

TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能

周科^{1,2}, 王树棋¹, 娄霞², 邹永纯¹, 张鹏飞¹, 王亚明¹

(1.哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150080;
2.东方汽轮机有限公司, 四川 德阳 618000)

摘要: 目的 改善 TA15 合金 (Ti6Al2Zr1Mo1V) 与异种金属间接接触时产生的电偶腐蚀性能。方法 采用微弧氧化 (Microarc oxidation, MAO) 方法在硅酸盐电解液中, 于钛合金表面制备 TiO₂ 基陶瓷涂层。采用 XRD、SEM 和 EDS 等方法, 表征涂层的物相成分、组织结构及元素分布, 用极化曲线、电化学阻抗谱和电偶腐蚀等测试涂层的耐腐蚀性能。结果 微弧氧化涂层由内外两层组成, 内层致密, 外层疏松多微孔, 且内层与基体的结合呈现凹凸界面, 出现“局部过生长”现象。涂层以金红石和锐钛矿 TiO₂ 相为主。与基体合金相比, 陶瓷涂层的自腐蚀电位提高了 0.672 V; 随氧化时间的延长, 涂层厚度增加, 内层变得更加致密, 涂层的自腐蚀电位提高。涂层内层的阻抗模值, 随氧化时间的增加而增大, 分别为 1.16×10⁶ Ω·cm² (10 min)、1.2×10⁶ Ω·cm² (30 min) 和 3.8×10⁶ Ω·cm² (50 min)。在 3.5%NaCl 溶液中进行电偶腐蚀试验 15 天后, 30CrMnSiA 钢/TA15 合金微弧氧化涂层对偶件的平均电偶腐蚀速度, 明显低于 30CrMnSiA 钢与 TA15 合金、巴氏合金、铝青铜偶接时的腐蚀速度。结论 微弧氧化致密阻挡层具有良好的阻隔特性, 降低了电偶腐蚀敏感度, 有效缓解了电偶腐蚀的发生。

关键词: TA15 合金; 微弧氧化; 陶瓷涂层; 组织结构; 电偶腐蚀

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)07-0072-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.007

Preparation and Galvanic Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on TA15 Alloy

ZHOU Ke^{1,2}, WANG Shu-qi¹, LOU Xia², ZOU Yong-chun¹, ZHANG Peng-fei¹, WANG Ya-ming¹

(1. Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;
2. Dongfang Steam Turbine Co., Ltd, Deyang 618000, China)

ABSTRACT: The work aims to alleviate the galvanic corrosion between TA15 alloy (Ti6Al2Zr1Mo1V) and dissimilar metals caused by contact. TiO₂ ceramic coating was fabricated on the surface of titanium alloy by microarc oxidation (MAO) method in silicate based electrolyte. The phase composition, microstructure and distribution of element of the coatings were characterized by characterization methods such as XRD, SEM and EDS, and the corrosion resistance was investigated by polarization curves, electrochemical impedance spectrum (EIS) and galvanic corrosion. The MAO coating was composed of inner layer and outer

收稿日期: 2019-02-28; 修订日期: 2019-04-28

Received: 2019-02-28; Revised: 2019-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51371071, 51571077); 国家自然科学基金创新研究群体 (51621091); 中国航空科学基金 (20163877014)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51371071, 51571077), Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (51621091), Aviation Science Foundation of China (20163877014)

作者简介: 周科 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHOU Ke (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 王亚明 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能陶瓷涂层。邮箱: wangyaming@hit.edu.cn

Corresponding author: WANG Ya-ming (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional ceramic coatings. E-mail: wangyaming@hit.edu.cn

layer. The inner layer was dense, while the outer layer was loose and microporous. The bonding of the inner layer and matrix showed a concave and convex interface, and the phenomenon of 'local over-growth' appeared in some local regions. The coating mainly consisted of rutile and anatase TiO_2 . Compared with matrix alloy, the self-corrosion potential of the coating was increased by 0.672 V. Meanwhile, with the oxidation time increasing, the coating thickness increased and the inner layer became denser, which improved the self-corrosion potential of the coating. As the increase of oxidation time, the impedance of the inner layer increased, which was $1.16 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (10 min), $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (30 min), and $3.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (50 min), respectively. After galvanic corrosion testing for 15 days in 3.5wt.% NaCl solution, the average galvanic corrosion rate of steel/MAO coating on TA15 alloy was significantly lower than the corrosion rate of 30CrMnSiA steel coupled with TA15 alloy, babbitt and albronz. The excellent dense barrier inner layer of the MAO coatings has good blocking features and reduces the galvanic corrosion sensitivity, thus effectively alleviating the occurrence of galvanic corrosion.

KEY WORDS: TA15 alloy; microarc oxidation; ceramic coatings; microstructure; galvanic corrosion

轻质高强钛合金表面容易被氧化形成钝化膜,其自腐蚀电位较高,因此是最耐腐蚀的材料之一^[1-2],在航空、航天、舰船等关键装备上应用潜力巨大。然而,在海洋环境下,钛合金与异种材料(如钢)接触使用,在服役过程中不可避免地存在异种金属间电偶腐蚀问题,导致与其接触的异种金属产生严重腐蚀,这限制了钛合金的广泛应用^[3-5]。众所周知,电偶腐蚀的产生须具备三个基本条件:电位差、腐蚀溶液、电连接。三者缺一不可,因此去除其中一个条件,就可以抑制电偶腐蚀的发生^[6]。为提高耐腐蚀性能以避免电偶腐蚀的产生,常对金属表面进行防护处理,以调整不同金属之间的电位差、增加接触电阻或提高金属间绝缘性等^[7]。常用的金属耐蚀防护处理手段有热氧化、氮化、化学转化膜、阳极氧化以及电沉积等^[8-13]。与这些表面改性方法相比,微弧氧化具有时间短,受零件尺寸和形状影响小,及生成的陶瓷涂层结合强度高、耐腐蚀性能好、硬度高、耐磨性能好等优点^[14-23]。此外,关于不同金属材料之间的电偶腐蚀问题已有大量的研究^[24-26],如钢和钢之间、铜和钢之间以及钛和钢之间等,结果表明,电偶接触腐蚀严重加速材料的损伤,且复杂多变的因素(环境、材料组分、相成分、组织结构等)对材料腐蚀失效具有较大的影响,其中铝、镁、钛与钢之间接触使用时存在严重的电偶腐蚀问题。近期研究表明,铝和镁表面微弧氧化涂层对电偶腐蚀防护有明显抑制作用。梁健等人^[27]对铝合金钻杆进行微弧氧化处理并研究其与钢连接时的电偶腐蚀行为,发现微弧氧化涂层试样与未经处理试样相比,失重减少 1 个数量级,耦合合金钢的腐蚀速率下降为原来的 1/2;王玲等人^[28]将微弧氧化及涂装技术相结合,研究镁合金与碳钢连接时的电偶腐蚀情况,微弧氧化膜的防护体系阻断了镁合金和碳钢的直接接触,减缓了镁合金的自身腐蚀,也防止镁合金的电偶腐蚀;周吉学等人^[29]对 AZ31B 镁合金和 6061 铝合金异质金属铆接件进行了微弧氧化处理,发现微弧氧化涂层提高了镁、铝合金的腐蚀电位,降低了二者的腐蚀电位差,有效缓解了电偶腐蚀的发生。针对钛合金存在的电偶腐蚀问题,刘建华等人^[30]研究了不同表

