

表面功能化

# 显色剂对 6061 铝合金黑色微弧氧化膜层性能的影响

胡长刚, 陈金菊, 王燕, 刘玲

(电子科技大学 材料与能源学院, 成都 611731)

**摘要:** **目的** 研究  $K_2Cr_2O_7$  和  $NH_4VO_3$  作为显色剂, 对铝合金黑色微弧氧化膜层性能 (包括硬度、吸光效果、耐磨性和耐冲击性能等) 的影响。**方法** 设置 3 组对照试验, 包括采用基础电解液制备出的灰白色膜层, 以及在基础电解液中分别添加显色剂  $NH_4VO_3$  和  $K_2Cr_2O_7$  制备得到的 2 类黑色膜层。通过维氏硬度计、球盘摩擦磨损与落锤冲击测试分别评价膜层的硬度、耐磨性能和耐冲击性能, 采用扫描电子显微镜观察膜层的表面和截面形貌, 采用紫外-可见光分光光度计测量膜层的吸收率, 采用 X 射线衍射仪分析膜层的物相组成。**结果** 发现 3 类膜层均可分为内层和外层, 且内层多孔, 导致其成为疏松层, 区别在于含 Cr 的膜层内层中孔洞较少, 而含 V 的膜层中的孔洞较多。采用  $K_2Cr_2O_7$  作为显色剂能制备出吸光效果与  $NH_4VO_3$  显色剂相当的黑色微弧氧化膜层, 在紫外到可见光范围内的吸光率均在 98% 以上, 经球盘摩擦磨损和落锤冲击测试可知, 在持续 20 min 的摩擦循环中, 其摩擦因数一直稳定在 0.35, 落锤在高度 30 cm 自由落下后膜层与基体结合良好, 未发生脱落现象。**结论**  $K_2Cr_2O_7$  有利于膜层中  $\alpha-Al_2O_3$  相的生成, 该物相能大幅改善膜层的各项性能, 包括硬度和耐磨性。

**关键词:** 铝合金; 黑色微弧氧化; 显色剂; 冲击

中图分类号: O643.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)12-0285-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.029

## Effects of Colorants on Properties of Black Micro-arc Oxidation Coating on 6061 Aluminum Alloy

HU Chang-Gang, CHEN Jin-Ju, WANG Yan, LIU Ling

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the effects of  $NH_4VO_3$  and  $K_2Cr_2O_7$  on the black microarc oxide coating. By setting up three sets of control tests, the black coatings and the base coating were prepared by adding ammonium metavanadate and potassium dichromate to the base electrolyte composed of sodium silicate and sodium hexametaphosphate, respectively. The black coatings prepared by the two colorants ( $NH_4VO_3$  and  $K_2Cr_2O_7$ ) showed an absorbance of more than 98% in the UV to

收稿日期: 2021-12-08; 修订日期: 2022-03-29

Received: 2021-12-08; Revised: 2022-03-29

作者简介: 胡长刚 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** HU Chang-gang (1996-), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 陈金菊 (1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表/界面控制与改性。

**Corresponding author:** CHEN Jin-Ju (1977-), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface/interface control and modification.

引文格式: 胡长刚, 陈金菊, 王燕, 等. 显色剂对 6061 铝合金黑色微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 285-294.

HU Chang-Gang, CHEN Jin-Ju, WANG Yan, et al. Effects of Colorants on Properties of Black Micro-arc Oxidation Coating on 6061 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 285-294.

visible light range. The hardness, wear resistance and impact resistance of the coating were evaluated by Vickers hardness tester, ball-disc friction and wear test and drop hammer impact test respectively. The surface and microscopic morphology of the coatings were observed by SEM. The absorptivity of the coating was measured by UV-visible spectrophotometer and the phase composition was analyzed by X-ray diffraction. The surface of the V-containing coating was mainly pancake type and crater type, and the crater type accounted for less of the surface morphology, while the Cr-containing coating was mainly crater type morphology. According to the cross-sectional SEM images of the three coatings, there were more pores in the V-containing coating near the substrate side and less pores near the resin side, leading to the internal and external delamination. The Cr-containing coating had a more uniform distribution of pores, and the base coating had fewer pores in its cross-section. When the discharge intensity was higher, the crater type morphology and the number of internal pores were more, which indicated that potassium dichromate can improve the discharge intensity of the microarc oxidation reaction and the pore distribution was all uniform. According to the EDS analysis of the line sweep of the coating cross-section, the content of the coloring element Cr was uniformly distributed from inside to outside along the film cross-section, while the content of the chromogenic element V increased linearly from inside to outside. According to the XRD analysis, the crystallinity of the V-containing coating was low and only a small amount of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  diffraction peaks existed, while the Cr-containing coating was dominated by  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase with high crystallinity, indicating that potassium dichromate can promote the generation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase. Therefore, the hardness of the Cr-containing coating was higher, and the hardness value was mainly above 1 500HV, while the hardness value of the V-containing coating was mainly below 1 500HV. The friction test was performed for 20 min under a load of 4 N. The V-containing coating was worn through at 16 min, while the Cr-containing coating remained stable at a coefficient of friction near 0.35 throughout the friction process, which was due to the difference in the physical phases of the layers. The impact of 1 kg steel ball on the film layer was tested by free fall at 20 cm, 30 cm and 40 cm, respectively, and the impact of the steel ball on the coating caused the deformation of the coating, especially at the edge of the impact crater, where the deformation was the most fragile. When the impact height was 20 cm, a small area was peeled off at the upper left corner of the impact crater of the V-containing coating, and the area peeled off became larger and larger when the height increased to 30 cm and 40 cm. The Cr-containing coating was still firmly bonded to the substrate when the impact height was 20 cm and 30 cm, while the coating peeled off when the height was 40 cm. According to the XRD analysis,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  can promote the generation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase in the coating. The phase can greatly improve the properties of the coating, including hardness and wear resistance.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; black micro-arc oxidation; colorant; impact

铝及其合金具有比强度高、加工性能好等优点,在航空航天、汽车船舶、武器装备等领域有着广泛的应用。铝合金还具有较高的热导率,将铝合金用于激光武器等光学系统支撑结构中,不仅可满足轻质、高强度的要求,还有利于系统的热控。由于铝合金存在硬度低、耐磨性差、耐腐蚀性差等缺点,因此在工程应用中一般需要对其进行表面防护处理。为了避免杂光反射对光学系统的影响,在作为光学支撑组件时,铝合金还需进行表面吸光处理。黑色膜层具有包括全部波长可见光的吸收能力,是表面吸光处理的首选方案。

当前制备黑色膜层的表面处理技术包括喷涂后着色<sup>[1-4]</sup>、阳极氧化后着色<sup>[5-9]</sup>、化学转化膜<sup>[10]</sup>和电镀黑镍<sup>[11]</sup>等。基于有机物着色的黑色膜层存在耐久性差的缺点,它在紫外线作用下容易褪色,导致其吸光能力下降。铝表面电镀工艺较复杂,且结合力不高,镀层的耐磨性能还有待提高。

