

电参数对镁合金微弧氧化膜厚度的影响

张荣发^{1,2}, 单大勇¹, 陈荣石¹, 韩恩厚¹

(1. 中国科学院 金属研究所 材料环境腐蚀中心, 沈阳 110016;

2. 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013)

摘要: 在自行研制的电解液中, 采用四因素三水平正交实验, 系统研究频率、占空比、电流密度和终电压对 AZ91HP 镁合金氧化膜厚度的影响。结果表明, 各因素的主次顺序为终电压 > 电流密度 > 占空比 > 频率。终电压对氧化膜厚度影响显著, 电流密度对氧化膜厚度有影响但不显著, 占空比和频率对氧化膜厚度无显著影响。氧化膜层的耐蚀性并不是仅仅由厚度决定, 而是由多种因素综合作用的结果。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电参数; 厚度

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Effects of electric parameters on anodic coating thickness of micro arc oxidation on magnesium alloys

ZHANG Rong-fa^{1,2}, SHAN Da-yong¹, CHEN Rong-shi¹, HAN En-hou¹

(1. Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering,

Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The effects of four factors (frequency, duty cycle, current density and final voltage) with three levels on coating thickness formed on AZ91HP magnesium alloys were systematically studied by the orthogonal experiment in a process developed by the authors. The result of intuitionistic analysis showed that the order of affecting coating thickness was ranked as final voltage > current density > duty cycle > frequency. Variance analysis indicated that final voltage and current density separately affected the coating thickness significantly and to a less remarkable extent, but duty cycle and frequency had no obvious effects on it, respectively. The corrosion resistance of anodic coatings was not just determined by their thickness but by the integrated effect resulted from several factors.

Key words: magnesium alloy; micro arc oxidation; electric parameter; thickness

阳极氧化以及在此基础上发展起来的微弧氧化是提高镁合金耐蚀性的一种有效方法^[1-2], 而氧化膜厚度是决定其性能的一个重要因素, 如经典的 DOW17 工艺, 形成两相、两层的涂层, 其中底层是在低电压下形成, 呈浅绿色, 厚度约 5 μm , 主要用于涂漆的底层; 第二层是在高电压下形成的, 呈深绿色, 厚度约 30 μm , 脆性相对较高, 但耐磨性和耐蚀性较好^[3]。影响氧化膜厚度的主要因素有电解液的组成和浓度^[4-5]以

及电参数等^[6-11]。电流密度、终电压以及氧化时间对氧化膜厚度具有很大的影响, 如随着氧化时间延长或终电压增加, 氧化膜厚度增加^[6-8]; 在氧化时间保持一定的情况下, 微弧氧化陶瓷层厚度随电流密度增大表现出近似线性增长关系^[1, 9]; 随着峰值电流密度增加, 厚度逐渐增加^[10]。以上关于电流密度、氧化时间和终电压对氧化膜厚度的影响, 均采用固定其他电参数, 研究某一电参数取不同值时氧化膜性能的变化。

当要获得最佳实验参数组合时, 以上研究方法不仅没有考虑电参数之间的相互作用, 而且实验工作量大^[11]。电参数除电流密度、终电压和电流密度外, 还包括其它因素如占空比和频率。本文作者采用四因素三水平正交实验, 研究了频率、占空比、电流密度和终电压对氧化膜厚度的影响。

1 实验

选择 AZ91HP 镁合金作为实验材料, 首先线切割并用硅胶密封留出试样面积 50 mm×60 mm, 再用 180~1 000 号的水砂纸由粗到细依次打磨, 然后在蒸馏水中清洗, 最后用丙酮擦洗并用热风吹干后置入干燥器中待用。采用国产微弧氧化电源, 它具有频率、占空比和电流密度连续可调的特点。

使用正脉冲恒流氧化, 电流波形见图 1。

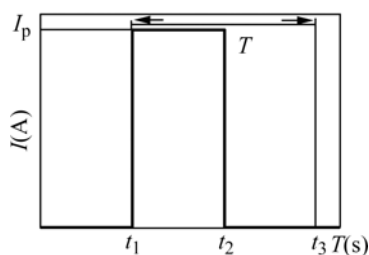


图 1 单脉冲电流波形示意图

Fig.1 Sketch diagram of unipolar pulse current

图 1 中的 I_p 为脉冲电流, t_2-t_1 为脉冲工作时间(t_p), t_3-t_2 为电流断开时间。一个脉冲的平均电流密度的计算公式 I_{ml} 为^[12]

$$I_{ml} = \frac{t_p \cdot I_p}{t} = \phi \cdot I_p \quad (1)$$

式中 ϕ 为占空比, t 为一个脉冲的时间。

选择频率、终电压、占空比和电流密度四因素三水平进行正交实验。正交实验因素水平见表 1。

实验所用电解液为含氟化物的中性溶液^[13], 体积

表 1 正交实验的各因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

Level	Frequency/ Hz	Duty Cycle/ %	Current Density/ (mA·cm ⁻²)	Final Voltage/ V
1	200	15	20	400
2	400	25	30	440
3	600	35	40	480

