of micro-arc oxide film at different negative voltage

2.2 负电压对微弧氧化膜微观组织结构的影响

图2为不同负电压时微弧氧化膜的XRD图谱。由图2可以看出,随着负电压的升高,Al₂O₃衍射峰的强度先升高后降低。当负电压为4V时,XRD图谱中出现较弱的Al₂O₃波峰,表明此条件下在2A12铝合金表面生成了一层很薄的微弧氧化膜;当负电压为8V时,XRD图谱中出现的Al₂O₃衍射峰强度增大,表

明微弧氧化过程中生成的Al₂O₃增加,膜层厚度有增厚的趋势;当负电压为16V时,XRD图谱与负电压为8V时的相似;当负电压为24V时,XRD图谱中的Al₂O₃衍射峰强度进一步增大,表明微弧氧化膜的厚度增大;当负电压为48V时,XRD图谱中的Al₂O₃衍射峰强度有所降低。因此可以看出在一定负电压范围内,Al₂O₃相的含量随负电压的升高先增加,当负电压达到一极限值后,Al₂O₃相随负电压的升高而减少。

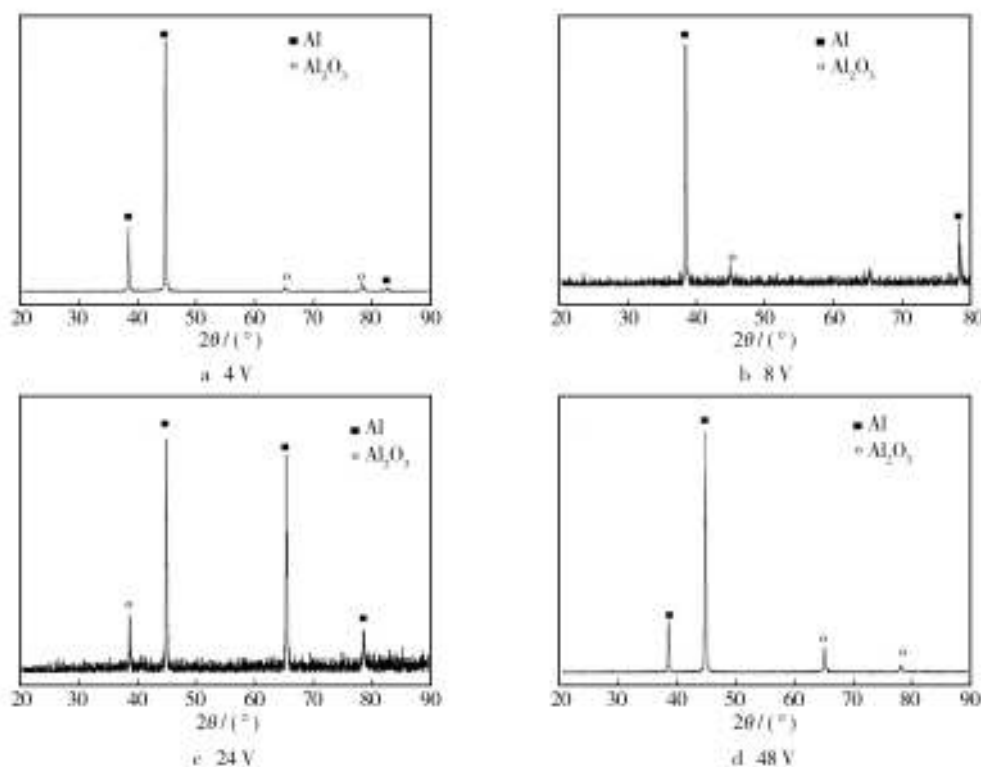


图2 为不同负电压时微弧氧化膜XRD图谱

Fig. 2 XRD spectra for micro-arc oxidation film at different negative voltage

2.3 负电压对微弧氧化膜耐腐蚀性能的影响

表2为电压240V、电流密度15A/dm²、频率100Hz、占空比50%时,不同负电压下所得微弧氧化膜在

通过96h的盐雾处理后质量变化情况。从表2中看出,经96h盐雾实验后,当负电压由8V升高至24V时,腐蚀速率由0.00568g/(dm²·h)降低至0.00028g/(dm²·h),前者是后者的20倍。

表2 2A12铝合金微弧氧化膜被腐蚀前后的质量变化

Tab. 2 Mass change of the micro-arc oxidation coating on 2A12 aluminum alloy before and after corrosion

序号	负电压/V	腐蚀时间/h	被腐蚀面面积/($\times 10^{-4}$ dm ²)	被腐蚀前质量/g	被腐蚀后质量/g	质量变化量/g	腐蚀速率/(g·dm ⁻² ·h ⁻¹)
1	4	96	131	0.9206	0.9204	0.0002	0.00016
2	8	96	178	1.2673	1.2770	0.0097	0.00568
3	16	96	160	1.2184	1.2178	0.0006	0.00038
4	24	96	225	1.3645	1.3651	0.0006	0.00028

