

SiC 微粉添加剂对铝合金钻杆材料微弧氧化膜层性能的影响

王平, 曹文洁, 蒲俊, 龚泽宇, 胡杰, 肖佑涛

(西南石油大学, 成都 610500)

摘要:目的 提高铝合金钻杆材料微弧氧化膜层的性能。方法 在电解液中加入 0~4 g/L 的 SiC 微粉, 对 7E04 铝合金钻杆材料表面生成的微弧氧化膜层进行改性, 研究了微弧氧化膜层的氧化电压-时间曲线、厚度、显微硬度、表面形貌、膜层元素含量、相组成和耐蚀性。结果 随着 SiC 微粉质量浓度的增加 (0、1、2、3、4 g/L), 氧化电压不断增加, 在 4 g/L 时几乎达到 550 V。微弧氧化膜层的厚度和显微硬度增加, 各浓度下的膜层厚度分别为 42.3、43.6、45.0、45.3、50.0 μm , 膜层显微硬度分别为 341.8、375.2、394.4、405.1、436.8 MPa。同时, 放电孔的孔径和烧结盘的尺寸也逐渐增加。在微弧氧化过程中, SiC 被氧化成 SiO_2 , 基体中的 Al 被氧化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 膜层中的相组成主要有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 和莫来石。同时, 随着 SiC 微粉浓度的增加, 膜层中的 C、Si 元素含量增加, Al 元素和 O 元素的含量降低。膜层的腐蚀速率分别为 1.11×10^{-1} 、 3.598×10^{-2} 、 5.223×10^{-2} 、 6.762×10^{-2} 、 1.323×10^{-1} mm/a, 呈现出先减小后增加的趋势, 耐蚀性先增加后降低。结论 SiC 微粉的添加增加了膜层的厚度, 改变了膜层的表面形貌, 同时提高了微弧氧化膜层的显微硬度、耐蚀性等性能。

关键词: 微弧氧化; 铝合金钻杆; 微观结构; SiC 微粉; 耐蚀性; 反应机理

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0063-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.010

Effects of SiC Micro-particles Additives on Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Aluminum Alloy Drill Pipe Material

WANG Ping, CAO Wen-jie, PU Jun, GONG Ze-yu, HU Jie, XIAO You-tao

(Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to improve properties of micro-arc oxidation (MAO) coatings on aluminum alloy drill pipe material. Micro-arc oxidation (MAO) coatings on 7E04 aluminum alloy drill pipe material were modified by adding 0 to 4 g/L SiC micro-particles in electrolytes. Oxidation voltage-time curve, thickness, microhardness, surface morphology, content of coating element, phase composition and corrosion resistance of the MAO coatings were studied. With the increase of SiC micro-particle concentration (0, 1, 2, 3, 4 g/L), oxidation voltage rose gradually and nearly reached 550 V at the concentration of 4 g/L. The thickness and microhardness of MAO coatings increased along with oxidation voltage. Thickness of the MAO coatings at each concentration was 42.3, 43.6, 45.0, 45.3 and 50.0 μm , respectively, and microhardness of the coatings were 341.8, 375.2, 394.4, 405.1, 436.8 MPa, respectively. Meanwhile, diameter of discharge pore and size of sintered disc also increased gradually. In the

收稿日期: 2017-12-19; 修订日期: 2018-04-11

Received: 2017-12-19; Revised: 2018-04-11

基金项目: 西南石油大学科研启航项目 (2015QHZ020)

Fund: Supported by the Scientific Research Starting Project of Southwest Petroleum University (2015QHZ020)

作者简介: 王平 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理。

Biography: WANG Ping (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface treatment.

