

阴极电流密度对 6061 铝合金在含 Na_2WO_4 电解液中微弧氧化膜结构和耐磨性能的影响

邵明增^{1a,2}, 武宏^{1b,2*}, 杨洪波^{1a}, 杨蕾^{1a}, 王强^{1a}

(1.西安建筑科技大学 a.冶金工程学院 b.机电工程学院, 西安 710055;
2.陕西省耐磨材料工程技术研究中心, 西安 710055)

摘要: 目的 研究恒流模式下阴极电流密度对 6061 铝合金在含 Na_2WO_4 的电解液中制备的微弧氧化膜厚度、形貌、相组成及耐磨性能的影响。方法 固定阳极电流密度为 5.0 A/dm^2 , 阴极电流密度分别为 0、1.25、2.5、3.75、 5.0 A/dm^2 , 对 6061 铝合金进行微弧氧化 40 min。用涡流测厚仪测量了氧化膜的厚度, 用扫描电镜观察了微弧氧化膜的表面形貌和截面形貌, 用能谱分析仪分析了氧化膜的表面成分, 用 X 射线衍射分析仪分析了微弧氧化膜的相组成, 用往复摩擦磨损试验机测试了氧化膜的耐磨性能。结果 随着阴极电流密度的增加, 氧化膜内的 W 含量逐渐减少, 氧化膜颜色逐渐变浅, 氧化膜厚度逐渐增加。微弧氧化膜的主要组成相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。当阴极电流密度从 0 A/dm^2 增加到 3.75 A/dm^2 时, 氧化膜内孔洞的数量和尺寸逐渐减少, 孔洞到氧化膜/基体界面的距离逐渐增加, 氧化膜的耐磨性能逐渐提升。当阴极电流密度为 3.75 A/dm^2 时, 氧化膜的磨损率最低, 仅为 $1.07 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。但阴极电流密度增加到 5.0 A/dm^2 时, 氧化膜表层出现孔洞和剥落, 耐磨性能下降。结论 阴极电流的加入有助于增加 6061 铝合金微弧氧化膜的厚度, 提高氧化膜的致密性和耐磨性能, 但过高的阴极电流会导致氧化膜表层出现孔洞, 降低耐磨性能。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 阴极电流; 钨酸钠; 耐磨性能

中图分类号: TH117 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)01-0087-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.01.008

Effect of Cathodic Current Density on the Structure and Wear Resistance of PEO Film on 6061 Aluminum Alloy Formed in Electrolyte Containing Na_2WO_4

SHAO Mingzeng^{1a,2}, WU Hong^{1b,2*}, YANG Hongbo^{1a}, YANG Lei^{1a}, WANG Qiang^{1a}

(1. a. School of Metallurgical Engineering, b. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Engineering Technology Research Center for Wear-resistant Materials, Xi'an 710055, China)

收稿日期: 2022-11-16; 修订日期: 2023-08-25

Received: 2022-11-16; Revised: 2023-08-25

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金专项 (18JK0475); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目 (2021JM369)

Fund: Special Research Project of Shaanxi Provincial Department of Education (18JK0475); Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2021JM369)

引文格式: 邵明增, 武宏, 杨洪波, 等. 阴极电流密度对 6061 铝合金在含 Na_2WO_4 电解液中微弧氧化膜结构和耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 87-95.

SHAO Mingzeng, WU Hong, YANG Hongbo, et al. Effect of Cathodic Current Density on the Structure and Wear Resistance of PEO Film on 6061 Aluminum Alloy Formed in Electrolyte Containing Na_2WO_4 [J]. Surface Technology, 2024, 53(1): 87-95.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Plasma electrolytic oxidation (PEO) is one of the promising methods for creating wear resistance coatings on aluminum alloy. The qualities of PEO coatings are determined by many factors, such as substrate materials, power supply modes, electrolyte composition, oxidation time and additives. In the bipolar power supply mode, the cathodic current density plays an important role in the PEO process. Previous results showed that the increase of cathodic current density could reduce the strong plasma discharges which made the coatings more compact and have better wear resistance. The composition of electrolyte is another key factor affecting the structure and performance of PEO coating. The use of Na_2WO_4 containing electrolytes has emerged in recent years due to the wear and corrosion resistant properties of the resulted coatings. However, there is no research on the effect of cathodic current density on the structure and wear resistance of PEO film prepared in Na_2WO_4 containing electrolyte. In this work, PEO films were prepared on 6061 aluminum alloy under different cathodic current densities in electrolyte composed of Na_2SiO_3 , Na_2WO_4 and KOH. The effect of cathodic current density on the thickness, composition, structure and wear resistance of the PEO films was studied.

6061 aluminum alloy with a thickness of 6.0 mm was used as the matrix. The samples with the size of $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ were cut from the alloy and were grounded up to 1 500 grit by waterproof abrasive paper. During the PEO process, the anodic current density was set as 5.0 A/dm^2 , and the cathodic current was set as 0 A/dm^2 , 1.25 A/dm^2 , 2.5 A/dm^2 , 3.75 A/dm^2 , and 5.0 A/dm^2 respectively. The power frequency was set as 500 Hz, the number ratio of positive and negative pulses was 1:1, and the duty cycle of cathodic current and anodic current was 40%. The electrolyte contained $8.0\text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3.0\text{ g/L Na}_2\text{WO}_4$ and 4.0 g/L KOH . The duration of PEO process was 40 minutes. After the PEO process, the surface and cross-section morphology of the samples were analyzed by a scanning electron microscope (Gemini SEM 300). The surface composition of the oxide film was analyzed by EDAX. The phase composition of PEO film was analyzed by an X-ray diffraction analyzer (Bruker D8). The thickness of PEO film was measured by an eddy current thickness gauge (Beijing Times TT2501). The friction experiment of oxide film was carried out by a reciprocating friction tester (HSR-2M). After the friction test, the wear scar morphology was analyzed by a laser confocal microscope (Olympus OLS4000).

