doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181228004

拉应力条件下微弧氧化膜对铝合金腐蚀及电化学 行为的影响

花天顺1,2, 宋仁国1,2, 宗 玙1,2, 蔡思伟1,2, 王 超1,2

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州213164;2.常州大学江苏省材料表面科学与技术重点实验室,常州213164)

摘 要:为研究在拉应力条件下微弧氧化膜对铝合金腐蚀及电化学行为的影响,采用恒载荷应力环在 3.5% NaCl 溶液 中研究了经微弧氧化 (MAO) 处理后的 7050 铝合金 (AA7050) 应力腐蚀行为。用原位电化学阻抗谱 (EIS) 的方法评价在 拉应力条件下,膜层的腐蚀破坏随浸泡时间的变化,并建立了相应的等效电路模型。结果表明,在 3.5% NaCl 溶液 中,微弧氧化膜在有无拉应力的条件下都可以提高 AA7050 的耐蚀性和减少 AA7050 的塑性损失。在 400 MPa 拉应力 条件下,微弧氧化膜的阻抗在应力腐蚀的过程中呈现出先减小后增大,再减小最后趋于稳定的规律;另外,AA7050 在有拉应力的条件下,拉应力会促进基体的点蚀形核,提高腐蚀速率,微弧氧化膜的疏松层在拉应力的作用下会失 去对基体的保护作用。

关键词: 7050 铝合金 (AA7050); 应力腐蚀; 微弧氧化 (MAO); 电化学阻抗谱 (EIS); 恒载荷 中图分类号: TG174.451 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2019)03-0036-13

Effects of Micro-arc Oxidation Coating on Corrosion and Electrochemical Behavior of Aluminum Alloy Under Tensile Stress

HUA Tianshun^{1,2}, SONG Renguo^{1,2}, ZONG Yu^{1,2}, CAI Siwei^{1,2}, WANG Chao^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To study the effect of micro-arc oxide coatings on the corrosion and electrochemical behavior of aluminum alloy under tensile stress, stress corrosion behavior of 7050 aluminum alloy (AA7050) treated by micro-arc oxidation (MAO) was studied in a 3.5% NaCl solution using a constant load stress ring. The in-situ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method was used to evaluate the corrosion failure of the coating under the tensile stress condition with the immersion time, and the corresponding equivalent circuit model was established. The results show that the MAO coating can improve the corrosion resistance of AA7050 and reduce the plastic loss of AA7050 in the presence or absence of tensile stress in 3.5% NaCl solution. Under the tensile stress of 400 MPa, the impedance of the MAO coating firstly decreases and then increases during the stress corrosion process, and then decreases and finally stabilizes. In addition, the tensile stress of AA7050 promotes the pitting nucleation and corrosion rate of the matrix under the tensile stress. The loose layer of the MAO coating loses the protection of the matrix under the tensile stress.

Keywords: 7050 aluminum alloy (AA7050); stress corrosion; micro-arc oxidation (MAO); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); constant load

收稿日期: 2018-12-28; 修回日期: 2019-05-06

通信作者: 宋仁国 (1965—), 男 (汉),教授,博士;研究方向: 材料腐蚀与防护、表面工程等; E-mail: songrg@hotmail.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51871031)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51871031)

引用格式:花天顺,宋仁国,宗玙,等.拉应力条件下微弧氧化膜对铝合金腐蚀及电化学行为的影响[J].中国表面工程,2019,32(3):36-48. HUA T S, SONG R G, ZONG Y, et al. Effects of micro-arc oxidation coating on corrosion and electrochemical behavior of aluminum alloy under tensile stress[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 36-48.

0 引 言

自从 7xxx 系列铝合金 (Al-Zn-Mg-Cu) 在 1943 年问世以来,因其密度低、强度-重量比高、 良好的焊接性能等优点,在汽车、飞机等领域具 有广泛的应用前景^[1-3]。但这种合金对应力腐蚀开 裂 (SCC) 非常敏感,限制了其更广泛的应用和发 展^[4-5]。许多研究者对铝合金应力腐蚀行为进行了 大量的研究^[6-10],都是为了提高其耐蚀、耐磨性。 因此,探索铝合金应力腐蚀的防护方法显得尤为 迫切。