面处理方法(阳极氧化、镀层处理)对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响,并探讨了腐蚀形式及腐蚀原因;高心心等人^[31]在三种流速下对高强钢与钛合金的电偶腐蚀进行研究,发现冲刷腐蚀速率远大于电偶腐蚀速率。由此可见,轻质高强钛合金在航空、航天、舰船等装备制造应用中,与其他金属接触使用的场合很常见,可能会发生一定程度的作业风险与经济损失。

因此,针对航空、航天、舰船等装备制造中钛合金与异种金属的电偶腐蚀问题,本文以改善 TA15 钛合金与 30CrMnSiA 钢对偶腐蚀为例,提出采用微弧氧化方法在 TA15 合金表面制备陶瓷涂层,研究 TA15 合金表面微弧氧化涂层组织结构与极化腐蚀、电偶腐蚀的关系;对比研究 30CrMnSiA 钢/TA15 合金微弧氧化涂层与 30CrMnSiA 钢/其他对偶试件(30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/巴氏合金、30CrMnSiA 钢/铝青铜)的电偶腐蚀规律,以揭示微弧氧化涂层在提高电偶腐蚀方面的性能优势。

1 试验

1.1 微弧氧化涂层制备

试验所用钛合金的牌号为 TA15,尺寸为 20 mm×20 mm×0.8 mm,化学成分(质量分数)为:Al 6.069%, Zr 1.979%, Mo 1.157%, V 1.696%, Ti 余量。试样经砂纸打磨、抛光后,采用无水乙醇超声清洗,蒸馏水洗净、烘干后,备用。采用 65 kW 微弧氧化设备在钛合金表面制备陶瓷涂层,电解液成分为 9 g/L Na_2SiO_3 +3 g/L Na_3PO_4 +3 g/L NaAlO_2 ,工艺参数为:电压 550 V,脉冲频率 500 Hz,占空比 10%。通过冷却系统控制电解液温度在 50 °C 以内。为制备不同厚度的陶瓷涂层,微弧氧化时间分别设定为 10、30、50 min,所获得的涂层对应标记为 MAO-10、MAO-30 和 MAO-50。

1.2 性能测试及组织结构分析

采用涡流涂层测厚仪(TT230, Time Inc US)对微弧氧化涂层厚度进行测试,在样品两侧表面各取 5

个点,其算术平均值即为涂层最终厚度,并利用扫描电子显微镜对涂层截面厚度进行精确测量。采用 X 射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert)对 TA15 合金微弧氧化涂层的物相结构进行表征和分析,采用铜靶 $K\alpha$ X 射线源,石墨单色器,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA,衍射角 2θ 为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。采用扫描电镜(SEM, Nanolab600i, Helios, 20 kV, 美国)对涂层表面和截面的特征形貌进行表征,并用 X 射线能谱仪(EDS)对试样微区截面扫描进行成分分析。

为了评价涂层试样的耐蚀性,在 3.5%NaCl 腐蚀溶液中利用 Gamry600 电化学工作站进行电化学测试,包括动电位极化测试和电化学阻抗谱测试。电化学测量以试样为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为基准电极。在开始测量前,允许样品在其开路电位下稳定 30 min。极化试验的扫描速度为 0.5 mV/s,测试范围为 $-0.5\sim +1.5$ V (vs. OCP)。交流阻抗谱测试中,设置扰动信号幅值为 5 mV,测试频率范围为 $10^{-2}\sim 10^6$ Hz。用阻抗分析软件 ZsimDemo3.20 处理实验数据,并对其进行等效电路拟合。

按照 GB/T 15748—1995 规定^[32],将 30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/TA15 合金微弧氧化涂层以及 30CrMnSiA 钢/其他对偶试件(30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/巴氏合金、30CrMnSiA 钢/铝青铜)组成电偶对,并进行电偶腐蚀试验。电偶腐蚀试验原理如图 1 所示。测试周期为 360 h,测试过程中每 24 h 记录一次阴极和阳极的电位,并计算其电位差。随后,通过称取质量,计算出阳极试样的平均质量损失率和平均电偶腐蚀速度。

2 结果及分析

2.1 涂层的组织结构

图 2 为 TA15 合金微弧氧化涂层的表面形貌、表面元素含量、截面形貌以及沿涂层厚度方向元素分布。微弧氧化初期,放电火花呈白色,随氧化时间的

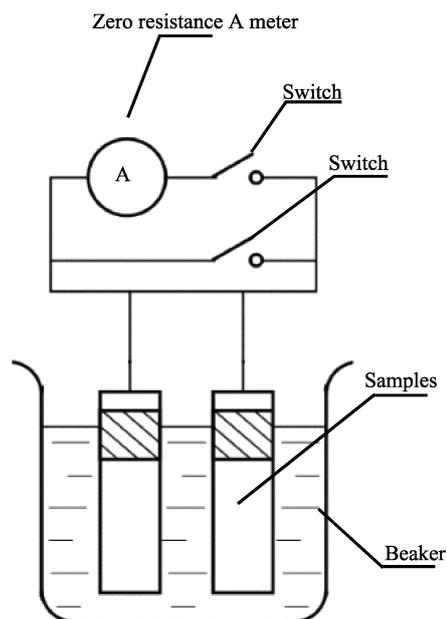


图 1 电偶对配置及电连接示意图

Fig.1 Schematic diagram of galvanic coupling configuration and electrical connection.

