

极间距对 6061 铝合金微弧氧化的影响

严为刚, 蒋百灵, 施文彦, 李洪涛

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211816)

摘要: **目的** 通过改变极间距来控制膜层在试样表面的局部生长。**方法** 通过改变阴极面积来营造均匀与非均匀的电场环境。分别进行微弧氧化试验, 根据时间-电压曲线、弧光放电现象、膜层厚度分布等, 分析了非均匀电场环境下, 极间距对 6061 铝合金微弧诱发和生长过程的影响。**结果** 非均匀场强下, 极间距从 2 mm 增大到 50 mm 时, 终止电压先从 550 V 降低到 450 V, 随后又逐渐上升到 650 V; 微弧诱发时间从 10 s 增加到 310 s 后, 又减小到 90 s; 中心区域膜层厚度从 7.5 μm 减小到 1.5 μm , 后又增加到 4 μm , 边缘区域的厚度则从 0 μm 缓慢增加到 4 μm 。微弧氧化在较小极间距的情况下, 极间距的增大会降低反应速率和提高膜层的均匀性。**结论** 极间距的变化会对膜层的生长速率、膜层厚度以及膜层的形貌特征产生很大影响。通过调整合适的极间距可以控制膜层的生长区域, 实现膜层的局部优先生长。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 非均匀电场; 极间距; 电压; 机理分析

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)10-0007-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.002

Effects of Inter-electrode Distance on Micro-arc Oxidation of 6061 Aluminum Alloy

YAN Wei-gang, JIANG Bai-ling, SHI Wen-yan, LI Hong-tao

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China)

ABSTRACT: The work aims to control local growth of film on sample surface by changing inter-electrode distance. Inhomogeneous electric field was created by changing the cathode area. Micro-arc oxidation tests were conducted respectively. In accordance with time-voltage curve, arc discharge, distribution of film thickness, etc., effects of inter-electrode distance on micro-arc induction and growth process of 6061 aluminum alloy in inhomogeneous field were analyzed. In inhomogeneous field, final voltage firstly decreased to 450 V from 550 V when inter-electrode distance increased from 2 mm to 50 mm, then it gradually increased to 650 V; micro-arc induction time increased from 10 s to 310 s and then decreased to 90 s; film thickness in central area decreased to 1.5 μm from 7.5 μm and then increased to 4 μm while that in marginal area slowly increased to 4 μm from

收稿日期: 2016-03-07 修订日期: 2016-07-23

Received: 2016-03-07; Revised: 2016-07-23

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程项目 (12KJB430008)

Funding: Jiangsu Higher Education Institutions Natural Science Research Project (12KJB430008)

作者简介: 严为刚 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要从铝镁金属表面处理。

Biography: YAN Wei-gang (1989—), Male, Master graduate student, Research focus: metal surface treatment.

通讯作者: 蒋百灵 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微弧离子镀、镁铝合金表面处理等

Corresponding author: JIANG Bai-ling (1960—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface treatment of magnesium alloy and aluminum, micro-arc ion plating technology.

0 μm . In case of small inter-electrode distance of micro-arc oxidation, increase of inter-electrode distance might reduce reaction rate and improve film homogeneity. Inter-electrode distance can have significant effects on the growth speed, thickness and morphology of the film. Growth region can be controlled by adjusting appropriate inter-electrode distance to realize local preferential growth of the film

KEY WORDS: aluminum alloy; micro-arc oxidation; inhomogeneous field; inter-electrode distance; voltage; mechanism analysis

微弧氧化技术又称等离子体氧化或阳极火花沉积,是在普通阳极氧化的基础上发展起来的一种表面处理技术^[1]。这种方法得到的膜层与基体结合力强,极大地改善了合金的耐磨^[2]、耐蚀^[3]、耐热冲击及绝缘性能^[4]。微弧氧化技术已经出现了很多年^[5],许多研究者也研究了溶液成分^[6]、浓度^[7]和电流密度^[8]、时间^[9]、电压^[10]等参数对其生长过程的影响,并且开始逐渐认识其作用机理^[11]。已有学者对极间距等进行过研究^[12],但是,非均匀场强下极间距对微弧氧化的诱发和生长规律的研究尚不多。本文通过研究非均匀场强下极间距对微弧氧化的影响,分析了极间距变化对微弧氧化膜层生长区域和膜层厚度的影响,进而可以控制微弧氧化过程的反应区域,从而实现大尺寸待处理工件的分割处理,实现其表面局部或由局部至整体的微弧氧化。