近些年来,除了传统的从材料本身组织和结 构方法提高耐蚀性,人们提出了许多新的表面改 性技术,微弧氧化 (MAO) 是一种相对较新的表面 改性技术, 它可改变如铝、镁、钛等金属的表面 状态,提高金属的耐磨性和耐蚀性,且 MAO 膜 较常规阳极氧化膜相比具有优异的附着力[11-16]。 K.Prasad Rao^[17]研究了微弧氧化膜对搅拌摩擦焊 铝合金耐蚀性的影响。结果表明,采用 MAO 可以大大提高搅拌焊铝合金的耐蚀性。P. Bala Srinivasan^[18] 通过慢应变速率试验研究了 MAO 膜 对镁合金应力腐蚀的影响,结果表明在应变速率 为10⁻⁶ s⁻¹时,MAO 膜可提高镁合金的抗应力腐 蚀的性能。然而铝合金在实际的机械应用领域 中,有时都会受到恒拉应力与腐蚀介质的长期作 用。在这一实际工况下的微弧氧化铝合金,必须 考虑长时间内恒拉应力与腐蚀介质对微弧氧化铝 合金耐蚀性的影响和膜层腐蚀破坏随浸泡时间的 变化规律。然而,近来关于研究这方面的文章较 少。因此, 文中利用恒载荷应力腐蚀试验、电化 学阻抗谱 (EIS) 研究了 MAO 膜对 AA7050 在 3.5% NaCl 中的应力腐蚀和电化学行为的影响, 以 对微弧氧化后的铝合金在应力腐蚀环境下的实际 应用提供试验参考。

1 材料与方法

1.1 材料

试验用料为厚度 55 mm 的美国 ALCOA 公司 加工生产的 7050 铝合金板材,其成分为: 6.42 Zn、 2.25 Mg、2.02 Cu、0.13 Zr、0.03 Ti、0.10 Mn, 0.04 Cr、0.11 Fe 和 0.07 Si,余量 Al。圆棒试样总 长 100 mm,其中工作段长度 39 mm,直径 5 mm (见图 1)。热处理方法如表 1 所示。



图1 恒载荷试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of the specimen under constant load

表 1 7050 试样的热处理工艺

Table 1 Heat treatment process of 7050 specimen				
Status	Solution	Aging		
Т6	470 °C / 120 min	120 °C / 24 h		

1.2 微弧氧化工艺

在微弧氧化前,用 400、600 和 1000 号水砂 纸对试样标距段进行研磨,并用丙酮进行超声脱 脂。微弧氧化系统由控制台、工作槽和冷却搅拌 系统,将电解液温度控制在 30 ℃ 以下。电解液 为 Na₂SiO₃ 10 g/L、NaOH 5 g/L、KF 0.5 g/L、SiO₂ 3 g/L 的水溶液,工作模式为恒压模式,电压为 600 V,脉冲频率为 400 Hz,氧化时间为 10 min。

1.3 恒载试验方法

根据 GB/T 15970.4-2007 标准,利用恒载荷应 力腐蚀环对有、无膜试样进行了 3 组同条件的恒 载荷试验,每一组准备两个有膜试样和两个无膜 试样。根据在 T6 状态下 AA7050 的应力腐蚀门槛 值为 400 MPa^[19],控制单因素变量,对有膜与无 膜试样施加 400 MPa 与 0 MPa 拉应力,并在 3.5% 溶液中保持 30 d。试样的标距段浸没在腐蚀溶液 中,非标距段用树脂密封,温度为室温。在 AG-10TA 万能材料试验机上,测定了 30 d 内未断裂 的试样的抗拉强度、屈服强度、伸长率和断面收 缩率,对 3 组试样的数值取平均值。

1.4 原位电化学阻抗谱测试

用电化学阻抗谱(EIS)技术对在不同拉应力条件下试样的耐蚀性和膜层的腐蚀破坏随浸泡时间的变化进行了实时测试,测试时间分别为1、7、11、24、48、72、80、96、196、292、366、462、534、636和721h。其工作面积为6 cm²(浸入腐蚀溶液中标距段的表面积),其余的表面用树脂密封。试验采用传统的三电极系统,试样为工作电极, 铂电极为对电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),腐蚀介质为3.5% NaCl 溶液,频率范围为

10⁻² Hz~10⁵ Hz,振幅为±10 mV。试验后用 ZsimpWin软件对试验数据进行拟合。

1.5 断口观察与物相分析

用 JSM-6510 扫描电子显微镜观察了试样应力 腐蚀后拉伸断口及清除腐蚀产物后的表面。用 Cu-Kα X 射线衍射仪对 MAO 膜进行了 XRD 分 析,扫描范围 20°~90°,管电压 40 kV,管电流 100 mA,步进 0.02°,速度 4°/min。使用 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析 (XPS) 分析腐蚀后的膜表面成分及化学结构。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化膜层形貌

图 2 为微弧氧化膜表面形貌。表面均匀,无 明显微裂纹。膜表面存在微孔,平均孔径约为 2~3 μm。图 3 为微弧氧化膜的截面形貌,由图可 以看出膜层由疏松层与致密层组成。对 MAO 膜 进行了成份分析,如图 4 所示,从图中可以看



