

基于电介质击穿理论的异质铝合金搅拌摩擦 焊接件整体等离子体氧化研究

陈燕飞^{1,2}, 王美芳¹, 周吉学¹, 宋晓村¹, 刘洪涛¹, 王世芳¹, 杨院生³

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院新材料研究所, 济南 250014;

2. 赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341400; 3. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: **目的** 基于电介质击穿理论, 从本质上研究异质金属表面整体氧化过程中的反应机理。**方法** 根据已有的实验基础, 在单独的铝合金材料表面和异质铝合金焊接件表面制备一层整体等离子体氧化膜。通过电介质击穿实验, 对异质金属整体等离子体氧化过程中存在的时序性和选择性机理进行验证。并基于电介质击穿理论, 深入分析不同材质表面固态电介质击穿机理, 进而研究异质金属表面整体陶瓷膜生长机理。**结果** 不同材质的物理/化学活性影响等离子体氧化过程, 化学活性高的金属优先发生陶瓷化反应, 进而引起陶瓷膜的非平衡生长。**结论** 异质金属整体等离子体氧化过程中存在时序性与选择性, 这种时序性与选择性与材料的化学活性有关。

关键词: 整体等离子体氧化; 电介质击穿; 陶瓷膜; 异质金属连接件; 焊缝

中图分类号: TG174.453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0239-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.035

Overall Plasma Electrolytic Oxidation for Dissimilar Aluminum Alloy Welded Parts Based on Dielectric Breakdown Theory

CHEN Yan-fei^{1,2}, WANG Mei-fang¹, ZHOU Ji-xue¹, SONG Xiao-cun¹,
LIU Hong-tao¹, WANG Shi-fang¹, YANG Yuan-sheng³

(1. Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China;

2. Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute, Ganzhou 341400, China;

3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to study the mechanism of the overall plasma oxidation on the surface of dissimilar metals connected part based on dielectric breakdown theory. Based on the existing experiments, a layer of overall plasma oxidation film was prepared on aluminum alloy and dissimilar aluminum alloy welded part. The timing and selectivity mechanism of overall plasma oxidation on the surface of dissimilar metals were verified by dielectric breakdown experiment. Based on dielectric breakdown theory, the mechanism of solid state dielectric breakdown on different material surfaces was deeply analyzed to study the growth mechanism of overall ceramic coating on dissimilar metal surfaces. The physical/chemical activity of different materials affected the plasma oxidation process. Metals with high chemical activity preferentially underwent ceramization reac-

收稿日期: 2018-09-28; 修订日期: 2018-12-16

Received: 2018-09-28; Revised: 2018-12-16

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0103904); 山东省重点研发计划(2017CXGC0404); 山东省自然科学基金(ZR2018PEM001)

Fund: National Key Research and Development Program of China (2017YFB0103904), the Shandong Provincial Key Research and Development Plan (2017CXGC0404) and Natural Science Foundation of Shandong (ZR2018PEM001)

作者简介: 陈燕飞(1990—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为表面防护。

Biography: CHEN Yan-fei (1990—), Male, Master, Research associate, Research focus: surface protection.

通讯作者: 王美芳(1980—), 女, 助理研究员, 主要研究方向为镁合金。邮箱: linghu666666@126.com

Corresponding author: WANG Mei-fang (1980—), Female, Research associate, Research focus: magnesium. E-mail: linghu666666@126.com

tion, thus causing non-balanced growth of ceramic membrane. There are timing and selectivity in the overall plasma oxidation process of dissimilar metals, which are related to the chemical activity of materials.

KEY WORDS: overall plasma oxidation; dielectric breakdown; ceramic coating; dissimilar metal welded parts; welded joint

目前,轻量化应用已经成为世界工业发展——武器装备、机械结构、汽车等主要趋势之一。异质金属连接使用常用于制备功能梯度材料,是实现结构、轻量化的重要方法^[1-2]。然而,异质金属连接使用会造成严重的电偶腐蚀,限制了轻量化结构在航海、航空航天领域的应用^[3]。等离子体氧化技术能够在镁、铝合金表面制备一层致密涂层,其具备高阻抗、高耐蚀、装饰性良好等特征,能够有效遏制腐蚀的产生和扩展,是目前最有效的镁、铝合金表面防护技术之一^[4-5]。

然而,异质金属的物理性能、化学/电学活性存在差异,在异质金属连接件整体等离子体氧化过程中,不同材质表面的反应存在严重的非平衡性,这导致异质金属连接件整体等离子体氧化难以实现,且目前关于异质金属连接件表面整体防护的研究尚处于空白,异质金属整体等离子体氧化反应机理也缺乏研究^[6-7]。

在前期大量的实验研究基础上,本文对 6061 铝合金与 7075 铝合金搅拌摩擦焊接后所形成的异质金属连接件进行整体等离子体氧化处理,在 6061 与 7075 异质金属表面制备出一层整体陶瓷膜。基于电介质击穿理论,深入分析了母材区(6061、7075)与焊缝区表面陶瓷膜生长过程,并设置了特殊设计的固态电介质击穿实验,深入探究异质金属等离子体氧化过程中不同材质反应的时序性与选择性,提出了一种可行的陶瓷膜生长机理模型。