MAO process, SiC was oxidized into SiO_2 , Al in the substrate was oxidized into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and the MAO coatings were mainly composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 and mullite phase. In the meantime, as SiC micro-particle concentration increased, the content of C and Si rose, while the content of O and Al decreased. Corrosion rate of the coatings was 1.11×10^{-1} , 3.598×10^{-2} , 5.223×10^{-2} , 6.762×10^{-2} , 1.323×10^{-1} mm/a, respectively, the corrosion rate first dropped and then increased, while corrosion resistance first increased and then dropped. The addition of SiC micro-particle has increased thickness of coatings, changed surface morphology of coatings, and enhanced properties (such as microhardness and corrosion resistance) of MAO coatings.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; aluminum alloy drill pipe; microstructure; SiC micro-particles; corrosion resistance; reaction mechanism

在石油工业中,相比钢质钻杆,铝合金钻杆具有较低的刚度和较好的耐蚀性。在钻井过程中,铝合金钻杆可以降低能量和人力的消耗^[1-3]。同时,使用新一代铝合金钻杆材料也可以降低操作过程中的风险和成本^[4]。然而,铝合金钻杆材料的显微硬度相对较低且耐磨性相对较差,使得钻杆表面易产生划痕和擦痕,从而限制了其使用寿命^[5]。为了提高铝合金钻杆的表面硬度和耐蚀性等,可对其进行适当的表面处理^[6]。

作为一种新兴的表面处理技术,微弧氧化是在普通阳极氧化的基础上发展而来的,是一种成本低、效益好、污染小的工艺,它可以在铝、镁、钛等轻金属及其合金表面生成微弧氧化膜层以提高耐磨、耐蚀性能^[7-8]。微弧氧化膜层的性能与电解液类型、合金成分和氧化工艺等因素有关^[9]。为了改变微弧氧化膜层的性能,向电解液中加入 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 等陶瓷粉末,可以对铝、镁、钛合金的表面形貌、显微硬度和耐蚀性进行改性处理^[10-13]。由于 SiC 微粉具有特殊的性能并且价格低廉,所以被用来作为重要的镁合金增强相^[14]。近年来,有人向电解液中加入 SiC 微粉来改变膜层的耐蚀性,结果表明在镁合金上生成的微弧氧化膜层的耐蚀性提高了,并且膜层的其他性能也发生了改变^[14-18]。

Yue Yang 等^[19]在微弧氧化过程中向电解液中加入 SiC 微粉,研究了电流密度对氧化铝膜层微观结构和耐蚀性的影响。结果表明相比 5 A/dm^2 和 7 A/dm^2 , 当电流密度为 10 A/dm^2 时,膜层的耐蚀性更好,且添加了 SiC 微粉的膜层的性能优于未添加 SiC 微粉的膜层性能。因而可以看出,在电解液中加入 SiC 微粉对微弧氧化膜层性能具有重要影响。但是目前还没有关于 SiC 微粉浓度对 7E04 铝合金钻杆材料微弧氧化膜层特性的影响研究。

为了研究 SiC 微粉对微弧氧化膜层特性的影响,本文在电解液中加入五种不同浓度的 SiC 微粉,并对 7E04 铝合金钻杆材料进行微弧氧化处理。在微弧氧化过程中,记录了电压-时间曲线,系统地研究了 SiC 微粉浓度对膜层微观结构、厚度、显微硬度、相组成和

耐蚀性的影响,同时还讨论了 SiC 微粉的反应机理。

1 试验

从 7E04 铝合金钻杆上切取试样,尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$,其化学成分(以质量分数计)为: Zn 5.0%~6.5%, Mg 1.8%~2.8%, Cu 1.4%~2.0%, Mn 0.2%~0.6%, Cr 0.1%~0.25%, Fe 0.05%~0.25%, $\text{Si} \leq 0.1\%$, $\text{Ni} \leq 0.1\%$, $\text{Ti} \leq 0.05\%$, Al 余量。基础电解液的成分为 $15 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3 + 0.1 \text{ g/L NaOH} + 3 \text{ mL/L C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 将质量浓度为 0、1、2、3、4 g/L 的 SiC 微粉(颗粒尺寸为 $(50 \pm 10) \mu\text{m}$) 分别加入到基础电解液中。为了保持电解液的均匀性,在微弧氧化处理过程中,对电解液进行持续的机械搅拌。实验使用阳极脉冲电源,电流密度为 7.5 A/dm^2 ,氧化时间为 30 min,频率为 100 Hz,占空比为 80%,电解液温度保持在 30°C 以下。微弧氧化处理后的试样在 90°C 的水中浸泡 20 min,以进行封孔处理。

