





**The influence of load waveform and parameters
on magnesium alloy micro-arc oxidation coatings**

by

WANG Rui

B.E. (Lanzhou University of Technology) 2011

**A thesis submitted in partial satisfaction of the
Requirements for the degree of**

Master of Engineering

in

Materials Processing Engineering

in the

Graduate School

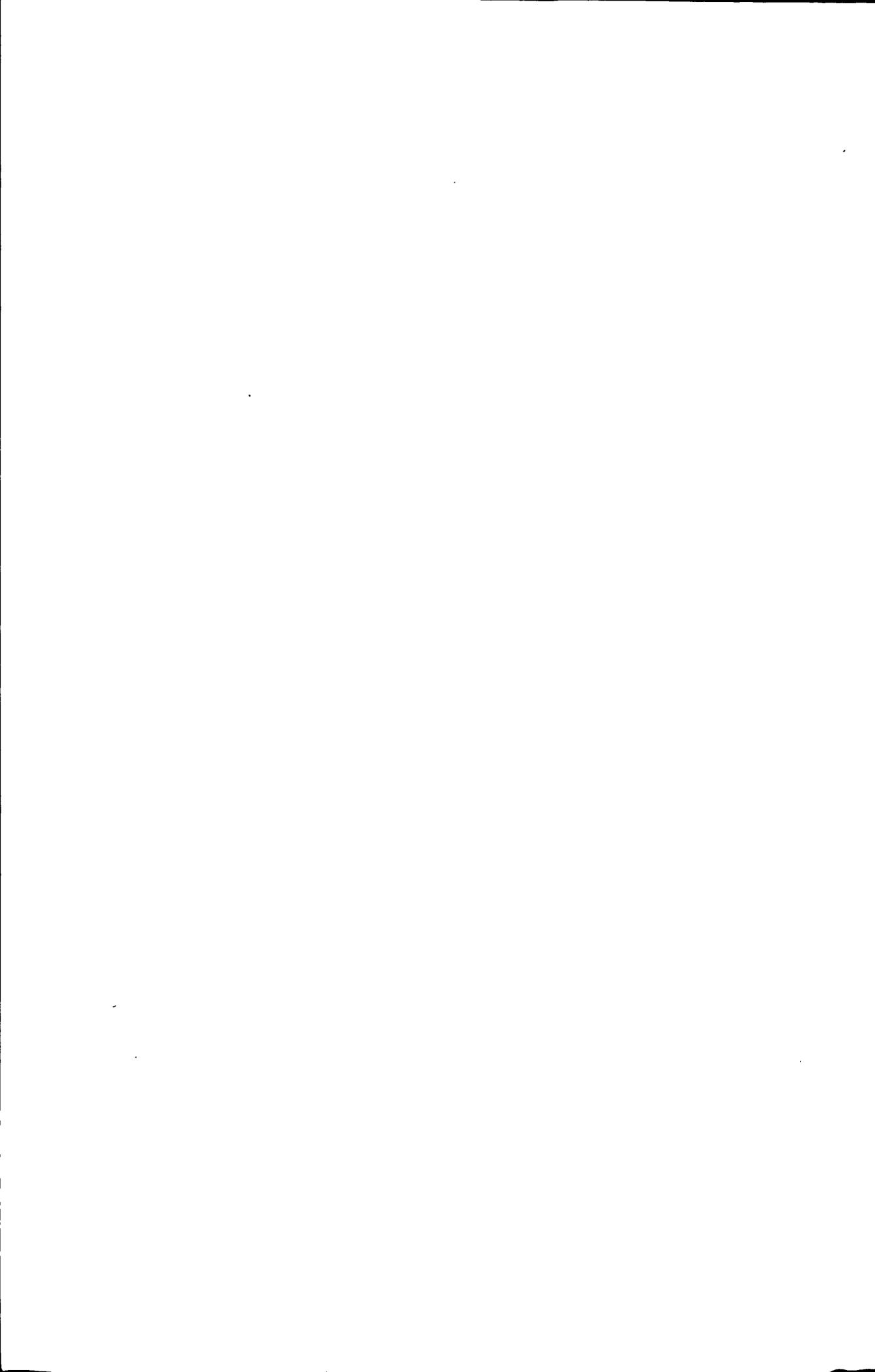
of

Lanzhou University of Technology

Supervisor

Professor Ma Yuezhou

April, 2011



兰州理工大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

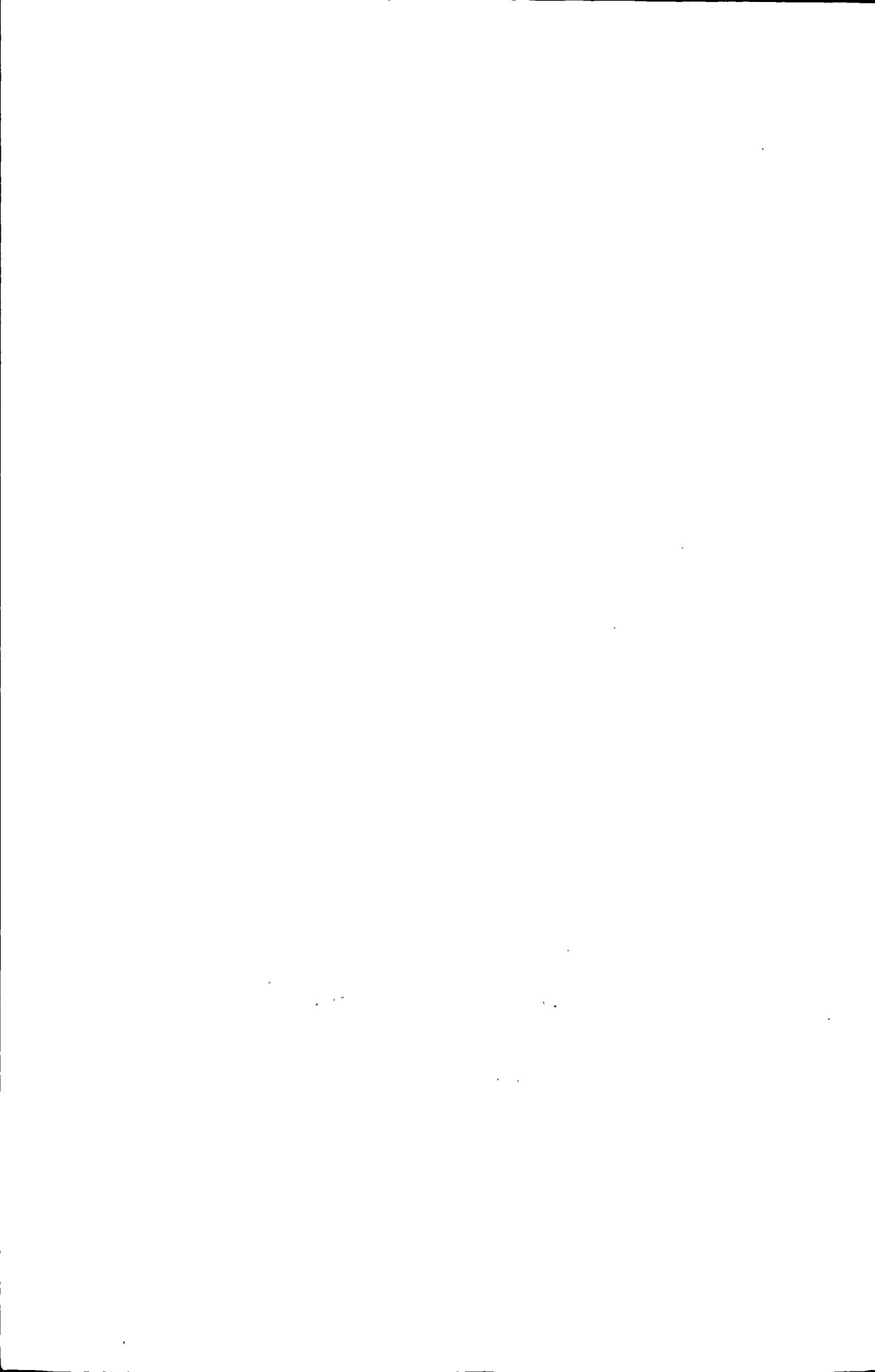
作者签名： 王蕊 日期：2011年 6月 7日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权兰州理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名： 王蕊 日期：2011年 6月 7日

