

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.004

不同占空比对 6061 铝合金微弧氧化着色及性能的影响研究

李廷取^{1,2,3*}, 刘祥玲⁴, 刘文昇⁵

(1. 吉林化工学院 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132022; 2. 雄邦压铸(南通)有限公司, 江苏 南通 226300; 3. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 4. 吉林化工学院 机电工程学院, 吉林 吉林 132022; 5. 吉林江机特种工业有限公司 计量测试中心, 吉林 吉林 132021;)

摘要: 采用稳压微弧氧化技术对商用 6061 铝合金板材进行了表面处理, 并通过采用 X 射线衍射、扫描电镜、能谱等测试手段对材料的物相结构、微观形貌、元素组成和显微硬度等进行分析。结果表明, 在电解液主要成分为 15 g/L Na_2SiO_3 , 着色剂为 13.2 g/L Na_2WO_4 , 氧化施加正向电压 450 V, 反向电压 200 V, 频率 250 Hz 时, 调整占空比可以制备出外观质量良好棕色微弧氧化膜层。当占空比为 60% 时, 制备的深棕色膜层更加致密, 显微硬度为基体的 8.4 倍。

关键词: 微弧氧化; 铝合金; 占空比; 着色剂

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Study on Microarc Oxidation Coloring and Properties of 6061 Aluminum Alloy with Different Duty Ratios

LI Tingqu^{1,2,3,*}, LIU Xiangling⁴, LIU Wenyi⁵

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 2. Hongbang Die Casting (Nantong) Co., Ltd., Nantong 226300, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 4. College of Mechanical and Electrical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 5. Measuring and Testing Center, Jilin Jiangji Special Industrial Co., Ltd., Jilin 132021, China)

Abstract: The surface of commercial 6061 aluminum alloy plate was treated by voltage stabilized microarc oxidation technology, and the phase structure, micro morphology, element composition and microhardness of the material were analyzed by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy spectrum. The results show that when the main component of electrolyte is 15 g/L Na_2SiO_3 , the colorant is 13.2 g/L Na_2WO_4 , the forward voltage is 450 V, the reverse voltage is 200 V and the frequency is 250 Hz, brown microarc oxidation film with good appearance quality can be prepared by adjusting the duty ratio. When the duty ratio is 60%, the prepared dark brown film is more compact, and the microhardness is 8.4 times of that of the matrix.

Keywords: microarc oxidation; aluminum alloy; duty ratio; colorant

收稿日期: 2022-02-24

修回日期: 2022-03-27

*通信作者: 李廷取(1982—), 男, 博士, 副教授, email: ltq2000@163.com

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180557KJ)

铝合金具有很好的加工性能、耐腐蚀性能好、易着色、材料致密、氧化性好、比强度高,并且可以使材料轻量化,符合当今世界的发展的主题^[1-4]。其中 6 系变形铝合金具有很好的加工性能,可加工成板、管、棒、型、线材和锻件,因而被广泛应用于导管、家居、建筑型材、需要良好耐蚀性能的大型结构件以及卡车、船舶和铁道车辆的结构件等^[5-8]。微弧氧化技术是一种先进的表面保护技术,比阳极氧化、电镀等技术更环保,符合当今的世界发展的主流^[9-11]。采用微弧氧化的方法在铝合金表面进行改性处理,加入偏钒酸铵、锡酸钠、高锰酸钾和钨酸钠进行着色,可以在微弧氧化的同时获得特定颜色^[12-15]。

由于改变钨酸钠着色剂浓度对着色颜色变化不

明显,但调整占空比参数可以显著改变微弧氧化膜层颜色,因此,与其他常规铝合金改变着色剂浓度进行微弧氧化着色不同,本文通过调整占空比参数,在 6061 铝合金表面制备微弧氧化膜层,研究占空比对膜层装饰性和表面硬度的影响。

1 实验

1.1 实验材料

微弧氧化电解液主要成分为 15 g/L 的 Na_2SiO_3 ,着色剂为 13.2 g/L 的 Na_2WO_4 。

选择商用 6061 铝合金轧制板材作为微弧氧化阳极试样,其化学成分如表 1 所示。采用 304 不锈钢板做对称双阴极。

表 1 6061 铝合金化学组成

Tab.1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy

元素	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
含量/(wt.%)	0.8~1.2	0.4~0.8	0.7	0.15~0.4	0.15	0.04~0.35	0.25	0.15	余量