图 2 微弧氧化膜表面形貌 Fig.2 Surface morphology of MAO coating



图 3 微弧氧化膜的截面形貌 Fig.3 Cross section morphology of MAO coating



Fig.4 XRD patterns of the MAO samples

出, MAO 膜表面由*a*-Al₂O₃ 和 γ-Al₂O₃ 组成,并 出现 Al 峰,这主要是由于 X 射线穿透 MAO 膜 所致。

2.2 微弧氧化膜对 AA7050 电化学腐蚀行为的影响

图 5、图 6、图 7 分别为无膜试样在 400 MPa 拉应力条件下、在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图、Bode 相图与 Bode 模值图。从图中可以看 出,无膜试样的长期腐蚀过程分为 4 个阶段。

第一阶段 (1~24 h) 腐蚀初期, 在此阶段的拟 合电路如图 8 所示, Rs 代表溶液的电阻, CPEf 表 示腐蚀产物膜与溶液之间的电容, Rf 表示腐蚀产 物膜的电阻, CPEdl 表示腐蚀产物膜与基体之间的 电容, Rct 表示电子转移电阻。RL 与L 共同描述 表面腐蚀形核反应, RL 表示腐蚀形核区的电子迁 移电阻。由 Nyquist 图可以发现在 1~7 h 内,容抗 弧明显收缩,对应 Bode 模图的阻抗模值也相应的 下降,且在浸泡1h后已经出现明显的感抗弧, 说明此时腐蚀介质已经诱导基体点蚀形核^[20],对 应的从 Bode 相图可以看到在低频区出现一个波 峰,这主要是因为在拉应力的作用下,基体表面 的氧化膜破裂,促进点蚀,使得耐腐蚀性能降 低。在 7~24 h 内, 容抗弧呈现先增加再减小的趋 势,这主要是因为随着浸泡时间的增加,基体表 面产生了白色絮状腐蚀产物附着在基体表面,致 使容抗弧半径增大,阻抗值增大。但是由于拉应 力的存在使得腐蚀产物结合力逐渐减小,发生脱 落,露出基体,此时容抗弧半径减小,阻抗值减 小。在此期间,容抗弧变化并没有那么明显,说





明此时处于腐蚀产物膜层产生与脱落的动态平衡 过程。

第二阶段 (48~72 h),由 Nyqusit 图可以看出 容抗弧半径明显增大,且低频感抗消失,对应的 Bode 图的模值由 20 000 Ω·cm² 增加到 45 000 Ω·cm², 低频区的相位角明显增大,处于 0 度以上。这个 主要是因为随着腐蚀的进行,在基体的表面生成 了更多的腐蚀产物,覆盖在基体表面上,阻碍了 腐蚀溶液与基体的接触,导致感抗消失,容抗弧 半径增大,模值增大。

第三阶段 (80~366 h),由 Nyqusit 图可以看出 在整个时间段,容抗弧收缩明显,在 292 h 的时 候又一次出现了低频感抗弧,对应的 Bode 图的模 值随着浸泡时间而减小,相位角随之降低,且有 一定程度的向低频移动。主要是因为随着腐蚀的 进行,虽然腐蚀产物也随着增加,但并没有附着 在基体表面,起不到防护的作用,耐蚀性也随之 降低。 第四阶段 (462~721 h),由 Nyqusit 图观察到 出现一个中高频容抗弧与低频感抗,随着时间的 增加,呈现出减小、增大再减小的趋势,且没有 太大的波动性,而相应的 Bode 相图也可以看到, 相位角随频率基本无变化,同时高频波峰逐渐向 低频方向移动 (由 100 Hz 变为 10 Hz),对应的 Bode 模图的阻抗模值也无太大变化,曲线基本重 合。说明无膜试样的电极表面动力学过程保持相 对稳定的反应速率,电极溶解与成膜达到动态平 衡阶段,进入后期的稳定状态。

图 9、图 10、图 11 分别为在 400 MPa 拉应力 条件下有膜试样在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图、Bode 相图与 Bode 模值图。从图中可以看 出,有膜试样的长期腐蚀过程分为 3 个阶段。拟 合电路如图 12 所示, *R*s代表溶液的电阻, *CPE*_p表示致密层与溶液之间的电容, *R*_p表示致密 层的电阻, *CPE*_{dl}表示氧化膜与基体之间的电容, *R*_{ct}表示电子转移电阻。*R*_L与*L*共同描述致密层内