微弧氧化(MAO)技术可在铝合金表面原位制备硬度高、厚度大、致密性好的陶瓷膜层,学者们已

在铝合金表面处理应用方面展开了广泛研究。通过向电解液中添加无机显色剂,可在铝合金表面制备出高吸光率、高耐磨耐腐蚀性能黑色陶瓷膜层<sup>[12-14]</sup>,在光学结构用铝合金的表面吸光处理上具有极大的应用潜力。

目前,关于铝合金黑色微弧氧化技术方面的研究包括显色机制的分析、显色剂的优化,以及膜层吸光效果、结合力、耐磨耐蚀等性能的评价和优化。在无机添加剂的显色机制方面,多数研究者认为是显色剂的金属氧化物使MAO膜层呈黑色。在显色剂优化方面,制备黑色微弧氧化膜层的显色剂包括 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ <sup>[15]</sup>、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ <sup>[16]</sup>、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ <sup>[17]</sup>等,研究发现, $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 具有更好的显色效果。在膜层结合力方面,Hwang等<sup>[18]</sup>通过超声法评估了 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 显色剂制备的黑色MAO膜层与基体的结合强度,发现经超声后膜层局部出现脱落现象。鲁成等<sup>[19]</sup>通过热震法对比了采用 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 制备的黑色MAO膜层与在基础电解液中制备的MAO膜层的结合力,发现采用 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 制备的黑色MAO膜层的结合力大幅降低。

对于激光武器等光学系统中的一些敏感部件, 结构件可能承受振动、摩擦、冲击等作用。如果膜层的韧性或结合力不足, 则可能发生脱落现象。脱落的膜层附着于光学镜片表面, 在吸收激光后可能引起镜片的炸裂, 这会严重影响光学系统的精度和可靠性。由此, 在实现高吸光效果的同时, 保持膜层的结合力等综合性能, 对于光学结构表面吸光处理尤为重要。在传统铝材阳极氧化领域中, 常使用铬酸阳极氧化技术来改善高强度铝合金部件的耐腐蚀和力学性能<sup>[20-21]</sup>, 因此文中通过优化黑色 MAO 膜层显色剂, 揭示显色剂重铬酸钾和偏钒酸铵对 MAO 膜层性能的影响规律及作用机制, 力图实现吸光效果和膜层综合性能的优化, 为铝合金等贵金属表面吸光处理提供参考。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验采用 6061 铝合金为基材, 试样尺寸为 100 mm×50 mm×2 mm。在进行 MAO 处理前, 使用 1200# 砂纸对试样进行研磨, 以去除其表面的氧化膜, 并在丙酮中进行超声清洗, 最后在蒸馏水中冲洗。MAO 电源为 T-MAO50 交流脉冲电源装置, 最大输出电压为 1 000 V, 最大电流为 50 A。采用不锈钢槽为电解液的容器, 同时将其作为阴极, 阳极为铝合金基板。采用双极性恒压模式, 正向电压为 500 V, 负向电压为 50 V; 正向和负向的占空比均为 50%; 频率为 1 000 Hz, 处理时间为 30 min。在工作过程中, 使用循环水冷系统将电解液的温度保持在 30 ℃ 以下。微弧氧化实验所使用的基础电解液为 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 NaOH, 显色剂为 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3 种电解液组分的质量浓度如表 1 所示。将在 3 种电解液中制备的微弧氧化膜层分别命名为 Base-MAO、V-MAO、Cr-MAO。

表 1 电解液成分的质量浓度  
Tab.1 Concentration of electrolyte components  
g/L

Samples	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	KOH	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Base-MAO electrolyte	10	10	2		
V-MAO electrolyte	10	10	2	6	
Cr-MAO electrolyte	10	10	2		6

### 1.2 表征测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对膜层的物相进行分析, 测试范围为 10°~90°, 扫描速度为 0.05 (°)/10 s。采用 Zeiss Gemini 300 场发射扫描电镜 (SEM) 观察膜层的微观形貌, 采用 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试膜层中元素的化学状态。采用维氏显微

硬度计 (Future-Tech FM 700) 测量膜层的硬度, 采用金刚石维氏压头, 并施加 9.8 N 的负载, 保持 3 s。采用 Marsurf ps10 粗糙度测量仪测试膜层的粗糙度, 采用 Lambda 950 紫外-可见-近红外分光光度计测量陶瓷膜层的光吸收率。采用 UMT TriboLab 摩擦磨损试验机测试 MAO 膜层的摩擦磨损性能, 对磨件为 WC 硬质合金球 (直径 5 mm), 负载为 4 N, 速度为 200 r/min, 时间为 20 min。采用漆膜冲击器表征膜层的韧性, 冲击锤的质量为 1 kg, 钢球直径为 8 mm。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面与截面形貌

在 3 种电解液中制备得到的微弧氧化膜层如图 1 所示。由于在采用 Base-MAO 电解液作为基础电解液时未添加显色剂, 因此所制备膜层的颜色在宏观上表现为灰白色。后续在基础电解液中分别添加了偏钒酸铵和重铬酸钾, 所制备膜层的颜色在宏观上表现为黑色。

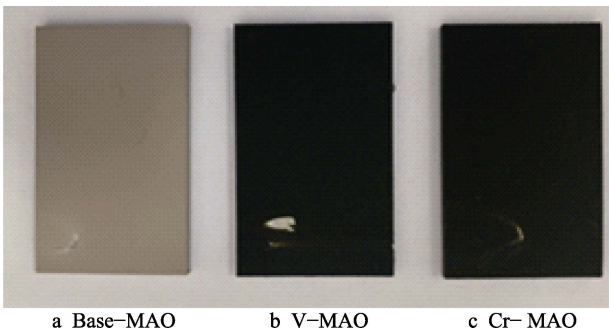


图 1 3 种电解液制备的铝合金微弧氧化膜  
Fig.1 Aluminum alloy micro-arc oxidation coatings prepared by three electrolytes

3 种膜层的表面和截面形貌如图 2 所示。从图 2a、c、e 所示的表面形貌可以看出, 氧化膜表面共有 3 种表面特征: 泡沫型、薄饼型和火山口型。其中, 采用基础溶液制备的 Base-MAO 膜层表面分布着一些细小的颗粒, 可称之为泡沫型形貌及薄饼型形貌, 基本未观察到火山口型特征; 添加 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 制备的 V-MAO 膜层表面为薄饼型和火山口型形貌, 未观察到泡沫型特征, 且火山口型氧化膜所占比例较少; 添加 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 制备的 Cr-MAO 膜层表面以火山口型氧化膜为主, 可见少量薄饼型氧化物。

