

脉冲电流宽度对镁合金微弧氧化过程的影响

葛延峰, 蒋百灵, 刘东杰

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

摘要: 为了揭示脉冲电流宽度对 AZ31B 镁合金微弧氧化过程的影响规律, 利用示波器记录电流波形, 借助涡流测厚仪测量陶瓷层厚度, 采用扫描电子显微镜观察陶瓷层表面和截面形貌, 根据电压变化曲线计算微弧氧化过程能量消耗。结果表明, 随着脉宽由 15 μs 增至 90 μs , 起弧时间由 358 s 缩短至 25 s, 起弧电压先降低后升高并在脉宽 30 μs 时达到最小值 183 V; 陶瓷层表面放电微孔孔径增大, 微孔数量减少, 陶瓷层厚度增加但致密度下降; 起弧过程能量消耗随脉宽增大先降低后升高, 并在脉宽为 30 μs 时达到最小值 3.9 kJ; 陶瓷层生长过程能量消耗随脉宽增大近似成倍增加; 单位厚度陶瓷层的生长能耗先降低后平稳增长, 同样在脉宽 30 μs 时达到最小值 10.2 kJ。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 脉宽; 能量消耗

中图分类号: TG174.4; TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-1948-05

微弧氧化^[1-4] (Micro-arc Oxidation, MAO) 技术以铝、镁、钛等有色金属及其合金为阳极, 不锈钢做阴极, 置于脉冲电场环境的电解液中, 在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下使金属表面产生微弧放电而生成一层与基体以冶金方式结合的陶瓷质氧化膜。铝、镁合金经微弧氧化技术处理后极大提高了材料表面的硬度、耐磨、耐蚀、耐压绝缘及抗高温冲击等特性, 同时工艺过程无限制元素加入和污染物排放被誉为清洁处理^[5,6], 但微弧氧化工艺处理成本过高限制其工业化应用^[7]。众多文献研究表明^[4,6,7]微弧氧化工艺既不消耗阴极又不消耗电解液溶质元素, 仅依靠电源能量供给实现金属自我氧化, 因此能量消耗成为微弧氧化处理过程的主要成本。

电参量输出模式是影响微弧氧化过程能量消耗的主要因素之一^[7], 直流脉冲微弧氧化电源因成膜效率高且膜层性能优异进而得到广泛应用^[8,9]。目前, 国内外关于镁合金微弧氧化技术的研究主要集中在电解液及电参数对陶瓷层微观结构和性能的影响等方面^[10-14], 而脉冲电流宽度对镁合金微弧氧化过程能量消耗的影响规律尚不明确。针对工艺环保、涂层性能优异的微弧氧化技术主成本构成中能量消耗过高限制其推广应用这一工程学问题, 本工作研究脉冲电流宽度对 AZ31B 镁合金微弧氧化起弧时间、起弧电压、陶瓷层厚度以及微观形貌的影响, 并计算能量消耗, 明确脉宽对镁合金微弧氧化过程的影响规律, 为降低

微弧氧化过程能量消耗及实现微弧氧化技术的推广应用提供理论依据。

1 实验

采用的试样材料是 AZ31B 镁合金, 其化学成分 (质量分数) 为 Al 2.5%~3.5%, Mn 0.2%~1.0%, Zn 0.6%~1.4%, Ca 0.04%, Si 0.05%, Cu 0.01%, 余量为 Mg。试样尺寸为 100 mm×50 mm×2 mm, 并在其顶端钻一个 $\phi 2$ mm 的通孔用于连接阳极。微弧氧化电解槽容量为 50 L, 内置不锈钢板作为阴极, 样品作为阳极, 按浓度 10 g/L 硅酸钠 (分析纯, 西安三浦精细化工)、5 g/L 氢氧化钾 (分析纯, 西安三浦精细化工)、8 g/L 氟化钾 (分析纯, 西安三浦精细化工) 以及少量无机添加剂加入去离子水中配置电解液。采用西安理工大学研制的 MAO-III 型直流脉冲电源进行微弧氧化处理, 电源模式为脉冲电流控制。电源输出参数控制示意图如图 1 所示, 其中 I_p 为脉冲电流, Δt 为电流导通时间即脉冲宽度 (以下简称脉宽), N 为频率, 3 个电参量均独立可变。设置 I_p 为 50 A, N 为 500, Δt 分别为 15、30、60、90 μs 进行微弧氧化处理, 试样表面出现弧光放电现象后继续通电处理 5 min。微弧氧化工艺流程为: 表面打磨清洗→微弧氧化→去离子水清洗→干燥。

