

## 负脉冲电压对 A356 铝合金双脉冲微弧氧化膜组织与耐蚀性的影响

彭光怀, 郭雪锋, 方玲, 韩宝军, 张小联

(赣南师范学院, 赣州 341000)

**[摘 要]** 采用 SEM、覆层测厚仪等研究了负脉冲电压对 A356 铝合金双脉冲微弧氧化处理膜的组织微观结构及耐腐蚀性能的影响。结果表明, 负脉冲电压通过其电极反应对膜层的组织与耐蚀性有重要影响, 随负脉冲电压由 0 增加到 160 V, 膜层厚度随负脉冲电压的升高而增加; 膜层表面粗糙度先减小后增加, 表面微孔孔径与数量先减小后增加, 在负脉冲电压为 40 V 时膜层表观上最致密; 微弧氧化处理明显提高了合金的耐蚀性能, 负脉冲电压为 0 V 时最佳。

**[关键词]** 微弧氧化; 负脉冲电压; 微观结构; 耐蚀性

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0077-03

## Effect of Negative Pulse Voltage on the Microstructure and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Film on A356 Aluminum Alloy

PENG Guang-huai, GUO Xue-feng, FANG Ling, HAN Bao-jun, ZHANG Xiao-lian

(Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

**[Abstract]** The effect of negative pulse voltage on the microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation film on A356 aluminum alloy treated by double pulse microarc technique was investigated by SEM, coating thickness gauge etc. The results show that the negative pulse voltage by its electrode reaction greatly influences the microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation film; the film thickness increases obviously when the negative pulse voltage varies from zero to 160 V; Size of pore and roughness of film surface firstly decreases then follows by a vital increasing, coating has the optimal compactness when negative pulse voltage is 40 V; The microarc oxidation treatment obviously improves the corrosive resistance of alloy, the best corrosion resistance of the film is achieved when negative pulse voltage is 0 V.

**[Key words]** microarc oxidation; negative pulse voltage; microstructure; corrosion resistance

微弧氧化技术是在普通阳极氧化的基础上, 利用弧光放电在铝、镁、钛等阈值金属表面原位形成优质陶瓷膜的方法, 是表面强化处理领域的研究热点之一<sup>[1-4]</sup>, 该技术工艺过程容易控制, 处理效率高, 对环境无污染, 形成的陶瓷膜能获得优越的合金表面性能。脉冲电压是微弧氧化工艺的重要参数<sup>[5-7]</sup>, 本研究采用具有良好的力学、物理和腐蚀性能的已成为铝制汽车、摩托车轮毂的首选材料<sup>[8]</sup>且较难处理<sup>[9]</sup>的多元铝硅系铝合金 A356 为基体, 研究负脉冲电压对微弧氧化膜层厚度、组织形貌、耐蚀性能的影响, 分析其规律, 为铝合金微弧氧化表面处理技术提供一定的参考。

### 1 试验

基材: A356 合金成分(质量百分数, 后同): 6.5%~7.5%Si, 0.12%Fe, 0.10%Cu, 0.30%~0.45%Mg, 0.05%Mn, 0.05%Zn, 0.20%Ti, 余量 Al; 试样规格: 20 mm×10 mm×10 mm 的长方体, 水磨砂打磨去毛刺, 采用 DSM40 脉冲微弧氧化电源设备(哈尔滨迪思数控设备有限公司)进行双脉冲微弧氧化处理, A356 试样连接到电源的阳极, 装电解液的不锈钢槽连接到电源的阴极, 电解液成分为 2 g/L NaOH + 2 g/L NaF + 8 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 频率 500 Hz, 正负占空比均为 10%, 恒压加工, 正电压均为 500 V, 负电压 0~160 V 变化, 时间为 30 min。