With the increase of cathodic current density, the W content in the PEO film gradually decreased, the color of the PEO film gradually became lighter, and the thickness of the film increased. The PEO film was mainly composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases. When the cathodic current increased from 0 A/dm^2 to 3.75 A/dm^2 , the number and size of voids in the film gradually decreased and they were located far away from the oxide film/matrix interface and the wear resistance of the oxide film was gradually improved. The wear volume of the oxide film under the cathodic current of 3.75 A/dm^2 was only $1.07 \times 10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, which was the lowest among all the samples. However, when the cathodic current density increased to 5.0 A/dm^2 , voids and peeling appeared on the surface of the film, and the wear volume increased. The cathodic current is helpful to increase the thickness of 6061 PEO film and improve the compactness and wear resistance of the PEO film. However, too high cathodic current density will produce voids on the top of the oxide film, and reduce the wear resistance of the PEO film.

KEY WORDS: aluminum alloy; plasma electrolytic oxidation; cathodic current; Na_2WO_4 ; wear resistance

6061 铝合金含有 Mg、Si 等元素, 该合金具有良好的塑性和耐腐蚀性能, 被广泛应用于制造飞机、车辆、船舶等零部件^[1-2]。但在实际使用中, 该合金也存在硬度低、耐磨性差等问题, 限制了其应用^[3]。通过微弧氧化工艺可以在铝合金表面制备陶瓷膜层, 从而提高其表面硬度、耐磨损性能、耐腐蚀性能^[4-5]。该工艺是将铝、镁、钛等金属及其合金工件置于电解液中并施加一定的电压或电流, 使工件表面产生微弧放电, 利用微弧放电产生的高温高压作用在金属表面原位生长出氧化膜层的表面处理工艺^[6]。该工艺具有操作简单、环保且膜层与基体结合力强等优点。

微弧氧化膜的结构与性能受电源参数、电解液成

分、氧化时间、合金成分等多种因素控制, 其中电源参数和电解液成分是重要的 2 个因素^[7]。以往的研究表明, 阴极电流的加入可以起到增加氧化膜层致密度, 提高氧化膜生长速率, 减少膜层粗糙度等作用, 因此受到研究者的重视^[8-9]。王勇等^[10]在研究阴极电流对 LY12 铝合金微弧氧化膜的影响时, 发现随着阴极电流密度的增大, 微弧氧化膜层的生长速度加快, 致密度提高, 耐腐蚀性能提升。Wang 等^[11]研究了阴极电流大小对 7075 铝合金微弧氧化的影响, 结果表明, 阴极电流的加入减少了氧化膜中的缺陷, 促进氧化膜内向生长。微弧氧化过程中电参数和电解液成分之间存在交互作用, 阴极电流的作用效果受电解液成

分的影响^[12]。Na₂WO₄ 具有良好的缓释效果和吸附性, 是微弧氧化电解液常用添加成分。研究表明, 在电解液中加入适量的 Na₂WO₄ 能够促进铝合金表面钝化层的生成, 起到缩短起弧时间, 提高微弧氧化膜硬度和耐磨性的作用^[13-14]。

然而目前还没有关于阴极电流大小对 6061 铝合金在含 Na₂WO₄ 的电解液中制备的氧化膜结构与耐磨性影响的研究。因此, 本文固定阳极电流密度为 5.0 A/dm², 阴极电流密度从 0 A/dm² 增加到 5.0 A/dm², 用 Na₂SiO₃+Na₂WO₄+KOH 电解液在 6061 铝合金表面制备了微弧氧化膜, 研究了阴极电流大小对所制备的微弧氧化膜厚度、成分、结构及耐磨性的影响规律。

1 试验

1.1 材料及方法

采用厚度为 6 mm 的 6061 铝合金作为基体, 其成分如表 1 所示。用快走丝线切割机床将 6061 铝合金切割成尺寸为 20 mm×20 mm×6 mm 的方片。试验前, 样品表面用 200#、500#、1000#、1500# 砂纸逐步打磨, 打孔后连接铝制导线作为阳极。

表 1 6061 铝合金化学成分
Tab.1 Composition of 6061 aluminum alloy wt. %

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr	Ti	Al
0.15-0.4	0.8-1.2	0.15	0.7	0.4-0.8	0.25	0.04-0.35	0.15	Bal.

微弧氧化设备为济南能华机电设备有限公司生产的 WH750-5 脉冲微弧氧化电源。微弧氧化采用双向脉冲恒流模式, 阳极电流密度设为 5.0 A/dm², 阴极电流密度分别设为 0、1.25、2.5、3.75、5.0 A/dm², 从而使得阴极电流密度与阳极电流密度之比分别为 0 : 1、0.25 : 1、0.5 : 1、0.75 : 1 和 1 : 1。电源频率设为 500 Hz, 正负脉冲个数比为 1:1, 正负脉冲占空比均为 40%。微弧氧化过程中, 电压随时间的变化曲线由计算机记录。电解液含 8.0 g/L 的 Na₂SiO₃·9H₂O,

3.0 g/L 的 Na₂WO₄ 以及 4.0 g/L 的 KOH, 试剂均为分析纯。电解液装在 1 个容积 10 L 的 304 不锈钢桶中, 微弧氧化时不锈钢桶作为阴极, 不锈钢桶外通冷却水使电解液温度保持在 25~30 ℃ 之间。微弧氧化时, 用磁力搅拌器对电解液进行搅拌, 以保持电解液浓度和温度均匀。微弧氧化时间为 40 min。

1.2 样品分析及测试

微弧氧化后对试样进行清洗、干燥。用 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析了样品的表面和截面形貌。用 EDAX 能谱仪分析了氧化膜的表面成分。用 Bruker D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD, Cu Kα 辐射, 电流 15 mA, 加速电压 40 kV, 扫描速度 20 (°)/min, 步长 0.02°, 扫描范围 20°~100°) 分析了微弧氧化膜的相组成。用北京时代 TT2501 型涡流厚度仪测定微弧氧化膜的厚度。用中科凯华 HSR-2M 型往复摩擦试验机对微弧氧化膜的耐磨性进行了评价。摩擦试验在 300 g 载荷下, 将一个直径为 6 mm 球体 (WC-6Co 材料) 压在试样表面, 进行往复运动, 行程距离 5 mm, 往复频率 5 Hz, 持续 30 min。摩擦试验过程中, 计算机同步记录摩擦因数。摩擦试验后, 用奥林巴斯 OLS4000 型激光共聚焦显微镜分析了磨痕的形貌。磨痕的横截面积由奥林巴斯软件测量。试样的磨损率采用公式 (1) 计算^[15]。

$$\omega = lS / (NL) \tag{1}$$

式中: ω 为磨损率, mm³/(N·m); l 为磨痕的长度, mm; S 为磨痕的横截面积, mm²; N 为载荷, N; L 为摩擦总距离, m。

2 结果与讨论

2.1 电压时间数据

图 1 为 6061 铝合金在阳极电流密度为 5.0 A/dm², 阴极电流密度分别为 0、1.25、2.5、3.75、5.0 A/dm² 下微弧氧化时, 阳极电压值随氧化时间的变化曲线。从图 1 可以看到, 在 0~2 min 的时间内, 阳极电压迅速