导师签名：  日期：2011年 6月 7日



目录

摘要	I
ABSTRACT	II
插图索引	III
插表索引	V
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 镁合金及其耐蚀性	1
1.1.1 镁合金的应用.....	1
1.1.2 镁合金的耐蚀性.....	2
1.1.3 镁合金的防腐蚀方法.....	3
1.2 微弧氧化技术研究现状	5
1.2.1 微弧氧化技术简介.....	5
1.2.2 微弧氧化技术研究现状.....	6
1.2.3 微弧氧化技术的影响因素.....	6
1.2.4 微弧氧化电源研究现状.....	11
1.3 问题的提出及研究内容	12
1.3.1 问题的提出.....	12
1.3.2 研究内容.....	12
第 2 章 微弧氧化实验材料与实验方法.....	14
2.1 实验材料及制备	14
2.2 实验设备	14
2.3 实验装置	16
2.4 实验方法	17
2.5 实验方案	17
第 3 章 镁合金微弧氧化机理及对电源的要求.....	19
3.1 微区电弧放电机理及模型	19
3.1.1 微区电弧放电的 4 个过程.....	19
3.1.2 镁合金微弧氧化成膜的条件.....	20
3.2 膜层生长机理	24
3.2.1 微弧氧化成膜过程的三阶段.....	24
3.2.2 微弧氧化成膜过程各阶段膜层形貌分析.....	25
3.2.3 微弧氧化成膜过程各阶段的膜层成分分析.....	27
3.3 微弧氧化对电源的要求	28