图3为电压240 V、电流密度15 A/dm²、频率100 Hz、占空比50%时,不同负电压下的微弧氧化膜在通过96 h的盐雾处理后的微观形貌。由图3可以看出,当负电压为4 V时,部分膜层剥落,腐蚀严重;当负电压为8 V时,微弧氧化膜表面有明显的腐蚀缺陷,腐蚀孔洞较大,表面疏松不平整,腐蚀现象较严重;当负电压为16 V时,微弧氧化膜表面出现大量裂纹,且有明显的剥落现象,被剥落的底部有与微弧

氧化膜被腐蚀前一样的多孔形貌,初步判定在此条件下制备的微弧氧化膜在生长过程中有分层现象,腐蚀先发生在表层,延缓了整个微弧氧化膜的腐蚀程度^[15];当负电压为24 V时,腐蚀较均匀,没有出现严重的腐蚀坑,故此条件下制得的陶瓷膜耐腐蚀质量较好。随着负电压的升高,微弧氧化膜的耐腐蚀性能有提高的趋势。

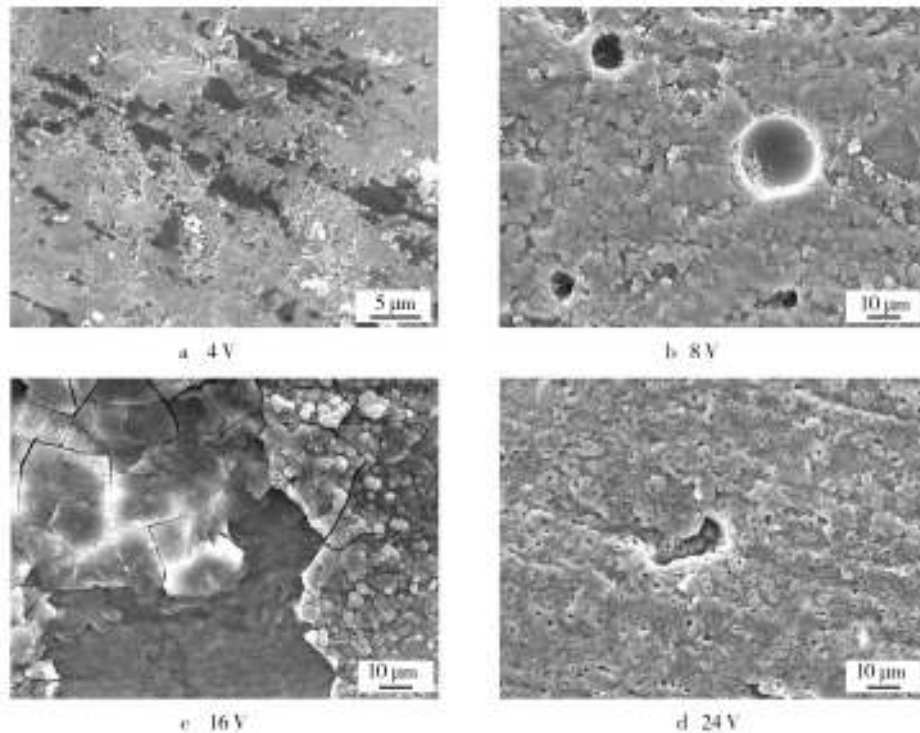


图3 不同负电压时腐蚀后的膜微观形貌

Fig.3 Microstructure of the film after corrosion at different negative voltage

2.4 负电压对腐蚀后的微弧氧化膜成分影响

图4为不同负电压下所得微弧氧化膜在通过96 h的盐雾处理后的EDS能谱。当负电压为4 V时,微弧氧化膜腐蚀严重,对微观形貌阴影处组成分析得出,此时的主要元素有Al和O,还有少量Si、K和S。Si是由于电解体系为硅酸盐体系,在微弧氧化过程中参与反应。NaCl腐蚀介质中可能含有少量K元素,导致腐蚀产物中有K元素出现,S元素的出现经分析是基体本身所含杂质。当负电压为8 V时,微弧氧化膜表面有严重的腐蚀现象,分析腐蚀坑内物质组成的主要元素为Al,其余元素为O、Si、Fe和S,此时O的含量大大降低,表明此时微弧氧化膜耐腐蚀性能较差。当负电压为16 V时,微弧氧化膜表面有被