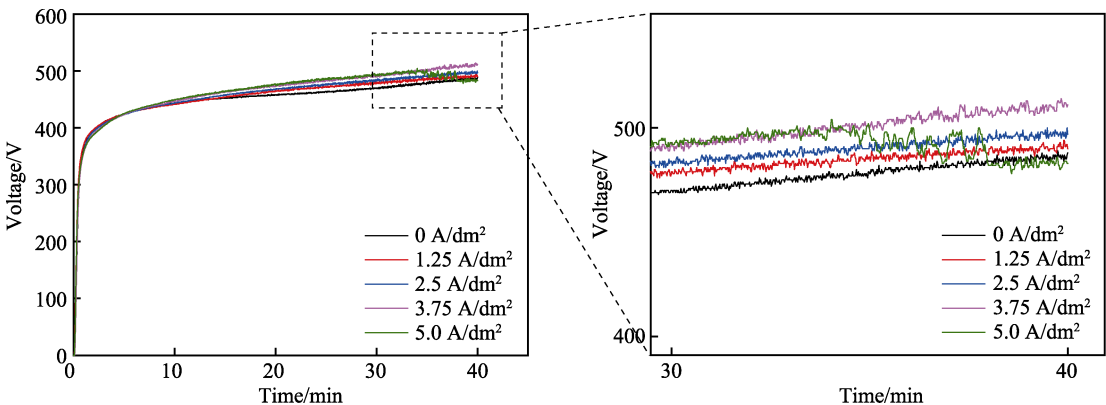


图 1 不同阴极电流密度微弧氧化时阳极电压随时间的变化
Fig.1 Anodic voltage-time curves during PEO at different cathodic current densities

增加,试样表面有白色细小的气泡冒出,此阶段试样表面形成了一层阳极钝化膜。2 min以后,阳极电压增长速度逐渐降低。在该阶段试样表面先是出现大量细小银色的火花。随着时间的延长,试样表面的小火花逐渐变成尺寸较大的黄色火花,并且火花在试样表面不断移动,微弧氧化膜稳定生长。对于阴极电流密度为 0、1.25、2.5、3.75 A/dm² 的样品,氧化结束时,阳极终止电压分别为 488、490、497、511 V。对于阴极电流密度为 5.0 A/dm² 的样品,其阳极电压在前 33 min 增加缓慢,氧化膜生长稳定。33 min 以后,氧化膜表面出现较大尺寸的黄色明亮火花,火花固定在少数几个区域,并伴有较大的声响,电压随时间延长开始下降,并伴有较大波动,至氧化结束时,终止电压为 483 V。

2.2 阴极电流对氧化膜表面及截面形貌的影响

图 2 为不同阴极电流密度下制备的微弧氧化试样照片。从图中可以看出,当阴极电流密度为 0 A/dm² 时,所制备的氧化膜呈深灰色。随着阴极电流密度的增大,微弧氧化膜的颜色逐渐变浅。当阴极电流密度为 3.75 A/dm² 时,氧化膜呈浅灰色。阴极电流密度为 5.0 A/dm² 时所制备的样品颜色最浅,并且局部区域发生剥落,呈现出白色斑点。

图 3 给出了不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜的 SEM 照片。从图 3a 可以看出,当阴极电流密度为 0 A/dm² 时,氧化膜不致密,表面存在较大的孔洞。当阴极电流密度分别为 1.25、2.5、3.75 A/dm² 时,氧化膜表面孔洞较少,孔径尺寸较小,表面较为平整致密。3 个试样的氧化膜表面有明显的“火山口”形貌,并且随着阴极电流密度的增加,“火山口”的

凸起显著增加。该现象说明随着阴极电流密度的增加,微弧放电强度逐渐增大,有更多的熔融物质随着放电从“火山口”喷出。图 3e 是阴极电流密度为 5.0 A/dm² 时生成的氧化膜的表面形貌。该氧化膜表面生长出一些球状凸起,并且凸起的表面有小的孔洞。在氧化膜上可以观察到明显的剥落(B 区域)和裂纹。

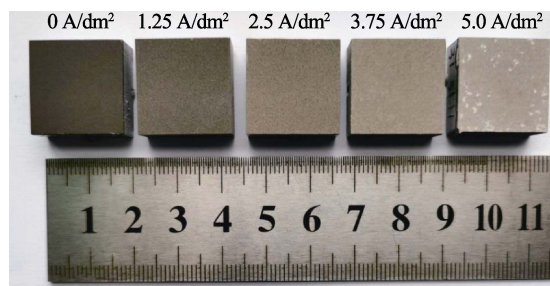


图 2 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化试样照片
Fig.2 Photographs of PEO samples prepared at different cathodic current densities

表 2 为不同阴极电流密度下制备的氧化膜表面成分。可以看出,氧化膜表层主要由 O、Al、Si、W 等元素组成,并且 W 元素的含量随着阴极电流密度的增加而不断降低。在阴极电流密度为 0 A/dm² 时,氧化膜中 W 元素质量分数为 11.99%;阴极电流密度增加到 5.0 A/dm² 时,微弧氧化膜表面没有剥落的区域中 W 元素质量分数为 3.07%,而剥落区的 W 元素质量分数仅为 1.24%。因此,可认为氧化膜颜色的改变是由钨含量的变化引起的。这是因为微弧氧化过程中,在电火花高温和高压作用下,电解液中的 WO₄²⁻ 可以发生以下反应^[16-17]:

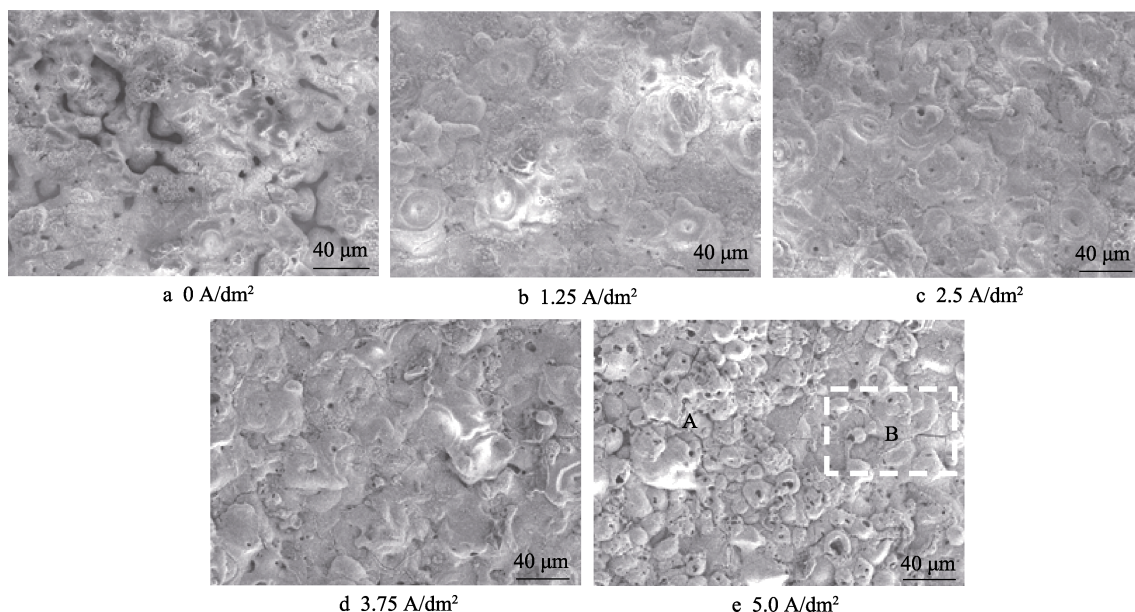
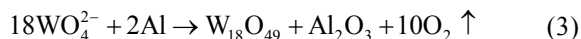


图 3 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜扫描电镜照片
Fig.3 SEM images of PEO film formed at different cathodic current densities

表 2 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜(图 3) 表面成分

Tab.2 Element content of PEO coatings formed at different cathodic current densities in Fig.3

Cathodic current density/ (A·dm ⁻²)	Element content/wt. %					
	O	Na	Al	Si	K	W
0	44.95	1.32	21.47	17.43	2.84	11.99
1.25	44.74	1.14	24.14	16.77	3.04	10.17
2.5	46.32	1.1	25.34	15.88	2.53	8.83
3.75	46.02	0.98	30.7	13.61	2.31	6.38
5.0 (A area)	46.2	1.91	29.76	14.43	4.63	3.07
5.0 (B area)	45.95	3.16	23.02	19.15	7.48	1.24

微弧氧化处理后, 电解液中的 W 元素以 WO₃、W₁₈O₄₉ 的形式存在于氧化膜中, 这其中 WO₃ 呈黄色, W₁₈O₄₉ 呈紫色, 其共同作用导致氧化膜呈灰色。微弧氧化时, 在正负脉冲电流的作用下, 试样表面会交替产生正、负向的电压与电场。在阳极电流作用时, 铝合金试样是阳极, 被氧化为 Al³⁺, 在电场的作用下 Al³⁺ 被推离样品表面, 而溶液中的 WO₄²⁻ 等阴离子在电场的作用下向基体方向移动, 参与到微弧氧化过程中^[18]。阴极电流作用时, 试样是阴极, Al³⁺ 等金属阳离子被吸引到试样表面并参与到微弧氧化反应中, 而 WO₄²⁻ 等阴离子则被推离样品表面, 无法参与到微弧氧化过程中。阴极电流越大, 参与到微弧氧化中的阴离子数量越少, 从而导致氧化膜中 W 元素含量越少, 颜色越浅^[19-20]。

图 4 为不同阴极电流密度制备的微弧氧化膜截面扫描电镜照片。从图 4a 可以看出, 在没有阴极电流时, 氧化膜厚度最小, 并且氧化膜与基体的界面处

出现了较多的大尺寸孔洞, 在孔洞上方有裂纹通到氧化膜表面。当阴极电流密度为 1.25 A/dm² 时, 膜层截面厚度增加到 25.6 μm。在氧化膜中存在孔洞, 但相较于阴极电流密度为 0 A/dm² 时, 孔洞数量减少, 尺寸减小。孔洞距离氧化膜/基体界面的平均距离为 8.78 μm。图 4c 为阴极电流密度为 2.5 A/dm² 时氧化试样截面, 可以看出氧化膜中孔洞进一步减少, 尺寸更小。孔洞离基体更远, 其距离氧化膜/基体界面的平均距离为 11.33 μm。图 4d 为阴极电流密度为 3.75 A/dm² 时氧化试样截面, 可以看出氧化膜厚度增大, 氧化膜较为致密, 裂纹和大尺寸的孔洞基本消失。图 4e 为阴极电流密度为 5.0 A/dm² 时氧化膜截面图。从图 4e 中可以看出, 该试样氧化膜厚度最厚, 氧化膜底部较为致密, 孔洞较少, 但在氧化膜表层存在大尺寸的孔洞。图 4a—e 的变化可以看出, 适量的阴极电流的加入有助于减小和消除氧化膜层与基体界面处的孔洞, 但过大的阴极电流的加入导致氧化膜表层出现孔洞, Zhu 等^[21]在研究阴极电流对 7075 铝合金微弧氧化行为的影响时, 也发现类似现象。氧化膜中孔洞的变化与阴极电流引起的放电类型的变化有关。Hussein 等^[22]将微弧氧化中的放电现象分为 3 种类型, 第 1 种类型放电发生在氧化膜的表面; 第 2 种类型放电发生在氧化膜和基体之间的界面, 并且贯穿氧化膜层, 该型放电能量较大, 熔化的氧化物和基体多, 放电熄灭后在膜层/基体界面处形成尺寸较大的孔洞; 第 3 种类型放电则发生在氧化膜层内部的微孔中。随着阴极电流密度的升高, 第 2 种类型放电逐渐减弱, 有利于能量更弱的第 1、3 种类型放电的发生, 从而显著减少氧化膜内的孔洞。然而当阴极电流密度增加到 5.0 A/dm² 时, 由于电流密度过大, 电流在氧