3.3.1 不同电源模式的定义.....	28
3.3.2 不同电源模式下微弧氧化的对比.....	31
3.4 本章总结	36
第4章 镁合金微弧氧化对负载波形及参数的要求	37
4.1 微弧氧化对电源波形的要求	37
4.1.1 燃弧时间和冷却时间的定义.....	37
4.1.2 负载特性.....	38
4.2 镁合金微弧氧化对电压的要求	38
4.2.1 氧化时间与电压的关系.....	39
4.2.2 膜层厚度与电压的关系.....	39
4.2.3 不同电压下微弧氧化膜层的表面形貌.....	40
4.2.4 膜层成分分析.....	41
4.3 冷却时间对微弧氧化的影响	42
4.3.1 冷却时间对起弧电压的影响.....	42
4.3.2 冷却时间对成膜速率的影响.....	43
4.3.3 冷却时间对腐蚀速率的影响.....	44
4.3.4 冷却时间对膜层表面形貌的影响.....	45
4.3.5 冷却时间对孔隙率的影响.....	45
4.4 结论	46
第5章 负载波形及参数对微弧氧化膜层的影响	47
5.1 充分放电膜厚和非充分放电膜厚的对比	47
5.1.1 充分放电和非充分放电膜层生长速度.....	47
5.1.2 充分放电和非充分放电膜层的形貌.....	48
5.2 影响充分放电条件下最大膜厚的因素	49
5.2.1 电源模式对最大膜厚的影响.....	49
5.2.2 频率和占空比对充分放电最大膜厚的影响.....	49
5.2.3 频率和占空比对充分放电最大膜层形貌的影响.....	50
5.3 总结	51
总结	52
参考文献	53
致谢	56
附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录	57