1 实验

实验所用的阳极和阴极材料均为 6061 铝合金,具体成分(以质量分数计)为: Cu 0.15%~0.4%, Mn 0.15%, Mg 0.15%, Zn 0.25%, Cr 0.04%~0.35%, Ti 0.15%, Si 0.4%~0.8%, Fe 0.7%, Al 余量。实验采用西安理工大学研发的 MAO-4 型电源,实验中每秒钟脉冲数目恒定为 500,脉宽为 40 μs ,峰值电流设定为 50 A。试件为 $\phi 52\text{ mm}$ 的圆片,厚度 3 mm。电解液的主要成分为 40 g/L $(\text{NaPO}_3)_6$ +4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ +10 g/L NH_4VO_3 ,实验所用试剂均为分析纯。样品微弧氧化之前用 1000 目砂纸打磨,用去离子水清洗后,再经过酒精超声清洗^[13],最后放入干燥箱中备用。所有阴极样品的背面都采用防水胶布密封,确保溶液不会浸入。实验过程中,电解液温度恒定为 25 $^{\circ}\text{C}$,电导率为 11.3 mS/cm, pH 值为 8。实验研究了阴极直径为 52 mm 和 6 mm 时,极间距分别为 2、5、8、10、20、30、40、50 mm 的微弧诱发和氧化的情况。

电流及电压峰值测量使用 TDS-1002B 型数字示波器读取。溶液电导率采用 DDS-307 型电导率仪测定。实验现象使用佳能 5Dmark II 单反相机来拍摄。微弧氧化膜层的表面形貌使用日立台式扫描电镜 TM3000 来观察。膜层的厚度使用 TT230 涡流测厚仪来测量,测量取 8 个点,去掉最大值和最小值后,取其平均值。

2 结果及分析

2.1 极间距对电压的影响

图 1 分别展示了不同极间距下,均匀和非均匀电场环境下的电压-时间曲线。阳极直径为 52 mm,极间距离从 2 mm 增大到 50 mm。分别使用 52 mm 和 6 mm 直径的圆形铝片作为阴极,构造出均匀和非均匀的电场环境。当极间距离为 2 mm、阴极直径为 6 mm 时,根据 $E \propto 1/d^2$ 可知,中心区域的电场强度可达到边缘区域的 677 倍。图 1 中的电压变化反映了微弧氧化的一般规律:在微弧诱发阶段,电压随着时间的增长迅速增加,进入膜层生长阶段后,电压的增长速率逐渐减慢并趋于平稳。图 1a 和 b 反映了均匀场强下,随着极间距离的增大,放电回路增长,增加了阴极和阳极之间的宏观电阻,恒流模式下,维持反应的进行需要更高的电压。图 1c 和 d 反映了非均匀场强下的电压-时间变化规律:随着极间距离的增大,电压先降低后升高。从图 1c 可以看出,极间距离 $d=20\text{ mm}$ 和 30 mm 时,终止电压最低,很长时间维持在 450 V 左右。由此可见,非均匀场强下的微弧诱发和进行与均匀场强下的微弧氧化过程有很大区别。相同极间距下,和均匀场强下的终止电压相比,非均匀场强下的终止电压较高,因为非均匀场强下,极间距较小时,电场对电流的束缚作用较大,电流主要从面积较小但场强很高的中心区域通过,电流的流通阻力较大。