膜层的截面形貌如图 2b、d、f 所示, 其氧化膜均具有内外层特征, 外层氧化物的本体致密, 但存在一些较大的封闭或开放的孔隙; 内层孔隙尺寸较小, 但数量相对较多。其中, Base-MAO 膜层的孔隙相对较少, V-MAO 膜层的内层氧化膜孔隙尺寸较大, 且数量较多, Cr-MAO 膜层的内外层之间存在一些封闭的较大的孔隙。



根据 Hussein 等<sup>[22]</sup>的研究可知,在 MAO 放电过程中会发生 3 种不同类型的放电,包括膜层顶层氧化物与电解质界面放电(A型),金属基体与氧化物界面放电(B型),膜层中的深孔与裂纹放电(C型)。以上 3 种类型的放电会产生不同的形貌,在基础电解液中引入显色剂后,其电导率会随之增加,基体的击穿电压会下降<sup>[23]</sup>。在引入显色剂前,由于基础电解液的电导率较低,膜层制备过程中的火花放电主要集中在膜层表面,即主要发生 A 型和 B 型放电,故其膜层的表面形貌主要以泡沫型和薄饼型为主。在加入显色剂后,在相同电压下的起弧电压会降低,提高了放电强度和深度,进而促进了 C 型放电,膜层中较薄弱处会被击穿,从而产生放电通道。火山口型特征由孔洞中的气体冲出熔融的氧化膜造成,因此 2 种黑色膜层表面表现为较多火山口状形貌特征。与 V-MAO 膜层相比,Cr-MAO 膜层的火山口型特征更明显,说明表面形貌特征不仅与电解液的电导率有关,还与电解液中离子的种类有关,即显色剂不仅导致氧化膜表面着色,还会影响微弧氧化过程和氧化膜性能。

对 3 个膜层表面划定区域进行 EDS 元素分析,得到各元素的原子数分数如图 3 所示。采用基础电解液制备的膜层的 EDS 元素分析结果如图 3a 所示,膜层

中的主要元素为 O、Al、Si、P。在 Base-MAO 膜层中以 O、Al、Si 为主体,原因是基体为铝合金,膜层中的主要物质为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si 主要来自电解液中的  $\text{SiO}_3^{2-}$ 。由图 3b、c 可以发现,在微弧氧化过程中,显色元素参与了膜层的形成,分别在膜层中形成了铬和钒的氧化物,导致 Al 的相对原子百分比下降。在膜层中,Cr 的含量比 V 的含量略高,这可能是因铬酸根与偏钒酸根的价态不同,导致在相同的电场下参与膜层的形成能力也不同。

3 组膜层截面从内到外的元素线扫描结果如图 4 所示,可以看到,膜层中出现了基体所不具有的 P、V、Cr 等元素,且膜层中 Si 元素的含量明显高于基体铝合金的,说明电解液中的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $(\text{NaPO}_3)_6$  等参与了成膜反应。在氧化膜的内外层之间均出现了 Si 元素含量上升的现象,说明氧化膜的内外层之间不仅存在形貌上的差异,还存在元素含量上的过渡。值得注意的是,由图 4d 可知,黑色膜层中 V 和 Cr 含量的变化存在明显差异,V-MAO 膜层中的 V 元素含量由内到外呈线性上升趋势,这与文献[21]的结果一致。Cr-MAO 膜层中的 Cr 元素含量由内到外相对稳定,且黑色膜层中这 2 种显色元素的最大含量相当。该结果与黑色膜层的制备过程相符,在 V-MAO 膜层的制备

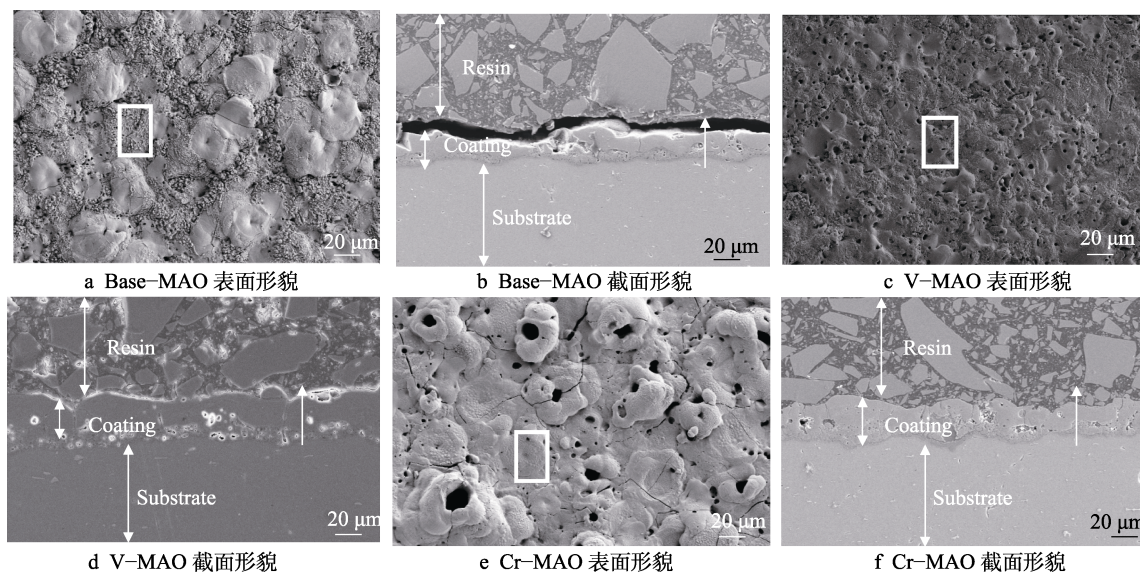


图 2 膜层表面与截面的 SEM 形貌

Fig.2 Surface and cross-section SEM images of coatings: a) Base-MAO surface; b) Base-MAO cross-section; c) V-MAO surface; d) V-MAO cross-section; e) Cr-MAO surface; f) Cr-MAO cross-section