1 试样制备与实验方法

实验使用 6061 铝合金、7075 铝合金,成分如表 1、2 所示。将 6061、7075 铝合金切成尺寸为 50 mm×150 mm×4 mm 的片状,进行搅拌摩擦焊焊接,焊接形式为对接。焊接前,使用 240#砂纸对对接面和上表面进行打磨,并在丙酮中清洗备用^[8]。焊接设备为 X5032 型铣床改装的搅拌摩擦焊机,搅拌针长度为

3.6 mm,直径为 4 mm,轴肩直径为 16 mm,搅拌针沿进给方向倾斜 2°,下压量为 0.2 mm,停顿预热时间为 5 s,搅拌针转速为 950 r/min,进给速度为 37.5 mm/min。

表 1 6061 铝合金成分
Tab.1 Composition of 6061 aluminum alloy

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al	%
0.59	0.42	0.19	0.01	0.93	0.18	0.12	Bal.	

表 2 7075 铝合金成分
Tab.2 Composition of 7075 aluminum alloy

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al	%
0.05	0.16	1.43	0.02	2.58	0.23	5.79	Bal.	

焊好的 6061-7075 异质铝合金连接件用 240#砂纸将焊缝打磨平整后,进行整体等离子体氧化,处理设备为 JHMAO-DY-200 型 200 kW 等离子氧化系统。电解液成分为 6 g/L Na₂SiO₃、8 g/L KOH、8 g/L KF、0.5 g/L Na₂WO₄ 和 6 g/L (NaPO₃)₆,电解液温度由冷水机控制在(30±5) °C, pH 值为 11~12,加载的电流密度为 30 mA/cm²,频率为 500 Hz,占空比为 10%,最大电压不超过 400 V,处理时间 10 min。表面处理后的异质铝合金连接件整体覆盖了一层均匀的陶瓷膜,在使用酒精清洗、干燥后,从 6061、7075 和焊缝区取样,采用 Times TT230 型涡流膜厚仪测膜层厚度,采用 ZEISS EVO MA 10/LS 10 型扫描电镜(SEM)观察氧化膜形貌。

2 结果与讨论

6061 与 7075 铝合金板材搅拌摩擦焊接后的宏观形貌如图 1a、b 所示,整体等离子体氧化处理后的宏

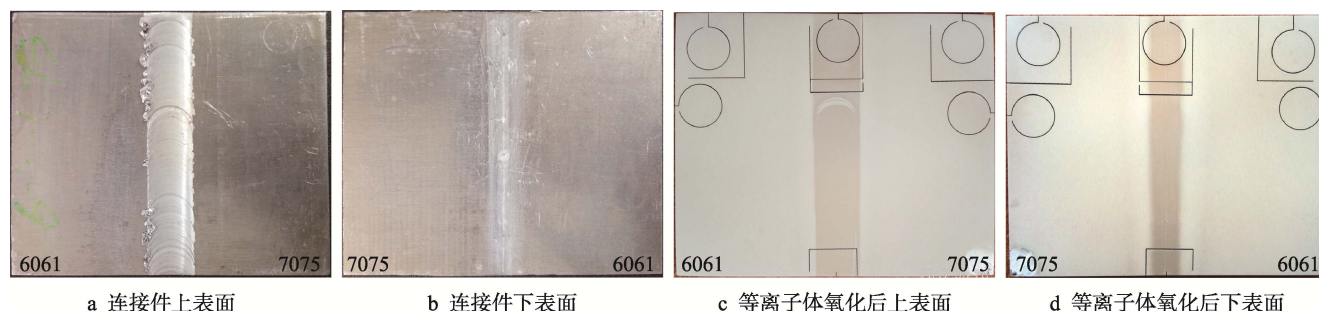


图 1 6061-7075 异质铝合金连接件

Fig.1 Welded part of dissimilar aluminum alloy 6061-7075: a) top surface of welded part; b) bottom surface of welded part; c) top surface of oxidized plasma; d) bottom surface of oxidized plasma

观形貌如图 1c、d 所示。可以看出, 表面处理后的异质金属连接件表面覆盖一层保护膜层, 且焊缝区与母材区表面的膜层有色差: 焊缝区的陶瓷膜呈浅棕色, 母材区的陶瓷膜呈白色, 整体膜层示意图如图 2 所示。致密的陶瓷膜将金属基体整体包裹, 隔离了腐蚀介质, 并切断了腐蚀回路, 提高了异质金属连接件的整体耐蚀性。