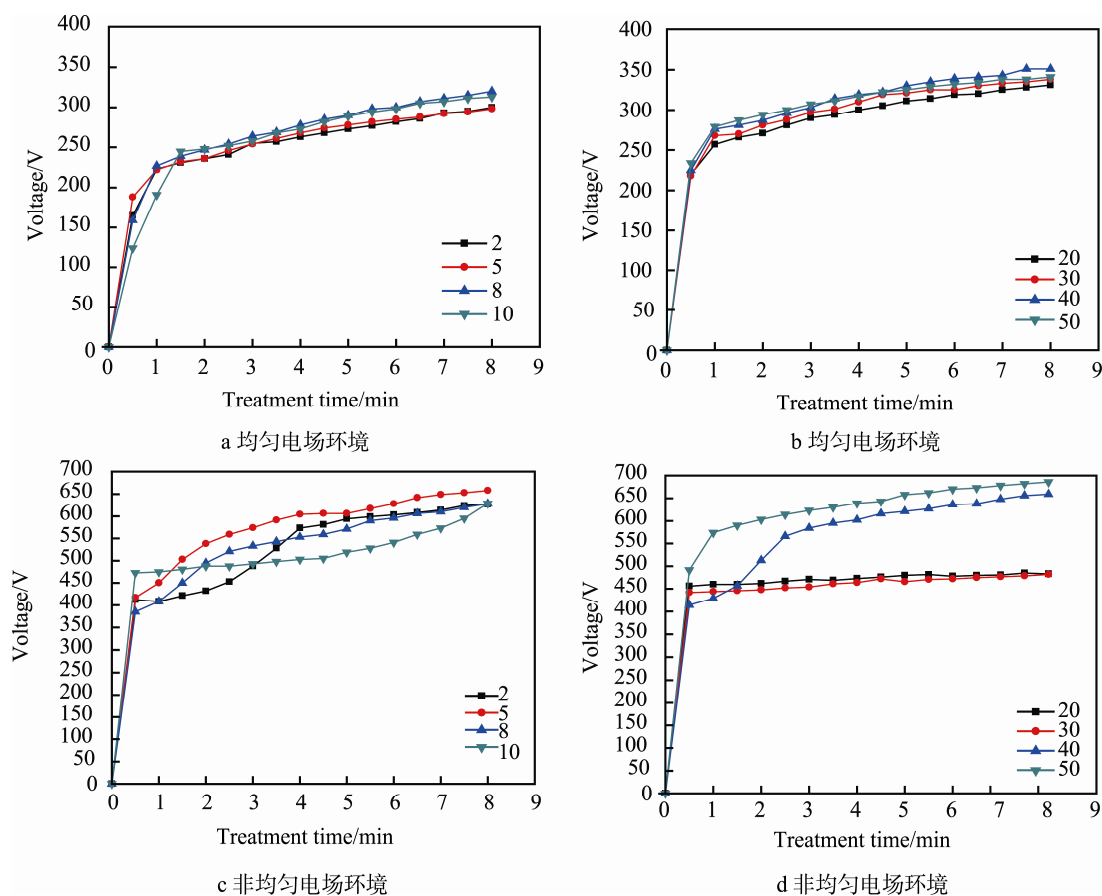


图 1 不同极间距下电压-时间曲线

Fig.1 Voltage vs. time curves with different distance between the electrodes: (a, b) even electric field, (c, d) uneven electric field.

恒流模式下, 需要更高的电压来维持放电通道。非均匀场强下, 终止电压先降低后增加的原因是, 随着极间距的增大, 电场辐射面积增大, 并且趋于均匀, 电流流通阻力开始减小, 电压也出现了减小的趋势; 继续增大极间距, 电场环境会越来越接近均匀的电场环境, 随着极间距离的继续增大, 放电回路增长, 增加阴极和阳极之间的宏观电阻, 恒流模式下, 为了维持反应的进行, 电压开始升高。

2.2 微弧放电现象

图 2 展示了在非均匀场强不同阴阳极距离条件下的微弧放电现象。与电压-时间曲线反映的一致, 微弧放电也出现了先减弱后增强的变化规律。极间距从 2 mm 增加到 20 mm, 微弧诱发时间从 10 s 增加到 240 s; 极间距从 30 mm 增加到 40 mm, 微弧诱发时间又从 240 s 减小到 90 s。结合图 1d 的电压-时间曲线, 极间距为 20、30 mm 时的电压也较