**[收稿日期]** 2010-01-22; **[修订日期]** 2010-02-03

**[作者简介]** 彭光怀(1974—), 男, 硕士, 讲师; 主要从事铝、镁合金材料微弧氧化的教学和研究。

采用 TT230 数字式覆层测厚仪检测膜层的厚度;采用荷兰 FEI Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (SEM) 进行膜层微观组织结构观察;试样耐蚀性在 CHI600A 型电化学工作站上采用 Tafel 动电位极化法测试,三电极体系:试样为工作电极,裸露面积为  $1\text{ cm}^2$ ,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极,腐蚀介质为  $3.5\%\text{NaCl}$  水溶液,  $\text{pH}=7$ , 温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 扫描速度  $0.01\text{ V/s}$ , 扫描区间为  $-2.0\sim-1.0\text{ V}$ 。

## 2 实验结果

### 2.1 负脉冲电压对微弧氧化膜层厚度的影响

图 1 为正脉冲电压  $500\text{ V}$  时,负脉冲电压对微弧氧化膜层厚度的影响曲线(负脉冲电压大于  $160\text{ V}$  后,膜层疏松,不考虑),图 1 为负脉冲电压对膜层厚度方差的影响。可见,膜层厚度随负脉冲电压升高而增加,与文献[10]的研究一致。膜层厚度方差反应了微弧氧化放电位置与膜层厚度的均匀性,随负脉冲电压的升高,膜层厚度方差先减小后增大,在负脉冲电压为  $0\text{ V}$  时最大, $80\text{ V}$  时最小,与文献[10]的研究不尽相同,可能与正、负脉冲电压的取值及电解液成分有关。

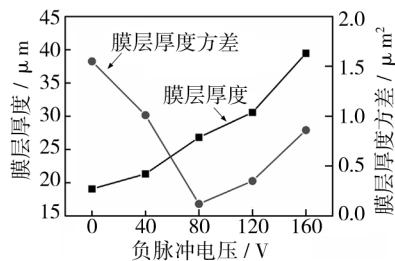


图 1 负脉冲电压对膜层厚度及其方差的影响

Fig. 1 Effect of negative pulse voltage on thickness and thickness variance of coating

### 2.2 负脉冲电压对微弧氧化膜层组织微观结构的影响

图 2 为不同负脉冲电压微弧氧化膜层表面 SEM 图。可见,膜层表面由不规则的相互交织的“火山状”物质构成,火山中心或边沿分布有微孔。在负脉冲电压  $0\text{ V}$  时,表面微孔最大,约  $4\text{ }\mu\text{m}$ ,微孔四周比较平整,但相互之间凹凸明显,较粗糙; $40\text{ V}$  时膜层表面微孔孔径减小,数量最少,表观上最致密、平整; $80\text{ V}$  时,粗糙度再次增加,表面分布椭圆形饼颗粒,微孔处于在其中心或边沿,孔径减为最小,但数量反而增加; $120\text{ V}$  膜层表面颗粒增大,粗糙度也增加,局部出现裂纹,孔径再次增大,其形状变得不规则;负脉冲电压  $160\text{ V}$  时,能看出表面“火山”层层无序堆积并使微孔形状多样化,凹凸非常明显。

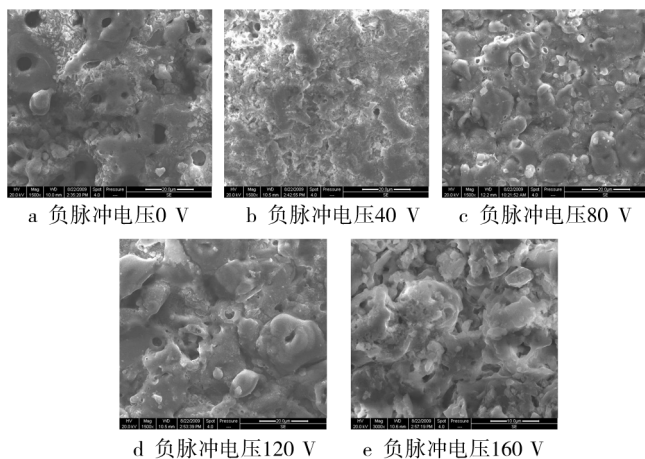


图 2 不同负脉冲电压微弧氧化膜层表面 SEM 图

Fig. 2 The surface SEM micrographs of coating under different negative pulse voltages