表面腐蚀形核反应, RL 表示腐蚀形核区的电子迁移电阻。

第一阶段 (1~72 h),在此阶段的拟合电路如 图 12(a) 所示,由 Nyquist 图可以发现在 1~72 h, 这一段时间内出现明显的两个容抗弧,对应的从 Bode 相图可以看到出现了两个时间常数,峰值所 对应的频率分别为 10² Hz 与 10⁻¹ Hz 分别为中频 区 (10³~10⁰ Hz) 和低频区 (10⁰~10⁻² Hz)。高频区域 的时间常数代表的是微弧氧化膜疏松层 (CPE_d), 中频区域的时间常数代表的是微弧氧化膜致密层 (CPE_p), 而低频区域的时间常数代表的是氧化膜 与基体界面的双电层 (CPEdl) 信息。在本试验中, 高频区的相位角已经低于 20°,此时的微弧膜疏松 层已经失去作用,主要是由于拉应力破坏了微弧 氧化疏松层,所以只出现了中高频与低频区的时 间常数,且两个时间常数同时出现说明在浸泡初 期腐蚀介质即通过微弧氧化膜层内部的孔隙扩散 至氧化膜/基体界面处,诱发基体腐蚀。随着浸泡 时间增加,在 7~72 h 内其容抗弧半径增加,与之 对应的 Bode 相图可以看出在低频区的相位角逐渐 升高,Bode 膜图的阻抗膜值也随之增大,甚至恢 复到 1 h 时的水平,这主要是因为随着浸泡时间 的增加,腐蚀溶液通过多孔层通道侵入到膜层的 内部,大量的疏松层及少量的致密层溶解到腐蚀 液中,形成腐蚀产物堆积在膜层表面的孔洞堵 塞,使得孔隙率下降,使得膜层的阻抗增加,耐 腐蚀性能提高。由以上分析可知,这一阶段膜层 对基体的防护能力较强。

第二阶段 (80~292 h),在此阶段 80 h 的拟合 电路如图 12(a) 所示,96 h 之后拟合电路如 图 12(b) 所示,由 Nyquist 图可以看出,当浸泡时 间达到 96 h 时,容抗弧半径明显收缩且在低频范 围出现感抗弧 (在致密层/基体点蚀形核),相对于 无膜试样,感抗弧出现的时间大大延后,说明微 弧氧化膜明显提高了耐蚀性能,对应的 Bode 模图 减小了 1 个数量级,相位角也明显的向低频区移



图 7 在 400 MPa 拉应力条件下无膜试样在 3.5% NaCl 溶液中 1~721 h 的 Bode 模图

Fig.7 Bode module diagrams of uncoated sample in 3.5% NaCl solution for 1-721 h under the tensile stress of 400 MPa



(a) Non-inductive arc time

图 8 无膜试样的等效电路图







Fig.9 Nyquist diagrams of coated sample in 3.5% NaCl solution for 1-721 h under the tensile stress of 400 MPa





图 10 在 400 MPa 拉应力条件下有膜试样在 3.5% NaCl 溶液中 1~721 h 的 Bode 相图

Fig.10 Bode phase diagrams of coated sample in 3.5% NaCl solution for 1-721 h under the tensile stress of 400 MPa



图 11 在 400 MPa 拉应力条件下有膜试样在 3.5% NaCl 溶液中 1~721 h 的 Bode 模图

Fig.11 Bode mode diagrams of coated sample in 3.5% NaCl solution for 1-721 h under the tensile stress of 400 MPa



图 12 有膜试样等效电路图

Fig.12 Equivalent circuit diagrams of coated sample

动,Bode 相图在低频区的相位角已经小于0度, 这也是出现感抗弧的明显特征,说明膜层的阻抗 随着浸泡时间增加而逐渐下降,膜层的防护性能 持续下降。

第三阶段 (366~721 h),在此阶段拟合电路如 图 12(b) 所示,由 Nyquist 图可看出,容抗弧的半 径先增大再收缩再增大,但其变化并不是很大, 处于一个稳态的波动状态。而相应的 Bode 相图也 可以看到,相位角随频率基本无变化,同时高频 波峰逐渐向低频方向移动 (由 100 Hz 变为 10 Hz), 对应的 Bode 模图的阻抗模值也无太大变化。

先前的研究者发现低频区时间常数能够反映 和量化电化学动力学过程^[21]。因此,对于有膜与 无膜的电化学阻抗 (EIS) 测试,在低频区的阻抗 值,反应了电化学过程的电荷转移电阻,而高频 区的阻抗值,反应了浸泡溶液的电阻。图 13 为有 膜和无膜试样的低频模值,从图中可以看出在 400 MPa 拉应力作用下的两个试样在浸泡初期 1~7 h 内,两者的模值都处于下降,这主要是因为在拉 应力的作用下,基体表面的氧化膜破裂,使得耐 腐蚀性能降低。但是有膜试样的阻抗模值明显比 无膜试样要高。随着浸泡时间增加,无膜试样的 阻抗模值呈现出先减小再增加的趋势,而有膜试 样的阻抗模值逐渐增,在此阶段有膜试样的阻抗 模值依然高于无膜试样的模值。说明在此阶段里 有膜试样依然具有良好的耐蚀性。再随着浸泡时