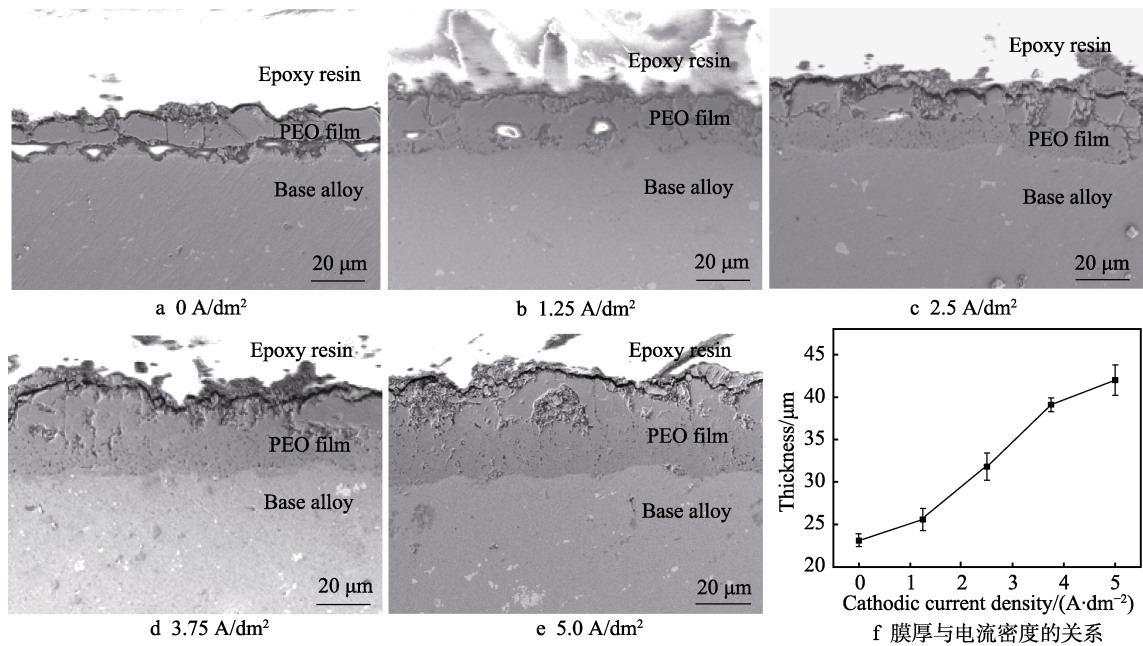


图 4 不同阴极电流密度下微弧氧化膜截面电镜照片及膜厚与电流密度的关系

Fig.4 Cross-section morphology PEO films formed at different cathodic current densities and the relationship between film thickness and current density

化膜的局部缺陷处集中,从而产生剧烈且持续的放电,电弧尺寸较大、能量较高,导致膜层表面产生较大的孔洞、裂纹和剥落。图 3f 给出了微弧氧化膜厚度随阴极电流的变化曲线。从图 3f 可以看出,随阴极电流密度从 0 A/dm^2 增加到 5.0 A/dm^2 ,氧化膜的厚度从 $23.1 \mu\text{m}$ 增加到了 $42.0 \mu\text{m}$ 。这一方面是由于阴极电流的加入,使试样表面水电解产生 H_2 , H_2 的产生促进阳极电流作用时等离子体的形成,从而加速了膜层的生长^[23]。另一方面,在阴极电流作用时,电解液中的 Al^{3+} 等金属阳离子在电场的作用下向试样表面运动,并进入放电通道,参与到微弧氧化过程中,促进了膜层的生长,导致膜层厚度的增加^[24-25]。

2.3 阴极电流对微弧氧化膜物相组成的影响

图 5 为不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜的 XRD 衍射图谱。从图 5 可以看出,在各条件下微弧氧化后得到的氧化膜均由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。在谱图中也存在明显的铝合金基体的衍射峰。随着阴极电流密度的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰逐渐增强,这是由于氧化膜逐渐增厚,生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相逐渐增多,对 X 射线的衍射作用逐渐加强导致的。铝合金基体的衍射峰随着阴极电流密度的增加逐渐减弱,主要是由于氧化膜逐渐增厚,膜层对 X 射线产生了屏蔽作用。

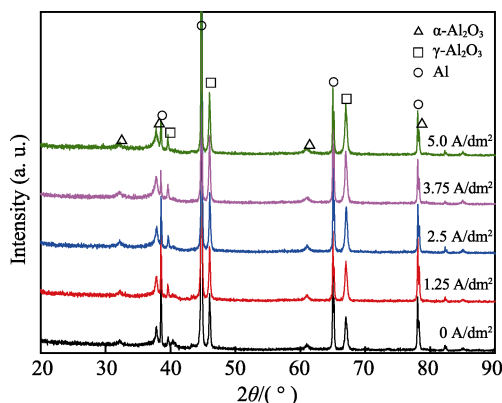


图 5 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜 XRD 衍射图像分析

Fig.5 XRD patterns of PEO films formed at different cathodic current densities

2.4 阴极电流对微弧氧化膜耐磨性能的影响

图 6 是不同阴极电流密度下制备的氧化膜的摩擦因数。从图中可以看出,阴极电流密度为 0 A/dm^2 时,所制备的氧化膜的摩擦因数在 $0\sim 5.8 \text{ min}$ 内快速增加到 0.83,阴极电流密度为 1.25 A/dm^2 时所制备的氧化膜的摩擦因数在 $0\sim 15 \text{ min}$ 内增加到 1.04,随后两样品的摩擦因数都减小,并在 $0.5\sim 0.9$ 范围内波动。这是由于这两个条件下制备的氧化膜有较多孔洞、裂纹,致密性差,对磨一段时间后,膜层即被磨穿。氧