### 2.3 微弧氧化膜的耐腐蚀性能

图 4 为 A356 未处理合金基体及正脉冲电压  $500\text{ V}$ 、不同负脉冲电压微弧氧化处理后合金的 Tafel 动电位极化曲线,各曲线下端垂直线横坐标为合金腐蚀电位(以饱和甘汞电极电位为参比)。

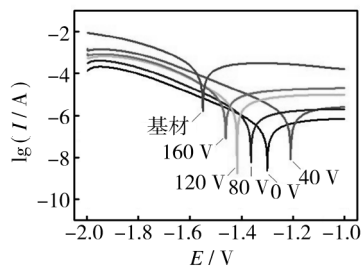


图 3 不同负脉冲电压微弧氧化膜的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curve of coating under different negative pulse voltages

可见,各负脉冲电压条件下均获得了比未处理合金基体更高的腐蚀电位与更低的腐蚀电流,耐蚀性能显著提高;随负脉冲电压升高,腐蚀电位先升高后降低,在  $40\text{ V}$  时最高,为  $-1.21\text{ V}$ ,此时腐蚀倾向最小;Tafel 曲线阳极分支腐蚀电流从高到低的负脉冲电压为  $40, 160, 120, 80, 0\text{ V}$ ,而其阴极分支腐蚀电流从低到高的负脉冲电压为  $160, 120, 40, 80, 0\text{ V}$ ,腐蚀电流是腐蚀动力学判据,在负脉冲电压  $0\text{ V}$  时获得了最佳的耐蚀性能。

## 3 讨论

在正脉冲高压(试样处于阳极状态)的作用下,某些薄弱区域通过火花放电被高压能量击穿并氧化,产物以熔融态向外喷发、冷凝,中心形成微孔;膜层薄弱区域不断地“击穿—熔体喷发—冷凝”,并由于易击穿的薄弱区

域变化,“火山”中心微孔也相应转移,随着微弧氧化过程的进行,喷发的熔融氧化产物冷凝后在表面成冶金结合而堆积增厚,同时内层微孔可被外层氧化物覆盖,层层交织<sup>[11]</sup>。“火山”中心微孔成为电解液与基体反应的通道,同时也成为气体逸出的通道<sup>[12-13]</sup>。

正脉冲电压一定时,负脉冲电压对微弧氧化膜层生长与组织微观结构的影响是通过负脉冲电压的电极反应(试样处于阴极状态)实现的,此时,阳离子聚集到铝合金表面,氢离子易于还原,主要发生: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。

综合图 1~3 分析,随着负脉冲电压的升高,负脉冲电压电极过程(试样处于阴极状态)产生的积聚在前一脉冲周期留下的微孔中的  $\text{H}_2$  相应增加,待合金试样转为阳极状态时,  $\text{H}_2$  在正脉冲电压能量的作用下迅速膨胀,一方面冲刷各种空隙,使放电通道增加,另一方面加剧了击穿微区的熔融体向膜层表面的喷发,从而影响微弧氧化膜层组织的微观结构。

负脉冲电压在 0 V 时,膜层的生长靠正脉冲电压能量的击穿氧化,因膜层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  较难击穿,薄弱区域较少,放电通道较少,故膜层厚度方差大,放电留下的微孔粗大,同时由于没有负脉冲电压的  $\text{H}_2$  的膨胀作用,微孔周围比较平整;40 V 时,负脉冲电压产生  $\text{H}_2$  的膨胀作用使放电通道增加,并使氧化产物向膜层表面排出的能力增加,填充了表面微孔,因而能看到的微孔数量减少,孔径减小,同时使膜层增厚,放电分散使厚度方差减小;80 V 时,负脉冲电压的  $\text{H}_2$  的膨胀作用使能参与放电的通道继续增加,强化了氧化产物向膜层表面排出,膜层增厚,喷出冷凝氧化产物在表面微孔周围呈椭圆形饼颗粒;120 V 时增加  $\text{H}_2$  的膨胀力使氧化产物喷出后,表面颗粒继续增大,喷出的氧化产物冷却过快使膜层局部出现裂纹,放电分散使厚度方差达到最小;而 160 V 后,负脉冲电压产生的强大  $\text{H}_2$  的膨胀作用使表面出现“混乱”堆积的现象,沟壑较多,膜层厚度最大,厚度方差反而增加,膜层疏松。负脉冲电压较大时(120~160 V),氧化产物大量喷出,氧化膜微孔较多,出现裂纹、不平整的堆积使层与层之间的空隙较大,成为耐蚀试验的腐蚀通道,因而耐蚀性能低;负脉冲电压为 0 V 时膜层表观上微孔最大,但其表面新生微孔周围非常平整,层层堆积能较好的覆盖前一脉冲周期留下的微孔,使合金获得了最佳的耐蚀性能;负脉冲电压 40 V 时的膜层表观上致密但耐蚀性较差应是厚度较小的原因,因此膜层耐蚀性能主要与膜层的致密性有关,同时与膜层厚度也有一定的关系。