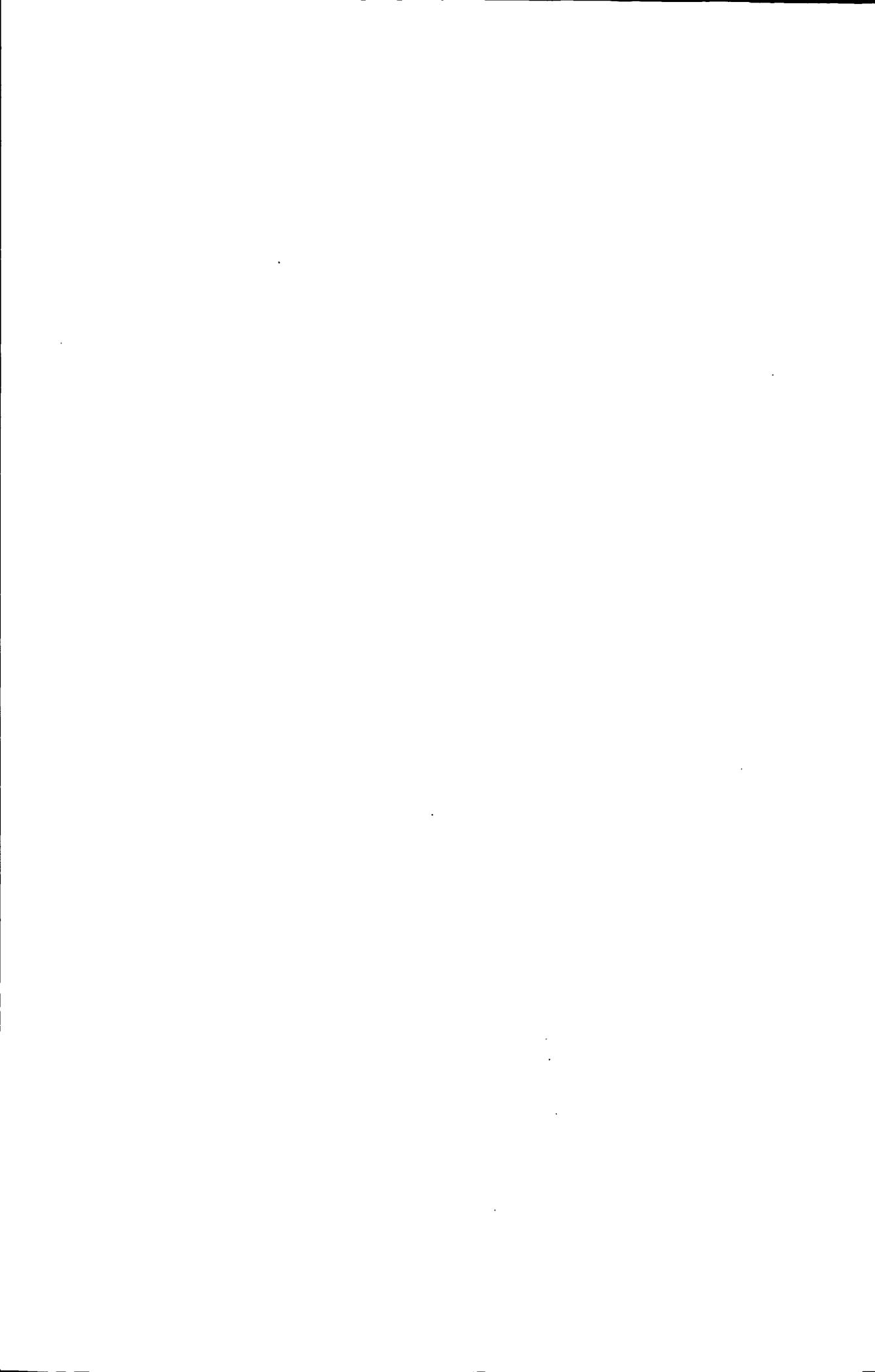


摘要

微弧氧化是在脉冲电源下, 镁合金表面在阳极氧化阶段形成的初始氧化膜局部被击穿, 导电通道内产生的气体发生微区瞬间放电导致局部高温, 使金属氧化为金属氧化物, 经过电解液激冷, 形成陶瓷膜的一种表面处理技术。从目前有关微弧氧化技术的研究来看, 很多研究主要集中在陶瓷膜层的组织、结构、性能分析及工艺参数影响等方面, 而对膜层的生长机理及微弧氧化电源参数及波形与微弧氧化成膜过程的匹配问题研究比较少, 到底什么样的电源形式, 什么样的输出波形结构才最适合微弧氧化技术, 得到的膜层综合性能最佳, 而且最节能, 效率最高。

针对这些问题本课题在前人的研究基础上采用自行研制的微弧氧化电源分别研究单极性脉冲、双极性脉冲和带放电回路的脉冲形式下的微弧氧化形态特征, 根据实验特征, 借助电弧物理、电化学理论提出了微弧氧化放电模型; 研究微弧氧化负载波形及参数包括波形、电压、占空比和频率对微弧氧化膜层的影响。结果表明微弧氧化为了抑制大弧, 需要带放电回路电源模式; 微弧氧化过程中存在临界电压, 电压低于临界值的成膜速度小于电压高于临界值的, 膜层形貌的平整、均匀性优于电压高于临界值的; 随着冷却时间的延长, 膜层的成膜速率先增加后减小, 腐蚀率先减小后增加, 表面熔融物数目减少, 尺寸变大, 表面粗糙度增加。研究波形参数对最大膜厚的影响。结果表明随氧化时间的延长, 带放电回路电源模式的最大膜厚大于双极性电源, 最大膜厚随着频率和占空比的变化先增大后减小, 当频率和占空比分别为 300Hz 和 15% 时终止膜厚达到最大, 为 70.46 μm 。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电源; 波形参数; 最大膜厚