采用 TDS-1002B 型数字示波器对单脉冲电流波形进行检测; JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观

收稿日期: 2014-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51071121); “十二五” 国家科技支撑计划资助 (2011BAE22B05)

作者简介: 葛延峰, 男, 1985 年生, 博士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: geyanf@163.com

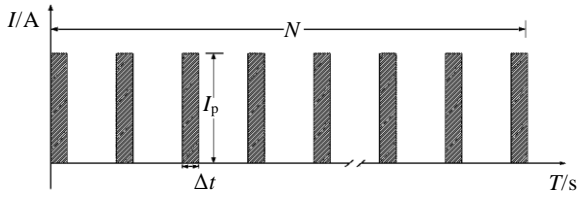


图 1 电源输出参数示意图

Fig.1 Schematic drawing of controlling parameter on power source

察陶瓷层表面和截面形貌；TT-240 型涡流测厚仪测量陶瓷层厚度，试样正反面各取 5 个点，对所测数据求平均值。

微弧氧化过程能量消耗指通电过程中直流脉冲电源输出的总能量，从图 1 可知能量消耗 Q 为通电时间内作用于两极间单脉冲能量的集合，因而可用式(1)计算能量：

$$Q = \sum_{i=1}^{N \cdot T} W_{si} \quad (1)$$

式中， N 代表频率， T 为通电时间，单位为 s， W_{si} 指单个脉冲所蕴含能量，为脉冲电流 I_p 、电压 U_t 及导通时间也就是脉宽 Δt 的乘积，单位为 J，计算式见式(2)：

$$W_{si} = I_p U_t \Delta t \quad (2)$$

根据电流等通量变换原理，可知脉冲电流 I_p 与平均电流 I_a 的关系见式(3)：

$$I_a = \sum_{i=1}^N \int_0^{\Delta t} I_{ip} dt \quad (3)$$

由于 I_p 保持不变，将式(3)进行转变可以得到式(4)：

$$I_a = I_p \Delta t N \quad (4)$$

通过式(2)和(4)对式(1)进行转化，最终可得到能量的计算公式见式(5)：

$$Q = I_a \int_0^T U_t dt \quad (5)$$

其中， U_t 为电压随时间变化函数， I_a 为平均电流， Q 为能量消耗。通电至镁合金试样表面均匀布满微弧放电斑点（起弧现象）的等待时间为起弧时间，此时阴阳两极间电压值即为起弧电压，此过程能量消耗即为起弧过程能耗 Q_1 。镁合金试样表面出现起弧现象后连续通电 5 min 后停止，此过程能量消耗为生长过程能耗 Q_2 。生长单位厚度陶瓷层的能量消耗 Q_3 计算公式见式(6)：

$$Q_3 = \frac{Q_1 + Q_2}{D} \quad (6)$$

式中， D 为陶瓷层厚度，单位为 μm 。

2 结果与讨论

2.1 脉宽对输出电流波形的影响

采用示波器对直流脉冲微弧氧化电源输出端的电流波形进行检测，结果如图 2 所示。从图 2 中电流波形可知，脉宽 Δt 分别为 15.76、29.89、59.72、88.72 μs ，与设定值基本一致。同时图 2 中电流波形都为标准矩形波，说明 MAO-III 型电源能够实现直流脉冲矩形波输出和图 1 中电源输出参数的控制。

2.2 脉宽对微弧氧化起弧时间和电压的影响

镁合金试样于电解液在不同脉宽下分别进行微弧氧化处理，试样表面发生明显弧光放电现象后记录起弧时间以及起弧电压，结果见图 3。从图 3 中起弧时间变化曲线可以看出，随着脉宽增大，镁合金试样的起弧时间由 358 s 缩短至 25 s，其中 15 μs 至 30 μs 阶段起弧时间缩短较为明显，30 μs 至 90 μs 阶段降低趋势减弱。从起弧电压变化曲线可以看到，随着脉宽增大起弧电压先降低后升高并在脉宽为 30 μs 时达到最小值 183 V。如单脉冲能量的计算式(2)所示，脉宽是影响单脉冲能量的重要因素，随脉宽增大单个脉冲能量也随之增加（见表 1），更高能量作用在试样表面，能有效促进镁合金微弧氧化进行，起弧时间缩短，起弧电压降低。脉宽小于 30 μs 时，起弧时间长，导致起弧电压较高；脉宽大于 30 μs 时，在脉冲电流及脉数一定条件下，平均电流增大明显，试样两端电压增速更快，起弧电压略有升高，因此脉宽为 30 μs 起弧电压达到最小值。