使用能谱仪(EDS)和扫描电镜(SEM)观察测定微弧氧化膜层的元素含量和表面形貌。膜层的相组成由 X 射线衍射仪(XRD)检测,其中散射角 2θ 从 10° 到 80° ,扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$ 。用 ZETA 电位仪分析电解液中 SiC 颗粒的表面电荷,膜层表面的显微硬度、厚度分别由显微硬度计(加载力为 2 N)和涡流测厚仪测量。通过电化学工作站(溶液为 3.5%NaCl 溶液)获得膜层的极化曲线,以评价其耐蚀性。

2 结果和分析

2.1 SiC 微粉浓度对膜层氧化电压的影响

在微弧氧化过程中,不同 SiC 微粉质量浓度(0、1、2、3、4 g/L)下膜层的氧化电压-时间曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,氧化电压随时间不断增加,氧化初期的电压快速增长,随后逐渐变缓。这是因为在微弧氧化开始阶段,电解液中的各成分,特别是 SiC 微粉,会抑制阻挡层的形成,使电压快速增加^[14]。

随着 SiC 微粉质量浓度从 0 g/L 增加到 4 g/L, 氧化电压不断增加。由于 SiC 微粉在电解液中的表面电荷为 -226.9 mV, 在电场和机械搅拌作用下, 表面带负电荷的 SiC 向阳极移动。随着 SiC 浓度的持续增加, 更多的 SiC 吸附在阳极表面, 使电阻增加, 根据欧姆定律, 所以电压会不断增加。由此可见, SiC 的不断添加可以提高微弧氧化膜层的生长速率。同时, 从氧化电压-时间的趋势可以看出, 较大范围的放电电压也能促进膜层的生长速率。

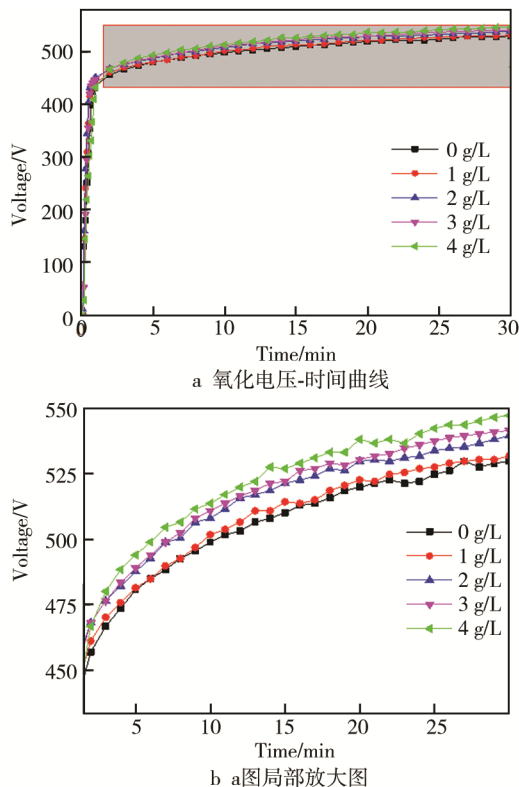


图 1 不同 SiC 浓度下的氧化电压-时间曲线及局部放大图
Fig.1 Voltage-time curves (a) at different SiC concentration in MAO process and the partial enlarged detail (b)