4 L, 放入不锈钢桶中(兼作阴极), 反应过程中通过冷却装置使电解液温度保持在 40 °C 以下。氧化实验前, 先设定好电流密度、频率和占空比, 当终电压达到实验值时, 立即停掉电源, 取出试样、清洗并用热风吹干。

微弧氧化膜厚度测量使用香港生产的 6000-FN1 涡流测厚仪。先使用相同的基体材料对测厚仪调零, 然后对氧化膜厚度进行测量。测量时, 尽量在氧化膜表面均匀地选择测量点, 为了避免实验误差, 在一个试样上要测量 10 组数据, 舍去最大值和最小值后, 对剩余值求平均值, 作为氧化膜厚度。耐蚀性的判据为 5% NaCl 中性盐雾实验, 即将氧化后的样品同时放入盐雾箱中, 336 h 后取出洗净, 根据 ASTM B537-70 进行评级。

2 结果与讨论

选择 $L_9(3^4)$ 正交实验表, 将各个因素依次放在正交表头的适当位置上^[14]。正交实验表以及实验结果见表 2。

正交实验数据分析使用直观分析法, 表 2 中的 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为各因素第一水平、第二水平和第三水平的氧化膜厚度的加和值。 k_1 、 k_2 、 k_3 分别为各因素相应水平的平均值, 即 K_1 、 K_2 、 K_3 分别除以 3。极差(R)为各因素相应水平的平均值 k_1 、 k_2 和 k_3 最大值与最小值之差, 它的大小反映了实验中各因素作用的大小, 极差大表明这个因素对指标的影响大, 通常为重要因素。

从表 2 的实验结果可见, 影响氧化膜厚度的主次顺序依次为终电压 > 电流密度 > 占空比 > 频率。

以各因素的水平作横坐标, 指标的加和值为纵坐标, 可画出因素与指标关系, 见图 2。

前面已经介绍, 氧化膜厚度与电解液的组成和浓度、电流密度和氧化时间等有关。本实验中电解液的组成和浓度都一样, 因此只有电流密度和氧化时间是变量, 这两个变量与终电压相关。从图 2 可以看出, 电流密度取一水平时氧化膜最厚, 这说明氧化膜厚度虽然主要与终电压有关, 但在终电压都一样的前提下, 还与达到最终电压所使用的电流密度有关, 现在还没有看到关于这方面的报道。可能由以下两个原因所引起: 测量氧化膜厚度时会产生误差; 在正交实验中, 当考虑电流密度对氧化膜厚度的影响时, 其他的电参数如终电压、占空比和频率均固定, 在此条件下, 电流密度不同, 氧化膜的组成和微观形貌可能不同^[15],

表2 氧化膜厚度正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment for coating thickness

L ₉	Frequency/Hz	Duty cycle/%	Current density/(mA·cm ⁻²)	Final voltage/V	Coating Thickness/μm	Rate
1	1	1	1	1	10	6
2	1	2	2	2	13	7
3	1	3	3	3	21	7
4	2	1	2	3	18	8
5	2	2	3	1	9	6
6	2	3	1	2	17	9
7	3	1	3	2	13	9
8	3	2	1	3	22	8
9	3	3	2	1	10	7
K ₁	44	41	49	29		
K ₂	44	44	41	43		
K ₃	45	48	43	61		
K ₁	14.7	13.7	16.3	9.7		
K ₂	14.7	14.7	13.7	14.3		
K ₃	15	16	14.3	20.3		
R	0.3	2.3	2.6	10.6		