图 13 有膜与无膜试样的低频阻抗模值随时间变化图

Fig.13 Low-frequency impedance mode values of film and nonfilm samples varied with time

间的增加,两者的阻抗膜值都逐渐降低,无膜试 样甚至降低一个数量级,最后趋于稳定。在0MPa 拉应力作用下的有膜试样和无膜试样的低频阻抗 模值也是呈现出先增加,再减小,最后趋于稳定 的规律。有膜试样在整个周期内的模值都大于无 膜试样。另外,在0MPa 拉应力作用下的有膜试 样和无膜试样的低频阻抗模值比在 400 MPa 拉应 力下的有膜试样与无膜试样的低频阻抗模值都 大,从以上分析可知,在拉应力条件下的微弧氧 化膜阻碍了基体与腐蚀液的直接接触,减少了腐 蚀的发生。提高了铝合金的耐蚀性,减缓了铝合 金的腐蚀过程,另外有拉应力的存在会降低材料 的耐蚀性,增加材料的腐蚀速率。

2.3 微弧氧化膜对腐蚀行为影响

2.3.1 应力-应变曲线

结合图 14 和表 2,可以看出在 400 MPa 作用 下的有膜试样和无膜试样,断裂应变、延伸率两 者无较大区别,抗拉强度与屈服强度有一定程度 的降低,断面收缩率由 21.9%下降到 17.4%,降 低幅度为 18%。在 0 MPa 作用下的有膜试样和无 膜试样可以看出,抗拉强度与屈服强度、断裂应 变、延伸率的变化与 400 MPa 的变化一致,断面 收缩率由 37.3%下降到 19.2%,降幅高达 48.5%。再比较 0 MPa 无膜与 400 MPa 无膜试 样,可以看出有 400 MPa 试样的材料应变、延伸 率和断面收缩率都表现出不同程度的降低:合金 的断裂应变由 23.7%下降到 20.5%,降低幅度为 13.5%;其延伸率由 6%下降到 2.2%,降低幅度 为 63.3%;断面收缩率由 19.2%降到 17.4%。由



图 14 不同拉应力下在 3.5% NaCl 溶液浸泡 721 h 后有膜与无膜试样的应力-应变曲线

Fig.14 Stress-strain curves of the uncoated and coated samples after immersed in 3.5% NaCl solution for 721 h under different tensile stress

表 2 不同拉应力作用下在 3.5% NaCl 浸泡 721 h 后无膜和 有膜试样的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of the uncoated and coated samples after immersed in 3.5% NaCl solution for 721 h under different tensile stress

Sample	$\sigma_{\rm b}$ / MPa	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	<i>ɛ</i> /%	δ /%	Ψ/%
400 MPa with coating	440	420	21.1	2.7	21.9
400 MPa without coating	390	380	20.5	2.2	17.4
0 MPa with coating	485	450	24.1	6.2	37.3
0 MPa without coating	460	430	23.7	6.0	19.2

此可见,材料的塑性均受载荷的影响,随载荷增 加塑性明显下降,且微弧氧化膜在一定程度上能 够减缓塑性下降的趋势。这主要是因为在应力腐 蚀过程中,MAO 膜会阻碍电荷转移,使试样和腐 蚀性介质之间的原电池的反应速率大大降低,即 阳极溶解受到抑制。而无膜试样应力腐蚀后,在 腐蚀缺口底部产生的沿晶微裂纹可充当裂纹源, 在拉应力的作用下,这些微裂纹快速沿晶界扩 展,从而大大降低了试样的拉伸强度和塑性。 Song^[22]等研究认为H可以降低合金晶格的强度, 应力可以加速H与合金之间的转移。由于MAO 膜的存在,游离态H离子产量降低,进入合金中 的H减少,因此MAO涂层降低了试样的应力腐 蚀敏感性,提高了试样的塑性。

2.3.2 腐蚀后表面观察

图 15 为去除腐蚀产物后的表面形貌,从图中可以看出,0 MPa 拉应力下有膜试样(图 15(a))表面产生膜层的裂纹,无明显的点蚀坑。在0 MPa





(c) 400 MPa, uncoated sample

(d) 400 MPa, coated sample



Fig.15 Surface morphologies of samples with corrosion product removed after immersion in 3.5% NaCl solution for 721 h under different tensile stress