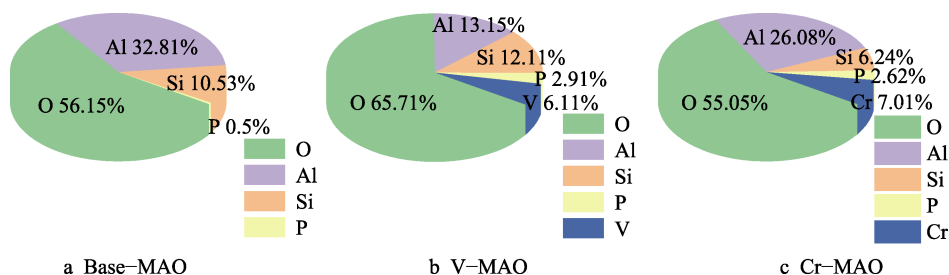


图 3 膜层表面划定区域的 EDS 分析

Fig.3 EDS analysis of delineated areas on the coating surface

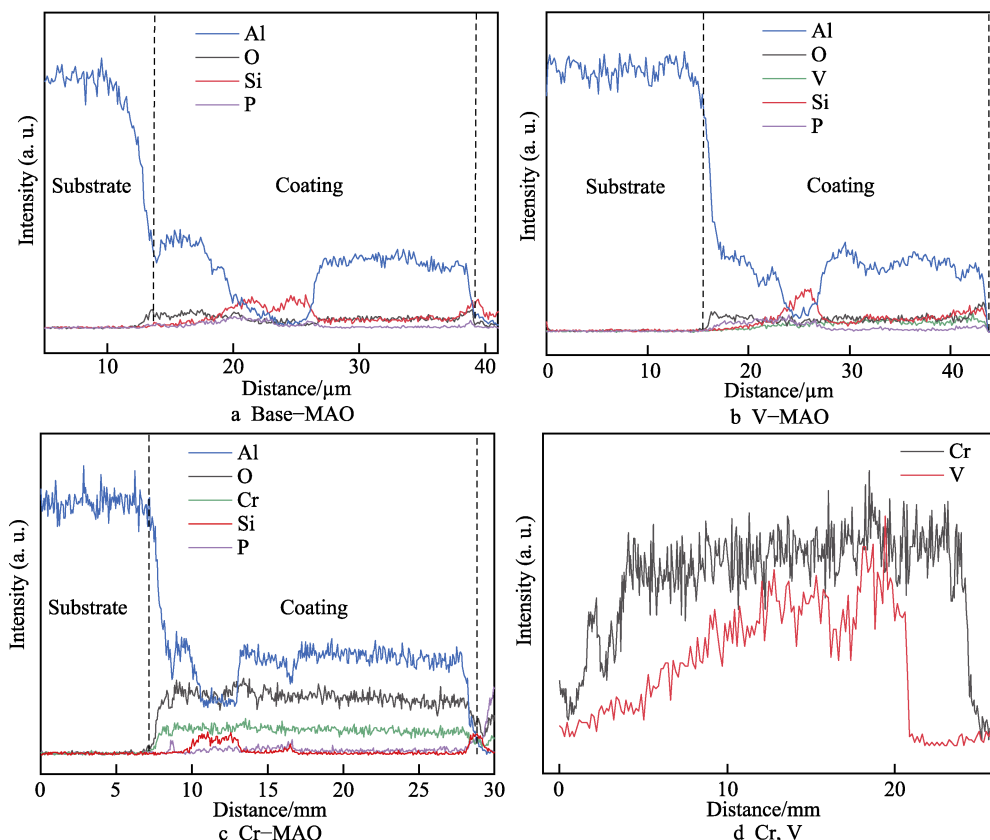


图 4 膜层截面的 EDS 线扫结果

Fig.4 EDS line scanning results of coating cross sections

过程中,随着时间的延长,膜层逐渐由棕褐色变为黑色,说明需要引入足够多的 V 元素才能使膜层呈黑色。Cr-MAO 膜层呈黑色所需要的膜层厚度较小,即可以在较短处理时间和较小膜层厚度下实现吸光。

## 2.2 物相组成

3 种膜层的 XRD 谱如图 5 所示,氧化膜的主要物相由  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫来石相 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 组成,其中 Al 峰是铝合金基体的衍射峰。在氧化膜厚度相当的情况下,Base-MAO 膜层的 XRD 谱中最强衍射峰来自 Al 基体,其次为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫来石相,

也包含少量  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。在 V-MAO 黑色膜层中,除铝基体峰外,仅出现了很弱的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰,说明氧化膜的结晶程度较低。在 Cr-MAO 膜层中, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰强度与基体 Al 相当,是氧化膜的主要物相,也包含少量  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和莫来石相。一般认为,在微弧氧化过程中,熔融的铝或氧化铝从放电通道喷出,之后与电解液发生反应,并迅速冷却凝固,从而形成了各种氧化物。结合 3 种膜层的形貌分析结果可知,虽然  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的加入可增强放电,但却降低了氧化膜的结晶程度,对氧化膜的力学性能有不利影响。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  促进了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的形成,使其成为 Cr-MAO 黑色膜层的主要物相,有利于提高膜层的力学性能。

由于 MAO 膜层表面存在孔隙、微裂纹等缺陷,而且不同区域的氧化物可能还存在物相差异,因此采用硬度值分布百分比来表示膜层的整体硬度。文中随机选取氧化膜表面 20 个不同位置进行膜层硬度测试,并将硬度值分为  $<1\,000\text{HV}$ 、 $1\,000\text{HV} \sim 1\,500\text{HV}$ 、 $1\,500\text{HV} \sim 2\,000\text{HV}$ 、 $>2\,000\text{HV}$  等 4 个区间,其硬度分布如图 6 所示。Base-MAO 膜层的硬度测试值在 4 个区间内均有分布,在  $>2\,000\text{HV}$  区间的分布比例相对最小,在其余 3 个区间的分布比例相当,膜层的整体硬度值较高。V-MAO 膜层的硬度测试值未出现  $>2\,000\text{HV}$  的结果,且落在  $1\,500\text{HV} \sim 2\,000\text{HV}$  区间内的测试值的比例也较低,膜层的整体硬度值较低。与 Base-MAO 膜层的硬度分布相比,Cr-MAO 膜层在

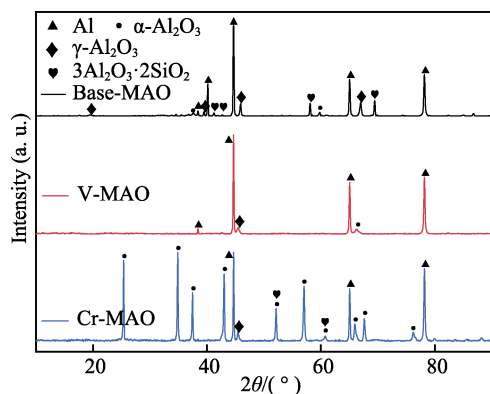


图 5 Base-MAO、V-MAO 和 Cr-MAO 膜层的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Base-MAO, V-MAO and Cr-MAO coatings

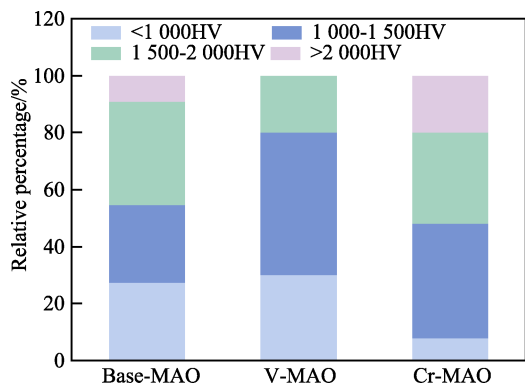


图6 Base-MAO、V-MAO和Cr-MAO膜层的硬度值百分比分布

Fig.6 Percentage distribution of hardness values for Base-MAO, V-MAO and Cr-MAO coatings