低。首先分析微弧放电现象减弱的原因: 从图 2a 和 b 可以看出, 起始阶段, 2 mm 处微弧放电的区域较小, 并且中心区域的小面积微弧放电持续时间较长, 直到 210 s, 弧斑才开始向边缘区域扩散; 极间距为 10 mm 时, 120 s 内, 弧斑开始向外围扩散。因而, 微弧诱发时间增长的原因是极间距的增大导致电场辐射强度的减弱。其次, 极间距从 30 mm 增大到 40 mm 时, 微弧诱发时间减短的原因可以归纳为: 距离增大到一定值后, 电场几乎能均匀辐射到整个试样表面, 距离的增加只会增加溶液的电阻, 会引起输出电压的增大。膜层开始生长后, 根据杨巍等^[14]研究发现: 硅酸钠电解液中, 初期厚度小于 1 μm 的膜层, 其电化学阻抗高达 28 175 Ω 。根据欧姆定律, 在电解液和阳极构成的放电回路中, 膜层的两端将分得较大的电压。恒流模式下, 电压高, 输入的能量越多, 微弧诱发和反应速率也会得到提高。

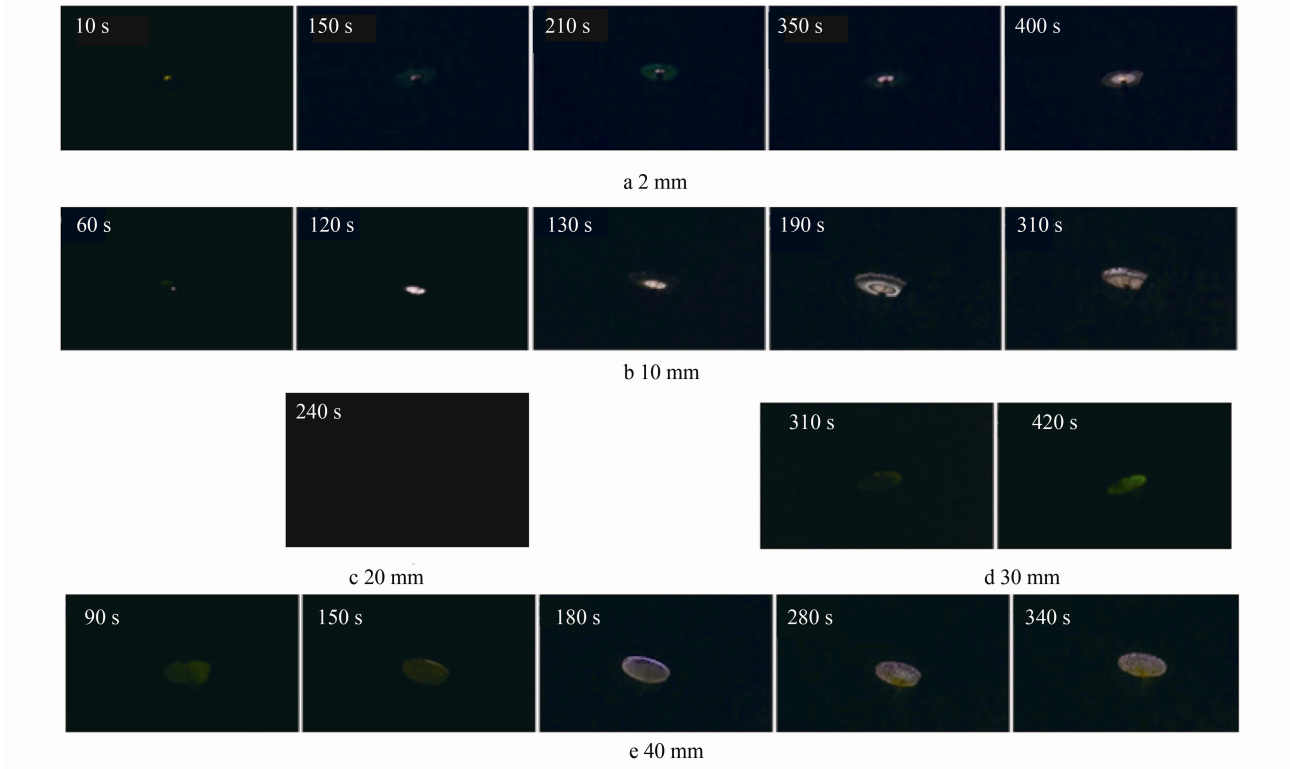


图 2 非均匀场强下微弧放电现象

Fig.2 Discharge appearance during MAO process under uneven electric field with the distance of a 2 mm, b 10 mm, c 20 mm, d 30 mm, e 40 mm