1.2 样品预处理

对工业用精轧 6061 板材进行加工,制成尺寸为 50 mm × 20 mm × 1 mm 的样片,然后在试样表面边缘位置打孔方便连接电极。采用质量浓度为 50 g/L 的氢氧化钠溶液,加热至温度为 60 °C 进行碱洗。采用体积分数 20% 的稀硝酸进行酸洗,每道工序结束后马上用蒸馏水清洗,最后用吹风机烘干备用。采用精整处理后并贴膜的 6061 铝合金板材,可以揭掉贴膜无需预处理直接进行微弧氧化,微弧氧化后试样外观质量良好,且省去预处理过程。

1.3 微弧氧化

采用多段式双脉冲电源,模式选用稳压模式,正向电压 450 V,反向电压 200 V,频率 250 Hz,总占空比分别设定为 20%(正反向各 10%)、40%(正反向各 20%)和 60%(正反向各 30%),微弧氧化时间均为 15 min。

1.4 形貌表征与性能检测

采用 XQ-2B 金相镶嵌机将样片垂直制成镶嵌试样。经 400#、800#、1400#砂纸打磨将试样打磨光亮。利用金相检验软件进行几何测量微弧氧化膜膜厚。采用 HZ-1000Z 型数显显微维氏硬度计,加载载荷 2.98 N,保压时间 15 s,每个试样测试 5 点取平均值。先对微弧氧化后样品表面进行离子溅射喷金,再采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM)

观察微弧氧化膜层的微观形貌和截面形貌。采用能谱仪(EDS)分析微弧氧化膜层表面和截面的元素分布。采用德国 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析微弧氧化膜层的物相组成。衍射采用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围为 35 °~85 °,扫描速度为 0.5 °/min,步进式扫描。

2 实验结果与分析

2.1 微弧氧化后试样宏观形貌

如图 1 所示,在其他实验条件相同的情况下,分别以 20%、40% 和 60% 占空比工艺参数下获得的外观形貌。铝合金经过微弧氧化处理后的试样外观质量优良,无条纹、斑点、不均匀色差等缺陷。随着占空比的提高,样品颜色逐渐加深,由 20% 占空比的浅棕色变为 60% 占空比的深棕色。按照国家标准(GB/T 3457—2013)氧化钨(简称黄钨),氧化钨附着到微弧氧化微孔中作为微弧氧化膜层着色剂^[16, 17]。

2.2 微弧氧化膜 X 射线分析

图 2 为 6061 铝合金及不同实验条件下试样的 X 射线衍射图谱,结合 Jade5.0 标准 PDF 卡片对比物相标定,主衍射峰为铝基体峰,第二相衍射峰为微弧氧化膜层 Al_2O_3 的特征峰。图 1 微弧氧化后的铝合金外观形貌为棕色,但在 X 射线衍射图谱中未见氧化

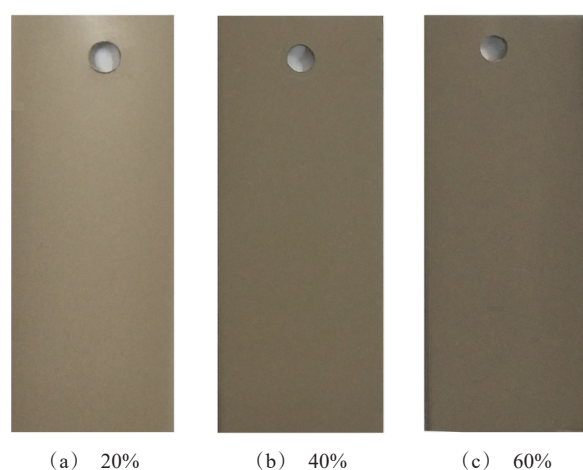


图1 不同占空比下6061铝合金微弧氧化膜的宏观形貌
Fig.1 Macroscopic morphology of 6061 aluminum alloy microarc oxidation coatings prepared under different duty cycle