2 000HV 区间内的分布比例明显较大,且在<1 000HV 区间的分布比例明显较小,膜层的整体硬度值最高。这与膜层的物相组成有关,Base-MAO 膜层主要由 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石相组成,具有较高的硬度;V-MAO

膜层的结晶度不高,硬度值较低;Cr-MAO 膜层主要由刚玉相组成,硬度值较高。由此可见,黑色膜层的硬度与耐磨损等耐损伤性能有关,会直接影响膜层的使用性能和可靠性。

## 2.3 XPS 分析

Base-MAO、V-MAO 和 Cr-MAO 膜层的 XPS 谱图如图 7 所示。在 3 个膜层的 Al 2p 图中,峰由 72.8 eV 和 75.8 eV 组成,对应的结合能分别为 73.9、75.6 eV,Al 的结合态为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>。3 个膜层的 Si 2p 也由 2 个峰组成,对应的结合能为 102.1、103 eV,表明膜层中存在  $\text{SiO}_2$ <sup>[24]</sup>。如图 7b、c 所示,膜层中存在 V 和 Cr 元素,根据 V 和 Cr 元素的 XPS 图谱,以及文献[25-26]可知,在 515.5、516.5、517.8 eV 处的 3 个峰分别对应  $\text{V}^{3+}$  ( $\text{V}_2\text{O}_3$ )、 $\text{V}^{4+}$  ( $\text{VO}_2$ ) 和  $\text{V}^{5+}$  ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )。对于 Cr 2p<sub>3/2</sub>,它在 576.5 eV 和 580 eV 处出现了 2 个峰,分别对应  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CrO}_3$ 。这些含有 V 和 Cr 元素氧化物的存在被认为是膜层呈现黑色的原因。

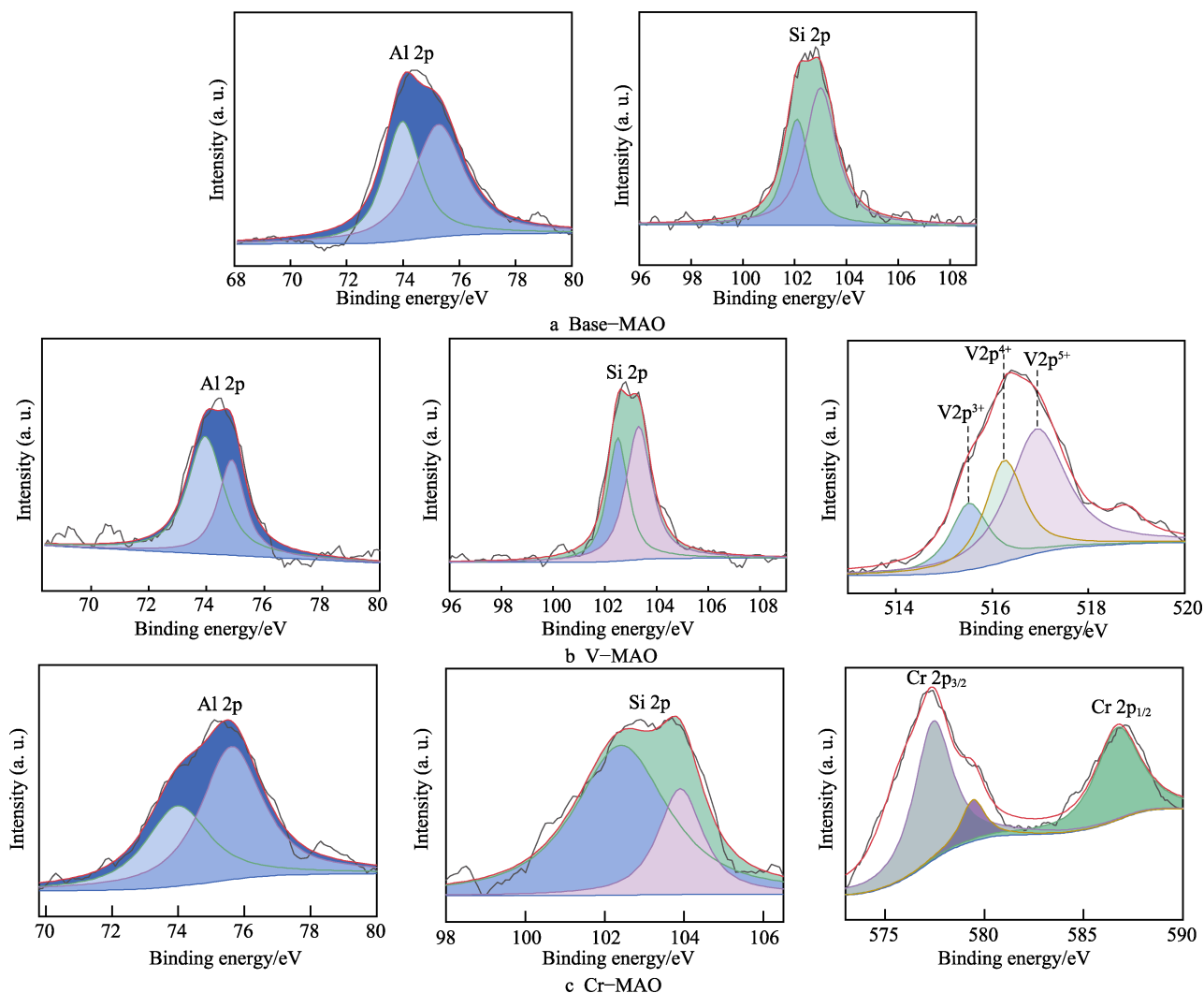


图7 3 种类型膜层的 XPS 图

Fig.7 XPS spectra of three types of coatings



## 2.4 膜层的吸光效果

3 种膜层的紫外-可见光吸收率曲线如图 8 所示。当光照射到膜层表面时, 膜层对光进行吸收及反射, 采用紫外-可见分光光度计测试 3 种膜层的反射率, 经计算得到其吸收率。由图 8 可知, V-MAO 和 Cr-MAO 黑色膜层的吸光率在整个波长范围内基本相当, 均在 98% 以上。Base-MAO 膜层为灰白色, 其可见光吸光率最低, 最小值约为 85%。目前, 已知使用  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  作为显色剂制备的黑色膜层的吸光率最高<sup>[27]</sup>, 采用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为显色剂可以达到最佳的吸光效果。