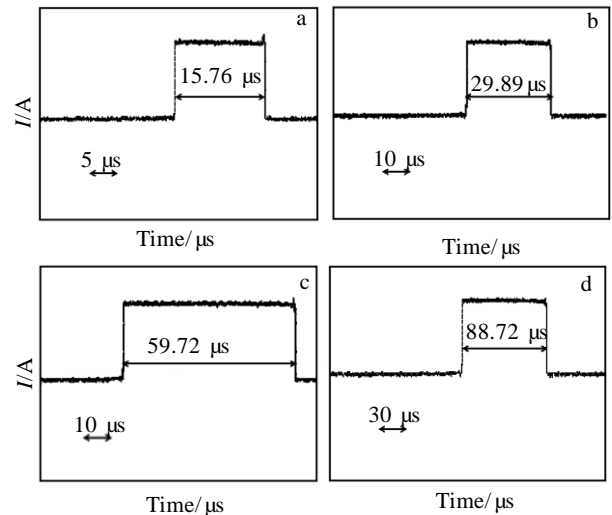


图 2 脉宽对电源输出端脉冲电流波形影响

Fig.2 Pulse shapes at output port of power source under different current pulse widths: (a) 15 μs , (b) 30 μs , (c) 60 μs , and (d) 90 μs

不同脉宽下镁合金试样表面出现起弧现象后继续通电 5 min, 记录电压变化曲线如图 4 所示。从图 4 中电压变化曲线可知, 在相同时间点随脉宽增大试样两端电压值相对较高; 在脉宽一定时, 试样两端电压整体也呈现增大趋势, 但通电初期电压值迅速增大, 随着时间的推移增速降低, 2 个阶段基本以起弧为分界点。根据相关文献[5]分析可知电源开始供给能量时, 试样表面层阻抗值急速增大, 使得试样两端的电压迅速上升, 当阻抗层达到一定厚度且试样两端电压超过击穿电压时, 表面出现击穿放电现象, 宏观表现为起弧。试样表面发生弧光放电现象后, 陶瓷层生长是重复“击穿-熔融-淬冷”的过程, 因此陶瓷层增厚使击穿放电变得困难, 最终导致电压增速减缓。

