

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20221206001

不同铝合金基体黑色微弧氧化膜的厚度对其结构和性能的影响*

刘磊¹ 李来时¹ 吴玉胜¹ 王昱征¹
张伟^{2,3} 鲍泽斌² 乔自平⁴

- (1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110020;
2. 中国科学院金属研究所师昌绪创新材料中心 沈阳 110016;
3. 广东省科学院新材料研究所现代表面工程技术重点实验室 广州 510700;
4. 中国兵器工业第208研究所瞬态冲击技术重点实验室 北京 102200)

摘要: 铝合金广泛应用于各个领域, 铝合金表面防腐技术前景十分广阔。采用恒流的方式分别在 7075、7A04 和 2A12 三种不同铝合金基体表面进行黑色微弧氧化膜层的制备。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、显微硬度测试仪、摩擦磨损试验机和电化学试验研究不同铝合金基体表面黑色微弧氧化膜的微观组织、硬度、耐磨性和耐蚀性。随着膜层厚度的增加, 膜层的致密度大幅提高, 平均孔隙率降低至 0.8%, 膜层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比例增加, 耐磨性显著提高, 在黑色陶瓷颗粒的自润滑作用下, 复合膜层的摩擦因数从 0.6 降至 0.3, 摩擦曲线的变化趋势更平稳。黑色膜层厚度从 40 μm 提高到 60 μm , 三种铝合金基体的黑色氧化膜层均明显提高, 最高达到 916 HV。电化学试验结果 60 μm 黑色微弧氧化膜层的腐蚀电流密度比 40 μm 的降低两个数量级, 自腐蚀电位可提高 200 mV, 钝化性能增强, 膜层耐蚀性显著提升。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 耐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG178

Effect of Thickness on Structure and Property of Black Microarc Oxidation Coatings Prepared on Different Aluminum Alloys

LIU lei¹ LI Laishi¹ WU Yusheng¹ WANG Yuzheng¹
ZHANG Wei^{2,3} BAO Zebin² QIAO Ziping⁴

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110020, China;
2. Shi Changxu Center for Innovative Materials, Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510700, China;
4. Key Laboratory of Transient Impact Technology, 208th Research Institute of China's Weapons Industry, Beijing 102200, China)

Abstract: Aluminum alloys are widely used because of their low density and remarkable strength; however, they are prone to corrosion and wear. Dyeing microarc oxidation technology has gained widespread attention as an emerging surface treatment method.

* “兴辽英才计划”(XLYC1907080)、国家自然科学基金(51974188)和广东省现代表面工程技术重点实验室开放基金(2020B1212060049)资助项目。

Fund: Supported by Xingliao Talent Project (XLYC1907080), National Natural Science Foundation of China (51974188), and Guangdong Modern Surface Engineering Technology Key Laboratory Open Fund (2020B1212060049).

20221206 收到初稿, 20230721 收到修改稿

In this study, black microarc oxide coatings are prepared on the surfaces of three aluminum alloy substrates (7075, 7A04, and 2A12) using the constant-current method. The microstructure, hardness, wear resistance, and corrosion resistance of black microarc oxide coatings on the surfaces of the aluminum alloy substrates are investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness testing, friction wear testing, and electrochemical experiments. The black graphite dye improved the microscopic morphology of the film layer and reduced the micropore sizes. Microcracks are significantly reduced, resulting in increased layer thickness without a significant decrease in density. In addition, the change in the aluminum alloy matrix did not alter the structure of the black microarc oxide coatings. The black microarc oxide coatings are mainly composed of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 , with the thickness increasing as γ - Al_2O_3 gradually transformed into α - Al_2O_3 . The thickness of the microarc oxide coatings are significantly influenced the hardness of the coating layer. For the 7075 aluminum alloy, the average hardness of the black ceramic oxide coating with a thickness of 40 μm is approximately 645 HV, increasing to 731 and 780 HV when the thicknesses of the black microarc oxide coating reached 50 and 60 μm , respectively. The hardness values increased to 790 and 916 HV when the black coating thicknesses reached 50 and 60 μm , respectively. For the 2A12 aluminum alloy, the hardness of the 60- μm -thick black ceramic-oxide coating is significantly higher than those of the 50- and 40- μm -thick coatings, with maximum and minimum hardness values of 904 and 572 HV, respectively, for the 40- μm -thick black ceramic-oxide coating. As the coating thickness increased, the dense density of the coating increased significantly. The average porosity rate decreased to 0.8%, the proportion of α - Al_2O_3 in the coating increased, and the wear resistance increased significantly. Moreover, the frictional factor of the composite coating decreased from 0.6 to 0.3 with the self-lubrication effect of the black ceramic particles, and the frictional curve tended to change more smoothly. The thickness of the black microarc oxidation coating increased from 40 to 60 μm , and the wear resistance of the black oxide coating on all three aluminum alloy substrates increased significantly. The electrochemical results also show that the corrosion resistance of the three aluminum alloys with black microarc oxide coating thicknesses of 50 and 60 μm is superior. The polarization curves indicates that the corrosion current density of the 60- μm -thick black microarc composite coating is two orders of magnitude lower than that of the 40- μm -thick black microarc oxide coating, and the self-corrosion potential can be increased by 200 mV. The black microarc oxide coatings of the 7A04 and 2A12 aluminum alloys are exhibited improved corrosion resistance, close to the excellent corrosion resistance of the white microarc oxide coating of the 7075 aluminum alloy. The corrosion current density of the 60- μm -thick black microarc oxide coating is two orders of magnitude lower than that of the 40- μm -thick coating, and the self-corrosion potential can be increased by 200 mV. The passivation performance is improved, and the corrosion resistance of the coating is increased significantly.

Keywords: Al-alloy; micro-arc oxidation; corrosion resistance; abrasion resistance

0 前言

铝合金因其密度低、强度高、可加工性能好等特点,广泛应用于航空航天、船舶等领域,是构件轻量化的首选轻质材料^[1-3]。7系铝合金作为主要的航空铝合金广泛应用于各个部件,7075铝合金具有较高的强度、韧性和良好的加工性能,应用于轻型传动部件,7A04铝合金应用于高强接头零件的制造中,整体效果提升显著^[4-6]。2系铝合金具有良好的综合力学性能和易于成形性能,主要应用于飞机重型锻件、挤压材料等零件,在一些重要领域有着越来越大的需求^[7-9]。但是,铝合金广泛应用也伴随着基体的腐蚀和耐磨损问题,表面处理是提高其强度和性能的最有效措施^[10-11]。

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)技术是基于阳极氧化技术兴起的一种表面处理新技术,利

用微区弧光放电的瞬间高温,在Al、Mg、Ti和Nd等有色金属表面氧化生成陶瓷质氧化膜^[12-15],以改善金属的耐磨、耐蚀性能。微弧氧化具有对预处理要求低、工艺简单、环境污染小及膜层综合性能优良^[16]等优点。微弧氧化膜层厚度从开始的1~2 μm 逐渐可以达到300 μm ,甚至更厚^[17-18]。相较于阳极氧化,微弧氧化的前期处理省略了酸洗、碱洗的步骤,工艺流程更简单,操作起来更快捷,且处理效率更高^[19-20]。传统微弧氧化过程中剧烈的微弧火花向外喷发的特性,导致所形成的膜层由致密内层和疏松外层所组成,两者厚度比例为2:1~4:1^[21-23]。但是铝合金的微弧氧化陶瓷层通常含有不同尺寸的孔洞、封闭空腔和微裂纹^[24-25],对膜层耐蚀性有较大的影响。较薄的微弧氧化膜因其内部致密层所占比例较少,无法有效限制腐蚀溶液对膜层的渗透,表现出更负的自腐蚀电位和较差的耐蚀性能^[26-28]。所以膜层厚度对于微弧氧化工艺的优化以及膜层的性能提高有

着重要的影响。铝合金黑色膜的主要制备方法有化学转化法、阳极氧化法、涂装法^[29]等。黑色微弧氧化膜是在传统微弧氧化基础上加入着色剂使铝合金表面形成黑色氧化膜,避免了附着力较差会产生褶皱的问题。采用微弧氧化技术制备的黑色膜具有硬度高、耐磨性更好、颜色均匀的特点。鲁成等^[30-32]研究表明,采用微弧氧化技术不仅能提高铝合金的整体抗蚀性,还能同时制备出不易脱落褪色的黑色膜层,且膜层厚度得到显著提升。当前主要以 2A12 铝合金黑色氧化膜层为主,研究黑色氧化膜层的成膜机理和性能影响^[33],其他铝合金黑色微弧膜层厚度对性能的影响还鲜有报道。