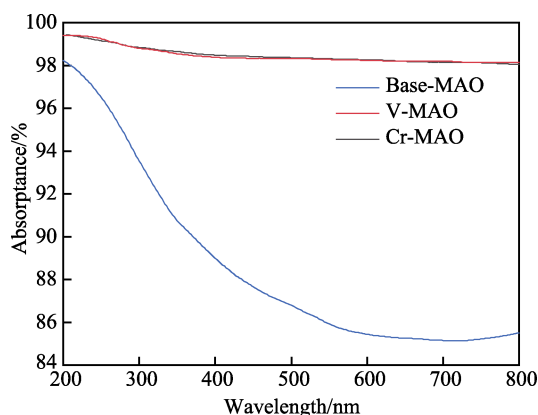


图 8 膜层在紫外到可见光波长范围内的吸光率  
Fig.8 UV-visible light absorption curve of coatings

## 2.5 摩擦磨损性能

在摩擦磨损实验过程中, 膜层的摩擦因数变化情况如图 9 所示。Base-MAO 膜层的摩擦因数在摩擦磨损过程中一直呈上升趋势, 但上升的幅度不大, 在 20 min 内从 0.35 增至 0.45 左右, 说明 Base-MAO 膜层发生了稳定的磨损。V-MAO 膜层的摩擦因数在摩擦磨损过程的初始阶段迅速上升, 在 15 min 内从 0.35 上升至 0.85, 在 15 min 后突然下降至 0.5, 说明 V-MAO 膜层在初始阶段发生了较快的磨损, 在 15 min 后膜层被磨穿。Cr-MAO 膜层的摩擦因数在整个摩擦磨损过程中始终保持稳定, 且摩擦因数最低, 为 0.35 左右。

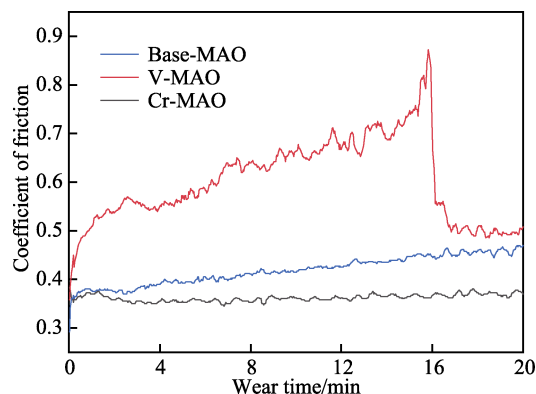


图 9 膜层的摩擦因数曲线  
Fig.9 Coefficients of friction for coatings

3 种膜层的磨痕形貌如图 10 所示。由图 10a 所示, Base-MAO 膜层表面发生了明显的磨损。在磨损过程中, 氧化膜发生了局部脱落现象, 脱落的氧化膜在摩擦界面上被反复碾压, 形成了比较平滑的块状物, 并黏附在磨痕内。随着摩擦磨损的进行, 磨痕深度逐渐增大, 氧化膜与 WC 球的接触面积增大, 故出现其摩擦因数持续上升的现象 (如图 9 所示)。V-MAO 膜层的磨痕形貌如图 10b 所示, 其氧化膜已被磨穿, 表面出现了较深的凹槽。由于 V-MAO 膜层的整体硬度较低, WC 球对膜层起到一定的犁削作用, 随着磨痕深度的增加, 膜层与配付的接触面积增大, 摩擦因数逐渐增加, 之后膜层被磨穿, 配付接触基底, 基底铝合金的抗犁削能力更低, 因而表现出摩擦因数的突然降低。Cr-MAO 膜层磨痕形貌如图 10c 所示, 可观察到部分火山口形貌被破坏, 膜层仅发生了轻微剥落, 未发生明显的磨损。这是由于 Cr-MAO 膜层主要由高硬度的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  构成, 其承载能力较高, 膜层与配付的接触面积较小, 因而摩擦因数较低。

在摩擦测试结束后对摩擦轨迹进行了 EDS 分析, 结果如图 11 所示。通过对 Base-MAO 和 Cr-MAO 膜层摩擦轨迹的 EDS、表面 EDS 进行对比分析发现, 主要元素 O、Al 无较大区别, 表明膜层内部与表面的成分无明显区别。从 Cr-MAO 的 EDS 分析结果发现, Cr 的相对含量从 10.01% 下降至 9.61%, 数值波动处于正常范围内。V-MAO 膜层已被磨穿至基体,

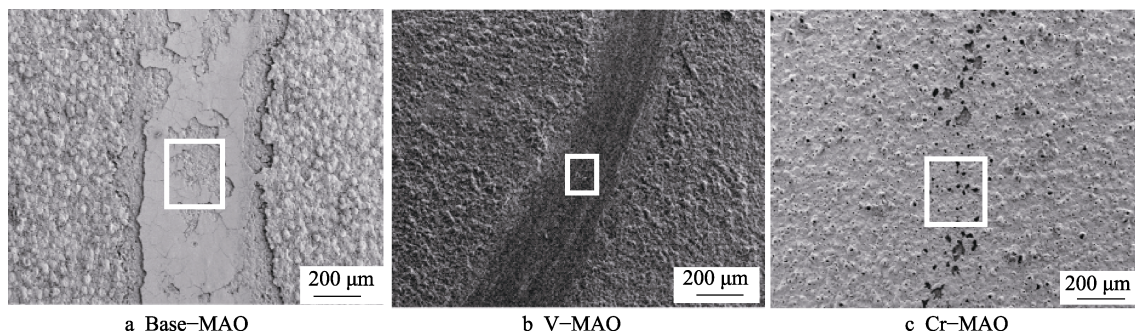


图 10 膜层摩擦轨迹的微观形貌  
Fig.10 SEM images of wear tracks on coatings

其 EDS 分析结果也表明主要成分为 Al。

## 2.6 冲击测试

不同高度落锤在 3 种膜层表面形成的冲击坑如图 12 所示。由图 12 可以看到, 在落锤高度为 20 cm 时, Base-MAO 膜层表面出现了明显的冲击坑, 但冲击坑边缘和内部膜层均未发生开裂; 当落锤高度增至 30 cm 和 40 cm 时, 其冲击坑边缘的膜层发生了明显的开裂现象, 且落锤高度越大, 膜层的脱落面积越大。在落锤高度为 20 cm 时, V-MAO 膜层出现了局部脱落现象。Cr-MAO 膜层在高度为 30 cm 的落锤冲击下仍未发生开裂, 当落锤高度增至 40 cm 时其膜层才出现开裂现象。

采用轮廓仪测得的冲击坑深度分布如图 13 所

示, 可以看到, 随着落锤高度的增加, 冲击坑的整体深度增大。在高度为 20 cm 的落锤冲击下, 虽然 V-MAO 膜层发生了开裂, 但其冲击坑的深度最小。在 3 种落锤高度下, Cr-MAO 膜层的冲击坑深度均最大。当膜层受到冲击时, 落锤的动能由基体变形、膜层变形和膜层开裂吸收。由于膜层首先受到冲击作用, 当膜层发生开裂时, 吸收冲击功的比例提高, 基体变形响应减小。铝合金基体在冲击下主要发生了塑性变形流动, 氧化铝陶瓷在冲击下可分为 3 个响应区间<sup>[28]</sup>: 弹性区、混合区和严重断裂区。响应区的分界与陶瓷本身的弹性极限有关, 在冲击强度低于严重断裂区时, 陶瓷膜层主要发生弹性变形和孪晶塑性响应; 在超过严重断裂区的高强度冲击下, 膜层主要发生与裂纹扩展相关的脆性断裂。在相同落锤高度下, 膜