2.2 SiC 微粉浓度对膜层厚度的影响

由图 2 可以看出, 当 SiC 微粉质量浓度从 0 g/L

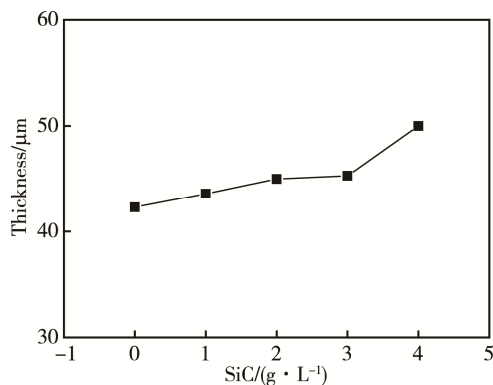


图 2 不同 SiC 浓度下的膜层厚度
Fig.2 Thickness of MAO coatings at different SiC concentration

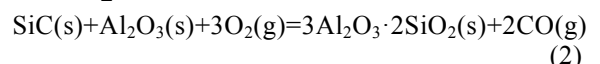
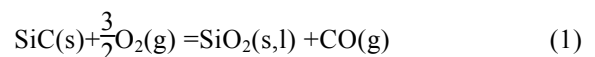
增加到 4 g/L 时, 膜层厚度也随之增加。由膜层厚度和氧化电压-时间之间的关系可以看出, SiC 微粉可以提高膜层在 7E04 铝合金钻杆材料上的成膜效率。因为 SiC 微粉浓度的增加可使氧化电压增加, 从而使膜层生长的能量增加, 基体表面的氧化膜更容易被击穿而原位生成微弧氧化陶瓷膜, 因此膜层的成膜效率提高, 膜厚不断增加。

2.3 SiC 微粉对膜层形貌和元素含量的影响

不同 SiC 微粉浓度下所得微弧氧化膜层的表面形貌和 EDS 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 相比未添加 SiC 的膜层, 当添加了 SiC 微粉后, 膜层的表面形貌发生了显著变化。放电孔直径和烧蚀盘尺寸都随着 SiC 浓度的增加而增加, 膜层表面逐渐变粗糙。事实上, 当 SiC 质量浓度超过 2 g/L 时, 膜层表面形貌非常类似。膜层表面分布许多烧蚀盘, 同时膜层的快速冷却导致放电孔大量形成。烧蚀盘尺寸的增加也与电压的增加有关, 氧化电压越高, 放电越剧烈, 基体表面的氧化膜不断被击穿, 越来越多的熔融物从放电孔喷出而快速冷却, 形成烧蚀盘, 因而烧蚀盘尺寸不断增加。从膜层的 EDS 结果可以看出, 当 SiC 浓度不断增加时, 膜层中 C、Si 元素的含量增加, O、Al 元素的含量有所下降, 由此可见 SiC 成功进入膜层并发生了反应。

2.4 SiC 微粉浓度对膜层硬度的影响

膜层的显微硬度如图 4 所示, 可以看出随着微粉浓度的增加, 显微硬度不断增加。吸附在阳极基体表面的 SiC 微粉会发生如下氧化反应^[20]:



根据上述化学反应式, SiC 发生氧化反应是由水电解过程中生成的氧气的内部扩散引起的, SiC 氧化受氧气扩散速率的影响, 从而进一步形成氧化膜。同时, SiC 微粉的氧化动力学受颗粒尺寸的影响, SiC 微粉的初始氧化温度为 843 °C, 发生氧化所需要的能量为 110.74 kJ/mol^[21]。在微弧放电阶段, 微弧区的局部放电温度超过 1700 K, 这个温度足够氧化吸附在阳极表面的带负电荷的 SiC, 并且可以使基体中的 Al 参与一系列反应, 从而生成 Al₂O₃ 硬质相, 因此膜层显微硬度不断提高。

2.5 SiC 微粉浓度对膜层相组成的影响

图 5 展示了膜层的 XRD 分析结果, 可以看出膜层中的相主要包括 α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃、SiO₂ 和莫来石, 且不同 SiC 浓度下的膜层衍射图谱的形状相似, 同时也可以看到基体中 Al 的衍射峰。在 XRD 衍射图谱中