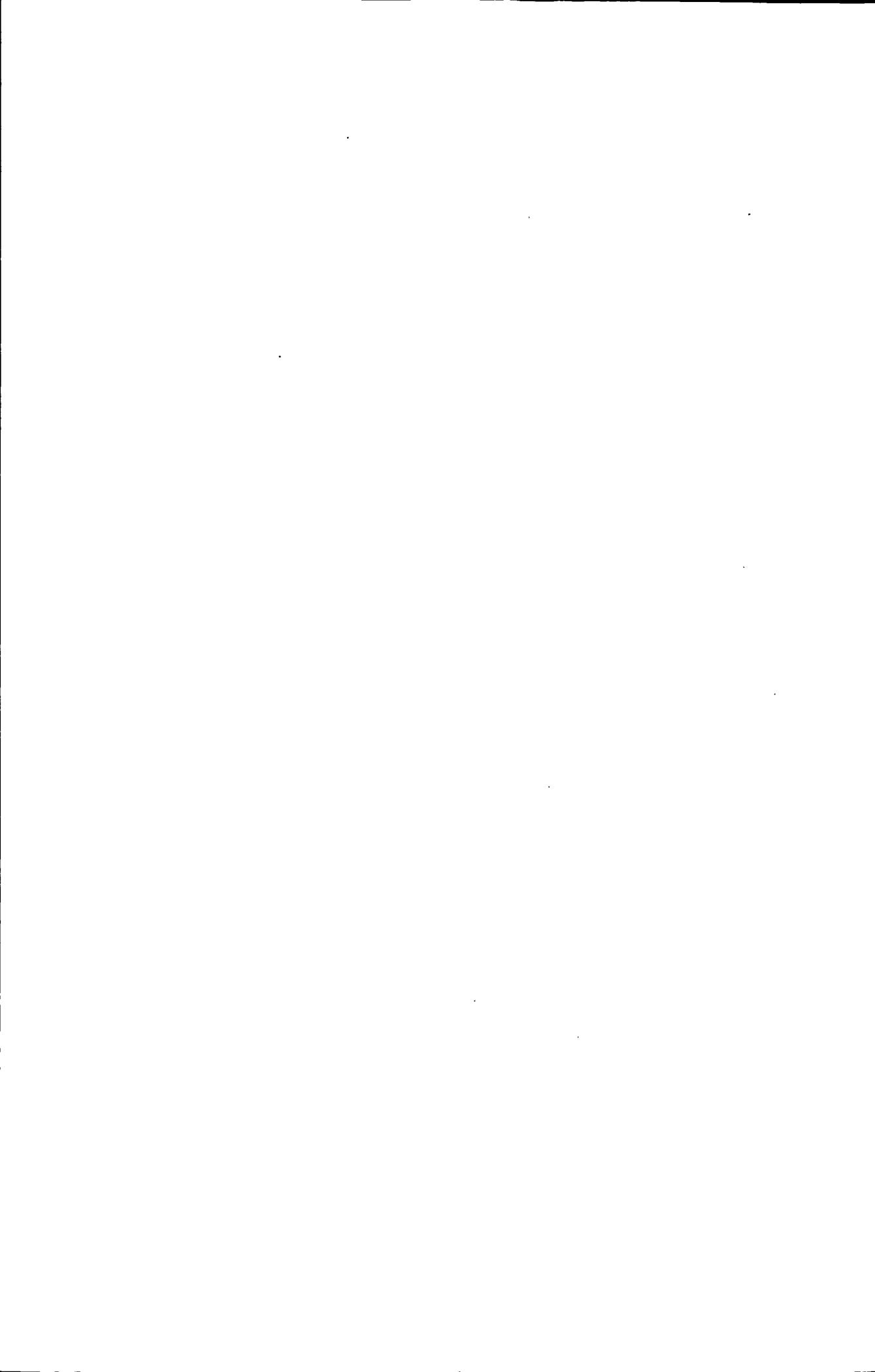


Abstract

Micro-arc oxidation is surface treatment technology in the pulse power that the initial oxide film formed in the stage of the magnesium alloy anode oxidation is breakdown, the gas from the local conductive channel produces instantaneous discharge leading to local high temperatures, metal surface oxidation of metal oxide ceramic, which forms a ceramic coating after cooling. From the current arc oxidation research point of view, many studies focused on ceramic coating of the organization, structure, performance analysis and the impact of process parameters, while the film growth mechanism and micro-power and micro-arc oxidation the process of matching MAO of the study is relatively shortage. However, what kind of power form, what kind of output waveform is most suitable for micro-arc oxidation, the film possessed the best overall performance, meanwhile the most energy-saving and efficient.

For these questions, the topics based on previous studies using self-developed MAO power respectively study MAO morphological characteristics in the unipolar pulses, bipolar pulse and pulse discharge circuit. According to the experimental features and arc physics and electrochemical theory, the model of micro-arc discharge is proposed. The influence of MAO load of waveform parameters, including waveform, voltage, duty cycle and frequency on micro-arc oxidation is studied. The results showed that discharge circuit power mode can control large arc; the MAO process exists the critical voltage, the film forming speed below the threshold voltage is less than that of the above critical value, which of the layer morphology smooth and uniformity is better than the voltage above the threshold; with the cooling time extending, the film deposition rate first increases and then decreases, corrosion rate first decreased and then increased, the number of surface melt reduce, larger size, surface roughness increased. The influence of waveform parameters on the maximum film thickness is studied. The results showed that with the oxidation time extending, the maximum thickness with discharge circuit power mode is greater than that of bipolar power supply, the maximum thickness increases and then decreases with the frequency and duty cycle increasing respectively, when the frequency and duty cycle is 300Hz and 15%, the terminate thickness is up to maximum

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; power; waveform parameters; maximum thickness



插图索引

图 1.1 微弧氧化增重与处理电压的关系	7
图 1.2 电流密度与膜层厚度的曲线关系	7
图 1.3 占空比与膜厚曲线	8
图 1.4 硅酸盐体系中膜层截面形貌	9
图 1.5 磷酸盐体系膜层截面形貌	9
图 1.6 膜层厚度与氧化时间	10
图 1.7 不同氧化时间下的微弧氧化膜层形貌	10
图 1.8 温度与膜层厚度关系曲线	11
图 1.9 技术路线	13
图 2.1 实验用的 AZ91D 镁合金试样	14
图 2.2 微弧氧化电源结构	15
图 2.3 微弧氧化实验系统示意图	16
图 2.4 带放电回路微弧氧化实验系统示意图	16
图 3.1 镁合金微弧氧化的微区电弧放电模型	20
图 3.2 AZ91D 镁合金微弧氧化膜厚与电压关系的拟合曲线	23
图 3.3 微弧氧化各阶段现象及膜层形貌	27
图 3.4 AZ91D 微弧氧化膜层表面能谱图	28
图 3.5 单极性脉冲电压输出的脉冲电压波形	29
图 3.6 单极性脉冲电源下的负载电压和电流波形	29
图 3.7 双极性脉冲输出电压	29
图 3.8 双极性脉冲电源下的负载电压和电流波形	30
图 3.9 带放电回路脉冲电源波形	31
图 3.10 带放电回路的脉冲电源主电路拓扑结构	31
图 3.11 带放电回路的脉冲电源下的电压电流波形	31
图 3.12 不同脉冲电源模式下的起弧电压	32
图 3.13 两种电源下膜厚与处理时间的关系比较	33
图 3.14 两种电源模式下膜厚的形貌	34
图 3.15 两种电源模式下试样腐蚀率与处理时间的关系比较	35
图 3.16 两种电源模式对膜层表面孔径的影响	36
图 4.1 负载电压波形燃弧时间和冷却时间	38
图 4.2 微弧氧化负载等效电路模型	39
图 4.3 氧化时间与电压的关系	40
图 4.4 膜层厚度与电压的关系	41
图 4.5 不同电压下的微弧氧化膜层形貌	42