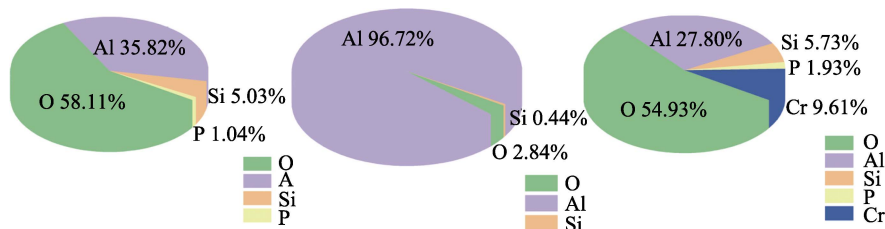


图 11 摩擦轨迹划定区域的 EDS 分析

Fig.11 EDS analysis of the delimited area of wear tracks

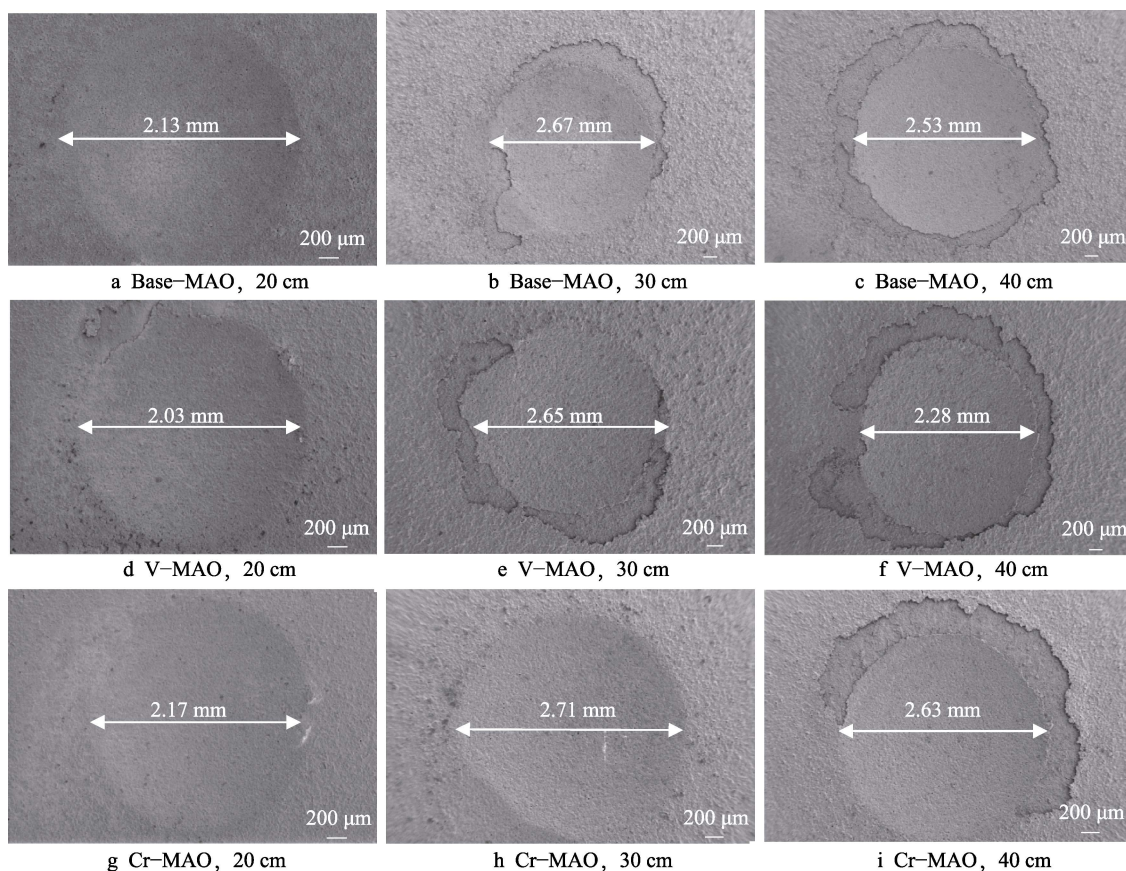


图 12 不同高度落锤对 Base-MAO (a—c)、V-MAO (d—f) 和 Cr-MAO (g—i) 膜层造成的冲击坑微观形貌

Fig.12 Surface impact morphology of Base-MAO, V-MAO and Cr-MAO coatings falling from 20 cm, 30 cm and 40 cm height



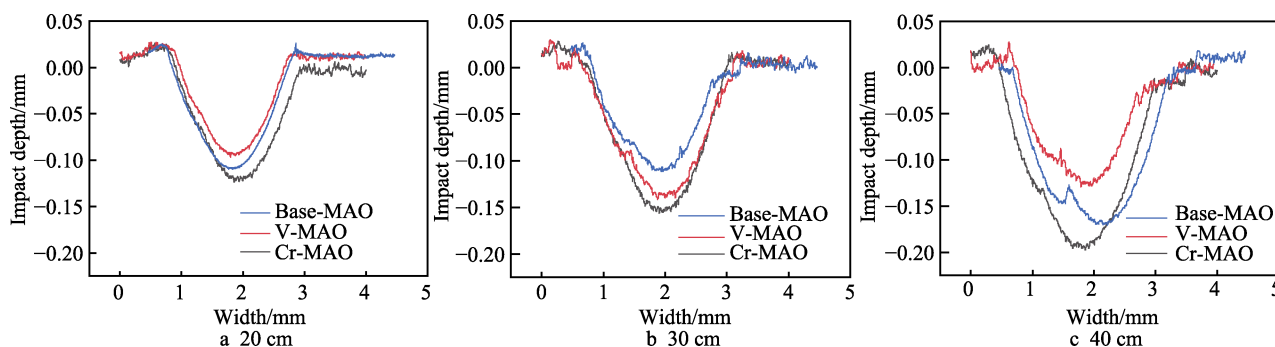


图 13 在 20、30、40 cm 下 3 种膜层的冲击坑深度

Fig.13 Impact depth of three coatings at 20, 30 and 40 cm height

层发生开裂剥落趋势顺序为 V-MAO 膜层 > Base-MAO 膜层 > Cr-MAO 膜层。这与膜层氧化物本身的性质密切相关, 由于 V-MAO 膜层的结晶度较低, 氧化物本身的弹性极限较低, 在较低强度冲击下就发生了严重断裂, 导致膜层局部剥落; Cr-MAO 膜层以弹性极限很高的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相为主, 在低强度冲击下主要发生弹性形变和塑性响应, 抗冲击剥落能力最高; Base-MAO 膜层主要由  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和莫来石相组成, 其弹性极限较高, 因此具有一定的抗冲击剥落能力。