2.1 不同区域表面陶瓷膜形貌及成分分析

分别从 6061 铝合金、7075 铝合金和焊缝区取样, 观察陶瓷膜表面形貌, 获得图 3 所示结果。显然, 焊缝区与母材区表面陶瓷膜形貌存在区别。大量岛状物

质分布在焊缝区陶瓷膜的表面, 而 6061 与 7075 铝合金表面的陶瓷膜均匀、平整, 如图 3b 所示。从图 3d—f 所示的高倍镜照片可以发现, 6061 与 7075 表面陶瓷膜结构基本相同, 呈多孔结构, 孔径 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$; 而焊缝区表面陶瓷膜由外向里分为 2 层, 外层为岛状多孔层, 里层是一层致密基底层, 岛状多孔层似乎生长在致密基底层表面。此外, 通过观察还发现, 随母材向焊缝中心过渡, 岛状多孔层数量逐渐减少, 如图 4 所示。

采用 EDS 线扫描分析焊缝区岛状多孔层与致密基底层的成分差别, 如图 5 所示。图 5 结果表明, 岛状多孔层含有更多的 Si 元素。进一步地, 对连接件不同区域表面陶瓷膜成分进行检测 (图 6), 分析结

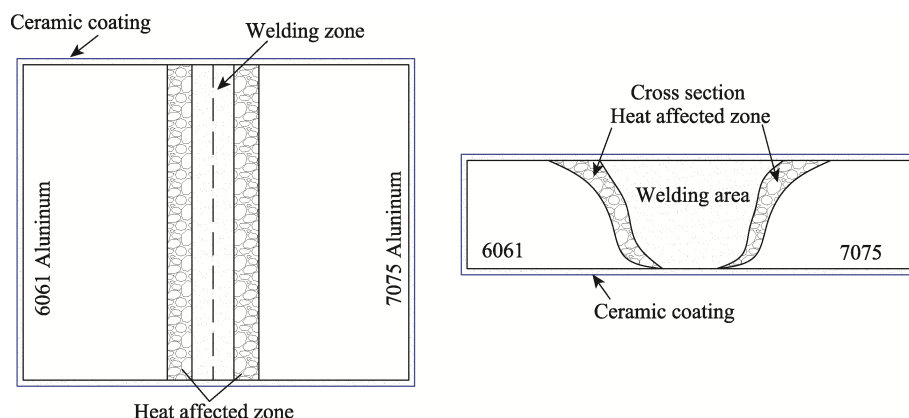


图 2 整体陶瓷膜示意图。

Fig.2 Schematic diagrams of the overall ceramic coating

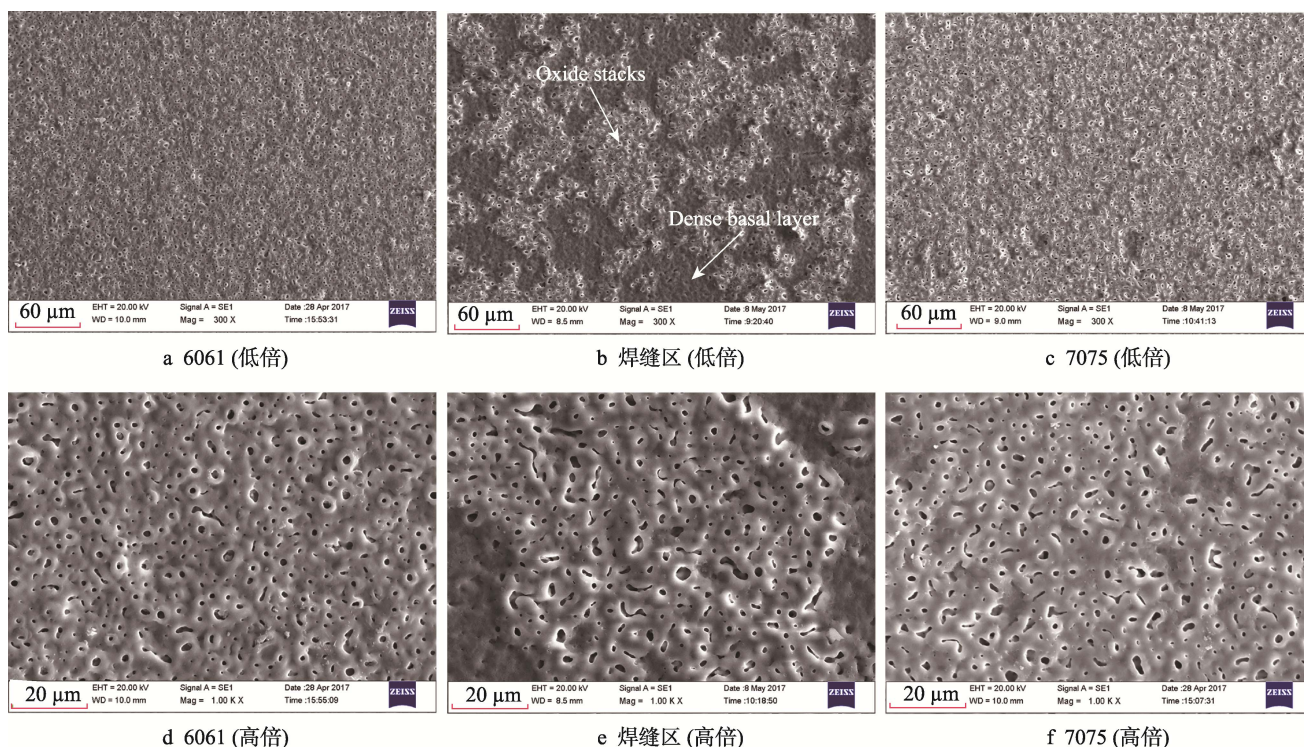


图 3 焊缝区、母材区表面陶瓷膜形貌

Fig.3 SEM morphology of the ceramic coating in weld joint and base metal:

a) 6061 (low magnification); b) weld joint (low magnification); c) 7075 (low magnification); d) 6061 (high magnification); e) weld joint (high magnification); f) 7075 (high magnification)