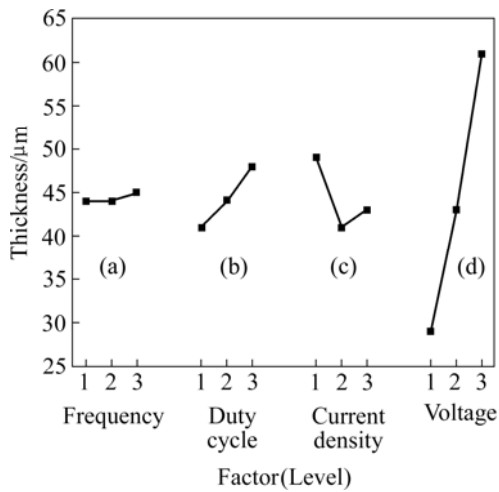


图2 各因素对氧化膜厚度的影响

Fig.2 Effects of factors on thickness of anodic coatings: (a) Frequency; (b) Duty cycle; (c) Current density; (d) Voltage

氧化膜厚度也不同。为了将实验条件改变引起的数据波动同实验误差引起的数据波动区别开来，对正交实验的结果处理就必须采用方差分析方法，而不能使用直观分析法^[14]。鉴于频率对氧化膜厚度影响最小，因此固定频率为 600 Hz，选择终电压、电流密度和占空比三个因素，进行三因素三水平正交实验，结果见表 3。

$$Q_T = \sum_{i=1}^9 x_i^2 \tag{2}$$

$$S_T = Q_T - CT = 2333 - 2147 = 186 \tag{3}$$

$$S_A = Q_A - CT = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 K_{1j}^2 - CT = \frac{1}{3}(32^2 + 44^2 + 63^2) - 2147 = 162.7 \tag{4}$$

$$S_B = Q_B - CT = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 K_{2j}^2 - CT = \frac{1}{3}(51^2 + 47^2 + 41^2) - 2147 = 16.7 \tag{5}$$

$$S_C = Q_C - CT = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 K_{3j}^2 - CT = \frac{1}{3}(45^2 + 45^2 + 49^2) - 2147 = 3.3 \tag{6}$$

$$S_e = S_T - S_A - S_B - S_C = 186 - 162.7 - 16.7 - 3.3 = 3.3 \tag{7}$$

实验数据采用方差分析法进行处理，表 3 中的 K_{1j}、K_{2j}、K_{3j} 分别为各因素第一水平、第二水平和第

三水平氧化膜厚度的加和值。

表 3 实验结果分析

Table 3 Analysis of experiment results

L_9	A(final voltage/V)	B(current density/(mA·cm ⁻²))	C(duty cycle/%)	Error	Coating thickness/ μm
1	1(400)	1(20)	1(15)	1	11
2	1	2	2	2	11
3	1	3	3	3	10
4	2(440)	1	2(25)	3	16
5	2	2(30)	3	1	15
6	2	3	1	2	13
7	3(480)	1	3(35)	2	24
8	3	2	1	3	21
9	3	3(40)	2	1	18
K_{1j}	32	51	45	44	$T=139$
K_{2j}	44	47	45	48	$CT=T^2/9$
K_{3j}	63	41	49	47	$=2147$
S_j	162.7	16.7	3.3	3.3	$Q_T=2333$

采用式(8), 可以计算出因素水平的改变引起的平均偏差平方和与误差偏差平方和的比值即 F 值, 结果列于表 4 中。

$$F_A = \frac{S_A / f_A}{S_e / f_e}, F_B = \frac{S_B / f_B}{S_e / f_e}, F_C = \frac{S_C / f_C}{S_e / f_e} \quad (8)$$

根据 $F_{0.01}(2, 2) \geq F_A > F_{0.05}(2, 2)$, 表示终电压对氧化膜厚度影响显著, 记为“*”;

$F_{0.10}(2, 2) \geq F_B > F_{0.25}(2, 2)$, 表示电流密度对氧化膜厚度的影响不显著但有影响, 记为“[*]”;

而 $F_C \leq F_{0.25}(2, 2)$, 表示占空比对氧化膜厚度无显著影响, 不作记号。

氧化膜厚度与作用在陶瓷层上的能量有关^[16], 它是单个脉冲能量与总脉冲数的乘积, 而单个平均脉冲能量 E_p 定义为^[17]

$$E_p = \int_0^{t_p} U_p I_p dt \quad (9)$$

式中 U_p 为脉冲电压, I_p 为脉冲电流, t_p 为脉冲工作时间。

根据式(9), 如果频率保持恒定(频率为一个脉冲时间 t 的倒数), 电压越高, 平均脉冲的能量越大, 氧化膜厚度也越厚, 因此终电压对氧化膜的厚度影响显著。

平均脉冲能量还与脉冲电流有关, 但本实验的结果为电流密度对氧化膜的厚度影响不显著。这是因为在本实验中, 当电流密度增加时, 一方面单个平均脉冲能量也增加, 导致氧化膜的组成以及氧化膜的表面形貌产生一些区别, 从而对氧化膜的厚度有一定的影响; 另一方面, 其他的电参数如终电压、频率和占空比是固定的, 达到同样的终电压所需时间减少。虽然单个脉冲的能量增加了, 但是脉冲数量减少, 使得总脉冲能量变化不大, 因而电流密度对氧化膜厚度影响不显著。