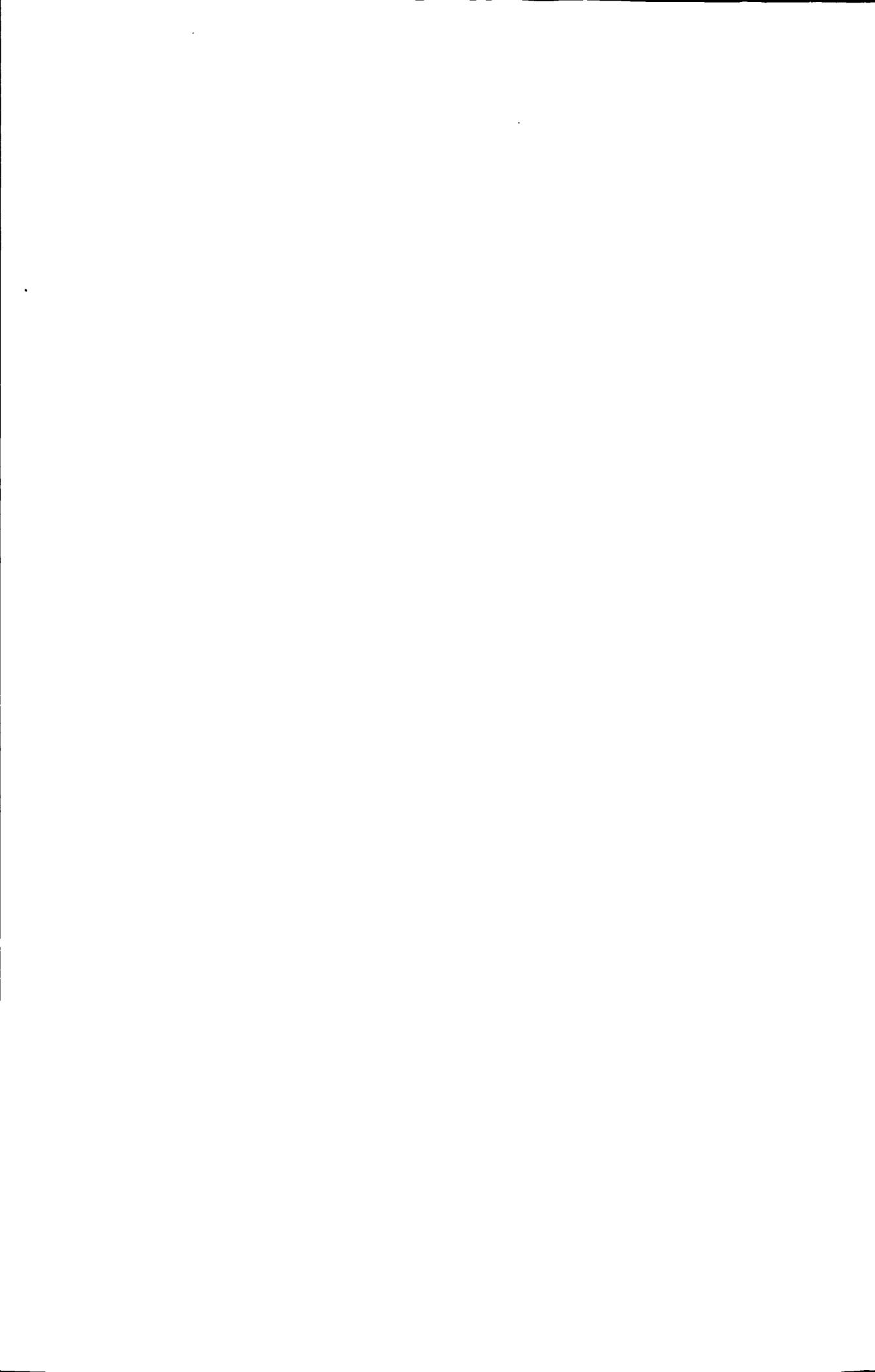
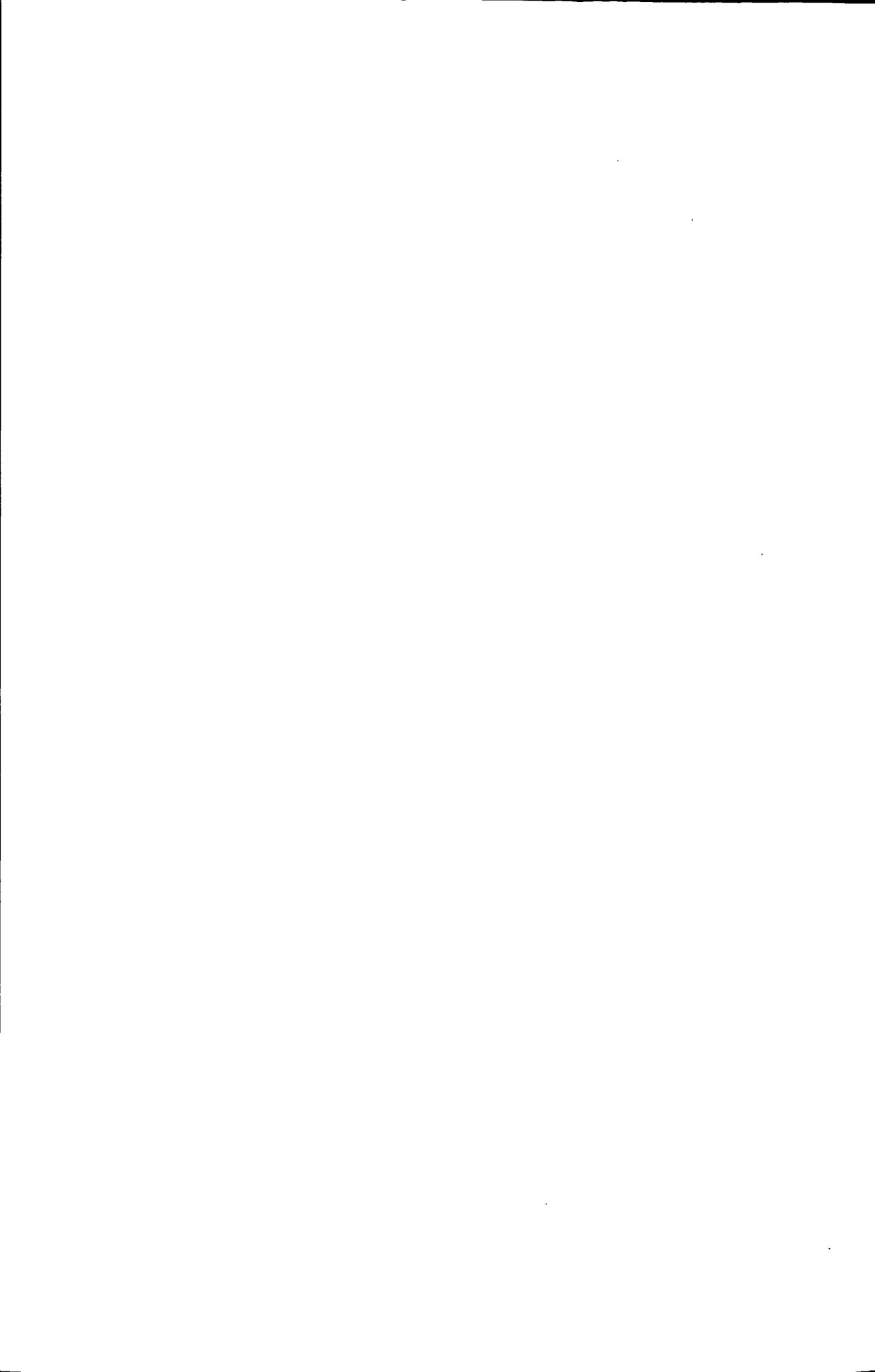