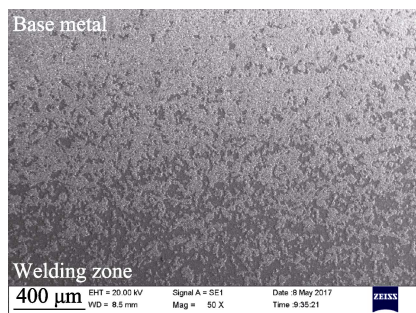


图4 岛状多孔层过渡

Fig.4 Morphology of the island-shaped porous layer

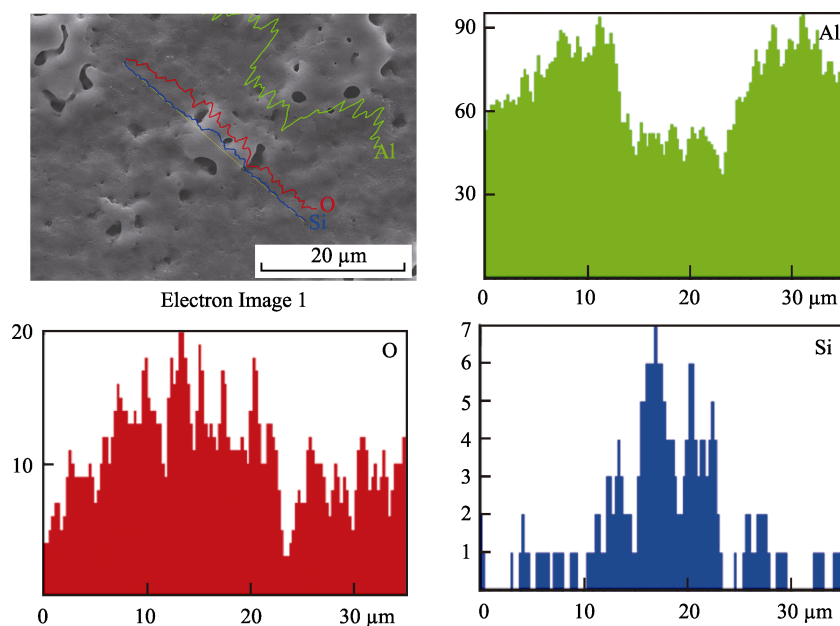


图5 岛状多孔层 EDS 线扫描

Fig.5 EDS linear scan of the island-shaped porous layer

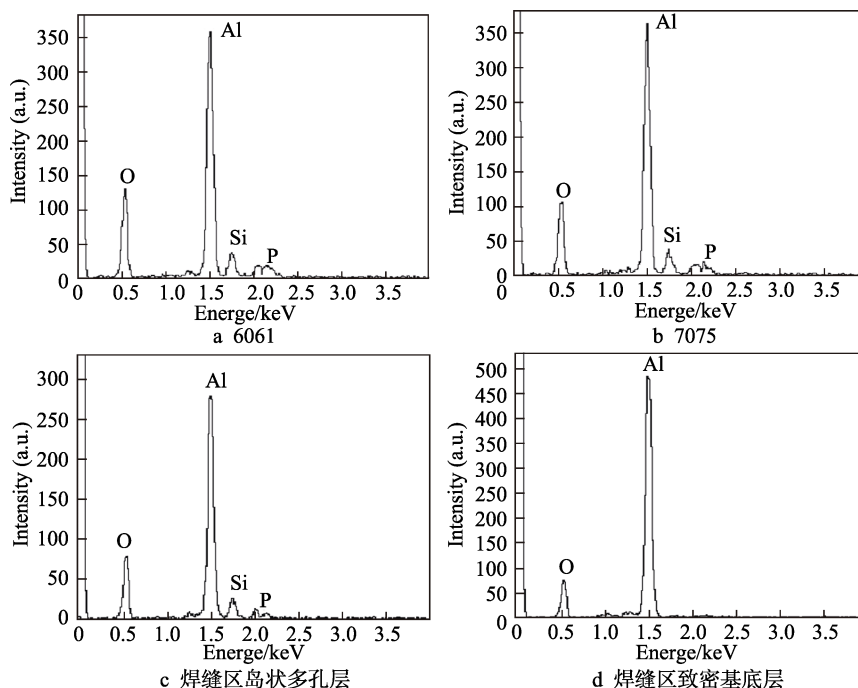


图6 EDS 分析结果

Fig.6 EDS results: a) 6061; b) 7075; c) island-shaped porous layer on weld joint; d) dense basal layer on weld joint