化膜磨穿后,摩擦因数就降低到了磨头与铝合金基体的摩擦因数。阴极电流密度为 2.5 A/dm^2 时所制备的氧化膜的摩擦因数,在 $0\sim 30 \text{ min}$ 内呈现先快速增加后缓慢增加的规律,其波动幅度明显小于阴极电流密度为 0 、 1.25 A/dm^2 时所制备的氧化膜。这是由于微弧氧化膜上半部分较为疏松,有较多的裂纹孔洞,而下半部分较为致密。在磨损试验中,氧化膜在磨球的往复运动和垂直压力作用下出现裂痕并破碎,磨球运动阻力增大,摩擦因数升高。但摩擦因数没有出现大幅度下降,说明膜层并没有被磨穿。阴极电流密度为 3.75 A/dm^2 时所制备的样品的摩擦因数呈现先增加后稳定波动的趋势,并且波动幅度较小,稳定在 $0.4\sim 0.5$ 之间。这是因为该条件下制备的氧化膜表层疏松层较薄,氧化膜整体较为致密,能有效抵抗磨头的压入,从而使得磨球与氧化膜始终保持较小的接触面积。对于阴极电流密度为 5.0 A/dm^2 的样品,其摩擦因数随着时间的延长而增加,在 10 min 左右达到稳定值 $0.45\sim 0.6$,高于阴极电流为 3.75 A/dm^2 时所制备的氧化膜。相对于阴极电流密度为 3.75 A/dm^2 时所制备的氧化膜,该条件下制备的氧化膜表层存在孔洞、裂纹,粗糙度较大,从而增大了其摩擦因数。

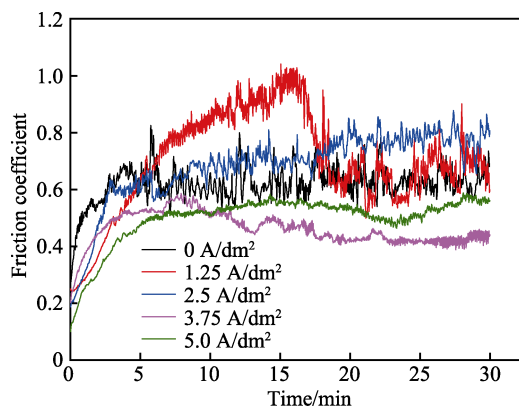


图 6 不同阴极电流密度下制备的氧化膜的摩擦因数
Fig.6 Friction coefficient of the PEO films formed at different cathodic current densities

图 7 为不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜的磨痕扫描电镜照片。图 8 是不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜的磨痕 3D 形貌。表 3 给出了各条件下制备的膜层的磨痕宽度、深度和磨损率。膜层的磨痕深度、宽度和磨损率都随着阴极电流密度的增加而呈现出先减小后增大的趋势。从图 7a—b 和图 8a—b 可以看出,阴极电流密度为 0 、 1.25 A/dm^2 时所制备的微弧氧化膜在摩擦试验中破损严重,膜层已基本剥落,磨损已深入到铝合金基体,磨头与基体发生了黏着,磨痕有清晰的犁沟、凹坑。这 2 种条件下制备的膜层较薄且有较多的孔洞和裂纹,在摩擦过程中氧化膜发生剥落,对基体保护性较差,导致基体发生了严重磨损。从图 7c、图 8c 可以看出,阴极电流密度为 2.5 A/dm^2 时所制备的微弧氧化膜的磨痕宽度、深度

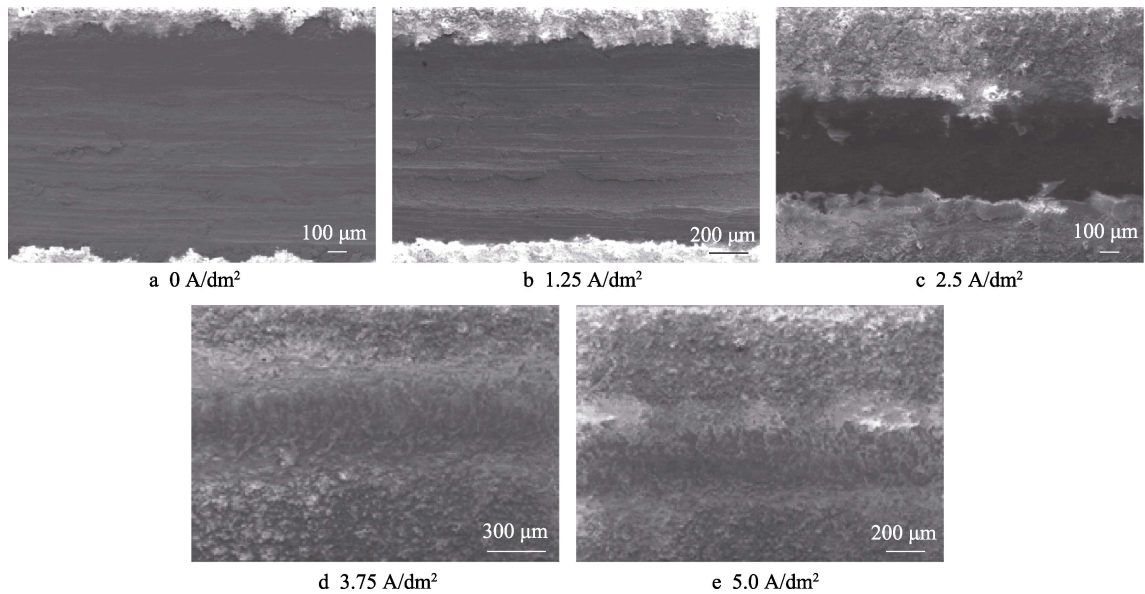


图 7 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜磨痕扫描电镜照片
Fig.7 SEM images of wear tracks on PEO films formed at different cathodic current densities

