

DOI: 10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20181204.001

朱庆军, 汪彬彬, 赵霞, 等. 工作电压对微弧氧化 6061 铝合金耐腐蚀性能的影响[J]. 广西科学院学报, 2018, 34(4): 274-278.  
ZHU Q J, WANG B B, ZHAO X, et al. Effect of working voltage on corrosion resistance of micro-arc oxidation of 6061 Al-alloy [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2018, 34(4): 274-278.

# 工作电压对微弧氧化 6061 铝合金耐腐蚀性能的影响<sup>\*</sup>

## Effect of Working Voltage on Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation of 6061 Al-Alloy

朱庆军<sup>1</sup>, 汪彬彬<sup>2</sup>, 赵霞<sup>1</sup>, 侯保荣<sup>1</sup>

ZHU Qingjun<sup>1</sup>, WANG Binbin<sup>2</sup>, ZHAO Xia<sup>1</sup>, HOU Baorong<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 山东大学材料学院, 山东济南 250014)

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong, 250014, China)

**摘要:**【目的】为提高铝合金的耐腐蚀性能, 采用交流恒压微弧氧化方法在 6061 铝合金表面制备金属陶瓷涂层并研究了工作电压对涂层性能的影响。【方法】采用 XRD 分析、SEM 微观组织形貌观察、交流阻抗 (EIS) 测试和涂层厚度分析等方法, 测试工作电压对涂层生长、物相组成、耐腐蚀性能等的影响, 分析其影响机理。【结果】6061 铝合金微弧氧化涂层表面为疏松多孔的“火山口喷射”形貌, 当工作电压小于 450 V 时, 涂层的厚度随着工作电压的增加而增大, 火山口状放电孔数增加, 涂层主要相为  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 工作电压大于 450 V 后, 火山口状放电孔数减少而孔径增大, 并且工作电压增大到 500 V 时涂层开始出现微裂纹, 耐腐蚀性先增强后减弱。【结论】工作电压为 450 V 时制备的涂层, 疏松层放电微孔电阻  $R_p$  和基体金属腐蚀反应的电荷转移电阻  $R_{ct}$  分别为  $2.875 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $7.575 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比制备的其他涂层具有更好的耐腐蚀性能。

**关键词:** 微弧氧化 铝合金 耐腐蚀性能 工作电压

**中图分类号:** TG146.23 **文献标识码:** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

**文章编号:** 1002-7378(2018)04-0274-05

微信扫一扫, 与作者在线交流



**Abstract:** 【Objective】In order to enhance the corrosion resistance of Al-alloys, the ceramic coating on the surface of 6061 Al-alloy were prepared by micro-arc oxidation (MAO), in constant pressure AC mold. The effect of working voltage on the corrosion properties of MAO coatings was studied. 【Methods】Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemistry impedance spectroscopy (EIS) and coating thickness tests were used to the influence of working voltage on coating growth, phase composition and corrosion resistance, and the influence mechanism of working voltage was analyzed. 【Results】The results showed that the surface morphologies of MAO coating on 6061 aluminum alloys were similar to the porous volcano-like microstructures. When the voltage was lower than

450 V, the thickness of the coatings increased with the increase of working voltage. At the same time, the number of crater-shaped discharge holes increased, the main phase of the coating was  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a small amount of  $\alpha$ -

收稿日期: 2018-01-10

作者简介: 朱庆军(1971-), 男, 高级工程师, 主要从事金属材料腐蚀与防护研究, E-mail: zhuqingjun@qdio.ac.cn.

\* 海洋环境腐蚀与生物污损公共服务平台项目资助。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 。After the working voltage was greater than 450 V, the number of crater-shaped discharge holes decreased, on the contrary, the diameter of the channels increased. When the working voltage increased to 500 V, the coating began to show micro-cracks, and the corrosion resistance first increased and then weakened. **【Conclusion】**When the working voltage was 450 V, resistance of discharge micro-pore in porous layer of the coatings  $R_p$  was  $2.875 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , and resistance of corrosion reaction charge transfer in matrix metal was  $7.575 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , which showed better corrosion resistance than other prepared coatings.