果表明,焊缝区岛状多孔层与 6061 和 7075 表面陶瓷膜组成元素一致,元素强度基本相同,主要组成元素为 Al、O、Si 和 P,如图 6a—c 所示;而致密基底的 EDS 结果显示,组成元素为 Al 和 O,未检测到 Si 和 P 元素(图 6d 所示)。根据等离子体氧化原理,可推断致密基底主要由 Al_2O_3 组成。由图 3—5 所示的形貌差异和 EDS 组成元素差异表明,在等离子体氧化过程中,可能存在陶瓷膜生长次序,致密基底优先生长在基体金属表面,然后岛状多孔层生长在致密基底表面^[9-11]。

采用 XRD 分析连接件不同区域表面陶瓷膜成分, 获得的结果如图 7 所示。通过对比可以发现, 6061 与 7075 铝合金表面陶瓷膜成分相同, 主要为 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 和少量的莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 而焊缝区中间位置的陶瓷膜主要成分为 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 。这是由于焊缝区中心位置的岛状多孔疏松层数量较少, 主要为致密基底层。因此, XRD 衍射峰主要为致密基底层的, 这也验证了图 6 结果 (EDS 能谱)。

此外, 通过对比 XRD 衍射结果还可以发现, 焊缝区的 γ - Al_2O_3 衍射峰强度最强, 7075 次之, 6061 最弱; 而 α - Al_2O_3 衍射峰的强度呈现相反的趋势。这种趋势一方面与等离子体氧化过程中 γ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 转化有关, 另一方面与不同区域表面的反应时序性/选择性有关。当等离子体放电产生的高温达

1050~1500 $^{\circ}\text{C}$ 时, γ - Al_2O_3 转变为 α - Al_2O_3 , 并堆积在电弧周围, 形成孔洞^[12]。当温度达 1470 $^{\circ}\text{C}$ 时, Al_2O_3 也将与随机分布的 SiO_2 发生固态反应, 在 Al_2O_3 和 SiO_2 表面形成莫来石 (mullite), 这也是陶瓷膜的成膜机理^[13]。

2.2 陶瓷膜截面形貌

6061、7075 和焊缝区表面的陶瓷膜截面形貌如图 7a—d 所示, 厚度分别为 5、4、3.5 μm 。陶瓷膜厚度差异表明, 在整体等离子体氧化过程中, 不同区域的反应可能存在时序性和选择性, 其导致膜层厚度不一致。此外, 通过图 7d—f 的高倍图片还可以看出, 陶瓷膜与金属基体已经连为一体, 连接形式为冶金连接。

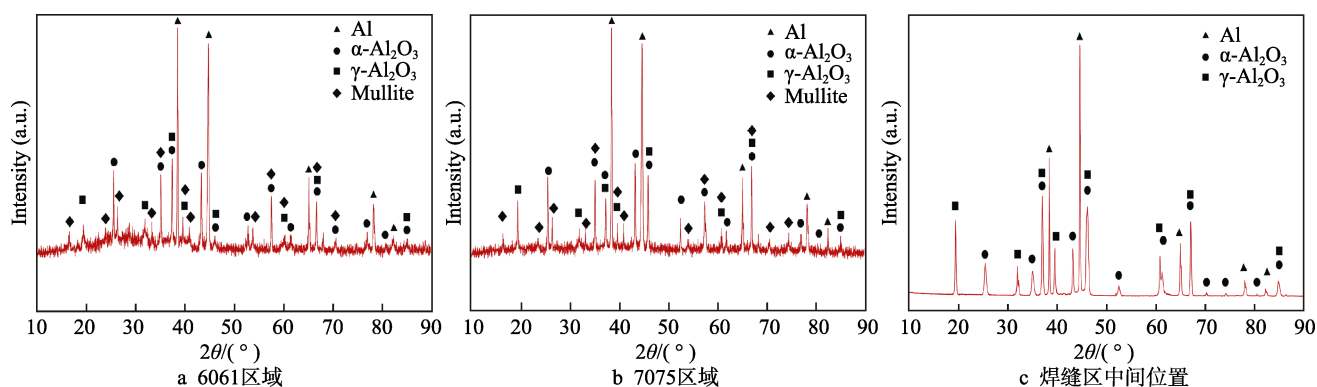


图 7 不同区域陶瓷膜 XRD 检测结果

Fig.7 XRD results of the ceramic coating in different areas: a) 6061 area, b) 7075 area, c) the middle position of weld joint