图 4.6 不同电压下的微弧氧化膜层表面形貌.....	42
图 4.7 冷却时间与起弧电压的关系.....	44
图 4.8 冷却时间与成膜速率的关系.....	45
图 4.9 不同冷却时间下微弧氧化试样的腐蚀率.....	45
图 4.10 不同冷却时间下的膜层表面形貌.....	46
图 4.11 不同冷却时间下微弧氧化膜层表面孔隙率.....	47
图 5.1 氧化时间和膜层厚度的关系.....	49
图 5.2 两种膜层的表面形貌.....	50
图 5.3 两种电源模式下氧化时间与膜层厚度和氧化时间与电弧电压的关系.....	51
图 5.4 频率和占空比与最大膜厚的关系.....	52
图 5.5 不同频率和占空比下的最大膜层形貌.....	53



插表索引

表 2.1 AZ91D 镁合金的化学组成 (质量分数/%)	14
表 2.2 微弧氧化电源的参数指标.....	15
表 3.1 单极性脉冲方式下随电压升高微弧氧化的阶段	24
表 4.1 微弧氧化膜层 EDS 点成分质量比 (%)	42



第1章 绪 论

1.1 镁合金及其耐蚀性

1.1.1 镁合金的应用

近年来,3C产业迅猛发展,节能环保成为全球关注的焦点,而减轻材料的重量和循环利用材料是实现环保的重要手段。而镁是最轻(密度 $1.4\sim 1.9\text{ g/cm}^3$)和最易加工的结构金属,具有很多优良性能^[1],比强度高,可铸性和延展性好,导热导电能力强,对环境的污染小,是可再生资源。另外,镁在地壳中储量丰富、分布广泛,大约占地球重量的2.35%,拥有潜在的被开发利用的能力,成为工程塑料、钢材和铝合金强有力的竞争者,被誉为21世纪绿色金属结构材料^[2]。目前,镁的应用开发还处于初级阶段,主要是作为非结构材料使用,如1992年原生镁的约52%用作铝的合金化添加剂,22%用作钢的脱硫、球墨铁的生产以及铈、钛等金属的还原,10%用作化学、电化学及其他用途,只有约16%用作结构目的。因此镁将来应用的主要增长领域是结构材料镁合金。近年来,随着全球资源的不断消耗、环境浪费污染的问题日益加剧,由于镁的资源丰富和本身存在的优异性能而日益受到重视,特别是对产品结构轻量化及资源环保问题的要求更进一步刺激了镁工业的发展。因此,镁以其广泛的分布和优异的物理及力学性能成为一种非常理想的现代工业结构材料,这些特殊的性能使其无法被其他材料替代,使其成为在汽车行业、航空航天、电子产品等领域应用范围越来越广的轻金属。镁合金作为航空材料的主要一个优势就是减重,这不仅减少了成本,带来了经济效益,而且大大提高了机械灵活性等性能。这些特性使其在航空工业上得到应用,如制造飞行器机身、仪表壳体、发动机、起落架,火箭、探测器和润滑油系统零件。