因此,本文用恒电流的方式在不同铝合金表面进行黑色微弧氧化处理。控制铝层被氧化的厚度在 40~60 μm ,探究不同氧化铝表面制备不同厚度微弧氧化膜的性能情况,同时找到影响耐腐蚀性能和耐磨损性能的控制性因素,最终制得性能优异的黑色微弧氧化膜膜层。

1 试验方法

试验材料分别为 7075 铝合金(质量分数, wt.%): Zn 5.1~6.1、Cu 1.2~2.0、Mg 2.1~2.9、Cr 0.18~0.28、Al 余量。7A04 铝合金(质量分数, wt.%)为: Zn 5.0~7.0、Cu 1.4~2.0、Mg 1.8~2.8、Cr 0.1~0.25、Al 余量。2A12 铝合金(质量分数, wt.%)为: Zn 0.3、Cu 3.8~4.9、Mg 1.2~1.8、Mn 0.3~0.9、Al 余量。将三种铝合金进行线切割,制备尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm 的试样。依次用 240#、400#、600#、800#、1000# 的水性砂纸对试样进行逐级机械打磨倒角,然后用去离子水冲洗,最后用酒精丙酮擦洗并用冷风吹干。

将样品放入 NaOH 和 Na_3PO_4 前处理溶液中进行 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 3~5 min,然后利用微弧电源装置对样品进行氧化处理,黑色微弧氧化处理工艺参数为: Na_2SiO_3 5~10 g/L, NaOH 1~5 g/L, 羟甲基纤维素 5~10 g/L, 黑色陶瓷纳米颗粒 2~10 g/L (粒径 50 nm), 氧化时间 150~210 min, 频率范围 200~300 kHz; 处理时间分别为 2.5 h、3 h 和 3.5 h, 在三种铝合金材料表面分别获得 35~40 μm 、45~50 μm 、55~60 μm 不同厚度的黑色微弧氧化膜层。微弧氧化处理后的样品用去离子水冲洗再用冷风吹干,置于密封袋中,等待后续检测分析。

采用 MiniTest600B-FN 两用型涂层测厚仪对样品进行至少 5 次的测量,取其平均值,作为最终的

测量结果。在进行数据采集时,去掉偏离均值较大的数值。

采用 XL-30FEG 扫描电子显微镜(SEM)对微弧氧化膜的表面形貌和截面形貌进行观察。采用 Image-Pro Plus 对截面扫描形貌进行孔隙率计算,对每个截面进行 3 次计算取平均值。采用 FM-700 型显微硬度测试仪测量表面及一定深度处的显微硬度,载荷为 100 g,由于黑色微弧氧化膜表面粗糙,故硬度测试选取经过抛光的样品表面,测试结构均匀处的 5 点硬度,并取其平均值。采用 Retc 摩擦磨损试验机对试样的摩擦学性能进行评价,摩擦样为直径 10 mm 的 WC-Co (Co 含量 8 wt.%, 质量分数)球,对磨球的硬度为 1 600 HV; 测量方式为往复干摩擦; 振幅为 6.0 mm; 测试时间为 1 800 s; 测试环境温度为室温; 相对湿度为 40%~60%; 载荷、频率可根据需要自行设定。采用 PhilipPW1700X 射线衍射仪测量样品的相组成, X 射线衍射仪的工作电压为 40 kV, 电流为 80 mA, 试验所用 Cu 靶对应的 X 射线波长为 $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$ 。

采用 Zahner Zennium 电化学工作站对样品进行动电位极化曲线和电化学阻抗的测量。试验采用三电极体系,试样作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为辅助电极。电化学测试使用 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,测试温度为 $30\pm 1\ ^{\circ}\text{C}$ 。动电位极化曲线测试的流程和参数设置是:先将待测试样在测试溶液中浸泡 15 min,待 OCP 稳定后以 1 mV/s 的扫描速度进行测试。阳极极化曲线扫描的起始电位是从开路电位(OCP)开始,扫描至电流密度达到 $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 时停止,阴极极化曲线扫描至相对于开路电位-300 mV 时停止。电化学阻抗谱的流程和参数设置是:连接三电极电解池体系,将样品浸泡在溶液中,测量其开路电位,测量的频率范围为 10 mHz~100 kHz。为确保试验数据的稳定性,每组电化学测试至少进行 3 次重复试验。所得数据用 Zsimpwin 软件进行分析拟合。

2 结果与讨论

2.1 不同铝合金基体黑色微弧氧化膜层的微观组织结构

图 1 为 7075 铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图。图 1a、1c、1e 分别为 7075 铝合金 40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的表面形貌图,图 1b、1d、1f 分别为 7075 铝合金 40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧

氧化膜层的截面形貌图。可以看出,随着厚度增加,黑色陶瓷膜表面微孔孔径逐渐较少,氧化层与铝合金基体界面呈犬牙交错状,这是微弧氧化的生成机制决定的特征。另外,厚度较低的氧化膜的疏松层存在较多缺陷,如孔洞、裂纹等。相比

之下,随着膜层厚度增加,黑色陶瓷纳米颗粒逐渐进入微弧氧化的微孔,复合处理后疏松层的致密性明显提高,表面缺陷减少。因此,厚度较高的黑色微弧氧化膜层表现出较好的膜层结构完整性。

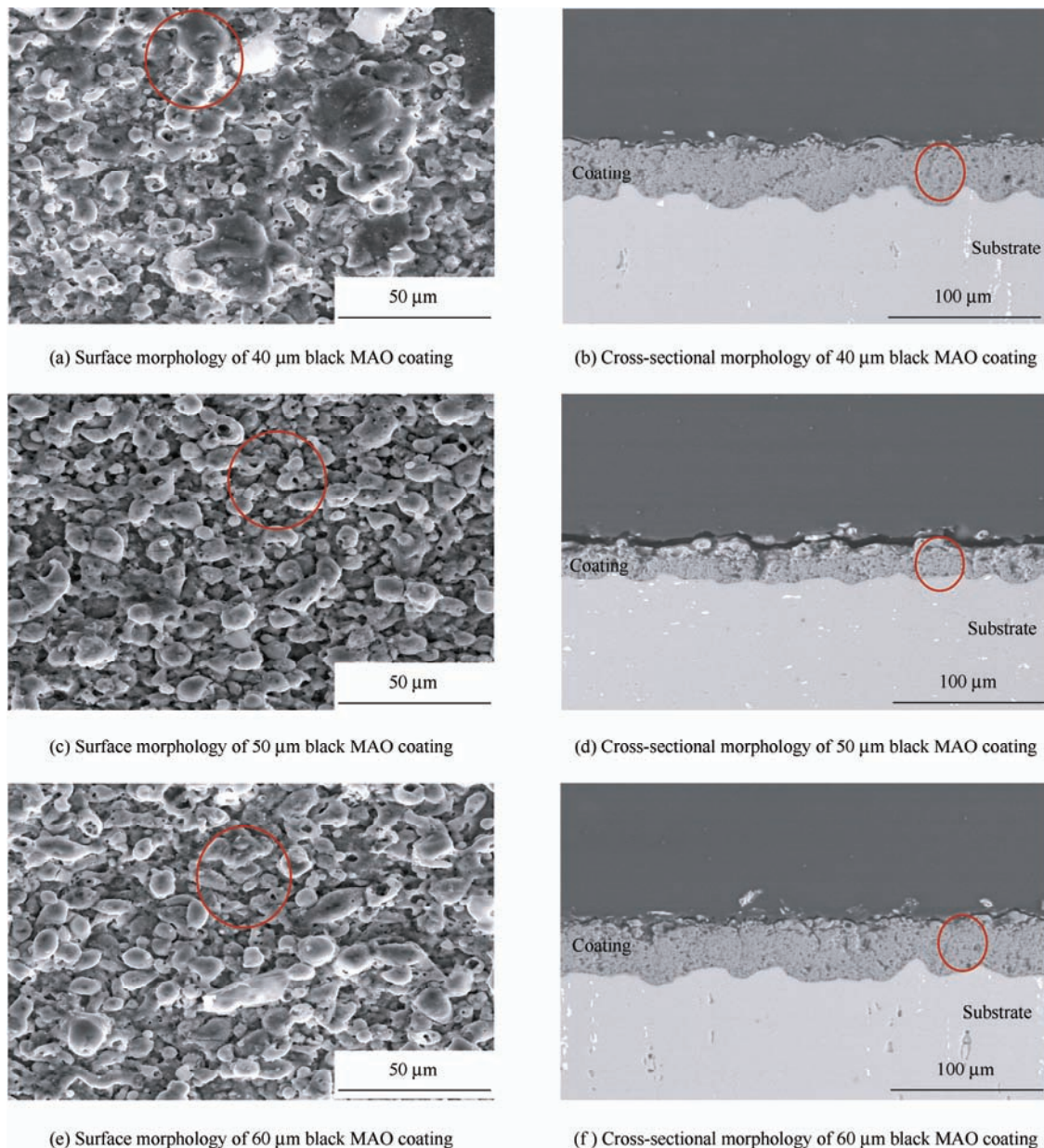


图1 7075 铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图

Fig. 1 Surface and cross-sectional morphology of 40~60 μm thickness black MAO coating on 7075 aluminium alloy