2.3 脉宽对陶瓷层微观结构的影响

通过涡流测厚仪测量镁合金试样在不同脉宽下微弧氧化处理所得陶瓷层的厚度, 结果如表 2 所示。从

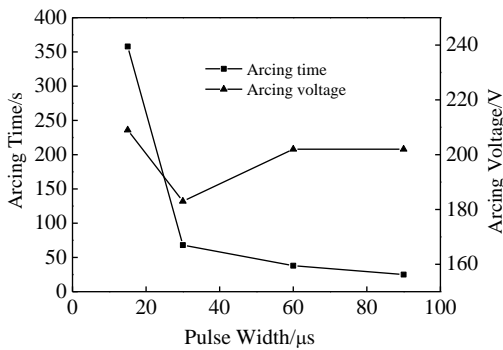


图 3 脉宽对微弧氧化起弧时间和电压的影响

Fig.3 Arcing time and voltage under different current pulse widths

表 1 不同脉宽下起弧瞬间单脉冲能量

Table 1 Energy of single pulse at arcing moment

$\Delta t/\mu s$	15	30	60	90
Energy of single pulse/J	0.16	0.28	0.61	0.91

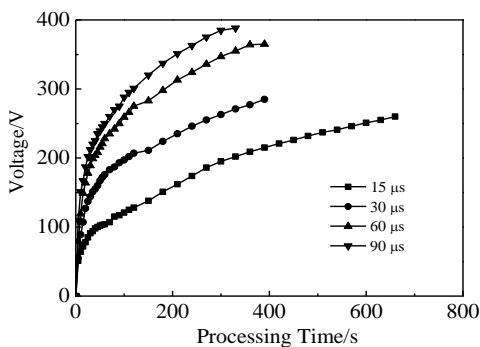


图 4 脉宽对时间-电压变化曲线的影响

Fig.4 Voltage-time curves under different current pulse widths

表 2 中可以看出, 在脉冲电流及脉数不变的条件下, 随着脉宽由 15 μs 增加至 90 μs , 陶瓷层厚度逐渐增加, 且相对增加程度也变大。

采用扫描电子显微镜对陶瓷层的表面和截面形貌进行观察, 结果分别见图 5 和图 6。从表面形貌图 5 可以看到, 微弧氧化陶瓷层表面由众多大小不一的熔化凝固包状凸起和位于凸起中间的孔洞构成, 且呈粗糙多孔形态。随着脉宽由 15 μs 增加到 90 μs , 陶瓷层表面放电微孔孔径增大, 微孔数量减少, 表面粗糙度增大。脉宽为 15 μs 时, 微孔的最大孔径为 0.5 μm ; 脉宽为 30 μm 时, 微孔孔径平均尺寸约为 0.7~1.2 μm ; 脉宽为 60 μm 时, 微孔孔径在 1.5~1.8 μm ; 脉宽为 90 μs 时, 微孔孔径大都在 2 μm 以上, 且表面出现微裂纹同时局部还出现大孔套小孔现象(图 5d 黑色圆圈所示), 这种特殊结构导致陶瓷层致密度下降。

从截面形貌图 6 中可以得到陶瓷层厚度分别为 1.9、3.6、5.3、8.1 μm , 与涡流测厚仪的测量结果(表 2)基本一致。随着脉宽由 15 μs 增加到 90 μs , 陶瓷层厚度增加, 缺陷数量也增多, 致密度下降, 直至出现较大的放电微孔(图 6d 黑色圆圈所示)。对比表面形貌和截面形貌可得, 随着脉宽增大, 陶瓷层局部的击穿时间增长, 导致的熔融物增多产生喷射剧烈, 出

表 2 脉宽对微弧氧化陶瓷层的厚度的影响

Table 2 Thickness of MAO coat under different current pulse widths

$\Delta t/\mu s$	15	30	60	90
Thickness/ μm	2.2	3.4	5.4	7.9

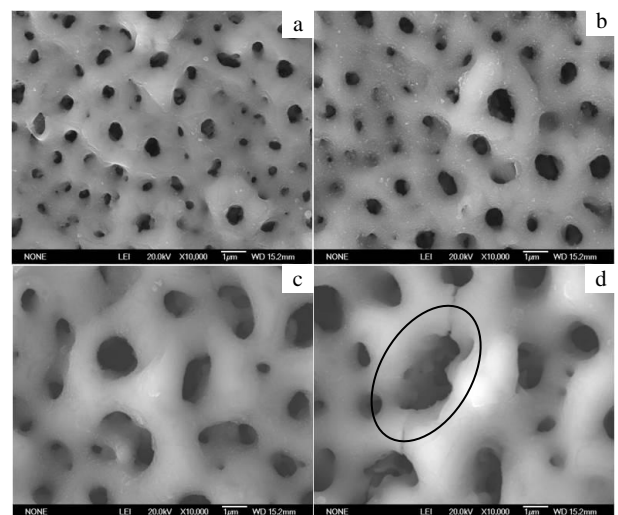


图 5 脉宽对微弧氧化陶瓷层表面形貌的影响

Fig.5 Surface morphologies of MAO coat under different current pulse widths: (a) 15 μs , (b) 30 μs , (c) 60 μs , and (d) 90 μs

现较大的放电微孔，同时熔融物在外部电解液的激冷作用下凝固后形成典型的“火山堆”状结构^[4,7]。

在脉数和脉冲电流不变的条件下，随着脉宽增大，陶瓷层表面的微孔数量减少，孔径增大，击穿放电时所产生的火山锥状微孔增加，直至产生微裂纹。从能量角度分析，不妨假设每一个脉冲仅作用在样品表面的一个微点，随着脉宽增大单个脉冲所承载能量随之增大，进而使得试样起弧后电源所输出至样品表面的总能量增多，更多的能量导致单位时间内熔融产物更多，形成较大的放电微孔，从而在凝固过程中形成了更厚的陶瓷层，相同时间内陶瓷层生长速度更快。综合镁合金微弧氧化陶瓷层表面和截面形貌分析，脉宽增大虽能获得更厚的陶瓷层，但其表面粗糙度增大，致密性下降，陶瓷层质量相对也较差。