**Key words:** micro-arc oxidation, aluminum alloy, corrosion resistance, working voltage

## 0 引言

**【研究意义】**6061 铝合金属于 Al-Mg-Si 系变形铝合金,具有比重小、比强度高、无磁性、低温性能好等优点,在工业中应用广泛。尤其在造船业可有效减轻船舶重量,提高船舶的稳定性和航速,在高速滑翔艇、水翼艇、气垫船、小水面船及一些特殊用途船上有着广泛应用<sup>[1-2]</sup>。但由于铝合金具有化学性质活泼、电负性低等特点,铝合金应用在海洋环境中易出现点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂等问题,严重威胁船舶的航行安全,限制其进一步应用。**【前人研究进展】**微弧氧化(MAO)又称为微等离子体氧化或阳极火花沉积,是近年来兴起的一种表面处理新技术<sup>[3-4]</sup>,为提高金属基体的耐腐蚀性能,国内外学者在不同方面对其进行深入探索。在涂层的制备参数方面,Shen 等<sup>[5]</sup>利用超声波对 6061 铝合金微弧氧化涂层的显微组织和涂层生长特性进行研究,发现超声波能提高涂层中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量、降低放电孔数量、增大涂层厚度。Ezhilselvi 等<sup>[6]</sup>研究了电流密度对 AZ31B 镁合金微弧氧化涂层的组织和耐腐蚀性能的影响,结果表明随电流的增加,击穿孔的直径、涂层粗糙度,在  $0.046 \text{ A/cm}^2$  时制备的涂层具有较低的腐蚀电流密度。Dudareva 等<sup>[7]</sup>研究电解液组成对 Al-Si 合金微弧氧化涂层的显微硬度、厚土、孔隙率等的影响,发现 KOH 和水玻璃浓度的增大有利于涂层生长率增大,涂层中 Si 含量相应增高。Li 等<sup>[8]</sup>研究了含石蜡自润滑微弧氧化涂层的制备,发现涂层中的火山口状击穿孔和显微裂纹可由石蜡填充,涂层具有自润滑性能。Martin 等<sup>[9]</sup>研究了电参数对铝合金微弧氧化涂层的影响,结果显示在电流密度  $75.7 \text{ A/dm}^2$  和频率 900 Hz 时,涂层具有最高生长率  $2.1 \mu\text{m/min}$ 。**【本研究切入点】**从以上研究可以看出,微弧氧化时的电参数和电解液均对涂层的生长和性能具有不同程度的影响。不同的合金在不同的电解液中,微弧氧化的电加工参数及涂层

的性能差异较大。有必要对具体的合金结合特定的电解液进行研究,以确定优化参数。**【拟解决的关键问题】**本文采用脉冲电源对 6061 铝合金进行微弧氧化,研究变形铝合金在碱性偏硅酸钠溶液中涂层增厚电压区间内,工作电压对涂层组织结构的影响,结合涂层耐腐蚀性能测试,明确优化的工作电压。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

试验材料采用 6061 铝合金,其主要化学成分(质量分数)如下: Mg 0.8%~1.2%, Si 0.4%~0.8%, Fe 0.7%, Cu 0.15%~0.40%, Mn 0.15%, Cr 0.04%~0.35%, Zn 0.25%, Ti 0.15%, 余量为 Al。微弧氧化前 6061 铝合金板材经电火花加工为尺寸  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的试片,然后经 230 #、400 #、800 # 水磨砂纸由粗到细依次打磨,最后用乙醇冲洗去油后再用去离子水清洗、吹干。

### 1.2 方法

试验电源采用 HNMAO-20A 型微弧氧化脉冲电源,选择电源模式为恒压模式。根据已有的研究,一般变形铝合金的起弧电压为 350 V,生产涂层增厚电压区间为  $400 \sim 500 \text{ V}$ <sup>[10]</sup>,试验电参数设置如下:脉冲数 500,脉冲宽度为 80 us,工作电压分别为 400 V, 425 V, 450 V, 475 V, 500 V, 氧化时间为 15 min。试验电解液溶液为  $10 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $1 \text{ g/L NaOH}$ ,  $4 \text{ mL/L C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 。