图2为7A04铝合金40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图。图2a、2c、2e分别为7A04铝合金40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的表面形貌图,图2b、2d、2f分别为7A04铝合金40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的截面形貌图。可以看出,40 μm 的黑色氧化陶瓷层表面存在很少的微凸体及大尺寸微孔结构,并伴有较少的微裂纹;而随着黑色陶瓷膜的厚度增加,当膜层厚度为50~

60 μm 时,复合微弧氧化层的表面微孔的孔径逐渐减少,是因为随着膜层的厚度不断增大,石墨颗粒不断填充在反复涂覆形成的膜层孔洞中,表面烧结颗粒缩小。由截面形貌可以看出,厚度较低(40 μm)的微弧氧化膜的疏松层存在很多缺陷,且所占比例略大,而厚度为50 μm 的黑色膜层疏松层所占比例变小,致密性有所改善;当膜层厚度达到60 μm 时(图2f),疏松层所占比例显著降低,且疏松层的致密性大幅提高。

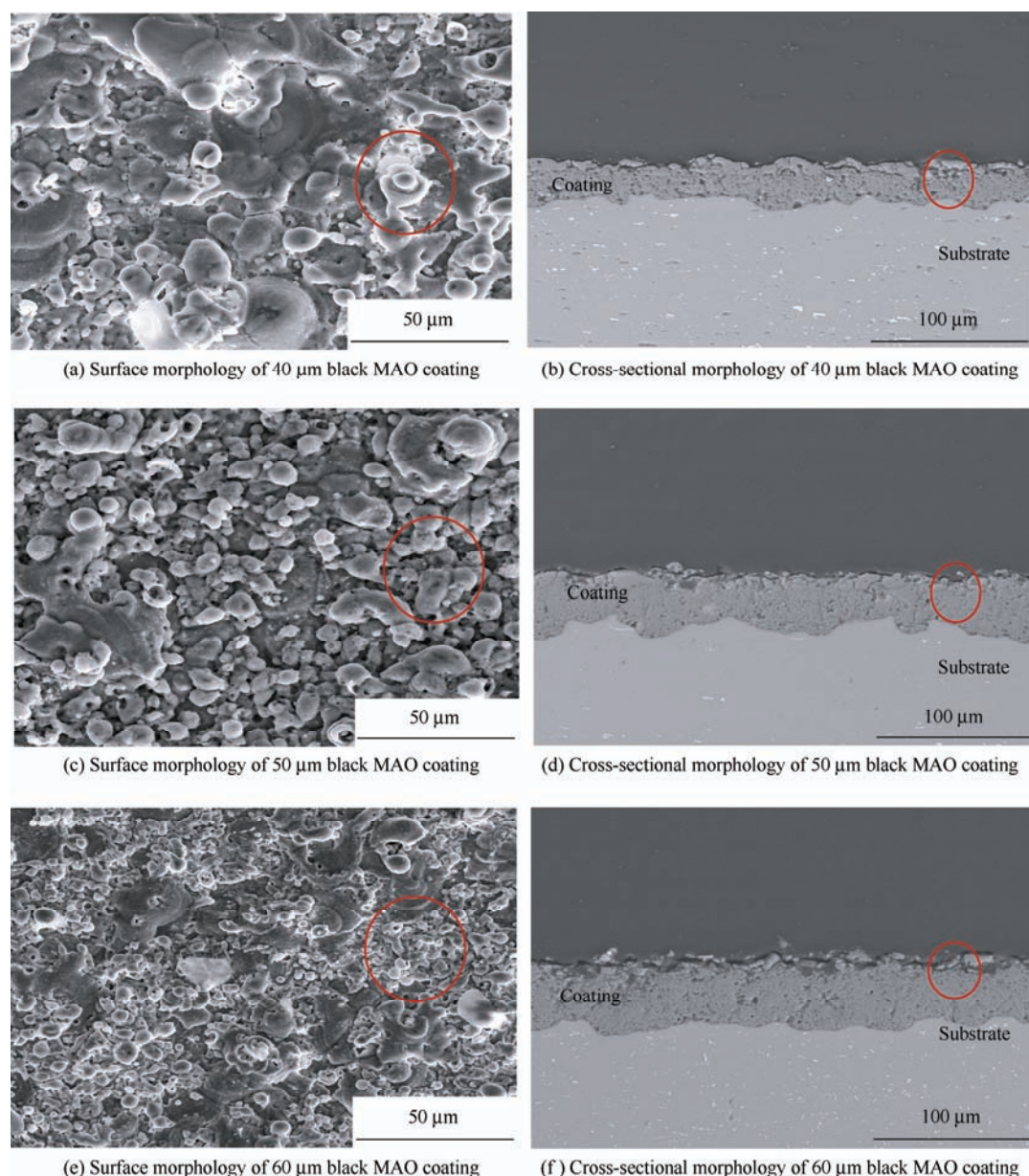


图2 7A04 铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图

Fig. 2 Surface and cross-sectional morphology of 40-60 μm thickness black MAO coating on 7A04 aluminium alloy

图3为2A12铝合金40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图。图3a、3c、3e分别为2A12铝合金40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的表面形貌图,图3b、3d、3f分别为2A12铝合金40 μm 、50 μm 、60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的截面形貌图。同样可以发现,随着膜层厚度的增大(从40 μm 到60 μm),膜层表面的烧结颗粒的尺寸从10 μm 左右增加到50 μm 左右,同时微孔直径也从几微米增加到几十微米不等。由截面形貌可以看出,40 μm 左右厚度的膜层裂纹相对较多,且部分裂纹深入到膜层与铝合金基体的界面,同时界

面处还存在一些孔洞影响到膜层与基体的结合力;当膜层厚度增加到50 μm 和60 μm (图3d、3f),致密层虽掺杂少量裂纹,但大部分在内部中断,膜层与基体的结合层几乎没有孔洞缺陷,说明膜层与基体的结合相对较好。表1为三种铝合金40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的平均孔隙率结果,综合来看,在不同铝合金同厚度黑色微弧氧化膜层下,2A12铝合金的平均孔隙率相对较小,其膜层的致密度紧密,尤其是厚度为60 μm 的黑色微弧氧化膜,相比另外两种铝合金(7075和7A04),黑色氧化膜的致密度最好,平均孔隙率达到0.8%。