增加,火花颜色变为黄色,14 min 后变为橙红色,同时听到爆鸣声,可以判断火花放电剧烈,涂层生长较缓慢;25 min 时,从电解槽中可见火花颜色未发生变化,但火花亮度下降,爆鸣声逐渐消失,此时涂层生长减缓,微弧氧化进入末期。如图 2a 所示,涂层表面呈现出典型的“火山口状”多孔形貌,微孔直径约为 $1\sim 6\ \mu\text{m}$,这是由于在微弧放电过程中,不断产生的熔融产物由放电通道喷射出并快速冷却而形成的^[33]。表 1 为涂层表面元素含量,可见涂层表面元素主要以 Ti、O 元素为主,说明涂层主要以含 Ti 的氧化物组成。图 2b 为涂层的横截面形貌,涂层主要由内层致密层和外层疏松多孔层组成,且内层与基体的结合呈现凹凸界面。在持续的微弧等离子体放电过程中,涂层产物不断形成,涂层也不断熔融—冷却—凝固—堆积,外层不断增厚,这导致形成多微孔结构的外层。涂层截面的元素分析(图 2c)显示,涂层中 O 元素

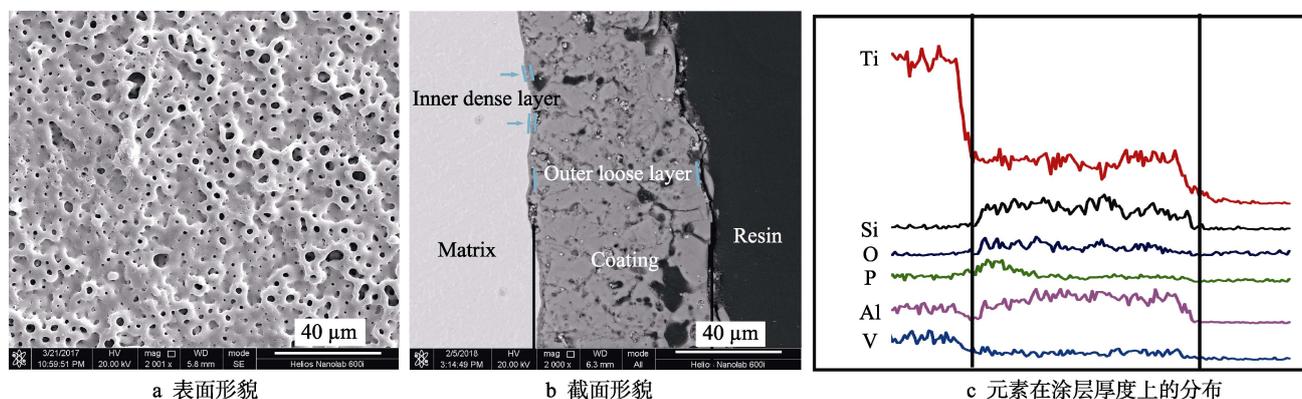


图 2 TA15 合金表面微弧氧化涂层的微观结构与元素分布

Fig.2 Microstructure and distribution of element of microarc oxidation coatings formed on TA15 alloy: a) surface morphology; b) cross sectional morphology; c) elements distribution across coating thickness

表 1 TA15 合金表面微弧氧化涂层表面元素分布
Tab.1 Surface element content of microarc oxidation coatings formed on TA15 alloy

Element	Weight%	Atomic%
Ti K	34.12	32.52
O K	37.17	41.21
Si K	19.66	15.54
Al K	6.89	7.87
P K	2.16	2.99
Total	100.00	100.00

从涂层表面到膜基界面处均保持较高的含量，它与涂层中的其他元素（如 Ti 等）结合形成相应的氧化物，对应 XRD 图谱中的金红石和锐钛矿 TiO_2 相。同时，涂层中含有较高的 Al 与 Si 元素，且沿涂层截面分布较均匀。涂层中的 P 元素主要分布在膜基界面处附近，说明在微弧放电过程中， PO_4^{3-} 更容易通过放电通道迁移到界面处发生化学反应。图 3 为 TA15 合金表面微弧氧化涂层的 XRD 图谱，可见涂层主要由金红石型 TiO_2 和锐钛矿型 TiO_2 组成，且主晶相为金红石 TiO_2 ，同时可能含有少量的非晶相^[34]，但 XRD 未能检测到。

为研究钛合金表面不同厚度涂层对电偶腐蚀性

能的影响，分别在微弧氧化时间为 10、30、50 min 时，制备出厚度为 12 μm 的 MAO-10、22 μm 的 MAO-30、30 μm 的 MAO-50 陶瓷涂层。图 4 是不同氧化时间时钛合金表面微弧氧化涂层的截面形貌，可知随着氧化时间的延长，涂层厚度逐渐增加，微孔数量减少，并出现较大的孔洞和细小裂纹。随着氧化时间的增加，涂层与基体之间的界面形貌由平直逐渐变得凹凸不平，出现“局部过生长”现象^[35]（黑色箭头所示）。

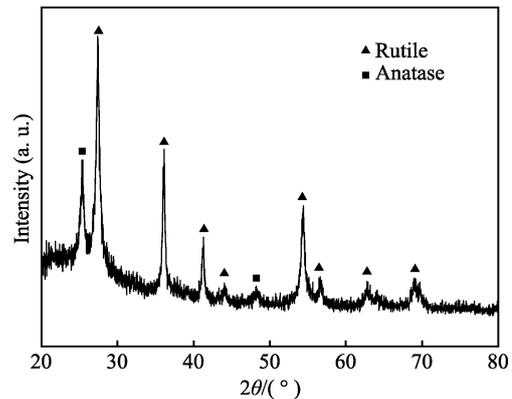


图 3 TA15 合金表面微弧氧化涂层 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of microarc oxidation coatings formed on TA15 alloy.