采用 Hitachi 日立台式扫描电子显微镜 TM3030 观察涂层表面形貌;日本理学 Ultima IV 组合型多功能水平 X 射线衍射仪研究陶瓷涂层相组成;GTS8202 数字式涂层测厚仪测试涂层厚度;DHV-1000 显微硬度仪测试涂层表面显微硬度;PARSTAT4000+ 电化学工作站测试 6061 铝合金基体和不同微弧氧化式样在 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中的阻抗谱图,电化学测试采用专用的电化学电解池,以微弧氧化后的铝合金式样为工作电极, AgCl

电极为参比电极,铂片为辅助电极。

## 2 结果与分析

### 2.1 工作电压对涂层厚度的影响

由图1可以看出,在固定电解液和其他电参数的情况下,微弧氧化工作电压由400 V增加至450 V时,涂层厚度由3.2  $\mu\text{m}$ 逐步增大至6.5  $\mu\text{m}$ 。这一阶段由于工作电压刚刚超过铝合金氧化涂层的击穿电压,处于火花放电,涂层厚度随电压的增加速率相对较慢。当工作电压由450 V增加至500 V时,涂层厚度由6.5  $\mu\text{m}$ 变为22.6  $\mu\text{m}$ 。这一阶段由于击穿顺利进行,由起初的弧光放电转变为中期的微弧氧化阶段,火花逐渐变大变亮,火花密度增加,样品表面开始均匀地出现放电弧斑且弧斑较大、密度较高,随电流密度的增加而变亮,并伴有强烈的爆鸣声。放电能量密度的增大导致涂层击穿变得容易、放电处增多,且能维持较长时间的击穿生长,放电孔洞中不断涌出大量高温的熔融物与电解液接触后冷却成饼状物叠加,促进涂层的生长。曲线整体呈随工作电压上升而涂层厚度不断增加的趋势。

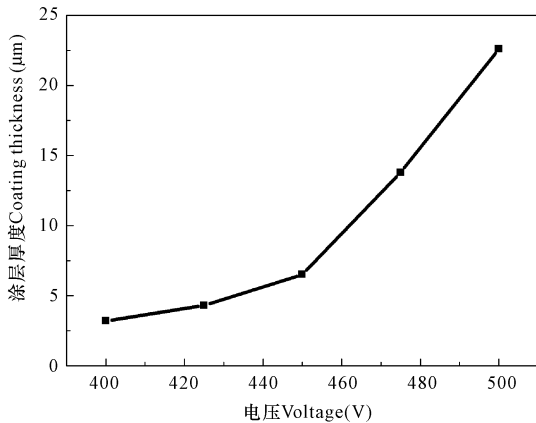


图1 涂层厚度随工作电压的变化曲线

Fig. 1 Variation of coating thickness under different working voltages

### 2.2 工作电压对涂层相组成的影响

图2为不同工作电压下制备的涂层的X射线衍射谱。从图中可以看出,衍射峰清晰明显,说明涂层结晶化程度高,微弧氧化陶瓷涂层主要由 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和少量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。由于涂层比较薄,X射线穿透涂层导致基体中Al的衍射峰也显示在衍射谱中。随着工作电压的增大,放电能量密度增加,弧光

放电更剧烈、反应温度越高,由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核自由能大于 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,形成涂层过程中从放电孔洞中不断涌出的熔融物遇电解液急冷优先形成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,但是靠近基体处的微弧放电区温度一般大于2000 $^{\circ}\text{C}$ ,远大于转变温度,亚稳态的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变成稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>,并且当工作电压为500 V时,X射线衍射图谱中出现莫来石相衍射峰。