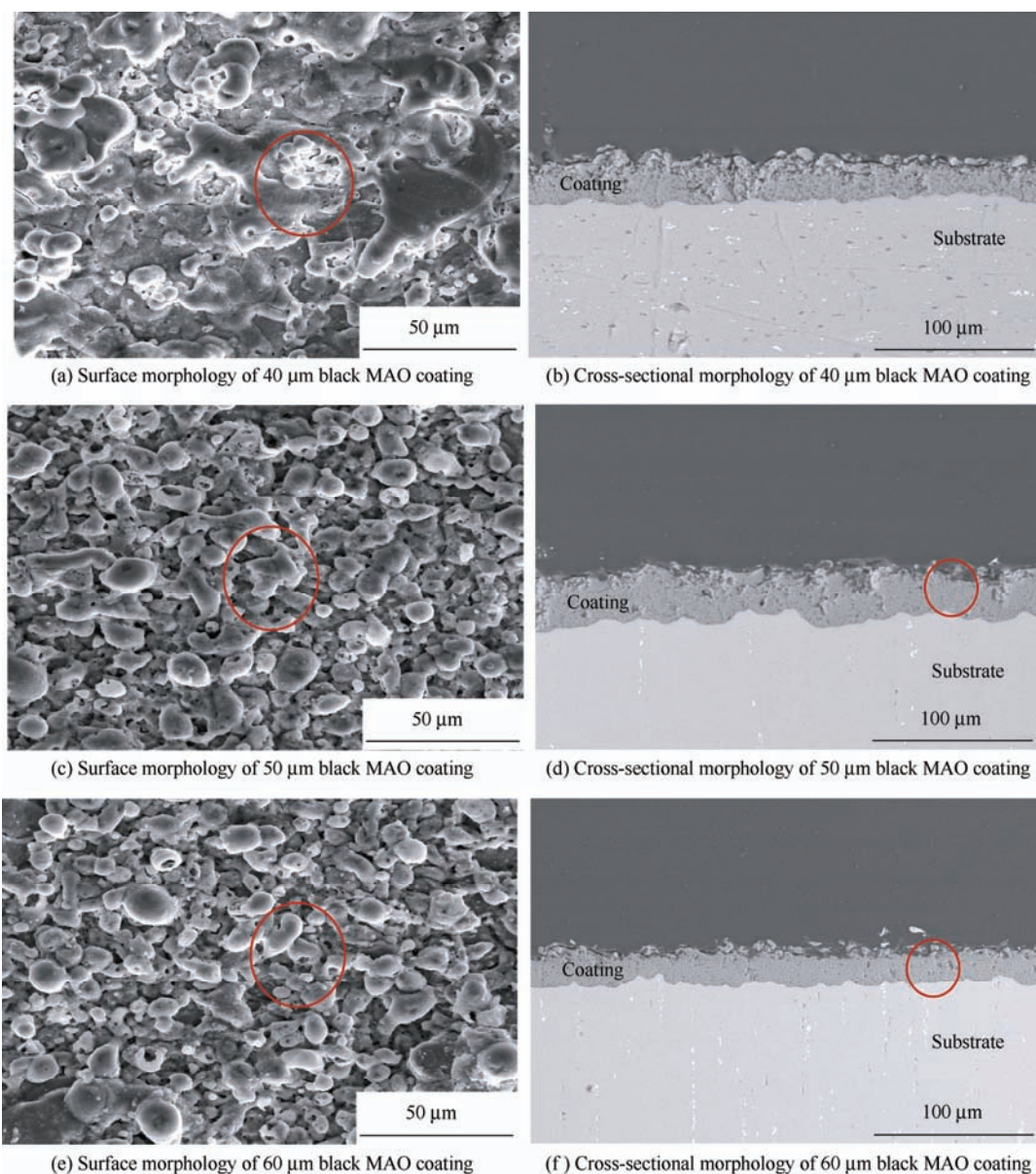


图 3 2A12 铝合金 40~60μm 黑色微弧氧化膜层表面和截面形貌图

Fig. 3 Surface and cross-sectional morphology of 40~60 μm thickness black MAO coating on 2A12 aluminium alloy

表 1 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的平均孔隙率

Table 1 Average porosity of 40-60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys

Sample	Thickness $T / \mu\text{m}$	Porosity $\phi / \%$
7075	40	2.5
	50	2.7
	60	2.3
7A04	40	2.6
	50	2.3
	60	1.8
2A12	40	2.0
	50	1.4
	60	0.8

2.2 不同铝合金基体黑色微弧氧化膜层的 XRD 图谱

图 4a 为 7075 铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的 XRD 图谱。可以看出, 微弧氧化膜层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及莫来石相生成。随着膜层厚度的不断增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不断向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不断增多。微弧氧化初期, 氧化膜与电解液接触形成不稳定的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 随着反应的不进行, 在电弧放电的高温作用下, 不稳定的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化下逐渐转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高温稳定相。图 4b、4c 分别为 7A04 和 2A12 铝合金 40~60μm 厚度黑色微弧氧化膜层的 XRD 图谱。可以看出, 铝合金基体不能影响黑色微弧氧化膜的主要组成和结构, 两种基体的铝合金黑色微弧氧化膜由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增加趋势与 7075 铝合金基本一致。

随着厚度的增加, α - Al_2O_3 的衍射峰强度逐渐增强, 60 μm 厚度的膜层 α - Al_2O_3 特征峰更加明显。Al 的衍射峰随着膜层厚度的增加在 60 μm 厚度下逐渐减弱, 是因为在膜层不断变厚过程中铝一直在参与反应不断生成 α - Al_2O_3 , 铝的消耗量增加。

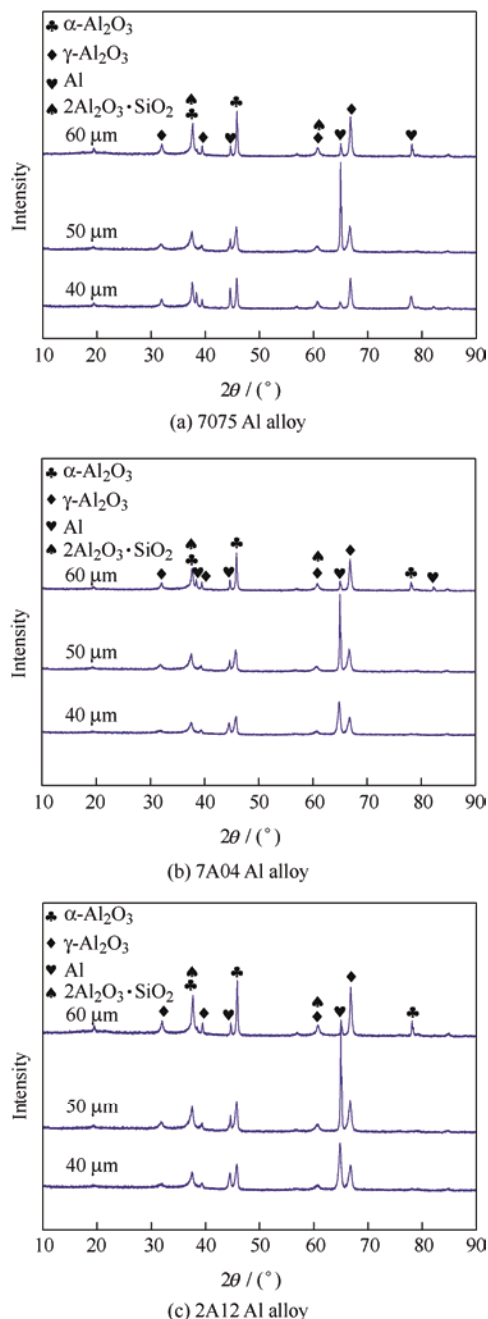


图4 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD results of 40~60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys

2.3 不同铝合金基体黑色微弧氧化膜层的硬度

表2为三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的硬度试验结果, 硬度值是每个样品 5 次测量的平均值。从表可以看出, 对于 7075 铝合金, 厚

度为 40 μm 的黑色陶瓷氧化膜的平均硬度值在 645 HV 左右, 这与微观结构的形貌比较吻合, 膜层内部缺陷较多, 造成膜层的硬度值降低。当膜层厚度达到 50 μm 时, 其硬度值升高到 731 HV, 随着黑色膜层的厚度增加到 60 μm 时, 膜层的硬度值相应地增加到 780 HV。主要原因是氧化膜中含有较多的 α - Al_2O_3 , 其增强了膜层的显微硬度值, 同时随着膜层厚度的提高, 膜层的致密度上升也增强了显微硬度值。7A04 铝合金黑色微弧氧化膜的硬度值表明, 随着膜层厚度的增加, 黑色复合陶瓷氧化膜层的硬度也逐渐增强, 其中 60 μm 厚度的黑色陶瓷氧化膜层的硬度最高为 916 HV, 接近 1 000 HV 的水平, 明显高于同样厚度 7075 铝合金黑色氧化陶瓷膜的硬度值。另外, 2A12 铝合金表面厚度 60 μm 黑色氧化膜的硬度为 904 HV, 也接近 1 000 HV。可见, 铝合金基体材质对相同厚度的黑色微弧氧化膜层的硬度有一定影响, 这是因为基体的合金元素在微弧氧化过程中会影响膜层的致密性和孔隙率, 从而导致其硬度值的差异。

表2 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的硬度试验

Table 2 Hardness test of 40~60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys

Sample	Thickness $T / \mu\text{m}$	Hardness / HV
7075	40	645
	50	731
	60	780
7A04	40	670
	50	790
	60	916
2A12	40	572
	50	788
	60	904

2.4 不同铝合金基体黑色微弧氧化膜层的电学性能

2.4.1 极化曲线结果

表3为三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的极化曲线参数, 其中, 自腐蚀电位 (E_c)、自腐蚀电流密度 (I_{corr})、Tafel 常数 (β_a 和 β_c) 是由 EC-lab 软件分析得出, 极化电阻 (R_p) 是根据 Sterne-Geary 公式计算得到的, 如式 (1) 所示。原则上, 自腐蚀电位越高, 自腐蚀电流密度越低, 样品的耐蚀性越好, 同时与自腐蚀电位相比, 自腐蚀电流密度的影响程度更大, 这是材料选择的重要标准。图5为三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的极化曲线, 从图 5a~5c 中可以看出,