2.3 膜层的表面形貌和厚度

图 3 为不同电场环境下，中心区域和边缘区域

的表面形貌。从图 3a 和 b 可以看出，均匀场强下的膜层中心区域和边缘区域的形貌差异不大，而且由于设定的输出电流较小，整个膜层比较均匀，分

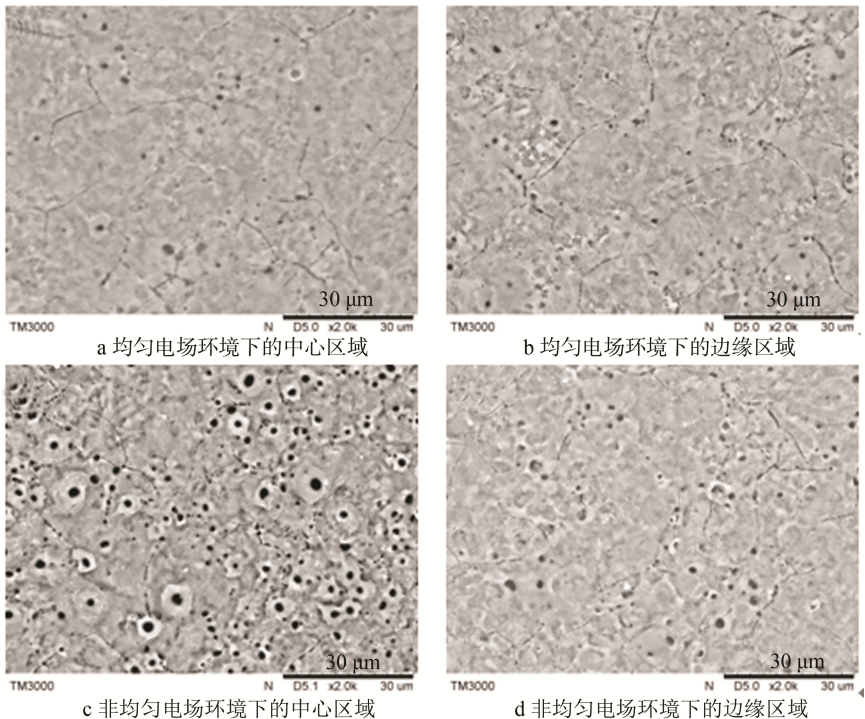


图 3 不同电场环境下形成的微弧氧化膜层形貌

Fig.3 Morphologies of MAO coatings formed with different electric environment: (a) and (b), the center and the edge of coating formed under even electric field. (c) and (d) , the center and the edge of coating formed under even electric field

布着少量的孔洞。图 3c 和 d 为非均匀场强下, 样品表面不同区域形成的表面形貌。中心区域的孔径尺寸不均匀, 而且存在较多的孔洞 ($3\ \mu\text{m}$ 左右)。这是由于膜层较厚时, 重复放电, 放电通道部分聚集而形成较大的孔洞。相对而言, 边缘区域较为均匀, 只是分布着少量的 $3\ \mu\text{m}$ 以内的孔洞。这主要是因为边缘区域微弧诱发较晚, 膜层较薄, 放电通道较小。

图 4 展示了非均匀电场强度下形成的膜层厚度分布。非均匀电场强度下, 在极间距 $10\ \text{mm}$ 以内, 膜层存在一个由中心向边缘减小的趋势, 随着极间距的增大, 电场的不均匀性减弱, 反应面积扩大, 厚度差开始减小; 极间距为 $20\ \text{mm}$ 和 $30\ \text{mm}$ 时, 膜层极薄, 与图 2 中微弱的弧光放电现象一致, 主要是表面场强趋于均匀, 对电流的束缚作用减小, 而且溶液电阻增加不多, 反应电压较低; 极间距从 $30\ \text{mm}$ 到 $50\ \text{mm}$ 时, 电场开始能够均匀地辐射到样品表面, 膜层厚度趋于均匀, 稳定在 $4\ \mu\text{m}$ 左右。

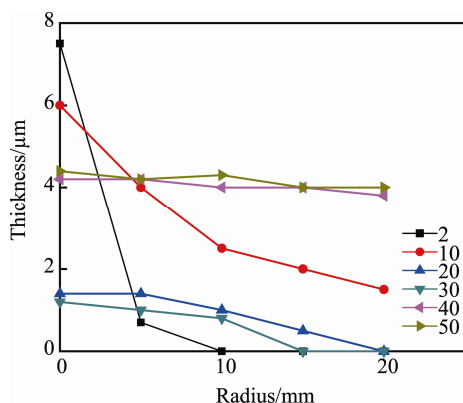


图 4 非均匀电场环境下形成的膜层沿半径方向的厚度分布
Fig.4 Thickness of coatings formed under uneven electric field