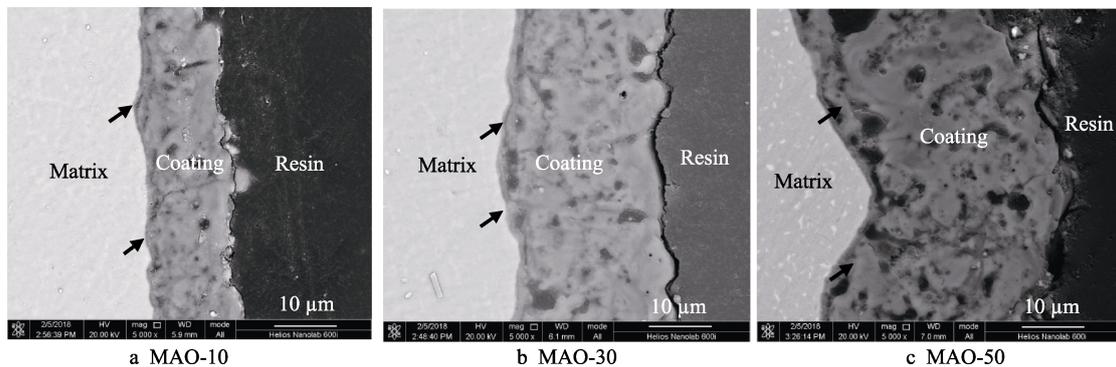


图 4 TA15 合金表面不同氧化时间微弧氧化涂层的截面形貌

Fig.4 Cross sectional morphologies of microarc oxidation coatings formed under different oxidation time on TA15 alloy

2.2 耐腐蚀性能

2.2.1 极化曲线测试

图 5 给出了钛合金基体与不同氧化时间微弧氧化涂层的极化曲线，腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr}) 和 R_p 阻值通过 Tafel regions 拟合和计算得出，如表 2 所示。基体与不同微弧氧化时间涂层的自腐蚀电位分别为 $-0.497 V$ (基体)、 $-0.231 V$ (MAO-10)、 $0.175 V$ (MAO-30)、 $0.108 V$ (MAO-50)，可见微弧氧化涂层后，钛合金的自腐蚀电位明显高于 TA15 合金。随氧化时间的增加，微弧氧化涂层后钛合金的自腐蚀电位明显提高，这意味着较长的氧化时间能提高涂层内层的致密性，从而抑制钛合金发生腐蚀。此外，与钛合金基体相比，微弧氧化钛合金的腐蚀电流也降低，说明 TA15 合金表面微弧氧化涂层的耐腐蚀性较

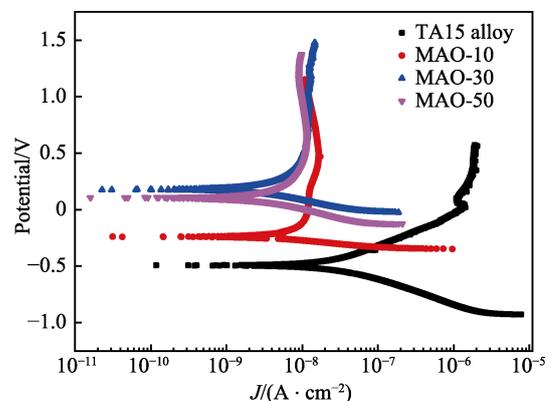


图 5 TA15 合金和不同氧化时间的微弧氧化涂层的动电位极化曲线 (3.5%NaCl 水溶液)

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of TA15 alloy and microarc oxidation coatings modified for different times in a 3.5wt.%NaCl aqueous solution.

表2 不同氧化时间钛合金微弧氧化涂层试样在3.5%NaCl溶液中的腐蚀参数

Tab.2 Corrosion parameters of microarc oxidation coating on titanium alloy for different oxidation time in 3.5%NaCl solution.

Samples	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\times 10^{-9} A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\times 10^6 \Omega \cdot cm^2)$
Titanium alloy	-0.497	52.8	1.07
MAO-10	-0.231	9.39	5.86
MAO-30	0.175	7.86	13.2
MAO-50	0.108	6.39	13.5

高,可有效降低腐蚀速率,减少对金属基体的腐蚀破坏。

2.2.2 交流阻抗谱分析

图6为不同氧化时间TA15合金微弧氧化涂层的交流阻抗谱,可见涂层的阻抗模值明显高于TA15合金基体,并且随氧化时间从10 min增加到50 min,涂层的阻抗模值在低频下呈增长趋势。特别是MAO-50涂层,阻抗模值高于TA15合金基体一个数量级,表明较长氧化时间制备的涂层电阻值更高,耐

腐蚀性能更好。TA15合金和不同微弧氧化时间涂层的奈奎斯特图和相位角如图7所示,可知随氧化时间的增加,容抗弧不断增大,特别是MAO-30和MAO-50涂层的容抗弧(图7e、g)显著大于TA15合金基体(图7a),表明微弧氧化涂层的阻抗模值

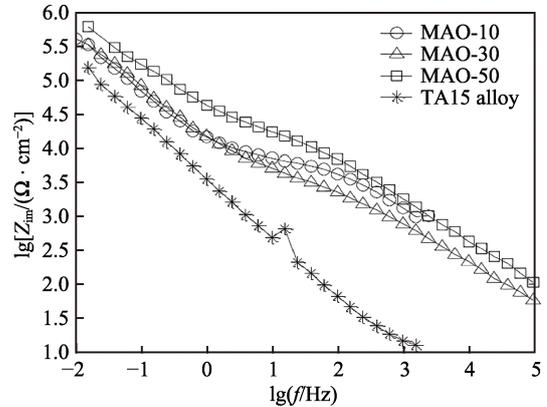


图6 TA15合金以及不同氧化时间微弧氧化涂层的阻抗谱
Fig.6 Impedance spectrum of TA15 alloy and microarc oxidation coatings for different oxidation time