表 3 三种铝合金 40~60 μm 黑色微弧氧化膜层的极化曲线参数

Table 3 Polarisation curve parameters of 40-60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys

Sample	Thickness $T/\mu\text{m}$	Corrosion potential E_c/V	Corrosion current $I_c/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Tafel constant $\beta_a/(\text{mA}\cdot\text{dec}^{-1})$	Tafel constant $\beta_c/(\text{mA}\cdot\text{dec}^{-1})$	Polarisation resistors $R_p/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
7075	40	-1.259	3.263	354.3	-111.4	0.861
	50	-1.160	0.322	134.8	-64.2	7.460
	60	-0.926	0.307	336.5	-199.1	9.670
7A04	40	-1.011	4.1	403.8	-157.6	0.125
	50	-0.941	0.317	132.4	-87.6	7.230
	60	-0.829	0.013 3	1 245.8	-159.7	14.621
2A12	40	-0.981	5.585	314.7	-116.2	0.540
	50	-0.749	0.835	203.2	-72.3	1.356
	60	-0.798	0.057	972.6	-128.2	10.689

7A04 铝合金表面 60 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层自腐蚀电流密度为 $13.3 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相比 40 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层降低约两个数量级，自腐蚀电位提高 200 mV。2A12 铝合金表面 60 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层自腐蚀电流密度 $0.057 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相比 40 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层降低约两个数量级，自腐蚀电位提高 200 mV。7A04 铝合金和 2A12 表面 60 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层极化电阻 R_p 分别为 $14.621 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $10.689 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。高于 7075 铝合金表面 60 μm 厚度的黑色微弧氧化膜层的极化电阻值，与极化曲线图谱相一致。7A04 铝合金和 2A12 铝合金表面 60 μm 的黑色微弧氧化膜

耐蚀性好于 7075 铝合金表面 60 μm 的黑色微弧氧化膜，表现出极好的耐蚀性能。7075 和 7A04 铝合金在阳极上极化行为显示出钝化的状态，在 60 μm 厚度下致密度达到最高且钝化程度最好。2A12 铝合金 60 μm 厚度下呈现钝化的状态，在 40 μm 和 50 μm 厚度下未产生钝化可能是内部致密层纵向裂纹导致腐蚀快速到达基体，与扫描电镜图片结论保持一致。三种铝合金耐蚀性都随着膜层厚度增加而提高。综合分析得出 7A04 铝合金和 2A12 铝合金的黑色微弧氧化膜在 60 μm 厚度下均有较好的耐腐蚀性。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_b)} \quad (1)$$

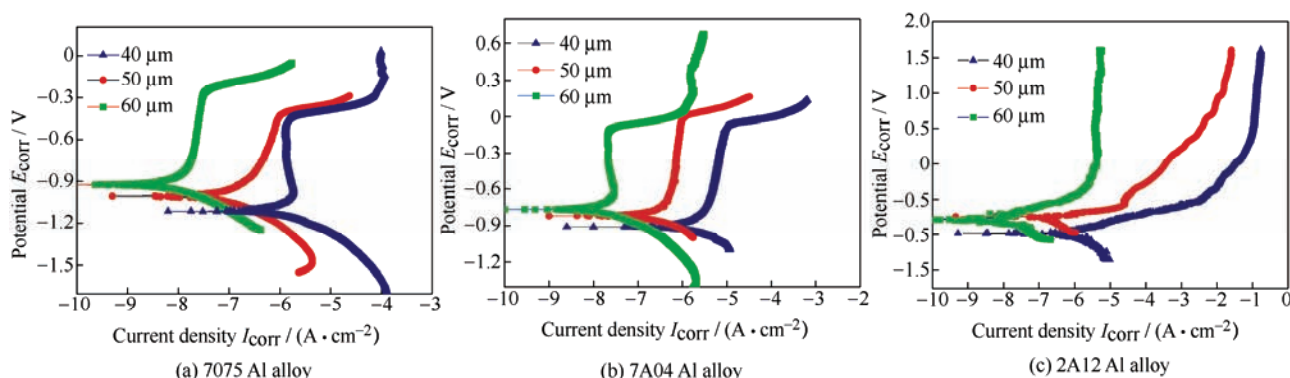


图 5 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的极化曲线

Fig. 5 Polarisation curves of 40-60 μm thickness black MAO coating on three Al-alloy

2.4.2 电化学测试阻抗结果

图 6 分别为三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化层在 3.5% NaCl 溶液浸泡 1~28 d 的 Nyquist 图和 Bode 图，H 代表加入黑色微弧氧化

膜层，B 代表白色微弧氧化膜层，白色微弧氧化膜层是采用相同工艺未添加石墨颗粒染料所制备。Nyquist 图可以看出随着浸泡时间的延长，黑色微弧氧化层的容抗弧逐渐减小；而在浸泡时

间相同时,黑色微弧复合膜层的阻抗随着材质的不同出现轻微的差异,在电化学反应过程中的容

抗弧直径最大,说明其电阻值更高,电荷转移过程难以进行,即耐腐蚀性能最好。在浸泡后期,

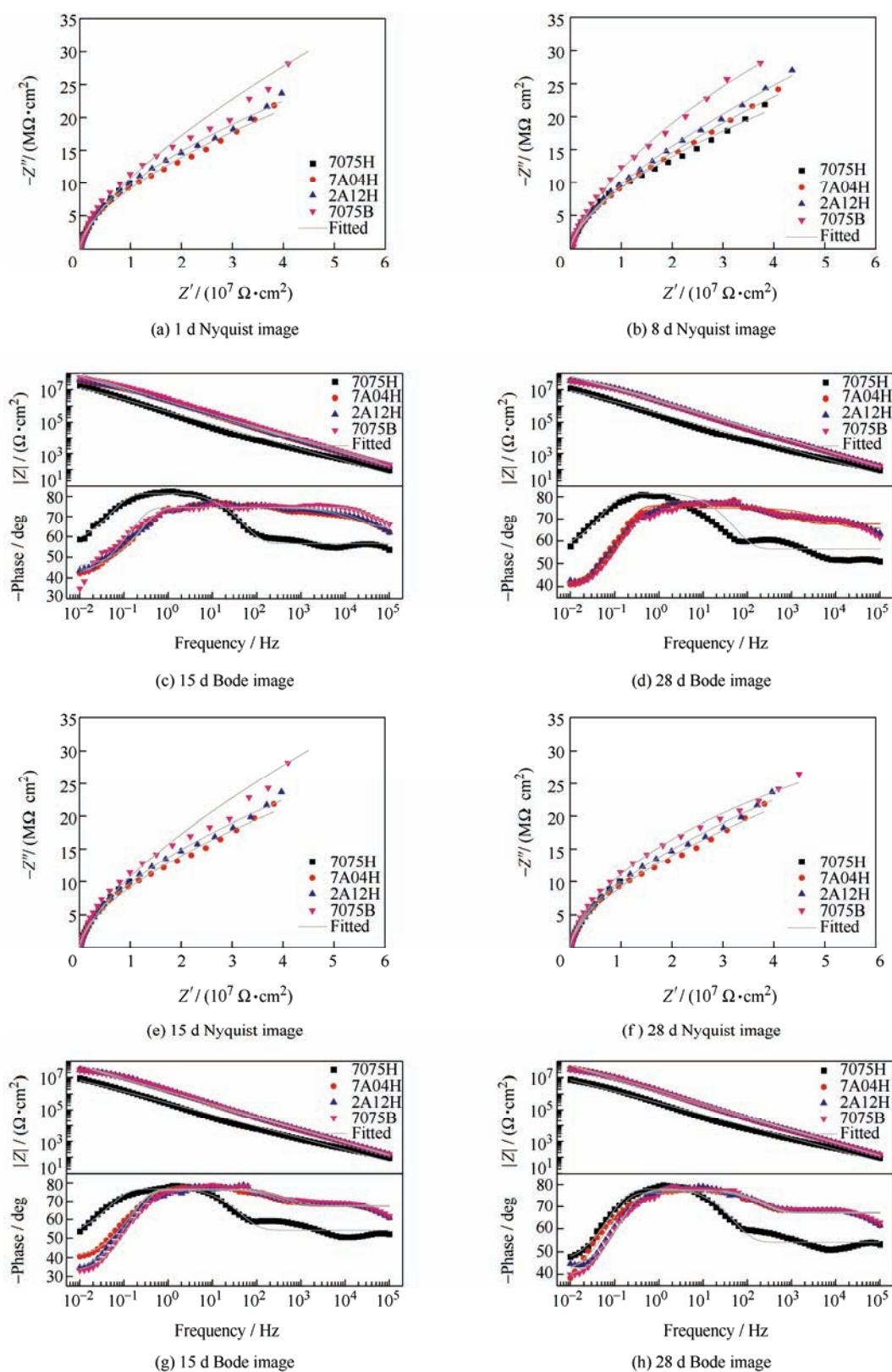


图6 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1~28 d 的 Nyquist 和 Bode 图
Fig. 6 Nyquist and Bode image of 40~60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys immersed in 3.5% NaCl solution for 1~28 d