另外, 根据式(9), 单个脉冲的能量与脉冲工作时间也就是与占空比有关, 而在本实验中, 占空比对氧化膜的厚度影响不大, 两者之间并不矛盾。因为本实验采用恒流氧化即 I_{m1} 恒定, 根据式(1), 占空比越大, 脉冲电流越小, 使得平均脉冲能量变化不大, 即占空比对氧化膜厚度影响不大。

当频率发生变化时, 由于是恒流氧化, 即作用在陶瓷层上的能量相差不大, 电场的驱动力也近似相同, 陶瓷层的生长速度基本不变, 最终陶瓷层的厚度也变化不大^[16], 因而频率对氧化膜厚度无显著影响。

样品 7 的膜厚为 13 μm, 比样品 8 和样品 3 的膜厚要薄, 却具有最好的耐蚀性, 这说明并不是氧化膜的厚度越厚耐蚀性越好。根据 9 个氧化样品盐雾实验后评级数以及它们的膜厚(表 2), 可得出氧化样品的耐蚀性与厚度之间的关系, 见图 3。从图 3 可见, 氧化膜层的耐蚀性与厚度之间不存在简单的相关性, 数据

表 4 方差分析结果

Table 4 Results of variance analysis

Source	Sum of square, S	Freedom, f	Mean of square, (S/f)	F value	Importance
A	162.7	2	81.4	50.90	*
B	16.7	2	8.4	5.25	[*]
C	3.3	2	1.6	1.00	
Error	3.3	2	1.6		
Total variation	186.0	8			

$$F_{\alpha}: F_{0.25}(2, 2)=3, F_{0.10}(2, 2)=9, F_{0.05}(2, 2)=19, F_{0.01}(2, 2)=99$$

分散性较大。

氧化膜的耐蚀性与氧化膜厚度^[18-19]、组成^[20]和表面孔隙率^[21]等密切相关。本实验中使用的电解液完全一样, 因此影响氧化膜耐蚀性的因素主要为氧化膜的厚度和孔隙率, 并且孔隙率越小、氧化膜厚度越厚耐蚀性越好。因为厚度更厚的氧化膜能更好地阻挡腐蚀性物质如 Cl^- 从溶液中扩散进入氧化膜中, 从而对基体进行更好保护^[18]。而氧化膜的腐蚀起始于多孔处^[21], 因此孔隙率低意味着更高的耐蚀性。因此, 当电参数改变后, 氧化膜的孔隙率和厚度随着改变。当氧化膜的孔隙率较小而厚度较厚时, 此时氧化氧化样品的耐蚀性较好; 相反, 若孔隙率较大而厚度又较薄时, 氧化样品的耐蚀性较差; 如氧化膜的孔隙率较大, 虽然此时氧化膜厚度增加了, 但陶瓷层的耐蚀性反而下降^[22], 因此氧化样品的耐蚀性与厚度之间没有一一对应关系。

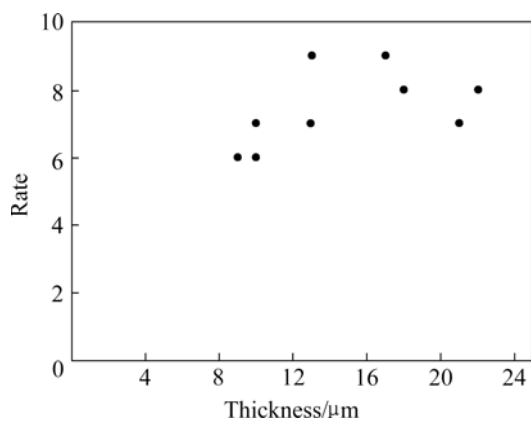


图 3 氧化膜的耐蚀性与厚度的关系

Fig.3 Dependence of corrosion resistance on coating thickness

3 结论

利用四因素三水平正交实验, 研究了终电压、频率、占空比和电流密度对镁合金微弧氧化膜厚度的影响。各因素的主次顺序为终电压 > 电流密度 > 占空比 > 频率。方差分析表明: 终电压对氧化膜厚度影响显著, 电流密度对氧化膜厚度有影响但不显著, 占空比和频率对氧化膜厚度无显著影响。氧化膜的耐蚀性不仅仅由厚度决定, 而是由孔隙率、厚度等因素综合作用的结果。

REFERENCES

[1] Guo H F, An M Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D

magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance[J]. Applied Surface Science, 2005, 246: 229-238.