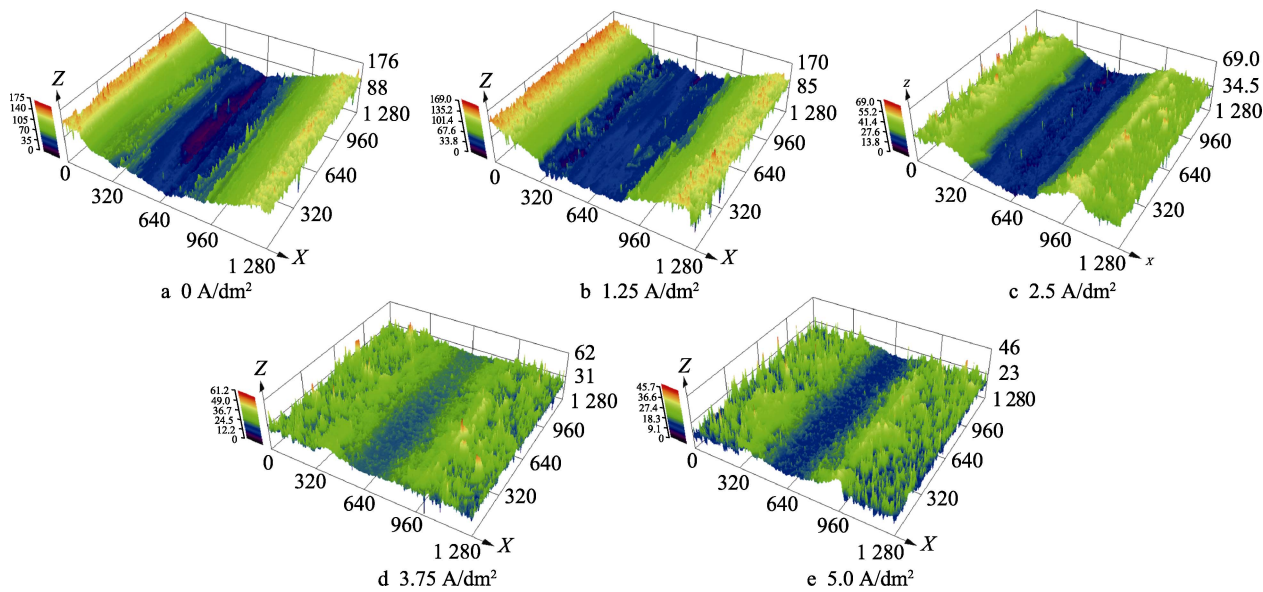


图 8 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜磨痕 3D 形貌
Fig.8 3D morphology of wear tracks on PEO films formed at different cathodic current densities

表 3 微弧氧化膜的磨损结果
Tab.3 Wear results of PEO films

Cathodic current/ ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	Width of wear tracks/ μm	Depth of wear tracks/ μm	Wear rates/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
0	1 147.7	104.4	1.35×10^{-3}
1.25	1 087.7	92.2	1.24×10^{-3}
2.5	820.0	32.7	3.71×10^{-4}
3.75	585.9	12.2	1.07×10^{-4}
5.0	609.3	17.5	1.24×10^{-4}

相较于 0、1.25 A/dm^2 的氧化膜均显著减小。氧化膜磨痕平滑, 表层疏松层已被磨掉, 但没有出现犁沟,

氧化膜层未被磨穿。从图 7d、图 8d 可以看出, 阴极电流密度为 3.75 A/dm^2 时的氧化膜磨痕最浅、最窄, 并且磨痕平整, 磨损率仅为 $1.07 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这是由于该条件下制备的氧化膜最为致密, 在表面疏松层磨掉以后, 致密层能有效抵制对磨材料的破坏, 因此具有最优的耐磨性能。图 7e、图 8e 为阴极电流密度为 5.0 A/dm^2 时所制备的膜层的磨痕, 磨痕也较为平坦, 但在磨痕边缘有显著的剥落发生, 这主要是由于阴极电流密度较大, 氧化膜表层有较大的孔洞, 在摩擦试验中, 孔洞区域受到磨头的挤压而发生剥落, 其磨损率为 $1.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相较于阴极电流密度为 3.75 A/dm^2 时所制备的膜层略有增加。

3 结论

1) 恒流模式下, 阴极电流密度为 0、1.25、2.5、3.75 A/dm² 时, 微弧氧化电压随时间延长均稳定增加, 且终止电压随阴极电流的增大而增大。阴极电流密度为 5 A/dm² 时, 微弧氧化电压先增大后减小。

2) 不同阴极电流密度下制备的微弧氧化膜均主要由 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 组成。随阴极电流密度的增加, 氧化膜表面钨含量逐渐降低, 氧化膜的颜色逐渐变浅。当阴极电流密度增加到 5.0 A/dm² 时, 氧化膜表层出现剥落。

3) 随着阴极电流密度的增加, 氧化膜厚度逐渐增加。氧化膜截面孔洞数量和尺寸逐渐减少, 并远离氧化膜/基体界面, 氧化膜致密度增加。当阴极电流密度增加到 5.0 A/dm² 时, 氧化膜表层出现孔洞。

4) 随阴极电流密度的增加, 氧化膜的耐磨性能呈现先增加后降低的规律, 阴极电流密度为 3.75 A/dm² 时, 氧化膜的磨损率最低, 仅为 1.07×10^{-4} mm³/(N·m)。

参考文献:

- [1] 邓云飞, 李兵, 张鹏, 等. 时效处理对 6061-T6 铝合金板组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2023, 52(10): 134-137, 144.
DENG Y F, LI B, ZHANG P, et al. Effects of Aging Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of 6061-T6 Aluminum Alloy Plates[J]. Hot Working Technology, 2023, 52(10): 134-137, 144.
- [2] 张丽凤. 汽车用 6061 铝合金热压缩变形行为研究[J]. 塑性工程学报, 2020, 27(11): 174-181.
ZHANG L F. Study on Hot Compression Deformation Behavior of 6061 Aluminum Alloy for Automobile[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2020, 27(11): 174-181.
- [3] JEYASIMMAN D, NARAYANASAMY R, PONALAGU SAMY R, et al. The Effects of Various Reinforcements on Dry Sliding Wear Behaviour of AA 6061 Nanocomposites[J]. Materials & Design, 2014, 64: 783-793.
- [4] 穆博涛. 铝合金微弧氧化耐磨陶瓷层的制备及其干摩擦磨损性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
MU B T. Study on Preparation and Dry Friction and Wear Properties of Microarc Oxidation Ceramic Coating on Aluminum Alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [5] 李振伟. 微弧氧化膜孔形成及复合膜层减磨性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
LI Z W. Research on Formation of Microarc Oxidation Film Holes and Antifriction Performance of Composite Films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [6] 周恺, 谢发勤, 吴向清, 等. 铝、镁、钛基材料微弧氧化涂层摩擦学性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(11): 3753-3763.
- [7] 雷欣, 林乃明, 邹娟娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.
LEI X, LIN N M, ZOU J J, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [8] TSAI D S, CHOU C C. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Metals, 2018, 8(2): 105.
- [9] ROGOV A B, MATTHEWS A, YEROKHIN A. Role of Cathodic Current in Plasma Electrolytic Oxidation of Al: A Quantitative Approach to *in-Situ* Evaluation of Cathodically Induced Effects[J]. Electrochimica Acta, 2019, 317: 221-231.
- [10] 王勇, 田颖, 郭泉忠, 等. 阴极电流密度对 LY12 铝合金微弧氧化膜致密性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 475-480.
WANG Y, TIAN Y, GUO Q Z, et al. Effect of Cathodic Current Density on Compactness of Micro Arc Oxidation Film on LY12 Al Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(6): 475-480.
- [11] WANG C Y, MA R N, DU A, et al. Growth Methods of PEO Coatings on 7075 Aluminum Alloy at Two Cathodic Current Densities[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 432: 128099.
- [12] CHENG Y L, CAO J H, MAO M K, et al. Key Factors Determining the Development of Two Morphologies of Plasma Electrolytic Coatings on an Al-Cu-Li Alloy in Aluminate Electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 291: 239-249.
- [13] CHEN Q Z, LI W Z, LING K, et al. Effect of Na₂WO₄ Addition on Formation Mechanism and Microstructure of Micro-Arc Oxidation Coating on Al-Ti Double-Layer Composite Plate[J]. Materials & Design, 2020, 190: 108558.
- [14] MANN R, HANSAL W E G, HANSAL S. Effects of Pulsed Current on Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Transactions of the IMF, 2014, 92(6): 297-304.
- [15] MI P B, ZHAO H J, WANG T, et al. Sliding Wear Behavior of HVOF Sprayed WC-(Nano-WC-Co) Coating at Elevated Temperatures[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 206: 1-6.
- [16] 蒋百灵, 赵仁兵, 梁戈, 等. Na₂WO₄ 对铝合金微弧氧化陶瓷层形成过程及耐磨性的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 155-157.
JIANG B L, ZHAO R B, LIANG G, et al. Effect of Na₂WO₄ on Properties of Micro-Arc Oxidation (MAO) Ceramic Coatings and Wear Resistance of Aluminum Alloy[J]. Materials Review, 2006, 20(9): 155-157.
- [17] 刘小辉, 王帅星, 杜楠, 等. 电解液中 Na₂WO₄ 对

- Ti_2AlNb 微弧氧化膜结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 84-92.
- LIU X H, WANG S X, DU N, et al. Effect of Na_2WO_4 in Electrolyte on Microstructure and Tribological Behavior of Micro-Arc Oxidation Coatings on Ti_2AlNb Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2): 84-92.
- [18] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. An Investigation of Ceramic Coating Growth Mechanisms in Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Processing[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 111-119.
- [19] HAKIMIZAD A, RAEISSI K, SANTAMARIA M, et al. Effects of Pulse Current Mode on Plasma Electrolytic Oxidation of 7075 Al in Na_2WO_4 Containing Solution: From Unipolar to Soft-Sparking Regime[J]. Electrochimica Acta, 2018, 284: 618-629.
- [20] 朱其柱. 钛合金表面微弧氧化—碱处理复合法制备生物涂层的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2011.
- ZHU Q Z. Research on Preparation of Bioceramic Coatings by Micro-Arc Oxidation and Alkali Treatment on Titanium Alloy[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2011.
- [21] ZHU M Y, SONG Y W, DONG K H, et al. Correlation between the Transient Variation in Positive/Negative Pulse Voltages and the Growth of PEO Coating on 7075 Aluminum Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2022, 411: 140056.
- [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] ROGOV A B, YEROKHIN A, MATTHEWS A. The Role of Cathodic Current in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum: Phenomenological Concepts of the “Soft Sparking” Mode[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(41): 11059-11069.
- [24] 李世杰. 铝合金微弧氧化—电泳复合涂层耐腐蚀性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- LI S J. Study on the Corrosion Resistance of Composite Coating by Micro-Arc Oxidation and Electrophoresis on Aluminum Alloy[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [25] DOU Q, LI W F, ZHANG G G, et al. Effects of Anodic and Cathodic Current Densities on Microstructure, Phase Composition and Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on 6063 Aluminum Alloy[J]. Materials Research Express, 2018, 5(11): 116407.

(上接第 86 页)

- [20] WU B W, LIU T, PAN J B, et al. Study on the Effect of the Fastener Support Structure on Rail Corrugation in Metros Based on the Friction-Induce Vibration[J]. Journal of Vibration and Control, 2022, 28(23/24): 3705-3718.
- [21] 夏晨光, 陈光雄, 朱旻昊, 等. 车轮辐板阻尼涂层对钢轨波磨的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 134-140.
- XIA C G, CHEN G X, ZHU M H, et al. Effect of Damped Coating of Wheel Web on Rail Corrugation[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 134-140.
- [22] 陈晓丽. 地铁线路曲线半径与钢轨波磨的相关性研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- CHEN X L. Study on the Correlation of the Curve Radius of Metro Tracks with Rail Corrugation[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020.
- [23] CUI X L, CHEN G X, YANG H G, et al. Study on Rail Corrugation of a Metro Tangential Track with Cologne-Egg Type Fasteners[J]. Vehicle System Dynamics, 2016, 54(3): 353-369.
- [24] 高晓刚, 冯青松, 王安斌, 等. 地铁扣件弹条失效分析及结构阻尼优化[J]. 铁道学报, 2022, 44(10): 94-102.
- GAO X G, FENG Q S, WANG A B, et al. Failure Analysis and Structural Damping Optimization of the Fastener Clip in Metro Line[J]. Journal of the China Railway Society, 2022, 44(10): 94-102.
- [25] 袁玄成, 朱胜阳, 袁站东, 等. 钢轨扣件弹条扣压力对轮轨系统垂向动力学响应的影响分析[J]. 振动与冲击, 2020, 39(24): 17-24.
- YUAN X C, ZHU S Y, YUAN Z D, et al. Influence of Rail Fastener Clamping Force on Vertical Dynamic Responses of Wheel/Rail System[J]. Journal of Vibration and Shock, 2020, 39(24): 17-24.