为了避免涡流法测厚带来的实验误差, 图 5 展示不同极间距下的膜层宏观形貌。由于黑色膜层的显色特性, 颜色的变化结合厚度分析, 能更准确地显示出膜层的反应区域和厚度分布。与图 4 中膜层的厚度相一致。极间距为 $2\ \text{mm}$ 时, 反应区域主要集中在中心, 且颜色较深; 极间距增加 $10\ \text{mm}$ 时, 试样表面完全覆盖一层陶瓷膜, 但中心区域出现一个颜色较深的圆斑, 说明中间位置反应较为剧烈, 膜层较厚; 极间距为 $30\ \text{mm}$ 时, 试样表面基本上为基体的颜色, 膜层极薄; 极间距为 $50\ \text{mm}$ 时, 膜层颜色较均匀, 说明厚度差距不大。

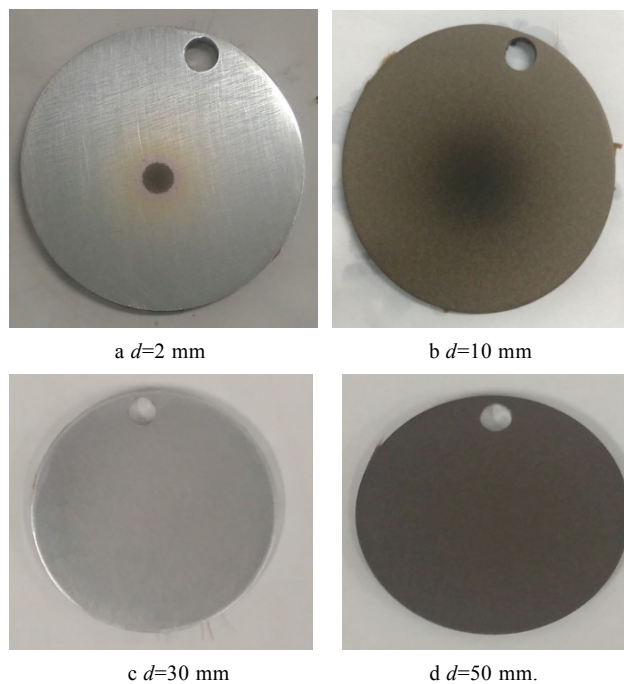


图 5 非均匀电场环境下形成的膜层的宏观形貌
Fig.5 Macroscopic pattern of coatings formed under uneven electric field

2.4 机理分析

非均匀场强下, 微弧诱发和氧化过程中, 电压-时间曲线、放电现象、表面形貌和膜层厚度出现了不同于均匀场强下的变化规律。中心区域放电弧斑的扩散原因是: 表面电场辐射不均匀。微弧氧化的诱发和进行主要受表面的丝状电流^[15]和膜层阻值的影响。而丝状电流的流通量 $J = \sigma \cdot E$ (J 为电流通量, σ 为电导率, E 为电场强度) 受到膜层阻值和电场强度的共同调控, 所以, 微弧氧化诱发和进行总是从电场强度较强、膜层阻值较低的地方通过。反应起始阶段, 表面为铝基体, 阻值相同, 膜层总是从高场强的区域开始生长, 形成中心高场强区域的优先反应, 导致弧光的迅速出现和微区膜厚较高。随着反应的进行, 中心区域的膜层开始增厚, 膜层阻值增加, 相同区域丝状电流的流通阻力增大, 丝状电流开始流向边缘阻值较低的区域, 弧斑也随之向边缘扩散, 最终布满整个样品表面。这样就出现了弧斑变大、膜厚呈梯度分布等现象。微弧氧化电压随着极间距的增大出现先减小后增大的原因是: 极间距较小时, 极间距的增大会减小中心区域高场强对电流的束缚作用, 受反应面积的增大和电场束缚作用的减小, 终止电压开始降低。当极间距增大到足以使样品表面均匀分布时, 继续增大极间距只会增大回路中溶液的阻值, 使电压升高,