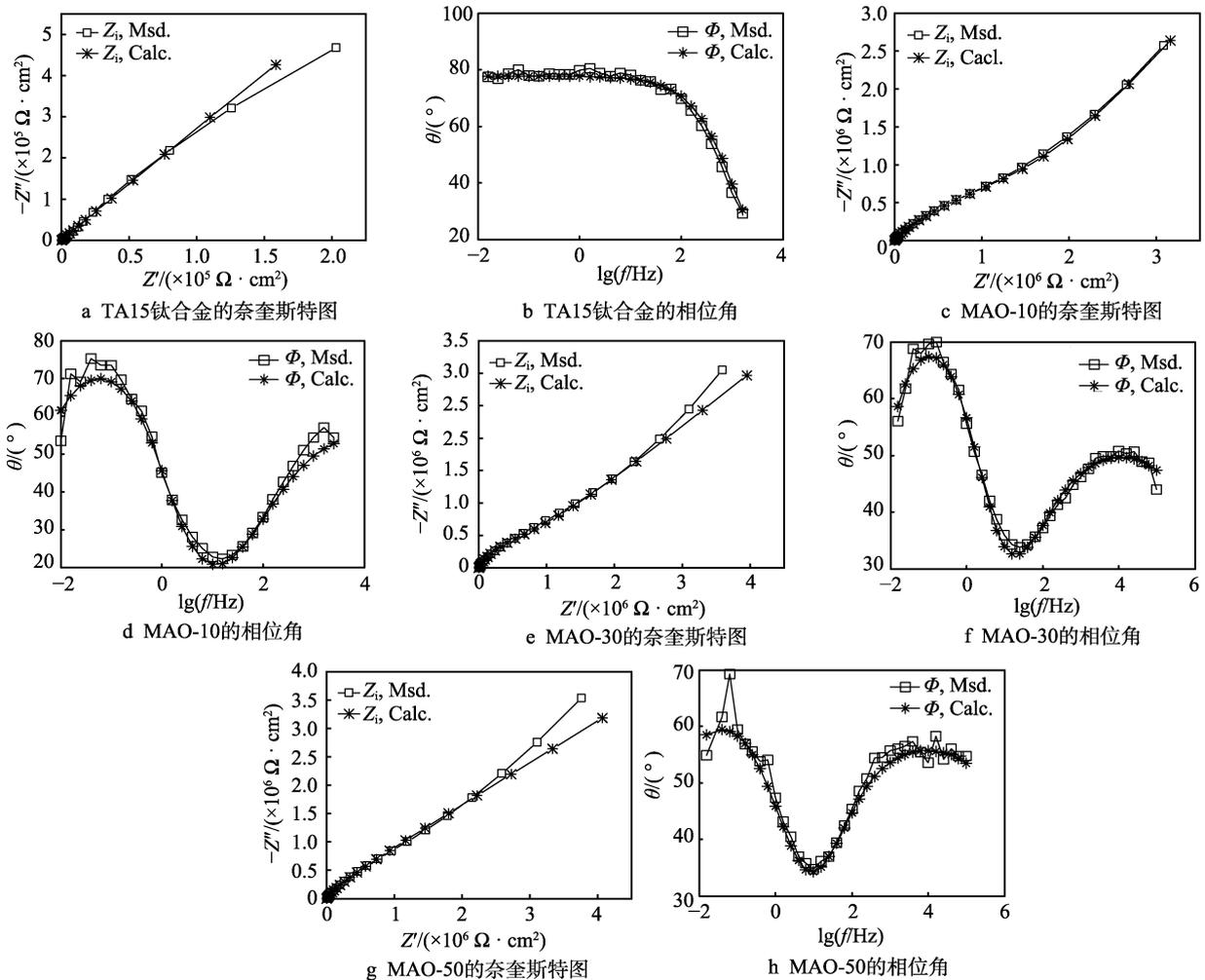


图7 TA15合金和不同微弧氧化时间涂层试样的电化学阻抗谱图

Fig.7 EIS and fitted results for TA15 alloy and coatings for different microarc oxidation time: a, b) TA15 titanium alloy; c, d) MAO-10; e, f) MAO-30; g, h) MAO-50

和电绝缘性显著提高,通过电极/电解质界面的电子较少。同时,微弧氧化涂层的容抗弧与阻抗谱图有较好的对应,且明显高于 TA15 基体,说明微弧氧化涂层能有效提高基体的耐蚀性。此外,经过微弧氧化处理的试样,存在明显的相位滞后峰(图 7d、f、h),这与涂层的多层结构相对应,并且不同氧化时间涂层的相位图具有非常相似的形状。

图 8 为钛合金基体与涂层试样的 EIS 等效电路模型。如图 8a 所示,TA15 合金浸泡在 NaCl 溶液中,仅在金属与溶液接触面上存在一个双电层电容,其中

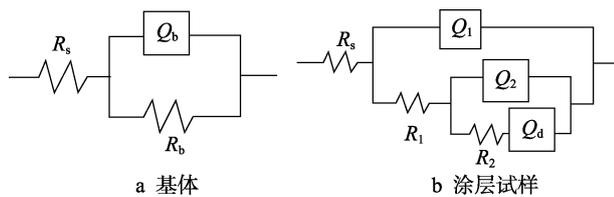


图 8 TA15 合金基体与涂层试样的 EIS 等效电路模型
Fig.8 Equivalent circuits used to model the EIS data of bare titanium (a) and microarc oxidation coated titanium samples (b)

R_s 表示溶液电阻, R_b 表示钝化膜电阻, Q_b 表示双电层的等效相位角元件。用图 8b 对微弧氧化涂层的电化学阻抗数据进行拟合,在等效电路中, R_s 表示溶液电阻, Q_1 、 Q_2 分别表示外层与内层的相位角元件, R_1 、 R_2 表示外层与内层的电阻元件,在 R_2 中加入相元 (Q_d) 来解释离子在氧化层中的扩散。将 TA15 合金表面不同氧化时间微弧氧化涂层的阻抗拟合结果总结于表 3,可见涂层内层致密层的电阻 (R_2) 明显高于多孔外层的电阻 (R_1),这表明微弧氧化内层致密层起主要阻挡作用。而外层多孔层中存在较多的孔洞和缺陷,容易被具有高导电性的电解质渗透。此外,表 3 中,涂层的内层阻抗模值随着氧化时间的延长而提高,由 MAO-10 涂层的 $1.161 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 MAO-50 的 $3.806 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。涂层的耐腐蚀性和绝缘性能取决于离子扩散和电荷转移,即内层阻挡层越致密,离子扩散能力和电荷转移效应越困难。此外,等效电路的分析结果与图中的曲线实测结果一致,说明等效电路基本上符合 TA15 合金和不同氧化时间的微弧氧化涂层浸泡在 NaCl 溶液中时表面的实际情况。

表 3 TA15 合金表面不同氧化时间微弧氧化涂层的阻抗参数

Tab.3 Impedance parameters extracted from the microarc oxidation coating on TA15 alloy for different oxidation time