钨特征峰出现。

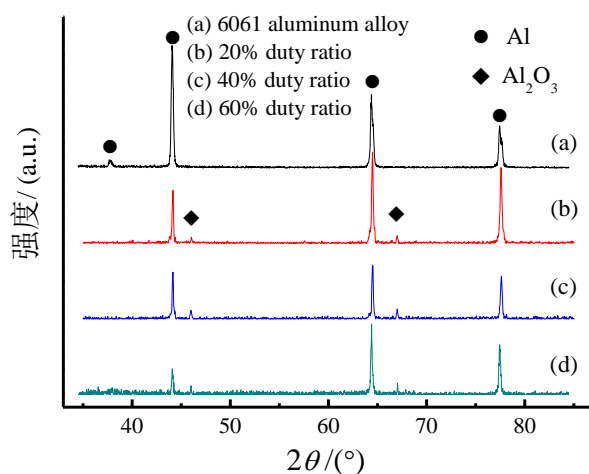


图2 6061铝合金微弧氧化膜X射线衍射谱
Fig.2 XRD patterns of 6061 aluminum alloy microarc oxidation coatings

2.3 微弧氧化膜层的形貌观察及分析

图3为不同占空比的微弧氧化膜层的微观表面形貌。当电压上升至设定值时,高压放电击穿膜层,形成电火花,导致铝合金中的 Al^{3+} 电离出来,在放电通道处与 O^{2-} 形成 Al_2O_3 陶瓷膜。高温熔融的氧化物和内部的气体会从这些已经形成的通道中溢出,遇到低温的电解液凝固、沉积在试样表面使得在 Al_2O_3 膜层上形成疏松多孔的形貌^[18]。

如图3(a)、图3(c)和图3(e)所示,在低倍扫描

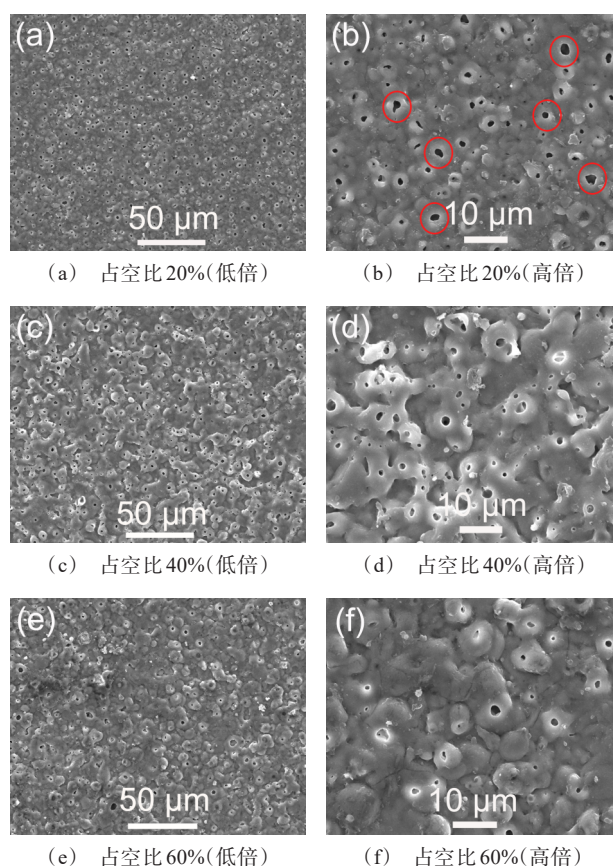


图3 微弧氧化膜层的SEM微观形貌

Fig.3 SEM images of microarc oxidation coatings

电镜照片对比中可以发现,20%占空比下,孔洞数量较多且相对密集;40%和60%占空比下,放电通道孔洞分散且明显减少。如图3(b)、图3(d)和图3(f)所示,在高倍微观形貌照片中,能清晰观察到微弧放电孔洞随着占空比增大而减少的规律。其中20%占空比下微孔最多,而且皆为较为深的孔洞(如图中圆圈标注),当占空比提高到60%时,微孔明显变浅变少,膜层明显变得更致密,由此可以推断其膜层防护性能会更加优异。另外,对比以高锰酸钾为着色剂的铝合金微弧氧化实验,发现在稳压条件下形成的微弧氧化膜层的孔隙比在稳流模式下形成的微弧氧化膜层的孔隙小很多^[19]。占空比为20%时,一个周期内较短的放电时间和较低的放电能量导致膜层大部分为疏松氧化膜组成,电解产生大量的气孔直径达到 $1\mu\text{m}$ 左右。当占空比上升至40%时,由于脉冲放电时间的变长和放电能量的增加使得疏松层的亚稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为稳定态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[20],因此该占空比下制备的膜层相对占空比为20%的更为