并增大能量消耗。

3 结 论

1) 均匀场强下,从膜层厚度和形貌可以看出,各个微区反应较均匀。在恒定外部电流输入的情况下,极间距离的增大会增大溶液阻值,微弧诱发需要更高的电压输入,表面电场可以获得更高的分压,微弧诱发也越快,但会减小膜层的生长厚度。

2) 非均匀电场强度会带来表面膜层厚度和表面形貌的差异,中心区域的厚度较厚,表面孔隙较大;表面膜层的生长受表面电场强度分布和膜层阻值的共同作用,反应区域会不断往电场强度减弱、膜层阻值降低的地方扩散。

3) 非均匀场强下,中心区域的孔径较大,整个样品表面的厚度和孔径不均匀,导致膜层的整体性能不均匀,一定程度上影响了膜层的使用。极间距的增加会减小中心区域电场强度的不均匀性,增大反应面积,减小膜层的形貌差异,提高膜层的均匀性。

参考文献

- [1] CHENG Y L, MAO M K, CAO J H, et al. Plasma Electrolytic Oxidation of an Al-Cu-Li Alloy in Alkaline Aluminate Electrolytes: A Competition between Growth and Dissolution for the Initial Ultra-thin Films[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138(25): 417—429.
- [2] 唐艳茹, 潘利华, 常宇, 等. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(2): 48—54.
TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving the Wear Resistance of Aluminum Alloy through the Micro-arc Oxidation Technology[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(2): 48—54.
- [3] WEI Y, WANG A Y, JIANG B L. Corrosion Resistance of Composite Coating on Magnesium Alloy Using Combined Microarc Oxidation and Inorganic Sealing[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 760—763.
- [4] GUO H X, YING M A, WANG J S, et al. Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coating on AZ91D Magnesium Alloy in NaCl Solutions with Different Concentrations[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1786—1793.
- [5] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2015(3): 74—80.
DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys[J]. *Surface Technology*, 2015(3): 74—80.
- [6] DUAN H, YAN C, WANG F. Effect of Electrolyte Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3785—3793.
- [7] MA H, LI D, LIU C, et al. An Investigation of $(\text{NaPO}_3)_6$ Effects and Mechanisms during Micro-arc Oxidation of AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 266: 151—159.
- [8] YANG Y, WU H. Effect of Current Density on Corrosion Resistance of Micro-arc Oxide Coatings on Magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(2): 688—692.
- [9] MONTAZERI M, DEHGHANIAN C, SHOKOUHFAR M, et al. Investigation of the Voltage and Time Effects on the Formation of Hydroxyapatite-containing Titania Prepared by plasma Electrolytic Oxidation on Ti-6Al-4V Alloy and its Corrosion Behavior[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(16): 7268—7275.
- [10] 顾艳红, 蔡晓君, 宁成云, 等. 电压对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层微观结构及腐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(6): 21—28.
GU Yan-hong, CAI Xiao-jun, NING Chen-yun, et al. Effects of Voltage on the Microstructure and Corrosion Performance of Microarc Oxidation Coated AZ31 Magnesium Alloys[J]. *China Surface Engineering*, 2012, 25(6): 21—28.
- [11] LI J, CAI H, JIANG B. Growth Mechanism of Black Ceramic Layers Formed by Microarc Oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(21): 8702—8708.
- [12] 张欣盟, 田修波, 巩春志, 等. 约束阴极微弧氧化放电特性研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(8): 5613—5619.
ZHANG Xin-meng, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Study on Constrained Cathode Discharge Characteristics during Micro-arc Oxidation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8): 5613—5619.
- [13] WANG K, KIM Y J, HAYASHI Y, et al. Ceramic Coatings on 6061 Al Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation under Different AC Voltages[J]. *J Ceram Process Res*, 2009, 10(4): 562—566.
- [14] 杨巍, 蒋百灵, 时惠英. LY12 铝合金微弧氧化膜层的形成与生长机制[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(10): 1949—1954.
YANG Wei, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying. Formation and Growth Mechanism of Microarc Oxidation Coating on LY12 Aluminum Alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(10): 1949—1954.
- [15] MI T, JIANG B, LIU Z, et al. Plasma Formation Mechanism of Microarc Oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123(4): 369—377.