腐蚀而剥落的现象,但剥落底层有一层多孔微弧氧化膜,对剥落层和底部的组成分析得其主要元素为Al、O,其余元素为Si、S和Cl,此时主要产物为Al₂O₃,由此可得在此条件下的微弧氧化膜耐腐蚀性能较强。当负电压为24 V时,微弧氧化膜表面没有明显的腐蚀痕迹,分析膜表面成分得其主要元素为Al、O,其余元素为Si、Na、Cl、S和K,Si元素的含量有所提高,其主要产物是Al₂O₃,此时微弧氧化膜的耐腐蚀质量较好。可知腐蚀较严重处的腐蚀产物中几乎都有S元素或者Fe元素的出现,经分析是由于基体中含有S、Fe等杂质,故可推测在此条件下制备的微弧氧化膜的耐腐蚀性能主要受基体中的S、Fe等杂质的影响。

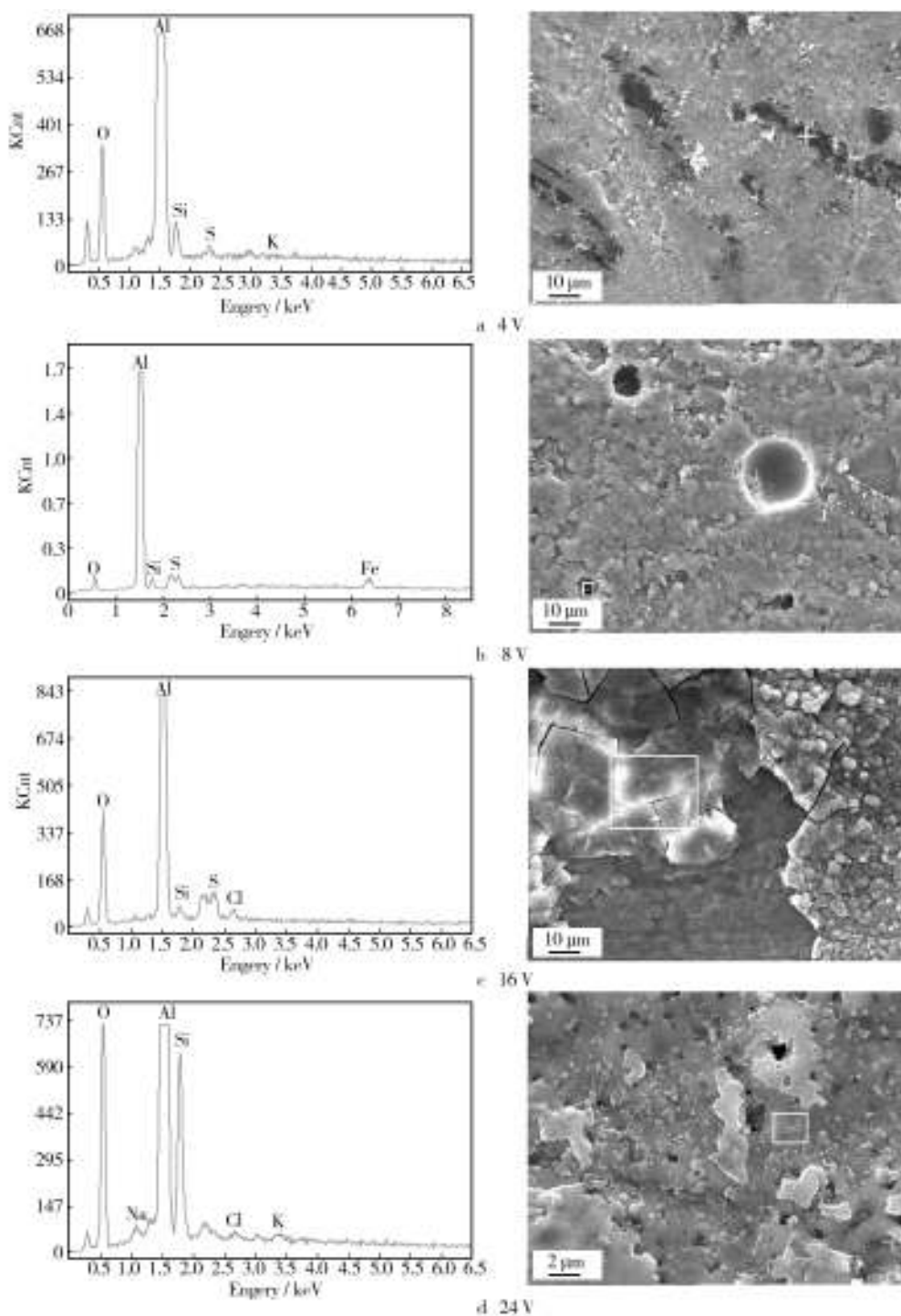


图4 不同负电压时腐蚀后的能谱

Fig. 4 Energy spectra after corrosion at different negative voltage

3 结论

采用微弧氧化技术,通过改变负向电压,在海洋平台铝合金钻探管表面制备微弧氧化膜,对微弧氧化膜结构、表面形貌进行了分析,并研究了微弧氧化膜的耐腐蚀性能,得出以下主要结论。