拉应力下无膜试样 (图 15(b)) 表面,产生了许多大 小不一的腐蚀坑,且一些较大的点蚀坑有相互聚 合形成裂纹的趋势。在 400 MPa 拉应力下无膜试 样 (图 15(c)) 表面产了大量的宽而深的主裂纹和点 蚀坑。随着腐蚀的进行点蚀坑越来越大,发生聚 合并逐渐形成大量的裂纹,这些裂纹扩展的方向 大致与拉应力方向垂直,这是应力腐蚀的典型特 征。并且在主裂纹周围还有二次裂纹,这些二次 裂纹主要是由点蚀坑内的腐蚀产物产生的横向的 楔力与侵入基体的腐蚀溶液共同造成的。400 MPa 拉应力下有膜试样 (图 15(d)) 表面基本无点蚀坑, 有膜层的微裂纹,且表面粗糙不平,主要发生了 膜层在应力与腐蚀介质的作用下的裂纹,以及膜 层的脱落。

2.3.3 断口观察

图 16(a)(b) 为无膜试样应力腐蚀后拉伸断口 的断口边缘处形貌和断裂特征, 16(c) 为断口中心 处的断裂特征; 图 16(d)(e) 为有膜试样应力腐蚀 后拉伸断口的断口边缘处形貌和断裂特征, 图 16(f) 为断口中心处断裂特征。从图 16(a) 中可以观察到 腐蚀产物覆盖在基体断口边缘的表面, 且可以看 到在断口的边缘有缺陷 (如图 16(a) 中椭圆标记 处,图 16(a)为标记 A 的放大图),在腐蚀缺口底 部产生的沿晶微裂纹可充当裂纹源,在拉应力作 用下,这些微裂纹快速沿晶界扩展,从而大大降 低了铝合金的拉伸强度和塑性。从图 16(d) 中可以 看到 MAO 膜层 (如图 16(d) 中椭圆标记处,图 16(d) 是标记 D 的放大图),有膜试样并没有明显 的腐蚀痕迹,说明微弧氧化膜在一定的程度上提 高了 AA7050 的耐蚀性。从图 16(b)(c) 与图 16(e)(f) 可以看出两者的断裂属于混合断裂,对比 图 16(b)(e) 可发现,在两者的断口的边缘可以看 到明显的准解理面,且无膜试样的边缘的韧窝更 浅,更小。说明在边缘处有膜试样的塑性高于无 膜试样。在两者的断口中心位置,可以看到明显 的韧窝,说明材料中心部位塑性较好。总的来 说,有膜试样的塑性比无膜的试样要高,这也与 应力腐蚀后拉伸性能相吻合。由于 MAO 膜的存



(a) Edge morphology of the uncoated sample



(b) Edge fracture characteristics of uncoated sample







(f) Central fracture characteristics of coated sample

图 16 在 400 MPa 拉应力下有膜与无膜试样在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀 721 h 后拉伸断口形貌

Fig.16 Tensile fracture morphologies of coated and uncoated specimens corroded in 3.5% NaCl solution for 721 h under tensile stress of 400 MPa

在阻碍了腐蚀溶液与基体的直接接触,从而抑制 了阳极溶解,防止基体的腐蚀缺口的形成。而无 膜试样直接与腐蚀溶液接触,发生应力腐蚀产生 腐蚀缺口,在腐蚀缺口底部产生的沿晶微裂纹可 充当裂纹源,在拉应力作用下,这些微裂纹快速 沿晶界扩展,从而大大降低了铝合金的拉伸强度 和塑性。因此在无膜试样断口边缘呈现出准解理 面,且韧窝比有膜试样更浅、更小。

2.3.4 腐蚀产物分析

图 17 为 400 MPa 拉应力条件下有膜和无膜试

样腐蚀后表面的 XPS 图谱,其中图 17(a) 为总谱 图,图 17(b)为 Cl 谱图,从图 17(a)可以看出, 在 3.5% NaCl 溶液中应力腐蚀后 XPS 都检测到了 Cl 元素,对应的结合能约为 198.47 eV,从 17(b)的 Cl2p 的高分辨谱图可以看出,无膜试样 Cl 含量比微弧氧化膜的试样要多,由此可以说明 微弧氧化膜在一定的程度上阻碍了 Cl 离子向基体 内部的渗入,提高基体的耐蚀性。从图 17(c)可以 看出, XPS 都检测到 Al 元素,对应的结合能约 为 74.32 eV,与 Cl 离子浓度相反的是,无膜试样



Fig.17 XPS patterns of corroded surfaces of the uncoated and coated samples under the tensile stress of 400 MPa