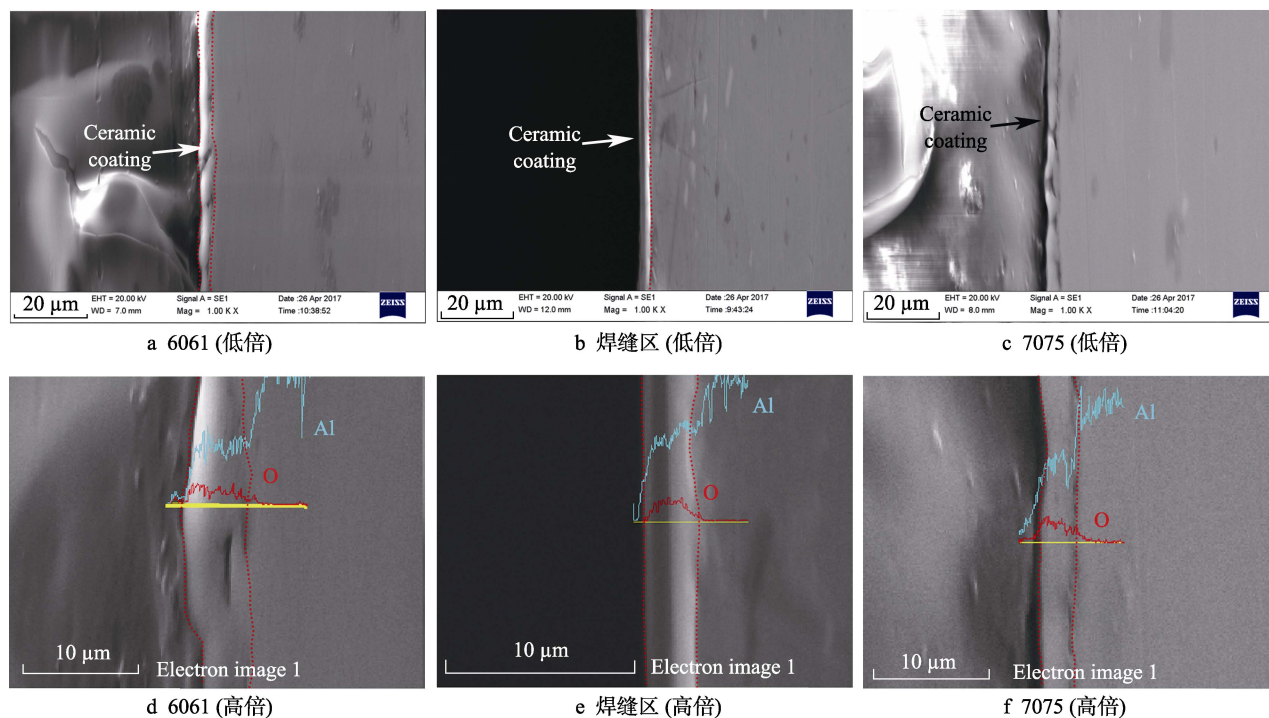


图 8 不同区域表面陶瓷膜截面形貌和 EDS 分析

Fig.8 Cross-section morphology and EDS analysis of the ceramic coating in different areas: a) 6061 (low magnification); b) weld joint (low magnification); c) 7075 (low magnification); d) 6061 (high magnification); e) weld joint (high magnification); f) 7075 (high magnification)

由图3陶瓷膜表面形貌可知,陶瓷膜表面为多孔结构,而图7显示的陶瓷膜截面形貌是一层致密的膜层,未发现孔洞结构的截面。根据经典的陶瓷膜结构理论^[6,14],整个陶瓷膜由外向里,分为多孔疏松层、致密层和过渡层三层。图7所示截面形貌说明,此次制备的陶瓷膜,疏松多孔层占整个陶瓷膜的比例较低,致密层是整个陶瓷膜的主体结构(厚度占比接近100%)。实际上,腐蚀离子可以通过多孔疏松层的孔洞进入腐蚀金属基体,而致密层能够将金属基体与外部隔离,是最重要防腐结构。在传统的等离子体氧化处理技术中^[15-16],致密层占整个陶瓷膜比例一般在60%。因此,提高致密层占比能够在一定程度上提升陶瓷膜的防护性能。

2.3 基于电介质击穿理论的陶瓷膜生长机理

根据传统的等离子体氧化机理^[17],在等离子体演化过程中,铝在化学、电化学作用下迅速氧化,形成氧化物熔体,并在电解液的激冷作用下,形成致密基底层;而此时电解液中的 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 难以进入导电通道参与反应,因此致密基底层主要成分为 Al_2O_3 。随着陶瓷膜逐渐增厚,击穿陶瓷膜需要更大的能量,等离子体放电数大幅减少,铝的氧化反应减弱,电解液中的 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 开始大量参与反应,形成含Si、P的化合物,并沉积在陶瓷膜表面形成多孔疏松层。

显然,电解质的击穿是等离子体氧化技术的关键。图9展示了电解质击穿过程和机理。可以看出,在0~50 V低电压阶段,铝基体与碱性电解液反应形成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体,引发最初胶体的电介质击穿行为。铝基体表面开始氧化,形成一层不定形 Al_2O_3 。在100~200 V阶段, Al_2O_3 层逐渐增厚,并堆积在击穿点周围,逐步形成放电通道,在放电通道的底端,固态 Al_2O_3 电介质被击穿,伴随着电解水反应形成氧气气泡。当电压升高到300 V时,导电通道内反应剧烈,产生的氧气气泡堆积在导电通道内,在300 V电压降作用下,发生氧气气泡电离击穿,引发“电子雪崩”,形成大量的自由电子击穿导电通道底端。当进入火花放电阶段后,陶瓷膜迅速增厚。