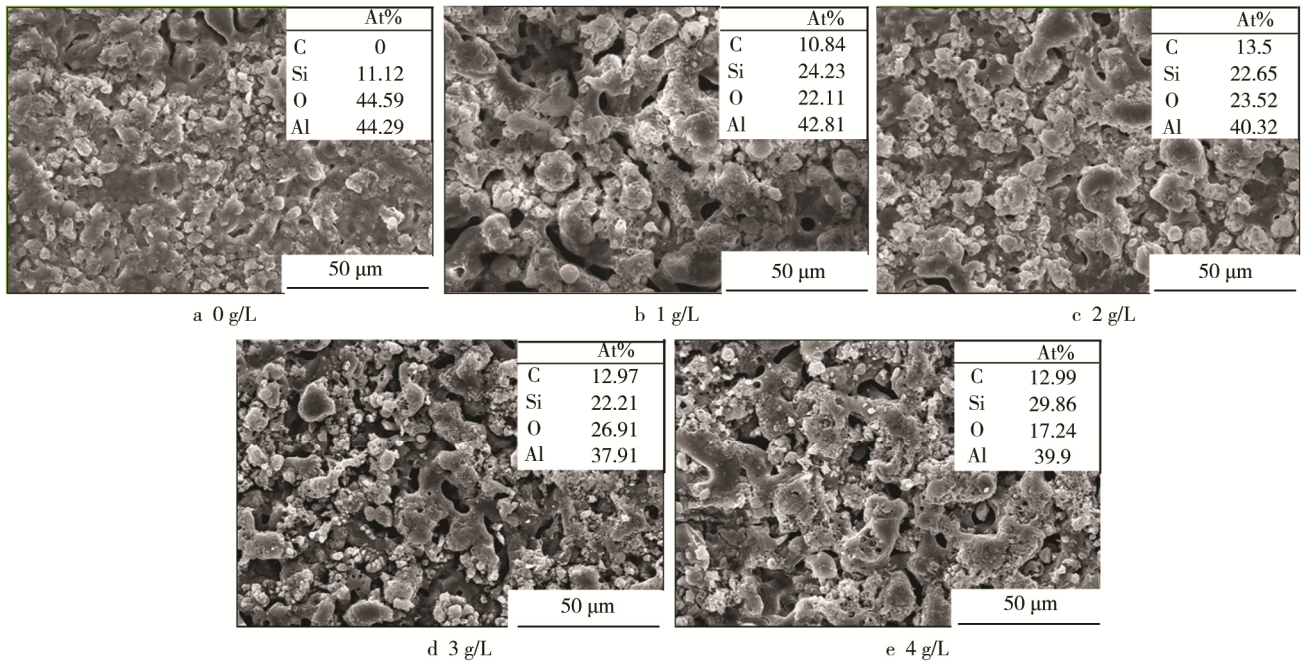


图 3 不同 SiC 浓度下所得膜层表面形貌和 EDS 结果

Fig.3 Surface morphology and EDS results of MAO coatings prepared at different SiC concentration