Simplex	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_1/(\times 10^{-6})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_2/(\times 10^{-6})$	n_2	$R_2/(\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2)$
MAO-10	6.625	2.396	0.639	7798	23.170	0.847	1.161
MAO-30	6.052	8.059	0.578	5033	17.730	0.821	1.201
MAO-50	8.466	2.354	0.632	16 860	8.566	0.702	3.806

2.2.3 电偶腐蚀速度

针对航空、航天、舰船等装备制造中钛合金与异种金属(如 30CrMnSiA 钢)的电偶腐蚀问题,研究 30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/TA15 合金微弧氧化涂层的电偶腐蚀行为,并对比了 30CrMnSiA 钢/其他对偶试件(30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/巴氏合金、30CrMnSiA 钢/铝青铜)的电偶腐蚀行为。

表 4 是各电偶对在试验周期下的阴阳极电势和平均电偶腐蚀速度,可见由于 30CrMnSiA 钢电极具有较低的电势,在与金属(铝青铜、巴氏金属、TA15 合金)接触时,只能作为阳极,这使 30CrMnSiA 钢在偶接时容易发生腐蚀。此外,微弧氧化涂层因具有较高的阻抗模值和优异的绝缘性,当与 30CrMnSiA 钢偶接时,接触电偶电流密度明显降低,特别是 MAO-50 涂层,其接触电流仅为 $0.246 \mu\text{A}$,且阴阳极的电位差 (54 mV) 显著小于 30CrMnSiA 钢与 TA15 合金直接接触时的电位差 (181 mV)。

根据航空工业部标准 HB 5374—87《不同金属电偶电流测定方法》^[36],将表 4 中各电偶对按照电偶电流密度的大小划分为如下等级:

1) 30CrMnSiA 钢与巴氏合金、铝青铜偶接时,

$3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < \text{电偶电流密度}_{(\text{巴氏合金、铝青铜})} < 10.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性定为 D 级,不允许接触使用;

2) 30CrMnSiA 钢与 TA15 合金偶接时, $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < \text{电偶电流密度}_{(\text{TA15 合金})} < 3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀的敏感性定为 C 级,在一定条件下限制使用;

3) 30CrMnSiA 钢与 MAO-10 涂层试样偶接时, $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < \text{电偶电流密度}_{(\text{MAO-10})} < 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性定为 B 级,允许使用;

4) 30CrMnSiA 钢与 MAO-30、MAO-50 涂层试样偶接时,电偶的电流密度小于 $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性定为 A 级,允许使用。

由以上分析可见,30CrMnSiA 钢在与微弧氧化处理的 TA15 合金接触使用时,电偶腐蚀敏感性可由原来的 C 级下降为 B 级或 A 级,说明微弧氧化涂层能够在一定程度上降低电偶腐蚀速度,对阳极材料起到保护作用。30CrMnSiA 钢与巴氏合金、铝青铜对偶时,电偶电流密度远大于 30CrMnSiA 钢与 TA15 合金电偶对,电偶腐蚀敏感性由 C 级上升为 D 级,说明 30CrMnSiA 钢在与金属试样(铝青铜和巴氏合金)接触时,电偶腐蚀问题很严重,在实际应用中应避免 30CrMnSiA 钢与巴氏合金或铝青铜对偶接触使用。此外,从 30CrMnSiA 钢与不同钛合金微弧氧化涂层的

电偶腐蚀数据可以看出,随着氧化时间的增加,电偶电流降低,阴阳极的电势电位差下降。这是由于延长

氧化时间可提高涂层的致密性,增加阻抗模值,使得电极电偶间的电流密度减小。

表 4 各电偶耦合试样的电偶腐蚀数据
Tab.4 Galvanic corrosion data of each pair of samples

Galvanic coupling		Current density/ μA	Electrode potential/mV		Potential difference/mV
Cathode	Anode		Cathode	Anode	
TA15 alloy	30CrMnSiA steel	1.5683	-143	-514	371
TA15 alloy	Babbitt metal	0.0012	-142	-349	207
TA15 alloy	Al bronze	0.1592	-40	-221	181
MAO-10	30CrMnSiA steel	0.3194	-389	-512	123
MAO-30	30CrMnSiA steel	0.2602	-450	-522	72
MAO-50	30CrMnSiA steel	0.2467	-457	-511	54

不同电偶对在经过 360 h 的电偶腐蚀之后,30CrMnSiA 钢的平均质量损失率如图 9 所示,可见在不同对偶件偶接时,参比试样(自腐蚀)的质量损失率要小于 30CrMnSiA 钢与其他试样形成电偶对的质量损失率,这表明只要试样之间发生接触,就存在电偶腐蚀现象。与其他金属试样偶接时,30CrMnSiA 钢质量损失率分别为 0.13 (30CrMnSiA 钢/TA15 合金)、0.126 (30CrMnSiA 钢/巴氏合金)、0.167 (30CrMnSiA 钢/铝青铜)。相比较,30CrMnSiA 钢与钛合金微弧氧化涂层偶接时的质量损失率明显减小,分别为 0.115 (30CrMnSiA 钢/MAO-10)、0.117 (30CrMnSiA 钢/MAO-30)、0.112 (30CrMnSiA 钢/MAO-50)。30CrMnSiA 钢与金属试样、涂层试样接触都发生电偶腐蚀,但钛合金表面因有绝缘阻挡作用的微弧氧化涂层,对电偶腐蚀有明显抑制作用。

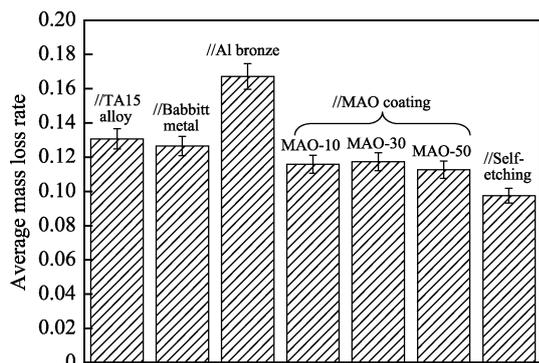


图 9 各种电偶对中 30CrMnSiA 钢的平均质量损失率
Fig.9 Average mass loss rate of all kinds of electric couple to 30CrMnSiA steel