然而,不同材质的导电性能、化学/电学性能各异,因此在异质金属连接件整体等离子体氧化过程中,表现为不同区域反应存在时序性/选择性,同时,同区域表面的电介质击穿电压也不一致。为验证该推断进行实验,如图10所示。实验a从整体整理自提氧化处理60 s后的连接件取样,进行电介质击穿检测;实验b从未进行等离子体氧化处理的连接件取样后,在与实验a同样的参数下单独进行等离子体氧化,再检测电介质击穿电压。

图10所示的结果显示,从整体等离子体氧化后的连接件取得的3个样品(焊缝区、6061、7075)的

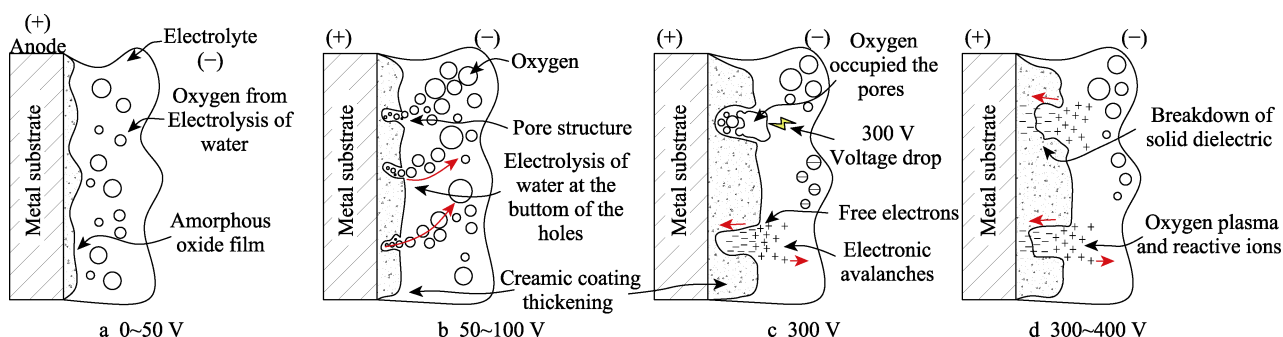


图9 电解质击穿示意图
Fig.9 Diagram of dielectric breakdown

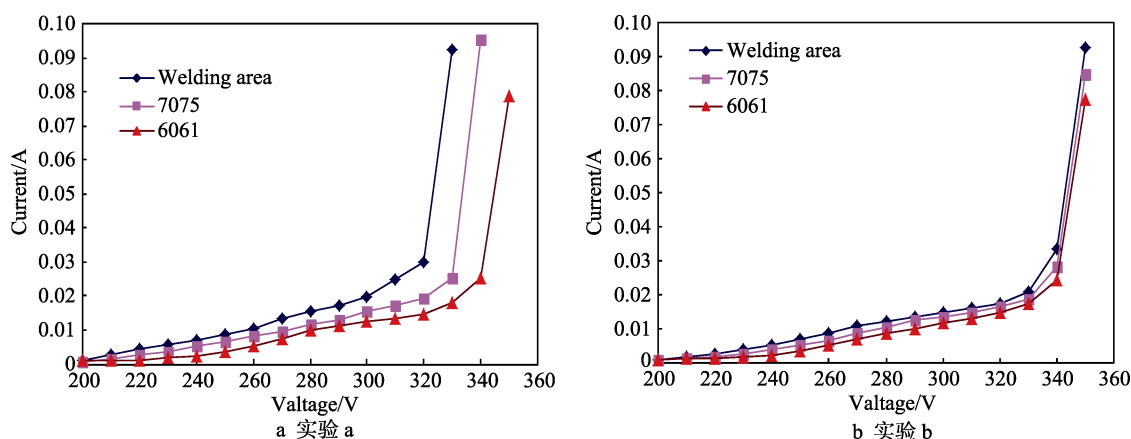


图10 电介质击穿实验
Fig.10 Tests of dielectric breakdown tests: a) test a; b) test b

击穿电压完全不同, 焊缝区击穿电压最低 (320 V), 7075 次之 (330 V), 6061 最高 (340 V)。这是因为整体等离子体氧化后的连接件的焊缝区膜层最薄 (如图 7 所示陶瓷膜截面图)。实验 b 先取样, 后单独对 3 个样品进行等离子体氧化, 电介质击穿结果显示, 击穿电压几乎一致, 这说明这 3 个样品表面陶瓷膜膜层厚度接近。

因此, 异质金属整体等离子体氧化表面陶瓷膜生长机理可以基于电介质击穿理论进行解释。6061-7075 异质金属连接件不同区域反应的时序性与材质的物理、化学活性相关。由于增强相会减弱材料导电性能^[18], 6061 的导电性能强于 7075, 更胜于焊缝区。因此, 整体等离子体氧化过程中, 在分流作用下, 通过 6061 的电流强于其他部分, 并优先形膜被击穿。而高阻抗膜层覆盖在金属基体表面又改变了不同材质表面的导电性能和可击穿性, 7075 表面则变得更易导电和击穿, 焊缝区也遵循同样的机理。