1) 在微弧氧化处理过程中,负电压对微弧氧化膜的制备有较大影响。随着负电压的升高,微弧氧化膜表面的孔径先增大后减小,膜表面变光滑。

2) 负电压的增大能提高微弧氧化膜的耐腐蚀性,当负电压由 8 V 升高至 24 V 时,腐蚀速率由 $0.00568 \text{ g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 降低至 $0.00028 \text{ g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$,前者是后者的 20 倍。

3) 在分析过程中发现,基体本身所含的 Fe、S 等杂质是影响微弧氧化膜的主要因素。

参考文献

- [1] 何建伟,王祝堂. 船舶舰艇用铝及铝合金[J]. 轻合金加工技术,2015,143(8):1—11.
HE Jian-wei, WANG Zhu-tang. Aluminum and Its Alloys for Ships and Naval Vessels[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2015, 143(8):1—11.
- [2] 王亚明,韩晓东,郭立新,等. LY12 铝合金表面喷射式微弧氧化工艺研究[J]. 材料热处理学报,2009,30(2):121—124.
WANG Ya-ming, HAN Xiao-dong, GUO Li-xin, et al. Micro-arc Oxidation Process with Spraying Cathode Applied to LY12 Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2):121—124.
- [3] GUO Q Q, JIANG B L, LI J P, et al. Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidized Ceramic Coating on Cast Hypereutectic Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11):2204—2207.
- [4] GUAN Y J, XIA Y, LI G. Growth Mechanism and Corrosion Behavior of Ceramic Coatings on Aluminum Produced by Autocontrol AC Pulse PEO[J]. Surf Coat Technol, 2008, 202:4602—4612.
- [5] YEROKHINA A L, SHATROV A, SAMSONOV V, et al. Oxide Ceramic Coatings on Aluminium Alloys Produced by a Pulsed Bipolar Plasma Electrolytic Oxidation Process[J]. Surf Coat Technol, 2005, 199:150—157.
- [6] MA S N, SUO X B, QIU J. Fabrication of n -SiO₂ Reinforced Al₂O₃ Composites Coatings on 7A52 Aluminum Alloy by Microarc Oxidation [J]. Advanced Materials Research, 2010, 97—101:1463—1466.
- [7] 黄丹,张晓燕,吴德凤. 纳米 α -Al₂O₃ 添加剂对铝合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术,2014,43(4):43—47.
HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng. Effects of Nano α -Al₂O₃ Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):43—47.
- [8] VENUGOPAL A, PANDA R, MANWATKAR S, et al. Effect of Micro Arc Oxidation Treatment on Localized Corrosion Behaviour of AA7075 Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3):700—710.
- [9] GUO Q Q, JIANG B L, LI J P, et al. Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidized Ceramic Coating on Cast Hypereutectic Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11):2204—2207.
- [10] 刘荣明,郭锋,李鹏飞. 电压对铝合金微弧氧化陶瓷层形成的影响[J]. 材料热处理学报,2008,29(1):137—140.
LIU Rong-ming, GUO Feng, LI Peng-fei. Effect of Voltage on Formation of Ceramic Coating Prepared by Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(1):137—140.
- [11] 刘桂香,沈雁. 海洋平台结构件表面脉冲纳米复合镀层的制备[J]. 船舶工程,2014,36(6):81—84.
LIU Gui-xiang, SHEN Yan. Preparation of Nano Composite Coatings for Offshore Platform Structure Surface [J]. Ship Engineering, 2014, 36(6):81—84.
- [12] KRYSMANN W, KURZE P, DITTRICH K H, et al. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF)[J]. Crystal Research and Technology, 1984, 19(7):973—979.
- [13] 沈雁,刘桂香. 半潜平台结构件表面复合镀层耐腐蚀性的研究[J]. 船舶工程,2015,37(8):79—82.
SHEN Yan, LIU Gui-xiang. Research on Corrosion Resistance of Nano Composite Coatings for Submersible Platform Structure Surface[J]. Ship Engineering, 2015, 37(8):79—82.
- [14] BENE L, BONORA P L, BORELLO A. Wear Corrosion Properties of Nano-structured SiC-nickel Composite Coatings Obtained by Electroplating[J]. Wear, 2001, 249(10/11):995—1003.
- [15] 吴汉华,龙北红,吕宪义,等. 铝合金微弧氧化过程中电学参量的特性研究[J]. 物理学报,2005(4):1697—1700.
WU Han-hua, LONG Bei-hong, LYU Xian-yi, et al. Study on the Electrical Parameter Variation during Microarc Oxidation of Aluminum Alloys [J]. Acta Physica Sinica, 2005(4):1697—1700.