Al 含量比有膜试样要少,这主要跟微弧氧化膜的 组成有关,根据研究发现^[23-24],微弧氧化膜一般有 疏松层和致密层构成,表层疏松层主要为亚稳定 的 y-Al₂O₃ 相,致密层主要为稳定的a-Al₂O₃ 相, 所以呈现出这一现象。图 17(d)(e)分别为有、无膜 试样 Al2p 的高分辨谱图,拟合后两者都出现了 2 个亚峰,第一个亚峰的结合能分为 74.32 eV,第 二个亚峰的结合能分为 74.43 eV。查阅相关资料 可知 Al₂O₃ 对应的 Al2p 结合能为 74.3 eV, Al(OH)₃ 对应的 Al2p 结合能为 74.4 eV,结合涂层 所含元素,可以认为这 2 个亚峰与这 2 种物质相 互对应。

3 结 论

(1) 微弧氧化膜在有无拉应力的条件下都可 以提高 AA7050 的耐蚀性和减少 AA7050 的塑性 损失。

(2) AA7050 在有拉应力的条件下,拉应力 会促进点蚀的形成,提高腐蚀速率,且微弧氧化 膜的疏松层在应力的作用下会失去对基体的保护作用。

(3)在400 MPa 拉应力条件下,微弧氧化膜的阻抗在应力腐蚀过程中呈现出先减小后增大, 再减小最后趋于稳定的规律。

参考文献

- SONG R G, DIETZEL W, ZHANG B J, et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2004, 52(16): 4727-4743.
- [2] 陈一进, 江长友, 秦克斌, 等. 双级时效对 7050 铝合金力学 性能及耐腐蚀性的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(6): 133-136.

CHEN Y J, JIANG C Y, QIN K B, et al. Effect of two-step aging on mechanical properties and corrosion resistance of 7050 aluminum alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(6): 133-136 (in Chinese).

 [3] 祁星, 宋仁国, 祁文娟, 等. pH 值对 7050 铝合金膜致应力 和应力腐蚀敏感性的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(5): 86-92.

QI X, SONG R G, QI W J, et al. Influence of pH values on passive film-induced stress and susceptibility to stress corrosion cracking in 7050 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5): 86-92 (in Chinese).

 [4] 罗来正,肖勇,苏艳,等. 7050高强铝合金在我国四种典型 大气环境下腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 49-53.

LUO L Z, XIAO Y, SU Y, et al. Corrosion behavior of 7050 high-strength aluminum alloy in four typical atmospheric environments in China[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 49-53 (in Chinese).

[5] 李安敏, 王晖, 郭长青, 等. 7xxx 系铝合金应力腐蚀的控制

[J]. 材料导报, 2015, 29(17): 84-88.

LI A M, WANG H, GUO C Q, et al. Control on stress corrosion of 7xxx aluminum alloys[J]. Materials Review, 2015, 29(17): 84-88 (in Chinese).

[6] 孙擎擎,陈启元,陈康华.不同热处理 7150 铝合金的点蚀
 电位与应力腐蚀敏感性[J].中国有色金属学报,2016,
 26(7):1400-1407.

SUN Q Q, CHEN Q Y, CHEN K H. Link between pitting potentials and stress cracking corrosion susceptibility of 7150 Al alloy with different ageing processes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1400-1407 (in Chinese).

- [7] PENG G, CHEN K, CHEN S, et al. Influence of repetitious-RRA treatment on the strength and SCC resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(12): 4014-4018.
- [8] 张晓燕, 宋仁国, 孙斌, 等. 时效和 pH 值对 7003 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中预浸泡脆化的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(9): 82-86.
 ZHANG X Y,SONG R G, SUN B, et al. Effect of aging and pH values on pre-soaking embrittlement of 7003 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Materials Protection, 2016, 49(9): 82-86 (in Chinese).
- [9] 孙擎擎, 董朋轩, 孙睿吉, 等. 时效制度对挤压 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 866-874.

SUN Q Q, DONG P X, SUN R J, et al. Effect of ageing process on electrochemical corrosion property of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 866-874 (in Chinese).

- [10] 祁星, 宋仁国, 王超, 等. 阴极极化对 7050 铝合金应力腐蚀 行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 631-636. QI X, SONG R G, WANG C, et al. Effects of cathodic polarization on stress corrosion behavior of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 631-636 (in Chinese).
- [11] 洪尚坤,黎清宁,屈婧婧,等.硝酸铈添加剂对7075 铝合金
 微弧氧化陶瓷膜特性的影响[J].中国表面工程,2014, 27(6):116-121.

HONG S K, LI Q N, QU J J, et al. Effects of Ce (NO₃)₃ additive on the properties of micro-arc oxidation coatings formed on 7075 aluminum alloy[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 116-121 (in Chinese).

[12] 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.

LIANG J, GU YH, YANG Y H, 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 (in Chinese).

 [13] 郑金杰, 苗景国, 余健, 等. 脉冲频率对 7075 铝合金微弧氧
 化陶瓷膜层的影响[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(5): 46-50.