3 结论

1) 成功对 6061-7075 异质铝合金搅拌摩擦焊接件进行整体等离子体氧化, 在连接件表面包裹了一层整体陶瓷膜。

2) 连接件不同区域表面陶瓷膜形貌、成分、厚度存在差异, 焊缝区陶瓷膜主要由 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 组成, 而母材区由 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 和莫来石组成。

3) 异质金属整体等离子体氧化反应存在时序性和选择性, 等离子体氧化时序为 6061、7075, 之后为焊缝区。

4) 材质的物理、化学活性差异决定了表面陶瓷膜形成的先后顺序, 先后生长的高阻抗陶瓷膜覆盖在金属表面, 引发电介质击穿行为。因此, 异质金属整体等离子体氧化出现时序性与选择性。

参考文献:

- [1] SHEN H S. Functionally graded materials: Nonlinear analysis of plates and shells[M]. [s. l]: CRC Press, 2016.
- [2] BOROVINSKAYA I P, GROMOV A A, LEVASHOV E A, et al. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, Theory, Technology, and Products[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- [3] XIAO K, DONG C F, WEI D, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy and aluminum alloy by kelvin probe[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Material, 2016, 31(1): 204-210.
- [4] TRAN Q P, KUO Y C, SUN J K, et al. High quality oxide-layers on Al-alloy by micro-arc oxidation using hybrid voltages[J]. Surface and coatings technology, 2016, 303: 61-67.
- [5] YANG S Y, ZHOU L, CHENG X W. Micro-arc oxide film of aluminum coating pre-sprayed on AZ31 magnesium alloy[M]. Magnesium technology 2016, 2016: 291-295.
- [6] 蒋百灵, 张先锋, 朱静. 铝合金镁合金微弧氧化陶瓷层的形成机理及性能[J]. 西安理工大学学报, 2003, 19(4): 297-302.
JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng, ZHU Jing. Formation mechanism and properties of ceramic coatings on aluminum alloy and magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2003, 19(4): 297-302.
- [7] 薛文斌, 陈廷芳, 李永良, 等. AZ31 镁合金搅拌摩擦焊接头微弧氧化表面防护研究[J]. 材料工程, 2013(12): 1-6.
XUE Wen-bin, CHEN Ting-fang, LI Yong-liang, et al. Surface protection of AZ31 magnesium alloy friction stir welding joint by micro-arc oxidation[J]. Material engineering, 2013(12): 1-6.
- [8] MORITA M, NAITO Y, NIKI E, et al. Antioxidant action of fermented grain food supplement: scavenging of peroxyl radicals and inhibition of plasma lipid oxidation induced by multiple oxidants[J]. Food chemistry, 2017, 237: 574-580.
- [9] CHEN Y F, ZHOU J X, LIU H T, et al. Overall micro-arc oxidation treatment for AZ31B-6061 magnesium-aluminium dissimilar metal connecting parts[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2017, 52(6): 470-475.
- [10] CALABRESE L, PROVERBIO E, GALTIERI G, et al. Effect of corrosion degradation on failure mechanisms of aluminium/steel clinched joints[J]. Materials & design, 2015, 87: 473-481.
- [11] STEVAN S, RASTKO V, NENAD R, et al. The formation of tungsten doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis[J]. Applied surface science, 2016, 377: 37-43.
- [12] WANG P, HE Y D, DENG S J, et al. Porous α - Al_2O_3 thermal barrier coatings with dispersed Pt particles prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. International journal of minerals, metallurgy, and materials, 2016, 23(1): 92-101.
- [13] SHE J H, OHJI T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics[J]. Materials chemistry and physics, 2003, 80(3): 610-614.
- [14] 蒋百灵, 张先锋. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程及其耐腐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 25(2): 97-101.
JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng. Growth process and corrosion resistance of ceramic coating on magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Journal of China corrosion and protection, 2009, 25(2): 97-101.
- [15] MI T, JIANG B L, LIU Z, et al. Plasma formation mechanism of microarc oxidation[J]. Electrochimica acta, 2014, 123: 369-377.
- [16] BYON E, JEONG Y, TAKEUCHI A, et al. Apatite-forming ability of micro-arc plasma oxidized layer of titanium in simulated body fluids[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(9-11): 5651-5654.
- [17] CHEN Y F, SONG X C, ZHOU J X, et al. The study on the overall plasma electrolytic oxidation for 6061-7075 dissimilar aluminum alloy welded parts based on the dielectric breakdown theory[J]. Materials, 2018, 11(1): 63.
- [18] GAO Y H, MORISADA Y, FUJII H, et al. Dissimilar friction stir lap welding of magnesium to aluminum using plasma electrolytic oxidation interlayer[J]. Materials science and engineering: A, 2018, 711: 109-118.