2.4 脉宽对微弧氧化过程能量消耗的影响

研究脉宽对镁合金微弧氧化过程能量消耗的影响，按照式(5)对图 4 中电压变化曲线按起弧时间进行分段积分，得到不同脉宽下起弧过程能耗 Q_1 和生长过程能耗 Q_2 ，结果见图 7。分析图 7 中起弧过程能耗 Q_1 的变化曲线可以看到，随着脉宽增大，起弧过程能耗 Q_1 先减少后增加。由式(5)分析可知微弧氧化起弧过程中的能量消耗 Q_1 是由平均电流、电压和时间 3 个参量共同决定，在较小脉宽时（如 15 μs ），虽然平均电流较小，但是耗时却很长，所以起弧过程能耗 Q_1 很大；在较大脉宽时（如 90 μs ），虽然起弧时间短，但是平均电流很大，导致起弧过程能耗 Q_1 较高。综合考虑平均电流和起弧时间，脉宽为 30 μs 时起弧过程能耗 Q_1 最小仅为 3.9 kJ。

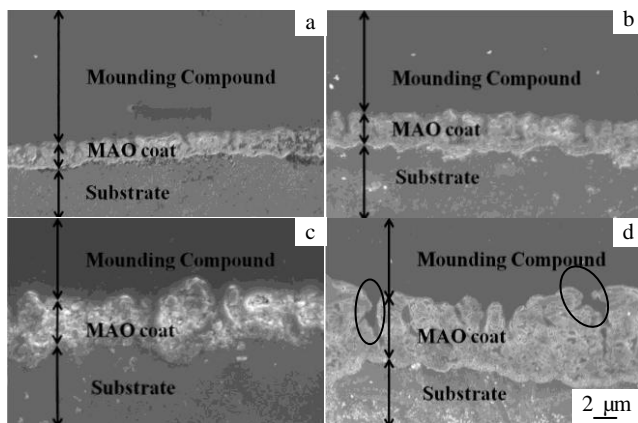


图 6 脉宽对微弧氧化陶瓷层截面形貌的影响

Fig.6 Cross section morphologies of MAO coat under different current pulse widths: (a) 15 μs , (b) 30 μs , (c) 60 μs , and (d) 90 μs

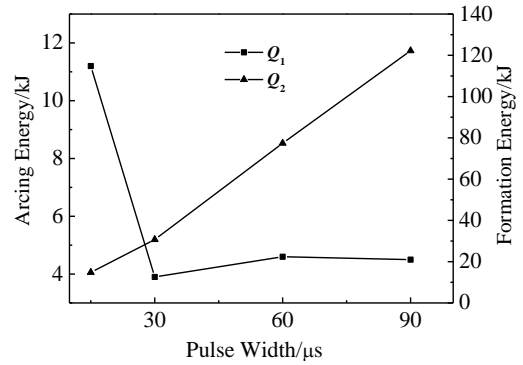


图 7 脉宽对微弧氧化起弧和生长过程能量消耗的影响
Fig.7 Energy consumption of arcing and growing stage during the MAO process under different current pulse widths

从图 7 中生长过程能耗 Q_2 的变化曲线可以看到，随着脉宽增大，陶瓷层生长过程能耗 Q_2 呈现线性增加。在脉冲电流和脉数一定的条件下，随着脉宽由 15 μs 增大至 90 μs ，根据式(4)可知作用在试样两端平均电流成倍增大，同时试样两端电压也相对较高，因此陶瓷层生长过程能耗 Q_2 近似成倍增大。

由于不同脉宽下镁合金微弧氧化陶瓷层的厚度不同，为了使能量消耗更具有可比性，根据公式(6)计算生长单位厚度陶瓷层的能量消耗 Q_3 ，结果如图 8 所示。从图 8 中可以看到，随着脉宽增大，单位厚度陶瓷层生长所消耗的能量呈现先降低然后平稳增长这一趋势，在脉宽为 30 μs 达到最小值仅为 10.2 kJ。微弧氧化陶瓷层的增厚是试样表面在脉冲电场的作用下“击穿—熔融—淬冷”循环作用的结果^[4]，在相同击穿次数（脉数）的前提下其单脉冲击穿所产生的熔融物数量是决定其生长速度的关键。因此脉宽越大，单脉冲能量越大，陶瓷层生长速度越快，但生长单位厚度所消

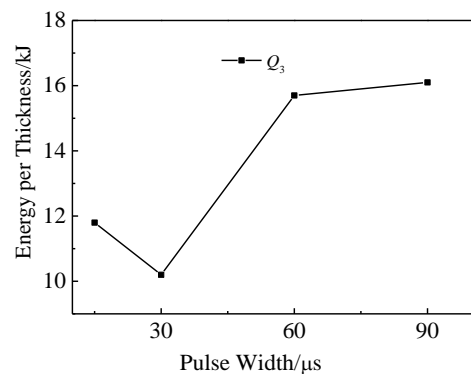


图 8 脉宽对微弧氧化陶瓷层生长单位厚度能耗的影响
Fig.8 Energy consumption per thickness during the MAO process under different current pulse widths