ZHENG J J, MIAO J G, YU J, et al. Effect of pulse frequency on micro-arc oxidation ceramic coatings of 7075 aluminum alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2018, 46(5): 46-50 (in Chinese).

[14] 戈云杰, 宋仁国, 王超, 等. 铸铝合金微弧氧化时间对陶瓷 膜微观结构及性能的影响[J]. 材料保护, 2018, 46(5): 46-50.

GE Y J, SONG R G, WANG C, et al. Effect of micro-arc oxidation time on microstructure as well as wear resistance and corrosion resistance of ceramic coatings on cast aluminum alloy[J]. Materials Protection, 2018, 46(5): 46-50 (in Chinese).

- [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 Y M, ZHOU Y C, WANG S Q, et al. Design, fabrication and performance of multifuctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals:a critial review[J].
 China Surface Engineering, 2018, 31(4): 20-45 (in Chinese).
- [16] 东青,陈传忠,王德云,等. 铝及其合金的微弧氧化技术[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.
 DONG Q, CHEN C Z, WANG D Y, et al. Micro-arc oxidation technique for aluminum and its alloys[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 20-45 (in Chinese).
- [17] RAO K P, RAM G D J, STUCKER B E. Improvement in corrosion resistance of friction stir welded aluminum alloys with micro arc oxidation coatings[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(11): 998-1001.
- [18] SRINIVASAN P B, BLAWERT C, DIETZEL W. Effect of plasma electrolytic oxidation treatment on the corrosion and stress corrosion cracking behaviour of AM50 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 494(1-2): 401-406.
- [19] 褚武杨, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆与应力腐蚀[M]. 北京: 科 学出版社, 2013: 758-759.
 CHU W Y, QIAO L J, LI J X, et al. Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking[M]. Beijing: Science Press, 2013: 758-759 (in Chinese).
- [20] 马景灵, 文九巴, 卢现稳, 等. 铝合金阳极腐蚀过程的电化 学阻抗谱研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(6): 373-376.
 MA J L, WEN J B, LU X W, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of aluminum alloy anode during corrosion process[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(6): 373-

376 (in Chinese).

- [21] JEGDIC B V, BAJAT J B, POPIC J P. The EIS investigation of powder polyester coating on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath[J]. Corrosion Science, 2011(2): 2872-2880.
- [22] SONG R G, BLAWERT C, DIETZEL W, et al. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 399(1-2): 308-317.
- [23] 张宇,赵燕伟,宋仁国. ZL101A 铝合金微弧氧化纳米陶瓷 涂层的腐蚀行为研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(9): 1960-

1965.

ZHANG Y, ZHAO Y W, SONG R G. Corrosion behavior of micro-arc oxidation nano ceramic coating of ZL101A aluminum alloy[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(9): 1960-1965 (in Chinese).

[24] 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: 47-58.
WANG H B, FANG Z G, JIANG B L. Microarc oxidation technology and its applications in sea environments[M].
Beijing: Nation Defense Industry Press, 2010: 47-58 (in Chinese).

•本刊讯•

2019 国际智能化焊接制造研讨会将于中美两地同时召开

IWIWM'2019 会议将于11月8—15日在中美两地同时召开,会议将由中国上海交通大学和美国肯塔基大学组织承办。此次会议将采用中美两地连续在中国上海和美国肯塔基州列克星敦市两地分时段举行,会议将分为两个时段连续举行:11月6—8日在中国上海举办IWIWM'2019-SH和11月8—10日在美国列克星敦举办IWIWM'2019-LEX。接续将组织会议代表参加2019年11月11—14日在芝加哥举办的美国焊接年会及展览会。会议将为焊接智能制造、机器人焊接智能化技术及相关应用领域的专家学者和专业技术人员提供一个相互交流的论坛,将有国内外知名专家学者作相关领域最新学术与技术的研究报告及其圆桌研讨会。

IWIWM' 2019 会议的另一个重要议题是研讨关于依托 IWIWM 系列会议在 Springer 于 2017 年创办的 期刊 Transactions on Intelligent Welding Manufacturing (TIWM) 运作机制策略,使得该期刊逐步成为推动焊 接智能制造领域的旗舰刊物,从而提升智能化焊接制造和机器人焊接智能化研究领域的国际影响力。

IWIWM '2019 会议鼓励作者为 AWS 年会提交论文摘要以便同时参加 AWS 年会及展览会。由于 AWS 年会只接收论文摘要, IWIWM '2019 会议将征集包括提交 AWS 摘要的高质量的研究论文全文, 经 同行评审后在 Transactions on Intelligent Welding Manufacturing (TIWM) 分期发表,部分论文将推荐到国 际制造工程师学会(SME)的旗舰期刊 Journal of Manufacturing Processes (JMP)发表。

(本刊编辑部供稿)