## 4 结论

通过对 A356 合金的正脉冲电压 500 V,负脉冲电压在 0~160 V 范围微弧氧化处理的研究,得出以下结论。

1) 随负脉冲电压的升高,膜层厚度增加,厚度方差先减小后增大;膜层表面粗糙度先减小后增加;表面微孔数量与孔径先减小后增加,数量 40 V 时最少,孔径则是 80 V 时最小;在负脉冲电压为 40 V 时,膜层表观上最致密。

2) 双脉冲微弧氧化均能获得比未处理合金基体更高的腐蚀电位与更低的腐蚀电流,耐蚀性能显著提高;随负脉冲电压升高,腐蚀电位先升高后降低,在 40 V 时最高,为 -1.21 V;在负脉冲电压 0 V 时腐蚀电流最小,获得了最佳的腐蚀性能。

3) 负脉冲电压通过其电极反应对膜层微观组织结构有重要影响,并直接影响了膜层的耐蚀性。

## [参 考 文 献]

- [1] Atroshchenko E S, Chufistove O E, kazantsev I A. Formation of Structure and Properties of Coatings Deposited by Microarc Oxidizing on Parts Fabricated from Aluminum Alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2000,42(10):411-415.
- [2] Gnedenkov S V, Khristanova O A, Zavidnaya AG. Composition and Adhesion of Protective Coatings on Aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2001,145(1-3):146-151.
- [3] 祝晓文,韩建民,崔世海,等. 铝、镁合金微弧氧化技术研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2006,14(3):366-369.
- [4] 翁海峰,陈秋龙,鲍明东. 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.
- [5] 辛铁柱,赵万生,刘晋春. 铝合金微弧氧化过程的特性研究及机理分析[J]. 表面技术, 2006,35(1):14-16.
- [6] 郭锋,刘荣明,李鹏飞. 电压参数对铝合金微弧氧化陶瓷层相组成的影响[J]. 金属热处理, 2007,32(10):38-40.
- [7] 段关文,李金富,王拥军,等. 铝合金的微弧氧化研究[J]. 表面技术, 2007,36(3):30-33.
- [8] 李晓敏. 我国汽车铝合金轮毂发展现状[J]. 轻合金加工技术, 2003,31(9):12-13.
- [9] He J, Cai Q Z, Luo H H, et al. Influence of Silicon on Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Al-Si Alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,471(1-2):395-399.
- [10] 刘荣明,郭锋,李鹏飞. 电压对铝合金微弧氧化陶瓷层形成的影响[J]. 材料热处理学报, 2008,29(1):137-140.
- [11] Yerokhin A L, Viktor V V, Ashitkov L V, et al. Phase Formation in Ceramic Coatings During Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum Alloys[J]. Ceramic International, 1998,24(1):1-6.
- [12] Hongfei Guo, Maozhong An, Shen Xu, et al. Microarc Oxidation of Corrosion Resistant Ceramic Coating on a Magnesium Alloy [J]. Materials Letters, 2006, 60(12):1538-1541.
- [13] Tongbo Wei, Fengyuan Yan, Jun Tian. Characterization and Wear and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on Aluminum Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005,389(1,2):169-176.