耗的能量也就越高。结合微观结构分析可知,小脉宽条件下(小于 30 μs),镁合金微弧氧化效率较低,陶瓷层生长速度慢,但膜层质量好,生长单位厚度所消耗的能量低;大脉宽条件下(大于 30 μs),镁合金微弧氧化效率较高,陶瓷层生长速度快,但膜层质量差,生长单位厚度所消耗的能量高。

3 结 论

1) 脉宽由 15 μs 增加至 90 μs ,镁合金微弧氧化起弧时间由 358 s 缩短至 25 s,起弧电压先降低后升高并在脉宽 30 μs 时达到最小值 183 V。

2) 随脉宽的增加,陶瓷层表面放电微孔孔径增大,微孔数量减少,陶瓷层厚度增加但致密度下降。

3) 起弧过程能耗随脉宽增大先减少后增加,并在脉宽 30 μs 时达到较小值 3.9 kJ;陶瓷层生长过程能耗随脉宽增大近似成倍增加;生长单位厚度陶瓷层的能耗先降低后平稳增长,同样在脉宽 30 μs 时达到最小值 10.2 kJ。

4) 小脉宽条件下(小于 30 μs),镁合金微弧氧化效率较低,陶瓷层生长速度慢,但膜层质量好,生长单位厚度消耗的能量少;大脉宽条件下(大于 30 μs),镁合金微弧氧化效率较高,陶瓷层生长速度快,但膜层质量差,生长单位厚度消耗的能量多。

参考文献 References

- [1] Gupta P, Tenhundfeld G, Daiglf E O *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201(21): 8746
- [2] Lia H X, Rudnev V S, Zheng X H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 462(1-2): 99
- [3] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2000, 130: 195
- [4] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A. *Surf Coat Technol*[J], 1999, 122: 73
- [5] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhang Xianfeng(张先锋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 393
- [6] Li Kejie(李克杰), Li Quan'an(李全安). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3):199
- [7] Jiang Bailing(蒋百灵), Liu Dongjie(刘东杰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2402
- [8] Jaspard M, Czerwiec T, Henrion G *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 8677
- [9] Yerokhin A L, Shatrov T A, Samsonov V *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2005, 199: 154
- [10] Guo Hongfei(郭洪飞), An Maozhong(安茂忠), Xu Shen(徐莘) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1555
- [11] Chen Fei(陈飞), Zhou Hai(周海), Yao Bin(姚斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 806
- [12] Duan H P, Yan C W, Wang F H. *Electrochim Acta*[J], 2007, 52: 3785
- [13] Liang J, Hu L T, Hao J C. *Appl Surf Sci*[J], 2007, 253: 6939
- [14] Mu Weiyi(慕伟意), Han Yong(憨勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1130

Effect of Current Pulse Width on Micro-arc Oxidation for Magnesium Alloys

Ge Yanfeng, Jiang Bailing, Liu Dongjie
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The effects of current pulse width on Micro-arc Oxidation (MAO) process for AZ31B magnesium alloys were investigated using pulse power source. The pulse shapes were recorded by an oscillograph. The thickness of MAO coat was measured by an eddy current thickness gauge. The surface and cross section morphologies of MAO coat were observed by scanning electron microscope (SEM). The energy consumption of MAO process was calculated by curves of voltage-time. The results indicate that with current pulse width increasing from 15 μs to 90 μs , the arcing time during MAO process shortens from 358 s to 25 s, the arcing voltage first drops and then increases. When pulse width is 30 μs , the arcing voltage reaches the minimum value of 183 V. The pore diameter of Millipore is enlarged but the quantity is reduced. And the thicker ceramic coat is obtained on Mg samples but the density of MAO coat is decreased. The energy consumption of arcing process is decreased at first and then raised with increasing of pulse width, and the minimum value is 3.9 kJ when pulse width is 30 μs . The energy consumption of MAO coat growing process is nearly of fold increase with increasing of pulse current. The energy consumption per thickness of MAO coat drops firstly and then rises stably, and the minimum value is 10.2 kJ when pulse width is 30 μs .

Key words: magnesium alloys; micro-arc oxidation; current pulse width; energy consumption

Corresponding author: Ge Yanfeng, Candidate for Ph. D., Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: geyanf@163.com