不同铝合金材质的黑色微弧氧化层的容抗弧曲线呈现合并趋势。仅根据 Nyquist 图无法判定时间常数,但由于微弧氧化层由疏松层和致密层两部分组成,腐蚀介质能够从膜层孔隙或其他缺陷处通过,接触到基体并与基体发生反应,故一般认为,高频容抗弧代表疏松层的特点,低频容抗弧代表致密层与界面结合层的阻抗特点。从 Nyquist 图看出,浸泡初期 7075 白色微弧氧化膜的容抗半径最大膜层阻值最高,黑色微弧氧化膜中 2A12 的容抗半径最大。随着浸泡时间延长到第 28 d 时,7075 白色微弧氧化膜容抗半径呈现逐渐下降的趋势,但仍高于几种黑色氧化膜。7A04 和 2A12 的容抗半径基本一致,说明两种铝合金黑色微弧氧化膜长时间下的耐蚀性基本保持一致。根据前期测试 7075 铝合金白色微弧氧化膜层在三种铝合金基体上性能最佳,目前 7A04 和 2A12 两种铝合金基体的黑色微弧氧化膜层达到接近白色微弧氧化膜的优异耐蚀性能。

由 Bode 图综合分析可将铝合金表面微弧氧

化层的电化学过程分为三个阶段:第一阶段(1~8 d),浸泡初期腐蚀介质只能以膜层中微孔和微裂纹为通道穿过膜层到达基体,对基体造成腐蚀。因此,疏松层部分结构很快与腐蚀介质发生反应。7075 黑色微弧氧化层致密度较差采用图 7a 等效电路进行拟合。白色微弧氧化层及其他黑色微弧氧化层致密度较高采用图 7b 等效电路进行拟合。

第二阶段(8~15 d),浸泡中期随着腐蚀反应的进行,黑色微弧氧化层产生的中频相位角的值降低,四种膜层的低频相位角均有所减小。这说明,经过一定时间浸泡后膜层内部腐蚀产物不断生成并堆积,最终堵塞了微弧氧化层的微孔和微裂纹,腐蚀介质的扩散受到限制阻碍。微弧氧化层的扩散行为消失,7075 黑色微弧氧化层由于耐蚀性不好继续采用图 7a 进行拟合,其他两种铝合金黑色微弧氧化膜和 7075 白色微弧氧化膜随着钝化的形成抗蚀性能增强采用图 7c 的等效电路图进行拟合。

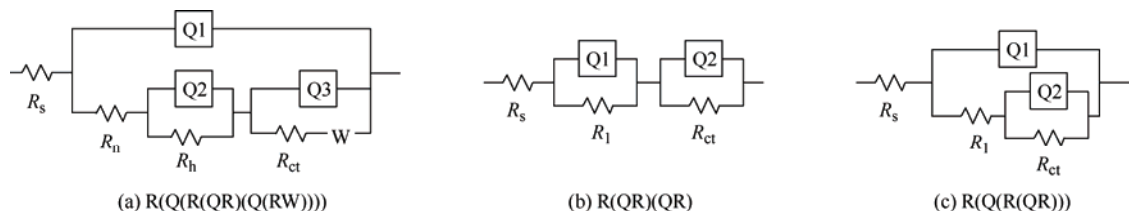


图 7 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1~28 d 的等效电路图

Fig. 7 Equivalent circuit diagram of 40~60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys immersed in 3.5% NaCl solution for 1~28 d

第三阶段(15~28 d),浸泡末期微弧氧化层中频区域相位角的值始终维持在 $75^\circ \sim 80^\circ$,表明形成的陶瓷膜层对腐蚀介质具有极好的屏障作用,与其截面形貌一致。但此阶段大量堆积的腐蚀产物使膜层产生内应力,致使大量裂纹产生,腐蚀介质便通过裂纹快速到达铝合金表面。7075 铝合金钝化能力提高,抗蚀性增强,与其他三种微弧氧化层抗蚀趋势一致且趋于平稳。7075 黑色抑弧氧化层和其他三种微弧氧化层采用图 7b 的等效电路图进行拟合。

根据表 4 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡 1~28 d 的阻抗拟合结果看出,随着膜厚度的增加,氧化膜的多孔层电阻 R_p 和界面阻挡电阻 R_t 增加。交换电流密度与界面阻挡电阻 R_t 成反比, R_t 值越大腐蚀电流密度越小,黑色白色微弧氧化膜对于耐蚀性都有显著提升。7A04 的黑色微弧氧化膜的耐蚀性较好,达到和 7075 白色微弧氧化膜相近的耐腐蚀性能。测试结果与前面极化曲线结果相一致。

表 4 三种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡 1~28 d 的阻抗拟合结果

Table 4 EIS fitting results of 40-60 μm thickness black MAO coating on three aluminium alloys immersed in 3.5% NaCl solution for 1-28 d

Sample	Time t / d	$Q_p-Y_o / (F \cdot \text{cm}^2)$	$0 < n < 1$	Polarisation resistors $R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_t-Y_o / (F \cdot \text{cm}^2)$	$0 < n < 1$	Charge-transfer resistors $R_t / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
7075	1	1.558×10^{-8}	0.686 4	1.224	3.023×10^{-7}	0.591 7	0.020 43
	8	1.174×10^{-8}	0.856 1	325.5	1.873×10^{-7}	0.657 1	12.57
	15	3.465×10^{-8}	0.796 2	505.5	4.497×10^{-8}	0.835 9	20.97
	28	6.415×10^{-7}	0.551	122.1	6.970×10^{-8}	0.885 7	51.54
7A04	1	1.687×10^{-8}	0.972 7	380.3	1.826×10^{-8}	0.787	15.87
	8	2.509×10^{-8}	0.764 6	335.4	1.839×10^{-7}	0.961 9	18.39
	15	1.203×10^{-8}	0.829 2	615	9.835×10^{-8}	0.829 2	47.28
	28	1.047×10^{-7}	0.693 6	229.4	1.313×10^{-8}	0.878 7	52.42
2A12	1	1.685×10^{-8}	0.955 1	415.2	1.639×10^{-8}	0.795 3	12.52
	8	2.217×10^{-8}	0.772 9	3210	1.508×10^{-8}	0.972 5	12.14
	15	1.128×10^{-8}	0.831 8	639.1	1.498×10^{-7}	0.999 6	40.17
	28	3.608×10^{-7}	0.749 8	226.5	1.916×10^{-7}	0.999 9	42.7
7075B	1	1.266×10^{-8}	0.840 6	428.2	1.257×10^{-8}	0.850 2	12.18
	8	1.008×10^{-8}	0.833 4	596	6.105×10^{-8}	0.990 2	38.81
	15	9.661×10^{-8}	0.834 8	475.3	7.384×10^{-8}	1	34.59
	28	8.836×10^{-8}	0.844 4	486.5	4.001×10^{-7}	0.741 7	54.49

2.5 不同铝合金基体不同厚度黑色微弧氧化膜层的耐磨性

因为 7A04 铝合金和 7075 铝合金同属 7 系相差不大, 故比较了 7075 和 2A12 的摩擦性能。图 8 所示分别为 7075 和 2A12 铝合金 40~60 μm 黑色微弧氧化膜层的摩擦曲线。表 5 为两种铝合金 40~60 μm 膜层的磨损率结果。图 8a 中可以看出三种膜层厚度的纳米复合微弧氧化层在摩擦磨损过程中的摩擦因数变化趋势均不同。在相同试验条件下, 40 μm 的黑色微弧氧化复合膜层的摩擦因数在最开始的 10 s 内迅速上升, 而后略有下降, 然后摩擦因数持续上升, 在 750 s 时摩擦因数略微稳定, 但稳定摩擦阶段的摩擦因数波动依然很大, 在 0.5~0.6 波动呈现反复磨合特征。厚度为 50 μm 的黑色微弧氧化复合膜层的摩擦因数曲线与厚度 40 μm 的黑色微弧氧化复合膜层的摩擦因数曲线形状相似, 但其在 500 s 时进入稳定摩擦阶段, 摩擦因数波动程度减弱且摩擦因数稳定在 0.45~0.52, 呈现反复磨合特征。膜层厚度为 60 μm 的黑色微弧氧化复合膜层, 在最开始 10 s 内迅速上升,