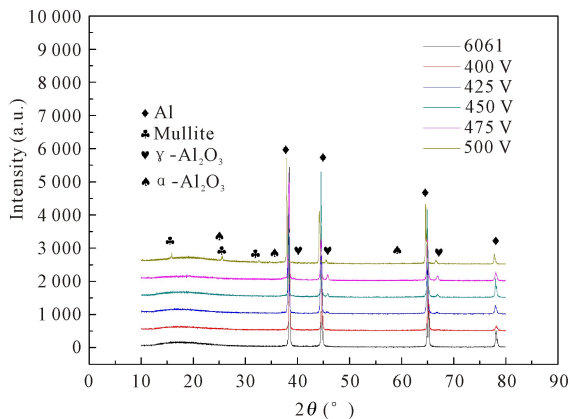


图2 不同工作电压下陶瓷涂层的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of ceramic coatings under different working voltages

### 2.3 工作电压对涂层表面形貌的影响

图3为不同工作电压制备出的微弧氧化涂层的显微形貌照片。从中可以看出,微弧氧化涂层的表面微观形貌为典型的疏松多孔的“火山口喷射”形貌,孔洞周围伴随着很多烧结的小颗粒和饼状堆积。从图1可知,随着工作电压的增大,能量密度增大,低压下形成的涂层薄、高压下形成的涂层较厚,在反应的前期,涂层击穿处多而能量密度低,放电孔密度高,反应后期被击穿处较少而能量密度高,放电孔洞数量先增多后减少。由于微弧氧化是基体氧化膜涂层较弱处优先击穿放电,涂层不断地被高电压击穿、喷出熔融金属遇低温电解液冷却堆积的生长过程,随反应的不断进行,涂层变厚、能量密度加大、击穿变得困难,所以击穿孔径越来越大。当工作电压达到500 V时,能量密度大而且弧光反应剧烈,放电孔洞里涌出的熔融物温度高,遇到电解液骤冷凝固易产生收缩内应力,涂层中出现微观裂纹,如图3e所示。

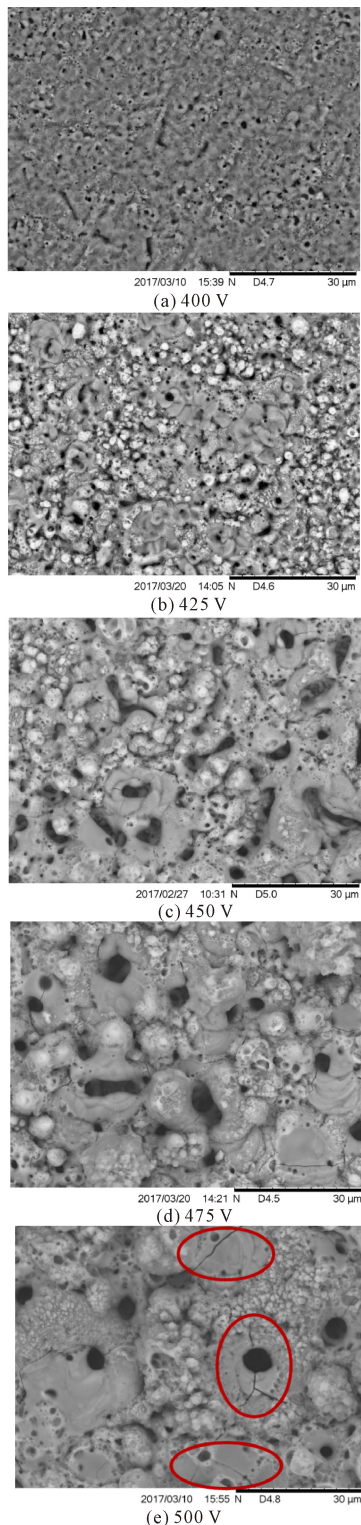


图 3 不同工作电压下涂层的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ceramic coatings under different voltages

## 2.4 工作电压对涂层耐蚀性能的影响

图 4 为微弧氧化涂层的等效电路,因为微弧氧化涂层表面结构疏松多孔,用常相位角原件  $Q$  代替纯电容。 $R_s$  代表溶液电阻, $Q_p$  和  $R_p$  分别代表涂层电