致密,其气孔也相对减少。占空比达到 60% 时,由于脉冲的放电时间和放电能量都达到了一个相对合适的状态,氧化膜变得更为平整。

如图 4 所示,选用 60% 占空比的微弧氧化试样制备膜层纵剖面,利用能谱仪(EDS)对剖面进行面扫描,能谱测试结果显示膜层上主要含有很高含量的 Al、O、Si 和 C 元素,还有少量的 W、Mg 和 Na 元素,证明了微弧氧化膜层主要成分为 Al_2O_3 和少量的 SiO_2 。能谱结果中 C 元素较高的原因是为了分析微米级微弧氧化膜层元素,选择面扫描区域为膜层近表面,测试到了固定样品的导电胶所致。选用钨酸钠作为着色剂,在微弧放电过程中引入 W 元素沉积到微孔洞中,图 4(b)EDS 结果表明微弧氧化膜层含有一定量 W 元素。与常规未加着色剂铝合金微弧氧化灰色膜层完全不同,图 1 所示的棕色微弧氧化膜层的着色是由于电解液中 W 元素氧化物的沉积所导致。微弧氧化膜层越致密,伴随着 W 元素沉积或氧化膜越多,膜层颜色越深^[19, 21]。

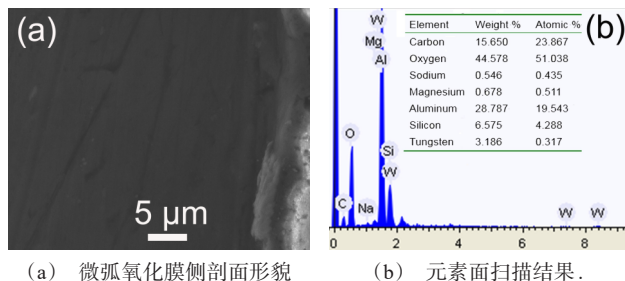


图 4 微弧氧化膜层 EDS 测试

Fig.4 Microstructure and EDS results of microarc oxidation coating

2.4 微弧氧化膜层的膜厚测量和显微硬度分析

将不同占空比微弧氧化试样切割,经金相镶嵌制备出膜层纵剖面金相试样。通过金相软件测量膜层厚度,如图 5 所示。20% 占空比试样膜层平均厚度 36.19 μm ,随着占空比的增加氧化膜层的厚度随之增加,60% 占空比时膜层平均厚度增加至 72.18 μm 。表明单位时间内占空比的增加提高成膜效率,使得微弧氧化过程中成膜反应速率增大,获得膜层厚度增加。

利用显微维氏硬度计测量了氧化膜层的硬度,从图 5 的测试结果可以看出,实验用 6061 铝合金基体显微维氏硬度为 83.2 HV,在添加钨酸钠着色剂

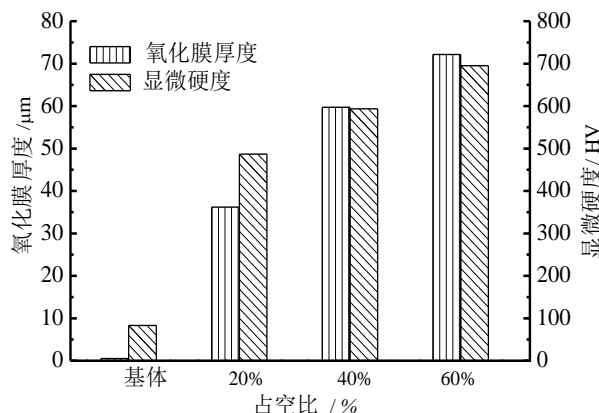


图 5 6061 基体和不同占空比微弧氧化膜厚度与显微硬度对比

Fig.5 Comparison of film thickness and microhardness of 6061 substrate and microarc oxidation films with different duty cycle