图 10 是各电偶对的平均电偶腐蚀速度,计算公式为式(1)^[6],其中, K_c 为电偶平均腐蚀速度($\text{g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$); W_{c0} 、 W_{c1} 为阳极组元试样试验前、后的质量(g); W_0 、 W_1 为阳极组元对比试样试验前、后的质量(g); S 为阳极组元试样试验表面积(m^2); t 为试验时间(h)。从图 10 中可以看出,各种电偶对中,30CrMnSiA 钢与铝青铜偶接时的电偶腐蚀速度最

大;30CrMnSiA 钢与钛合金涂层试样偶接时的电偶腐蚀速度较小,分别为 $0.017 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ (30CrMnSiA 钢/MAO-10)、 $0.02 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ (30CrMnSiA 钢/MAO-30)、 $0.015 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ (30CrMnSiA 钢/MAO-50),并且小于 30CrMnSiA 钢/TA15 合金($0.034 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)、30CrMnSiA 钢/巴氏合金($0.028 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)、30CrMnSiA 钢/铝青铜($0.07 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)。因此微弧氧化涂层可有效减小电偶腐蚀效应,减缓 30CrMnSiA 钢试样的腐蚀速度。

$$K_c = \frac{(W_{c0} - W_{c1}) - (W_0 - W_1)}{St} \quad (1)$$

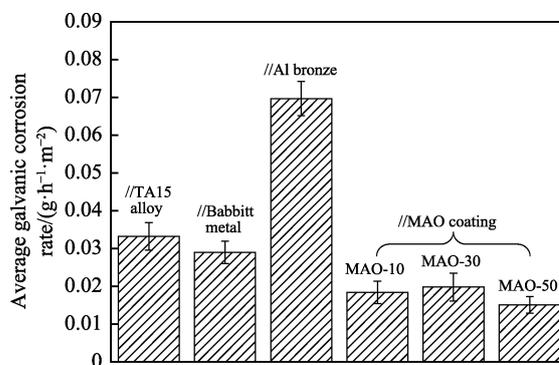


图 10 各种电偶对中 30CrMnSiA 钢的平均电偶腐蚀速度
Fig.10 Average galvanic corrosion rate of all kinds of electric couple to 30CrMnSiA steel.

3 结论

1) TA15 合金表面形成的微弧氧化涂层分为内外两层,内层致密,外层疏松多微孔。涂层以金红石和锐钛矿 TiO_2 相为主,且金红石 TiO_2 相为主晶相。

2) 与 TA15 合金相比,陶瓷涂层的自腐蚀电位提高了 0.672 V,随氧化时间的延长,涂层厚度增加,内层变得更加致密,涂层的自腐蚀电位提高。随氧化时间的增加,涂层内层阻抗值增大,分别为 $1.16 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (MAO-10)、 $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (MAO-30)、 $3.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (MAO-50)。

3) 在 3.5%NaCl 溶液中进行电偶腐蚀试验 15 d

后, 30CrMnSiA 钢/TA15 合金微弧氧化涂层对偶件的平均电偶腐蚀速度明显低于 30CrMnSiA 钢/TA15 合金、30CrMnSiA 钢/巴氏合金、30CrMnSiA 钢/铝青铜对偶试件。微弧氧化致密阻挡层具有良好的阻隔特性, 降低了电偶腐蚀敏感度, 有效缓解了电偶腐蚀的发生。

参考文献:

- [1] GURRAPP A I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications[J]. *Materials characterization*, 2003, 51(2-3): 131-139.
- [2] BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. *Materials science and engineering: A*, 1996, 213(1-2): 103-114.
- [3] 李兴元, 沙爱学, 张旺峰, 等. TA15 合金及其在飞机结构中的应用前景[J]. *钛工业进展*, 2003(Z1): 90-94.
LI Xing-yuan, SHA Ai-xue, ZHANG Wang-feng, et al. TA15 titanium alloy and its applying prospects on air-frame[J]. *Titanium industry progress*, 2003(Z1): 90-94.
- [4] 王桂生. Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V 合金组织与性能的研究[J]. *稀有金属*, 1995(5): 352-356.
WANG Gui-sheng. Study on microstructure and properties of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V alloy[J]. *Rare metal*, 1995(5): 352-356.
- [5] 赵晴, 朱文辉, 王帅星. 微弧氧化 TC4 钛合金与金属电偶的腐蚀行为[J]. *材料保护*, 2011, 44(4): 7-10.
ZHAO Qing, ZHU Wen-hui, WANG Shuai-xing. Galvanic corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on TC4 titanium alloy coupled with metals[J]. *Materials protection*, 2011, 44(4): 7-10.
- [6] 张鹏飞. TA15 合金经微弧氧化后的腐蚀与疲劳性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
ZHANG Peng-fei. Corrosion and fatigue properties of TA15 alloy coated by microarc oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [7] WANG S, WANG Y, CUI Y, et al. High voltage resistance ceramic coating fabricated on titanium alloy for insulation shielding application[J]. *Ceramics international*, 2019, 45(2): 1909-1917.
- [8] SOMSANITH N, NARAYANANT S N S, KIM Y K, et al. Surface medication of Ti-15Mo alloy by thermal oxidation: Evaluation of surface characteristics and corrosion resistance in Ringer's solution[J]. *Applied surface science*, 2015, 356: 1117-1126.
- [9] UNAL O, MALEKI E, VAROL R. Effect of severe shot peening and ultra-low temperature plasma nitriding on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Vacuum*, 2018, 150: 69-78.
- [10] YAO Q, SUN J, ZHANG G, et al. Enhanced toughness of nitrated layers formed on Ti-6Al-4V alloy via surface mechanical attrition pre-treatment[J]. *Vacuum*, 2017, 142: 45-51.
- [11] JU R, YUAN W, RUYAN L, et al. Interface structure between titanium substrate and high temperature oxidation resistant aluminum-base coatings[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2018, 47(2): 682-686.
- [12] FAZEL M, SALIMIJAZI H R, SHAMANIAN M. Improvement of corrosion and tribocorrosion behavior of pure titanium by subzero anodic spark oxidation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(17): 15281-15287.
- [13] JEONG C, LEE J, SHEPPARD K, et al. Air-impregnated nanoporous anodic aluminum oxide layers for enhancing the corrosion resistance of aluminum[J]. *Langmuir*, 2015, 31(40): 11040-11050.
- [14] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [15] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与使役性能研究进展[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(4): 20-45.
WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. *China surface engineering*, 2018, 31(4): 20-45.
- [16] 房爱存, 解光胜. 微弧氧化技术在铝、镁及其合金海洋环境防腐中的应用[J]. *表面技术*, 2012, 41(1): 54-57.
FANG Ai-cun, XIE Guang-sheng. Application of micro-arc oxidation technology in aluminum, magnesium and its alloys against corrosion in the marine environment[J]. *Surface technology*, 2012, 41(1): 54-57.
- [17] QIN D, XU G, YANG Y, et al. Multiphase ceramic coatings with high hardness and wear resistance on 5052 aluminum alloy by a microarc oxidation method[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(2): 2431-2437.
- [18] FAZEL M, SALIMIJAZI H R, GOLOZAR M A. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process[J]. *Applied surface science*, 2015, 324: 751-756.
- [19] ZENG R C, CUI L, JIANG K, et al. In vitro corrosion and cytocompatibility of a microarc oxidation coating and poly (l-lactic acid) composite coating on Mg-1Li-1Ca alloy for orthopedic implants[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2016, 8(15): 10014-10028.
- [20] HE S, MA Y, YE H, et al. Ceramic oxide coating formed on beryllium by micro-arc oxidation[J]. *Corrosion science*, 2017, 122: 108-117.
- [21] 周鹏, 林乃明, 田伟, 等. TC4 合金微弧氧化层的耐磨性和耐蚀性[J]. *表面技术*, 2015, 44(11): 14-20.