容和疏松层放电微孔电阻,与高频端时间常数对应, $Q_{dl}$  和  $R_{ct}$  分别双电层电容及基体金属腐蚀反应的电荷转移电阻,与低频端时间常数对应。图 5 为 Nyquist 图,从中可以看出,随着工作电压的增大,容抗弧半径先增大后减小,涂层耐腐蚀性先增强后减弱。图 6 为经等效电路拟合后  $R_p$  和  $R_{ct}$  随工作电压的变化曲线,拟合结果见表 1。疏松层微孔电阻先和电荷转移电阻均先增大后减少,工作电压为 450 V 时, $R_p$  和  $R_{ct}$  分别为  $2.875 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $7.575 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 均达到最大值,此时耐腐蚀性最好,与 Nyquist 图中分析结果一致。对于铝合金微弧氧化涂层来说,耐腐蚀性主要取决于涂层的厚度和致密性。当工作电压达到 450 V 后,尽管随着工作电压增大涂层厚度不断增大,但是涂层表面微孔先增多后减少,孔径越大,并且在 500 V 时出现微裂纹,此时致密性下降对涂层耐腐蚀性的影响大于涂层厚增加,所以涂层耐腐蚀性表现为降低。

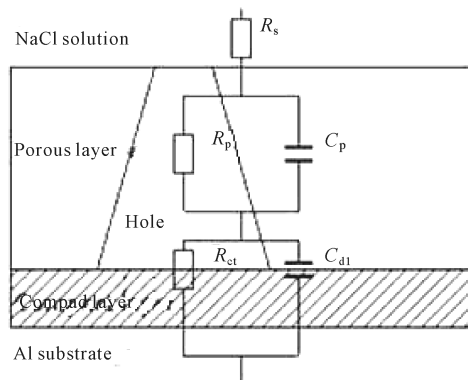


图 4 微弧氧化试样等效电路模型

Fig. 4 Equivalent circuit model of micro-arc oxidation sample

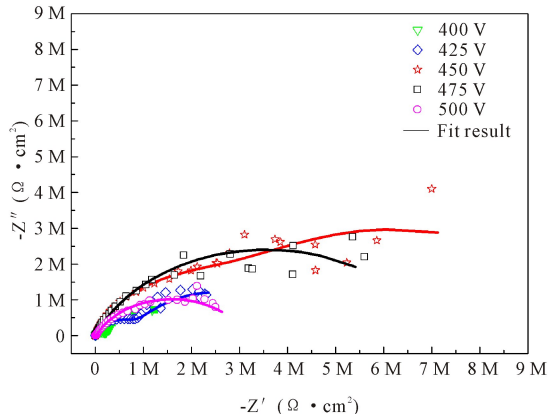


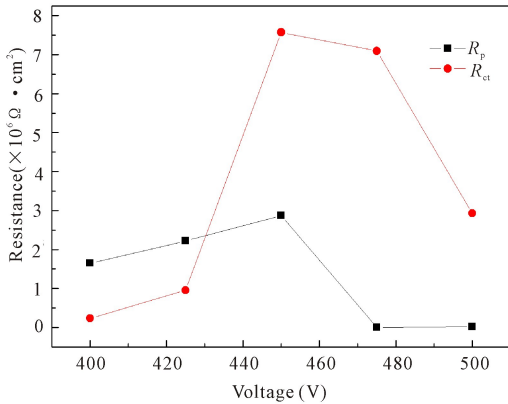
图 5 不同电压处理试样涂层交流阻抗图谱

Fig. 5 AC impedance map of different voltage treatment sample coatings

表1 等效电路各元件拟合结果

Table 1 Fitting results of each element of the equivalent circuit

试样 Specimen	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_p$		$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}$		$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
		$n_1$	$C_p$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )		$n_2$	$C_{dl}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	
400 V	24.97	0.924 2	$6.137 \times 10^{-6}$	$1.651 \times 10^6$	0.844 0	$3.526 \times 10^{-7}$	$2.355 \times 10^5$
425 V	6.714	0.951 9	$1.387 \times 10^{-6}$	$2.218 \times 10^6$	0.857 8	$1.122 \times 10^{-7}$	$9.519 \times 10^5$
450 V	15.245	0.824 9	$1.982 \times 10^{-7}$	$2.875 \times 10^6$	0.796 7	$8.278 \times 10^{-7}$	$7.575 \times 10^6$
475 V	11.52	0.880 6	$9.623 \times 10^{-8}$	$4.508 \times 10^3$	0.759 9	$5.116 \times 10^{-7}$	$7.094 \times 10^6$
500 V	9.598	0.976 7	$3.040 \times 10^{-8}$	$1.679 \times 10^4$	0.751 1	$5.092 \times 10^{-7}$	$2.930 \times 10^6$

图6  $R_p$ 和 $R_{ct}$ 随工作电压的变化曲线Fig. 6 Variations of  $R_p$  and  $R_{ct}$  under different working voltages

### 3 结论

本文以6061铝合金微弧氧化涂层为基本研究对象,测试不同工作电压对涂层耐腐蚀性能的影响。采用XRD、SEM、电化学阻抗等方法,测试了不同工作电压制备的微弧氧化涂层的耐腐蚀性能。结果表明,采用恒压法制备出的6061铝合金微弧氧化涂层表面为疏松多孔的“火山口喷射”形貌,涂层主要相为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和少量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,在工作电压为500V时,出现莫来石相。在变形铝合金涂层增厚电压区间内,随着工作电压增大,微弧氧化涂层厚度增加,表面放电孔数先增多后减少,孔径增大,耐腐蚀性先增强后减弱,在工作电压为450V时,耐腐蚀性最强。