后,20% 占空比条件下微弧氧化膜层的硬度可达 486.9 HV,相比基体提高了 5.85 倍。当占空比提高到 60% 时,显微硬度为 695 HV,是基体显微硬度的 8.4 倍。硬度值与不同占空比下制备的试样的微观形貌和膜层厚度密切相关,占空比为 60% 的条件下制备的微弧氧化膜层孔洞少而且浅,膜层致密优良,因此硬度较高。

3 结论

(1)商用 6061 铝合金板材进行表面微弧氧化处理,电解液主要成分为 15 g/L 的 Na_2SiO_3 ,着色剂 13.2 g/L Na_2WO_4 ,工艺参数:稳压模式,正向电压 450 V,反向电压 200 V,频率 250 Hz,占空比 20% ~ 60% 时制备的微弧氧化膜层外观质量良好。随着占空比增大,颜色由浅棕色变成深棕色的梯度变化。

(2)通过微观形貌对比发现,60% 占空比参数下制备的微弧氧化膜层孔洞浅而且少,膜层更加致密。微弧氧化膜层厚度和显微硬度都随着占空比提高而增加,其中 60% 占空比试样显微硬度为基体的 8.4 倍,可以改善该铝合金表面性能。

参考文献

- [1] Wu M, Jiang F. Effect of SiC addition in electrolyte on the microstructure and tribological properties of microarc oxidation coatings on Al-Mg-Sc alloy[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2021, 9(3): 035043.
- [2] Wang W, Pan Q, Wang X, et al. Mechanical properties

- and microstructure evolution of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by room temperature ECAP with post aging[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 731(25):195-208.
- [3] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. 选区激光熔化铝合金的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(12): 2273-2288.
- [4] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488: 294-303.
- [5] 王健, 杨晓雨, 李卓霖, 等. 细晶铝合金低温超声辅助 TLP 钎焊工艺及机理[J]. *航空学报*, 2022. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20211018.1123.002.html> (网络首发)
- [6] 李国俊, 白雪智, 李碧聪, 等. 大型 6061 铝合金锥筒形件成形及组织与性能研究[J]. *锻压技术*, 2021, 46(9): 216-223.
- [7] Shamsi F, Khorasani M, Lari Baghal S M. Effect of potassium permanganate on corrosion and wear properties of ceramic coatings manufactured on CP-aluminum by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 346: 63-72.
- [8] Muhaffel F, Baydogan M, Cimenoglu H. A study to enhance the mechanical durability of the MAO coating fabricated on the 7075 Al alloy for wear-related high temperature applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126843.
- [9] 祁怀伟, 吴心元, 王亮兵, 等. 6061 铝合金阳极氧化膜的抗霉菌研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(11): 43-46.
- [10] 庞留洋, 白新燕. 基于 MAO 技术的阀金属功能膜层研究[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(6): 17-22+33.
- [11] Wei T, Yan F, Tian J. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2005, 389(1-2):169-176.
- [12] 于志刚, 王亮亮, 王小龙, 等. 6A16 铝合金车身表面 TiC/MAO 涂层的组织及耐腐蚀性能分析[J]. *材料保护*, 2021, 54(8): 109-113.
- [13] 仇兆忠, 张上上, 王建永, 等. 铝合金微弧氧化黑色膜层的制备及其着色机理[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2019, 29(4): 437-441.
- [14] 武上焜, 杨巍, 高羽, 等. 6061 铝合金表面新型黄色微弧氧化陶瓷层的制备与表征[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 142-149.
- [15] 黄然然, 徐晋勇, 高成, 等. 微弧氧化彩色陶瓷膜的显色着色机理研究进展[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(12):38-43.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 3457—2013 中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [17] 刘麟瑞, 王丕珍. 冶金炉料手册(第2版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [18] 单益平, 顾鹏, 任浩征, 等. 铝合金微弧氧化添加剂的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(24): 37-40.
- [19] 李廷取, 刘祥玲, 姜峰. 6061 铝合金板材微弧氧化着棕色工艺的研究[J]. *轻合金加工技术*, 2020, 48(4): 52-55.
- [20] 翁海峰, 陈秋龙, 蔡珣, 等. 脉冲占空比对纯铝微弧氧化膜的影响[J]. *表面技术*, 2005, 34(5): 59-62.
- [21] 王红杰, 陈刚, 吴瑜, 等. 6061 铝合金自修复 MAO 膜的制备与腐蚀行为研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2021, 45(1): 89-93.