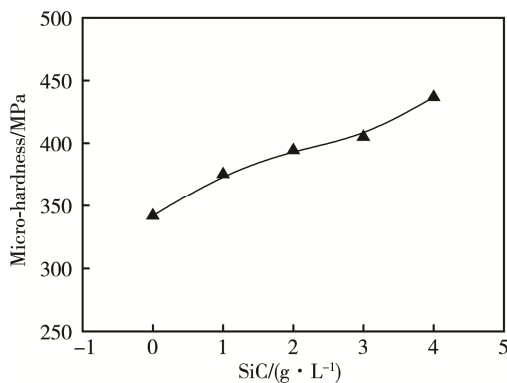


图 4 不同 SiC 浓度下所得膜层的显微硬度

Fig.4 Microhardness of MAO coatings at different SiC concentration

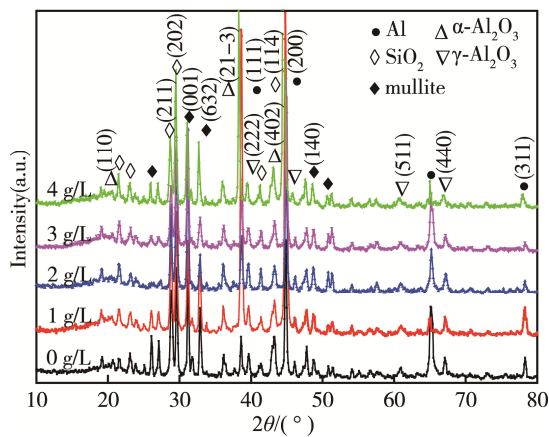


图 5 膜层的 XRD 衍射图谱

Fig.5 XRD spectra of MAO coatings prepared at different SiC concentration

没有发现 SiC 的衍射峰,但是 SiC 反应生成的 SiO₂ 的峰强不断增加,这与图 3 中的 EDS 结果一致。α-Al₂O₃ 和 SiO₂ 的强度缓慢增加,这是因为氧化电压增加使微弧放电的温度增加,导致 γ-Al₂O₃ 向 α-Al₂O₃ 的转化效率和 SiC 的氧化动力学增加。

2.6 SiC 微粉浓度对膜层耐蚀性的影响

微弧氧化膜层的极化曲线如图 6 所示,膜层的腐蚀速率分别为 1.11×10^{-1} 、 3.598×10^{-2} 、 5.223×10^{-2} 、 6.762×10^{-2} 、 1.323×10^{-1} mm/a,可见膜层的耐蚀性随 SiC 浓度的增加而先增加、后降低。膜层的耐蚀性与膜层厚度和形貌有关,膜层越厚,孔隙越少,表面越致密,耐蚀性越好。因为相对致密和更厚的膜层都可以抑制溶液中的 Cl⁻ 进入膜层而引发的腐蚀^[9],因此当 SiC 的添加量为 1 g/L 时,膜层的耐蚀性最好。

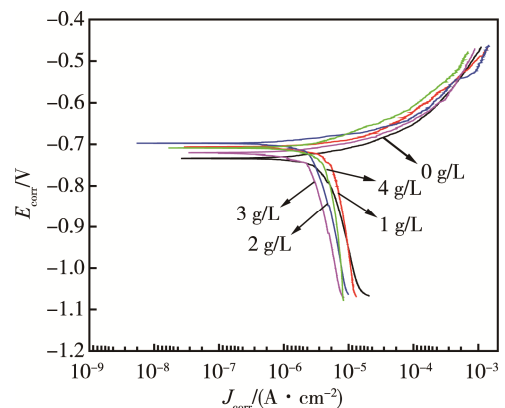


图 6 不同 SiC 浓度下所得膜层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of MAO coatings prepared at different SiC concentration

3 结论

1) 在五种不同 SiC 浓度的电解液中, 在 7E04 铝合金钻杆材料上成功地制备出了微弧氧化膜层。

2) 随着 SiC 微粉的不断增加, SiC 吸附在阳极表面使氧化电压增加, 同时放电孔直径、烧结盘尺寸、膜层硬度和厚度都逐渐增加。

3) 在微弧氧化过程中, SiC 被氧化成 SiO_2 , 膜层的相组成包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 和莫来石, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 的峰强不断增加。