#### 参考文献:

- [1] 裴建军,辛铁柱,罗晶,等.铝及铝合金微弧氧化技术的特点及应用[J].航空制造技术,2002,4:44-47.  
XI J J, XIN T Z, LUO J, et al. Features and applications of micro-arc oxidation on aluminum and Al-alloy [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2002, 4: 44-47.
- [2] 魏梅红,刘徽平.船舶用耐蚀铝合金的研究进展[J].轻合金加工技术,2006,34(12):6-8.  
WEI M H, LIU H P. Research progress of corrosion resistant aluminum alloys for ship applications [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2006, 34 (12):

- 6-8.
- [3] 薛文彬,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J].电镀与精饰,1996,18(5):3-6.  
XUE W B, DENG Z W, LAI Y C, et al. Formation process and properties of ceramic coating formed by the microarc oxidation on aluminum alloys [J]. Plating & Finishing, 1996, 18(5): 3-6.
- [4] BUTYAGIN P I, KHOKHRYAKOV Y V, MAMAIEV A I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys [J]. Materials Letters, 2003, 57 (11): 1748-1751.
- [5] 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: 143-148.
- [6] EZHILSELVI V, NITHIN J, BALARAJU J N, et al. The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 288: 221-229.
- [7] DUDAREVA N Y, ABRAMOVA M M. The structure of plasma-electrolytic coating formed on Al - Si alloys by the micro arc oxidation method [J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, 52 (1), 128-132.
- [8] LI Z W, DI S C. Preparation and properties of micro-arc oxidation self-lubricating composite coatings containing paraffin [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 719: 1-14.
- [9] MARTIN J, MELHEM A, SHCHEDRINA I, et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 221: 70-76.
- [10] 于松楠. 5074 铝镁合金微弧氧化膜的制备及其理化特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.  
YU S N. Preparation and physicochemical properties of micro arc oxidation coatings of 5074 aluminum magnesium alloy [D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [11] 薛文彬,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的相分布及其形成[J].材料研究学报,1997,11(2):169-172.  
XUE W B, DENG Z W, LAI Y C, et al. Phase distribution and formation mechanism of ceramic coatings formed by microarc oxidation (MAO) on Al alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11 (2): 169-172.

(责任编辑:符支宏)