然后下降进入稳定阶段, 在 60 s 时进入稳定摩擦阶段, 且摩擦因数波动很小, 维持在 0.35~0.38。综合以上结果, 厚度 60 μm 的黑色微弧氧化复合膜层最早进入稳定阶段, 且稳定阶段的摩擦因数最低, 波动程度最小, 耐磨性最佳, 而且体积磨损率也最小为 $9.53 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。厚度较小的 40 μm 的黑色微弧氧化复合膜层表面含有大量的烧结后形成的胞状颗粒以及冷却过程中出现的微孔、微裂纹等, 因此, 膜层的摩擦因数较大。膜层厚度的增加, 提升了膜层的耐磨性, 从而降低膜层摩擦因数。从图 8b 可以看出在相同试验条件下, 40 μm 的黑色微弧氧化膜层的摩擦因数在最开始的 10 s 内迅速上升, 而后略有下降, 然后摩擦因数持续上升, 在 750 s 时摩擦因数略微稳定, 但稳定摩擦阶段的摩擦因数波动依然很大, 在 0.5~0.6 波动, 呈现反复磨合特征。50 μm 的黑色微弧氧化复合膜层的摩擦因数曲线形状相似, 在 120 s 时进入稳定摩擦阶段, 摩擦因数波动程度与 40 μm 的黑色微弧氧化膜层相比稍有减弱, 但摩擦因数稳定在 0.4~0.5, 呈现反复磨合特征。厚度为 60 μm 的黑

色微弧氧化复合膜层, 在最开始 10 s 内迅速上升, 然后下降进入稳定阶段, 在 60 s 时就进入稳定摩擦阶段, 且摩擦因数波动很小, 维持在 0.35~0.38。综合以上结果, 60 μm 的黑色微弧氧化膜层最早进入稳定阶段, 且稳定阶段的摩擦因数最低, 波动

程度最小, 耐磨性最佳。2A12 铝合金基体相比 7075 铝合金耐磨性能更好, 磨损面积最小, 磨损率最低达到 $6.01 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。这可能因为, 随着 60 μm 膜层总体厚度增加, 其膜层内部的致密度也增加, 增强了膜层的耐磨性。

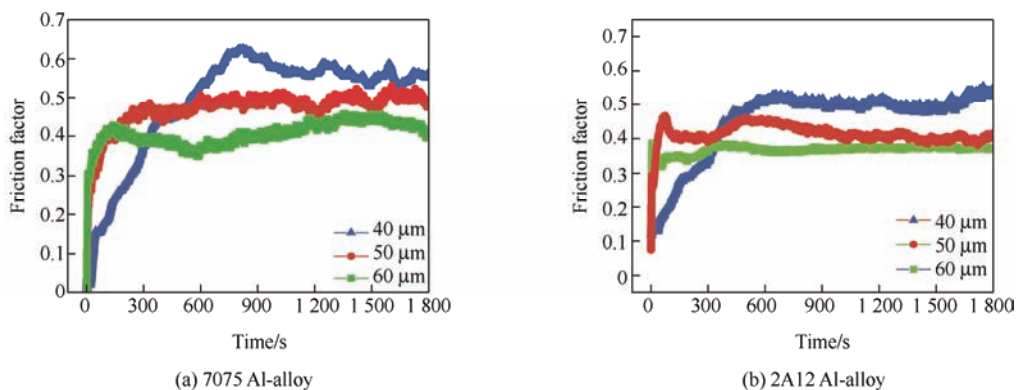


图 8 两种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的摩擦曲线

Fig. 8 Friction curves of 40-60 μm thickness black MAO coating on two aluminium alloys

表 5 两种铝合金 40~60 μm 厚度黑色微弧氧化膜层的磨损率结果

Table 5 Wear rate results of 40-60 μm thickness black MAO coating on two aluminium alloys

Sample	Thickness $T / \mu\text{m}$	Wear area S / mm^2	Wear rate $\delta / (\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m}))$	Sample	Thickness $T / \mu\text{m}$	Wear area S / mm^2	Wear rate $\delta / (\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m}))$
7075	40	4.28	2.75×10^{-4}	2A12	40	3.95	2.05×10^{-4}
	50	3.36	1.87×10^{-4}		50	3.12	1.52×10^{-4}
	60	1.72	9.53×10^{-5}		60	1.08	6.01×10^{-5}

3 结论

(1) 石墨颗粒有效地提高了铝合金微弧氧化膜层的整体性能, 石墨颗粒能够进入到黑色微弧氧化层中形成复合膜层, 并显著改善膜层微观形貌, 使致密度有所提高。不同厚度黑色微弧氧化对膜层的表面和截面微结构有一定的影响, 膜层厚度的增加, 表面烧结颗粒减小并逐渐填充表面孔隙率, 致密度大幅提高。

(2) 随着厚度的增加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 铝合金基体种类没有改变膜层内部的组织结构, 只是致密度有差异。

(3) 染色处理的黑色微弧氧化膜层改变了之前耐蚀性差的问题, 相比普通微弧氧化膜层达到了基本相同的耐蚀性, 在具有高硬度的同时兼顾了对腐蚀介质的物理屏障作用, 耐磨性也有很好的提高, 通过比较 2A12 铝合金基体制备的 60 μm 黑色微弧氧化膜层有着最好的综合性能。

参 考 文 献

- [1] 曹京宜, 方志刚, 陈晋辉, 等. 5083 铝合金表面单致密微弧氧化膜的制备及其性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(3): 251-258.
CAO Jingyi, FANG Zhigang, CHEN Jinhui, et al. Preparation and properties of single dense micro-arc oxide film on 5083 aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2020, 40(3): 251-258. (in Chinese)
- [2] 郭克星. 铝合金研究的进展[J]. 热处理, 2021, 36(5): 7-11.
GUO Kexing. Advances in the study of aluminium alloys[J]. Heat Treatment, 2021, 36(5): 7-11. (in Chinese)
- [3] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115-2141.
DENG Yunlai, ZHANG Xinming. Advances in aluminum and aluminum alloy materials[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141. (in Chinese)
- [4] 吴颖, 温彤, 朱曾涛. 7×××系铝合金时效处理的研究现