[2] Hsiao H Y, Tsai W T. Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190: 299-308.

[3] 霍宏伟, 郑志国, 李明升, 张 轲, 曹中秋. 镁合金的阳极氧化研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1345-1348. HUO Hong-wei, ZHENG Zhi-guo, LI Ming-sheng, ZHANG Ke, CAO Zhong-qiu. Investigation on anodization of magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(9): 1345-1348.

[4] Hsiao H Y, Tsung H C, Tsai W T. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 127-134.

[5] Fukuda H, Matsumoto Y. Effects of Na_2SiO_3 on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2135-2142.

[6] 钱建刚, 李 狄, 王学力, 郭宝兰. 硅酸钠浓度对镁合金阳极化的影响[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(1): 28-31.

QIAN Jian-gang, LI Di, WANG Xue-li, GUO Bao-lan. Effects of concentration of sodium silicate on anodizing for magnesium alloys[J]. Materials Science & Technology, 2006, 14(1): 28-31.

[7] 蒋百灵, 夏 天, 时惠英, 雷念民. 镁合金微弧氧化陶瓷层的绝缘强度及耐蚀性的研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 82-85.

JIANG Bai-ling, XIA Tian, SHI Hui-ying, LEI Nian-min. Study of impedance characteristic and corrosion resistance properties of ceramic coating by micro arc oxidation on magnesium alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(2): 82-85.

[8] Blawert C, Heitmann V, Dietzel W, Nykyforchyn H M, Klapkiv M D. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 68-72.

[9] 郭洪飞, 安茂忠, 徐 莘, 霍慧彬. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1554-1557.

GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, XU Shen, HUO Hui-bin. Effects of current density on mechanism of micro-arc oxidization and property of ceramic coating formed on magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(10): 1554-1557.

[10] 罗胜联, 戴 磊, 周海晦, 柴立元, 旷亚飞. 镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 湖南大学学报, 2005, 32(3): 15-18.

LUO Sheng-lian, DAI Lei, ZHOU Hai-hui, CHAI Li-yuan, KUANG Ya-fei. Research on environmental-friendly anodizing process for magnesium alloys[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2005, 32(3): 15-18.

[11] Ma Y, Nie X, Northwood D O, Hu H. Systemic study of the

- electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 494: 296–301.
- [12] 张荣发, 李明升, 龙小丽, 何向明, 单大勇, 韩恩厚. 电参数对镁合金阳极氧化膜性能影响的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(11): 1829–1837.
- ZHANG Rong-fa, LI Ming-sheng, LONG Xiao-li, HE Xiang-ming, SHAN Da-yong, HAN En-hou. Research progress in effects of electric parameters on properties of anodic coatings on magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(11): 1829–1837.
- [13] ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou. Two-step anodization of AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 488/489: 653–656.
- [14] 栾 军. 实验设计的技术与方法[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987: 12.
- LUAN Jun. The technology and method of experiment design[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1987: 12.
- [15] Khaselev O, Weiss D, Yahalom J. Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1757–1761.
- [16] 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(3): 141–143.
- ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. Effect of energy parameters on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(3): 141–143.
- [17] Wang Y M, Jia D C, Guo L X, Lei T Q, Jiang B L. Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90: 128–133.
- [18] Duan H P, Du K Q, Yan C W, Wang F H. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 2898–2908.
- [19] 王燕秋, 王 佳, 张际标. 镁合金微弧氧化过程中不同电压下获得膜层的性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(5): 267–270.
- WANG Yan-qiu, WANG Jia, ZHANG Ji-biao. Properties of anodic coatings on AZ91D Mg alloys during micro-arc oxidation process[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(5): 267–270.
- [20] Liang J, Guo B G, Tian J, Liu H W, Zhou J F, Liu W M, Xu T. Effects of NaAlO₂ on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 199: 121–126.
- [21] Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P, Schneider H G. Structure and properties of ANOF layers[J]. *Crystal Research and Technology*, 1984, 19(1): 93–99.
- [22] 郝建民, 陈 宏, 张荣军, 蒋百灵. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 988–991.
- HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun, JIANG Bai-ling. Corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidization ceramic coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 988–991.

(编辑 陈爱华)