4) 膜层的耐蚀性先增加后降低, 且当添加量为 1 g/L 时, 膜层的耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] 梁健, 彭莉, 孙建华, 等. 地质钻杆铝合金钻杆材料研制及室内试验研究[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 304-308.
LIANG Jian, PENG Li, SUN Jian-hua, et al. Development of the Aluminum Alloy Drill Rod and Laboratory Tests[J]. Geology and Exploration, 2011, 47(2): 304-308.
- [2] 孙建华, 梁健, 王立臣, 等. 深部钻探铝合金钻杆开发应用[J]. 探矿工程, 2016, 43(4): 34-39.
SUN Jian-hua, LIANG Jian, WANG Li-chen, et al. Development and Application of Aluminum Alloy Drill Rod in Deep Drilling[J]. Exploration Engineering, 2016, 43(4): 34-39.
- [3] FENG C, SHOU W B, LIU H Q, et al. Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloys Used for Oil Drill Pipes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3515-3522.
- [4] CARPENTER C. New-Generation Drill Pipes Enhance Extended-reach Drilling in South China Sea[J]. Journal of Petroleum Technology, 2014, 66(5): 142-144.
- [5] 唐继平, 狄勤丰, 胡以宝, 等. 铝合金钻杆的动态特性及磨损机理分析[J]. 石油学报, 2010, 31(4): 684-688.
TANG Ji-ping, DI Qin-feng, HU Yi-bao, et al. Analysis on Dynamic Characteristics and Wear Mechanism of Aluminum Alloy Drill Pipe[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4): 684-688.
- [6] 梁健, 岳文, 孙建华, 等. 超声波冷锻与阳极氧化处理铝合金钻杆摩擦学性能研究[J]. 地质与勘探, 2016, 52(3): 576-583.
LIANG Jian, YUE Wen, SUN Jian-hua, et al. Study on Tribological Properties of Aluminum Drill Pipes under Ultrasonic Cold Forging and Anodic Oxidation Treatment[J]. Geology and Exploration, 2016, 52(3): 576-583.
- [7] WANG P, WU T, XIAO Y T, et al. Effects of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ Concentration on the Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on ZL108 Aluminum Alloys[J]. Materials Letters, 2016, 182: 27-31.
- [8] SHEN D J, CAI J R, LI G L, et al. Effect of Ultrasonic on Microstructure and Growth Characteristics of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on 6061 Aluminum Alloy[J]. Vacuum, 2014, 99(1): 143-148.
- [9] WANG P, WU T, PENG H. Effect of NaAlO_2 Concentrations on the Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Pure Titanium[J]. Materials Letters, 2016, 170: 171-174.
- [10] LI H X, SONG R G, JI Z G. Effects of Nano-additive TiO_2 on Performance of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on 6063 Aluminum Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 406-411.
- [11] DU N, WANG S X, ZHAO Q, et al. Microstructure and Tribological Properties of Micro-arc Oxidation Composite Coating Containing Cr_2O_3 Particles on TC4 Titanium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 621-625.
- [12] LI X J, LUAN B L. Discovery of Al_2O_3 Particles Incorporation Mechanism in Plasma Electrolytic Oxidation of AM60B Magnesium Alloy[J]. Materials Letters, 2012, 86: 88-91.
- [13] ZHONG Y S, SHI L P, LI M W, et al. Characterization and Thermal Shock Behavior of Composite Ceramic Coating Doped with ZrO_2 Particles on TC4 by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 158-163.
- [14] WANG Y Q, WANG X J, GONG W X, et al. Effect of SiC Particles on Micro-arc Oxidation Process of Magnesium Matrix Composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 906-913.
- [15] ARRABAL R, MATYKINA E, SKELDON P, et al. Coating Formation by Plasma Electrolytic Oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 Magnesium Metal Matrix Composite[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 5071-5078.
- [16] YUE Y, WU H. Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2010, 26(10): 865-871.
- [17] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Corrosion Behavior of a Magnesium Matrix Composite with a Silicate Plasma Electrolytic Oxidation Coating[J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3738-3749.
- [18] XUE W B, JIN Q, ZHU Q Z, et al. Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on $\text{SiC}_p/\text{AZ31}$ Magnesium Matrix Composite[J]. Inorganic Materials, 2009, 24(3): 612-616.
- [19] YANG Y, LIU Y H. Effects of Current Density on the Microstructure and the Corrosion Resistance of Alumina Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation[J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(11): 1016-1020.
- [20] LUTHRA K L, PARK H D. Oxidation of Silicon Carbide-reinforced Oxide-matrix Composites at 1375 °C to 1575 °C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(4): 1014-1023.
- [21] JIA Q L, ZHANG H J, LI S P, et al. Effect of Particle Size on Oxidation of Silicon Carbide Powders[J]. Ceramics International, 2007, 33: 309-313.