- 状及应用进展[J]. 材料导报, 2012, 26(15): 114-118.
- WU Ying, WEN Tong, ZHU Zengtao. Research status and application progress of aging treatment of 7××× series aluminum alloys[J]. Materials Journal, 2012, 26(15): 114-118. (in Chinese)
- [5] 王艳秋, 王岳, 陈派明, 等. 7075 铝合金微弧氧化涂层的组织结构与耐蚀耐磨性能[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 455-461.
- WANG Yanqiu, WANG Yue, CHEN Paiming, et al. Organizational structure and corrosion and wear resistance of 7075 aluminum alloy micro-arc oxide coatings[J]. Journal of Metals, 2011, 47(4): 455-461. (in Chinese)
- [6] 王兵, 李建洲, 张龙飞, 等. 7A04 铝合金接头等温锻造成形工艺研究[J]. 航天制造技术, 2015(5): 30-32.
- WANG Bing, LI Jianzhou, ZHANG Longfei, et al. Research on isothermal forging and forming process of 7A04 aluminum alloy joints[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2015(5): 30-32. (in Chinese)
- [7] 申学军. 2A14 铝合金挤压件微观组织及性能强化机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- SHEN Xuejun. Study on the microstructure and performance strengthening mechanism of 2A14 aluminum alloy extrusions[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [8] 孟富新. 形变 2A14 铝合金的时效析出行为和力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- MENG Fuxin. Ageing precipitation behavior and mechanical properties of deformed 2A14 aluminum alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [9] 罗先甫, 查小琴, 夏申琳. 2×××系航空铝合金研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(9): 17-25.
- LUO Xianfu, CHA Xiaoqin, XIA Shenlin. Research progress of 2××× series aerospace aluminum alloys[J]. Light Alloy Processing Technology, 2018, 46(9): 17-25. (in Chinese)
- [10] 唐慧慧, 孙琳, 陈琼, 等. 7N01 铝合金微弧氧化膜的腐蚀行为[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(7): 410-415.
- TANG Huihui, SUN Lin, CHEN Qiong, et al. Corrosion behavior of 7N01 aluminum alloy micro-arc oxide films[J]. Electroplating and Finishing, 2020, 39(7): 410-415. (in Chinese)
- [11] 赵华星, 孙晓峰, 宋巍, 等. 微弧氧化技术在铝合金腐蚀防护中的应用研究与发展[J]. 材料导报, 2021, 3(21): 21236-21242.
- ZHAO Huaxing, SUN Xiaofeng, SONG Wei, et al. Research and development of micro-arc oxidation technology in corrosion protection of aluminum alloys[J]. Materials Guide, 2021, 3(21): 21236-21242. (in Chinese)
- [12] 徐克, 肖书彬, 刘艳辉, 等. 铝合金微弧氧化膜在高温盐水中的耐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1): 17-22.
- XU Ke, XIAO Shubin, LIU Yanhui, et al. Study on the corrosion resistance of aluminum alloy micro-arc oxide film in high temperature brine[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2013, 33(1): 17-22. (in Chinese)
- [13] 惠鑫刚, 魏向禹, 陈涛, 等. 铝合金微弧氧化工艺机理及其研究方向[J]. 冶金与材料, 2020, 40(4): 62-63.
- HUI Xingang, WEI Xiangyu, CHEN Tao, et al. Micro-arc oxidation process mechanism of aluminum alloy and its research directions[J]. Metallurgy and Materials, 2020, 40(4): 62-63. (in Chinese)
- [14] 任铁钢, 高兴, 黄秋硕, 等. 微弧氧化技术在金属防腐方面的应用研究进展[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2020, 50(3): 305-316.
- REN Tiegang, GAO Xing, HUANG Qiushuo, et al. Research progress on the application of micro-arc oxidation technology in metal corrosion protection[J]. Journal of Henan University (Natural Science Edition), 2020, 50(3): 305-316. (in Chinese)
- [15] 田卫平, 郭良帅, 王宇航, 等. Cu/Ag 活化对微弧氧化涂层表面化学镀层生长及耐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(4): 573-582.
- TIAN Weiping, GUO Liangshuai, WANG Yuhang, et al. Effect of Cu/Ag activation on the growth and corrosion resistance of micro-arc oxide coatings[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2022, 42(4): 573-582. (in Chinese)
- [16] 杨胜, 张慧杰, 向午渊, 等. 表面处理工艺对 TC4 钛合金微弧氧化膜层及电偶电流的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 905-908.
- YANG Sheng, ZHANG Huijie, XIANG Wuyuan, et al. Influence of surface treatment process on the micro-arc oxide film layer and galvanic current of TC4 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2021, 41(6): 905-908. (in Chinese)
- [17] 李昊宸, 王赫男, 马雪菲. 铝合金微弧氧化工艺研究现状[J]. 热加工工艺, 2021, 50(22): 1-5.
- LI Haochen, WANG Henan, MA Xuefei. Current status of research on micro-arc oxidation process for aluminum alloys[J]. Thermal Processing Technology, 2021, 50(22): 1-5. (in Chinese)

- [18] 宋娜, 强巍, 陈震, 等. 微弧氧化对 6061 铝合金衬套尺寸精度及性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(6): 107-111.
- SONG Na, QIANG Wei, CHEN Zhen, et al. Effect of micro-arc oxidation on the dimensional accuracy and performance of 6061 aluminum alloy bushings[J]. Materials Protection, 2021, 54(6): 107-111. (in Chinese)
- [19] 刘竝. 2A12 铝合金微弧氧化膜电化学腐蚀性能研究[J]. 失效分析与预防, 2020, 15(5): 305-311.
- LIU Bing. Study on the electrochemical corrosion performance of 2A12 aluminum alloy micro-arc oxide film[J]. Failure Analysis and Prevention, 2020, 15(5): 305-311. (in Chinese)
- [20] 李涛, 张鹏, 卢松涛, 等. 铝合金表面 $\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 微弧氧化涂层的制备及其热控性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 8-13.
- LI Tao, ZHANG Peng, LU Songtao, et al. Preparation of $\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ micro-arc oxide coatings on aluminum alloys and their thermal control properties[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 8-13. (in Chinese)
- [21] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 10.
- ZHU Zufang. Anodizing and surface treatment technology for aluminum alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press Industrial, 2010: 10. (in Chinese)
- [22] 穆耀钊, 叶芳霞, 戴君, 等. 微弧氧化及硬质阳极氧化对 7050 铝合金表面氧化膜层的影响[J]. 材料保护, 2020, 53(6): 83-87.
- MU Yaozhao, YE Fangxia, DAI Jun, et al. Effect of micro-arc oxidation and hard anodizing on the surface oxide film layer of 7050 aluminum alloy[J]. Materials Protection, 2020, 53(6): 83-87. (in Chinese)
- [23] 龙迎春, 李文芳, 张果戈, 等. 添加剂 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 对 6063 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜结构与性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(5): 388-392.
- LONG Yingchun, LI Wenfang, ZHANG Guoge, et al. Effect of additive $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ on the structure and properties of black ceramic film for micro-arc oxidation of 6063 aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2012, 32(5): 388-392. (in Chinese)
- [24] 邵忠财, 康凤娣, 郝清伟, 等. LF4 铝合金微弧氧化膜的性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 528-532.
- SHAO Zhongcai, KANG Fengdi, HAO Qingwei, et al. Properties of LF4 aluminum alloy micro-arc oxide films[J]. Journal of Materials Research, 2006, 20(5): 528-532. (in Chinese)
- [25] 徐新华, 董虹星, 陈丽英. 6063 铝合金表面微弧氧化陶瓷层制备和性能试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2019, 47(9): 32-36.
- XU Xinhua, DONG Hongxing, CHEN Liying. Experimental study on the preparation and performance of micro-arc oxide ceramic layer on the surface of 6063 aluminum alloy[J]. Light Alloy Processing Technology, 2019, 47(9): 32-36. (in Chinese)
- [26] 曹国平, 宋若希, 卢俊鹏, 等. 电流密度对 7075 铝合金微弧氧化膜层组织与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2021, 50(8): 77-80.
- CAO Guoping, SONG Ruoxi, LU Junpeng, et al. Influence of current density on the organization and properties of micro-arc oxide film of 7075 aluminum alloy[J]. Thermal Processing Technology, 2021, 50(8): 77-80. (in Chinese)
- [27] XUE W B, WANG C, TIAN H, et al. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21): 8695-8701.
- [28] 王玉洁, 张鹏, 王选, 等. 氧气流量对 LY12 铝合金微弧氧化膜致密性的影响[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 86-92.
- WANG Yujie, ZHANG Peng, WANG Xuan, et al. Effect of oxygen flow rate on the denseness of micro-arc oxide film of LY12 aluminum alloy[J]. Materials Engineering, 2019, 47(5): 86-92. (in Chinese)
- [29] 陈振宁, 雍兴跃, 陈晓春. 镁合金微弧氧化膜中微缺陷问题研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(1): 1-8.
- CHEN Zhenning, YONG Xingyue, CHEN Xiaochun. Progress of research on micro-defects in micro-arc oxide films of magnesium alloys[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2022, 42(1): 1-8. (in Chinese)
- [30] 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. Growth process of black micro-arc oxide ceramic films on aluminum alloys[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3430-3438. (in Chinese)
- [31] 杜春燕, 赵晖, 赵海涛, 等. LY12 铝合金表面黑色微弧氧化陶瓷膜的制备[J]. 材料保护, 2019, 52(12): 63-68.
- DU Chunyan, ZHAO Hui, ZHAO Haitao, et al. Preparation of black micro-arc oxide ceramic film on the surface of LY12 aluminum alloy[J]. Materials Protection,

- 2019, 52(12): 63-68. (in Chinese)
- [32] 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]. 黑龙江科技大学学报, 2019, 29(4): 437-441.
- QIU Zhaozhong, ZHANG Shangshang, WANG Jianyong, et al. Preparation of black film layer of aluminum alloy micro-arc oxidation and its coloration mechanism[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2019, 29(4): 437-441. (in Chinese)
- [33] DU C, ZHAO H, DAI Z, et al. The preparation and properties of black coating by micro arc oxidation on 2A12 aluminum alloy[J]. Materials Letters, 2019, 236: 723-726.

作者简介: 刘磊, 男, 1996 年出生, 硕士。主要研究方向为铝合金微弧氧化防腐涂层。

E-mail: 740492839@qq.com

张伟 (通信作者), 女, 1980 年出生, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师。主要研究方向为铝合金、镁合金微弧氧化防腐涂层。

E-mail: weizhang@imr.ac.cn