- ZHOU Peng, LIN Nai-ming, TIAN Wei, et al. Wear and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on TC4 alloy[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 14-20.
- [22] 王琪超, 杜楠, 王帅星, 等. Ti6Al4V 微弧氧化 TiO₂/W 复合膜的制备及摩擦学性能[J]. 表面技术, 2019(1): 191-199.
WANG Qi-chao, DU Nan, WANG Shuai-xing, et al. Preparation and tribological property of TiO₂/W composite coating on Ti6Al4V by micro-arc oxidation[J]. Surface technology, 2019(1): 191-199.
- [23] 崔叶, 蔡振兵, 刘新龙, 等. 氧化时间对微弧氧化膜电接触微动磨损行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 188-194.
CUI Ye, CAI Zhen-bing, LIU Xin-long, et al. Effects of oxidation time on electrical contact fretting wear behavior of MAO (micro-arc oxidation) coating[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 188-194.
- [24] 刘国宇, 鲍崇高, 张安峰. 不锈钢与碳钢的液固两相流冲刷腐蚀磨损研究[J]. 材料工程, 2004(11): 37-40.
LIU Guo-yu, BAO Cong-gao, ZHANG An-feng. Study on erosion-corrosion property of metal material[J]. Materials engineering, 2004(11): 37-40.
- [25] 田永芹, 常炜, 胡丽华, 等. APIX65、316L 不锈钢及 Inconel 625 间电偶腐蚀风险研究[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 128-134.
TIAN Yong-qin, CHANG Wei, HU Li-hua, et al. Risk of galvanic corrosion among API X65, 316L and Inconel 625[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 128-134.
- [26] 杜敏, 郭庆锬, 周传静. 碳钢/Ti 和碳钢/Ti/海军黄铜在海水中电偶腐蚀的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006(5): 263-266.
DU Min, GUO Qing-kun, ZHOU Chuan-jing. Galvanic corrosion of carbon steel/titanium and carbon steel/ titanium/navel brass in seawater[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2006(5): 263-266.
- [27] 梁健, 顾艳红, 杨远航, 等. 微弧氧化处理对铝合金钻杆与钢接头电偶腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(6): 110-114.
LIAN Jian, GUO Yan-hong, YANG Yuan-hang, et al. Effects of micro-arc oxidation treatment on galvanic corrosion behavior between aluminum alloy drill pipe and steel joints[J]. Materials protection, 2018, 51(6): 110-114.
- [28] 王玲, 张巍, 李久青, 等. 镁合金微弧氧化及涂装耐电偶腐蚀的研究[J]. 材料保护, 2005(4): 12-14.
WANG Ling, ZHANG Wei, LI Jiu-qing, et al. Galvanic corrosion resistance of magnesium alloy with microarc oxidation film and coating[J]. Materials protection, 2005(4): 12-14.
- [29] 周吉学, 陈燕飞, 宋晓村, 等. AZ31B 镁合金/6061 铝合金异质金属连接件整体微弧氧化膜的制备及其结构[J]. 机械工程材料, 2018, 42(5): 20-26.
ZHOU Ji-xue, CHEN Yan-fei, SONG Xiao-cun, et al. Preparation and structure of overall micro-arc oxidation film on AZ31B magnesium alloy/6061 aluminum alloy dissimilar metal connected part[J]. Materials for mechanical engineering, 2018, 42(5): 20-26.
- [30] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003(1): 13-17.
LIU Jian-hua, WU Hao, LI Song-mei, et al. Effect of surface treatment on galvanic corrosion behavior of titanium alloy TC2 coupled with aluminum alloy and steels[J]. Corrosion science and protection technology, 2003(1): 13-17.
- [31] 高心心, 郭建章, 潘大伟, 等. 三种流速下高强钢与微弧氧化钛电偶腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 90-94.
GAO Xin-xin, GUO Jian-zhang, PAN Da-wei, et al. Galvanic corrosion between high strength steel and TA2 (micro arc oxidation) under three flow rates[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(2): 90-94.
- [32] GB/T 15748—1995, 船用金属材料电偶腐蚀试验方法[S]. GB/T 15748—1995, Test methods for galvanic corrosion of metal materials for ships[S].
- [33] CURRAN J A, CLYNE T W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings[J]. Acta materialia, 2006, 54(7): 1985-1993.
- [34] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, et al. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(1-2): 82-89.
- [35] ZOU Y, WANG Y, SUN Z, et al. Plasma electrolytic oxidation induced 'local over-growth' characteristic across substrate/coating interface: Effects and tailoring strategy of individual pulse energy[J]. Surface and coatings technology, 2018, 342: 198-208.
- [36] HB 5374—87, 不同金属电偶电流测定方法[S]. HB 5374—87, Determination methods for galvanic current of different metals[S].