### 3 结论

1) 采用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为添加剂, 能制备出吸光效果与  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  相当的黑色微弧氧化膜层, 且膜层的耐磨性和耐冲击性能较好。

2) 以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为显色剂制备的黑色微弧氧化膜层中, V 元素的含量从内到外逐渐升高, 需要足够的 V 元素才能使膜层表面呈黑色; 以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为显色剂制备的黑色微弧氧化膜层中, Cr 元素沿厚度均匀分布, 可在膜层厚度更低的情况下实现吸光。

3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  有利于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的生成, 使铝微弧氧化膜具有更高的硬度、耐磨性和冲击韧性。

#### 参考文献:

- [1] BHAVANI K T, JOSHI D N, DUTTA V. Tandem DSSC Fabrication by Controlled Infiltration of Organic Dyes in Mesoporous Electrode Using Electric-Field Assisted Spray Technique[J]. *Solar Energy*, 2021, 223: 318-325.
- [2] ARUMUGAM S, LI Y, LIU J, et al. Optimized Process of Fully Spray-Coated Organic Solar Cells on Woven Polyester Cotton Fabrics[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(5): 13745-13752.
- [3] HENJONGCHOM N, RUJISAMPHAN N, NTIA T S, et al. Ultrasonically Sprayed-on Perovskite Solar Cells-Effects of Organic Cation on Defect Formation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Films[J]. *Current Applied Physics*, 2019, 19(12): 1427-1435.
- [4] HONG J T, SEO H, LEE D G, et al. A Nano-Porous  $\text{TiO}_2$

Thin Film Coating Method for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) Using Electrostatic Spraying with Dye Solution[J]. *Journal of Electrostatics*, 2010, 68(3): 205-211.

- [5] YU Mei, JIANG Wu, LIU Jian-hua, et al. Black Anodized Thermal Control Coating on LY12 Aluminum Alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 233/235: 2166-2171.
- [6] BAGHERI M, ASHRAFIZADEH F, NAJAFABADI M H. Black Nickel Coating and Color Anodized Layers for Solar Absorber[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2014, 67(6): 927-934.
- [7] SHARMA A K, BHOJRAJ H, KAILA V K, et al. Anodizing and Inorganic Black Coloring of Aluminum Alloys for Space Applications[J]. *Metal Finishing*, 1997, 95(12): 14-20.
- [8] TSANGARAKI-KAPLANOGLU I, THEOHARI S, DIMOGERONTAKIS T, et al. Effect of Alloy Types on the Electrolytic Coloring Process of Aluminum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(12/13): 3969-3979.
- [9] FRANCO M, ANOOP S, RANI R U, et al. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies[J]. *Isrn Corros*, 2012, 2012: 1-12.
- [10] SCHOLLES F H, SOSTE C, HUGHES A E, et al. The Role of Hydrogen Peroxide in the Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 1770-1780.
- [11] LIRA-CANTÚ M, MORALES SABIO A, BRUSTENGA A, et al. Electrochemical Deposition of Black Nickel Solar Absorber Coatings on Stainless Steel AISI316L for Thermal Solar Cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 87(1): 685-694.
- [12] STOJADINOVIĆ S, TADIĆ N, RADIĆ N, et al. MgO/ $\text{ZnO}$  Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ31 by Plasma Electrolytic Oxidation: Structural, Photoluminescence and Photocatalytic Investigation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 310: 98-105.
- [13] WYSOCKA-ŻOLOPA M, WINKLER K, THORN A A, et al. Electrochemical Properties of Two-Component Polymers

- of Palladium and Pyrrolidine and Piperazine Derivatives of C60[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 2010-2021.
- [14] KANG Shi-hang, TU Wen-bin, HAN Jun-xiang, et al. A Significant Improvement of the Wear Resistance of Ti6Al4V Alloy by a Combined Method of Magnetron Sputtering and Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 879-890.
- [15] HAKIMIZAD A, RAEISSI K, SANTAMARIA M, et al. Effects of Pulse Current Mode on Plasma Electrolytic Oxidation of 7075 Al in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Containing Solution: From Unipolar to Soft-Sparking Regime[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 618-629.
- [16] YI Ai-hua, LIAO Zhong-miao, ZHU Wen, et al. Influence of Electrolyte Temperature on the Color Values of Black Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Mg Alloy[J]. *Coatings*, 2020, 10(9): 890.
- [17] T A, L R K, S A, et al. Fabrication of Multifunctional Black PEO Coatings on AA7075 for Spacecraft Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 735-746.
- [18] HWANG I J, SHIN K R, LEE J S, et al. Formation of Black Ceramic Layer on Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolyte Containing Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>[J]. *Materials Transactions*, 2012, 53(3): 559-564.
- [19] 鲁成, 王青, 梁军, 等. 铝合金黑色微弧氧化陶瓷膜的生长过程[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(12): 3430-3438.
- LU Cheng, WANG Qing, LIANG Jun, et al. Forming Process of Black Micro-Arc Oxidation Coatings on Aluminium Alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(12): 3430-3438.
- [20] 王利华, 罗庆, 杨燕, 等. 高耐蚀性铬酸阳极氧化工艺研究[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(2): 131-133.
- WANG Li-hua, LUO Qing, YANG Yan, et al. High Anti-Corrosion Chromic Acid Anodizing Process[J]. *Corrosion & Protection*, 2011, 32(2): 131-133.
- [21] 周艳丽. 5052 铝合金草酸阳极氧化和铬酸阳极氧化工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2021, 43(2): 34-37.
- ZHOU Yan-li. Investigation on Oxalic Acid Anodic Oxidation and Chromic Acid Anodic Oxidation of 5052 Aluminium Alloy[J]. *Plating and Finishing*, 2021, 43(2): 34-37.
- [22] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Spectroscopic Study of Electrolytic Plasma and Discharging Behaviour during the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(10): 105203.
- [23] IKONOPISOV S. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22(10): 1077-1082.
- [24] CHEN Quan-zhi, LI Wei-zhou, LING Kui, et al. Effect of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Addition on Formation Mechanism and Microstructure of Micro-Arc Oxidation Coating on Al-Ti Double-Layer Composite Plate[J]. *Materials & Design*, 2020, 190: 108558.
- [25] PILLAI A M, RAJENDRA A, SHARMA A K, et al. Development of Vanadium Impregnated Flat Absorber Composite PEO Coating on AA6061 Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 410: 126891.
- [26] YANG Wei, XU Da-peng, CHEN Jian, et al. Characterization of Self-Sealing MAO Ceramic Coatings with Green or Black Color on an Al Alloy[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1597-1605.
- [27] 邓天奇. 铝硅合金表面导电型消杂光涂层的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- DENG Tian-qi. Study on the Preparation and Properties of Conductive Antistray Coatings on Al-Si Alloy Surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [28] BOURNE N K, MILLETT J C F, CHEN M, et al. On the Hugoniot Elastic Limit in Polycrystalline Alumina[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(7): 073514.

责任编辑: 彭颀