镁合金在汽车行业的应用最为广泛^[3]。其作为汽车零部件具有以下优势:①镁合金制成的零件运动惯性小,符合机械零件对刚度的要求,可用到高速转动的机械部件上。②轻型化,可以提高汽车的运动速度和运载能力,同时可以减少燃油成本,减小对环境的污染③良好的塑性可以提高防震、防变形能力。21世纪,电子产业得到突飞猛进的发展,产品微型化、智能化、数字化,出现了便携式电脑、数码相机、手机等各种电子产品。镁合金在电子行业中的应用主要表现在电子器件外壳上,电子器件外壳的作用就是保护内部电子、光学等器件不被损坏。由于镁导热能力和抗辐射强、抗震性好,一次成型可以起到表面美观的效果,符合环保和3C产品轻、薄、小特点,成为电子产品日益更新的不可替代的现代新型工业材料^[4]。

1.1.2 镁合金的耐蚀性

镁合金是一种轻质结构材料,拥有替代传统材料的广阔前景,但是它的易耐蚀性成为制约其应用的一个主要障碍。镁的化学性质非常活泼,在室温下,当Mg离子活度为1、压力为 1.0×10^5 Pa时,其标准电极电位为-2.37V,是所有结构金属中最低的^[5],这就导致镁具有较高的化学和电学活性,与氧反应在其表面形成氧化膜,这种氧化膜(MgO)PB比为0.84,小于1,不能形成有效的稳定的保护膜(氧化过程中形成的氧化物膜层的体积VMO比生成这些氧化膜所消耗金属的体积VM要大(VMONM>1)时,氧化膜具有保护作用—PB(Pilling—Bedworth)原理)^[6],而且这种膜层比较疏松,其致密度系数 $\alpha=0.79$ (Al_2O_3 的 α 为1.28),不能阻碍反应物质的通过,从而不能很好的保护基体^[7]。因此,镁虽然能在自然条件下形成氧化膜,但自然氧化膜疏松孔多易脱落,在潮湿空气、有机酸、海水等介质中耐腐蚀性比铝合金差。同时,镁的氧化与温度有很密切的关系。温度低时,氧化速率比较小;当温度高于500℃时,氧化速率迅速增加;当温度超过熔点650℃时,其氧化速率急剧加快,一旦与氧接触就会发生激烈的氧化反应,燃烧放出大量的热。与此同时反应生成的氧化镁绝热性能比较好,使反应界面所产生的热不能迅速及时向外扩散,提高了界面上的温度,进而循环上述过程。镁的燃烧反应在自我循环中不断加剧。

镁的电化学腐蚀以析氢为主^[8-9],氢离子还原过程和阴极相的析氢过电位对腐蚀过程起到很重要的作用。镁合金的腐蚀形态主要有以下几种^[10-11]: 1) 电偶腐蚀。电偶腐蚀是指在同一介质中异种金属接触,由于腐蚀电位不同,就会产生流动的电偶电流,使电位比较低的金属溶解速度加快,而电位比较高的金属,溶解速度减慢,因而造成接触处的局部腐蚀,这也称双金属腐蚀或接触腐蚀。由于镁的标准电极电位是金属中最低的,而且在自然环境下自腐蚀电位约为-1.3~-1.5V,比大多数工程材料的都负。因此,当镁与其它金属接触时,一般作为阳极发生电偶腐蚀。电偶腐蚀是镁合金腐蚀的主要形式。2) 点蚀。镁的自腐蚀电位比较低,当放在含Cl⁻的非氧化性介质中,在自腐蚀电位下即发生点蚀(从基体开始腐蚀)^[12]。3) 晶界腐蚀。晶界腐蚀就是腐蚀发生在金属或合金晶粒本身很少,而是沿着金属或合金的晶粒边界或它的附近区域进行腐蚀,这就大大消弱晶粒间的结合力,降低了材料的机械性能,严重的腐蚀可使部分机械性能失效。4) 丝状腐蚀。丝状腐蚀是在保护性涂层和阳极氧化膜下面发生的电化学腐蚀,这种丝状腐蚀被氧化物膜覆盖,最终因为析氢作用导致保护性氧化物膜破裂^[13]。阳极氧化膜可以是自然形成的,也可以是经表面处理的。5) 应力腐蚀。应力腐蚀是指在腐蚀介质和拉应力的相互作用下引起金属或合金表面出现裂纹的现象。这种裂纹可以发生在晶界间和晶粒上,降低了金属的抗拉抗压强度,进而减少了机器的使用寿命。除以上几种腐蚀类型外,镁还会发生缝隙腐蚀、磨损腐蚀、均匀磨蚀等。

镁合金的腐蚀机理与纯镁的腐蚀比较相似。阴极反应主要以析氢为主,阳极反应时会出现阳极析氢,存在负差异效应,发生腐蚀的形貌不均匀等^[14-15]。镁合金中绝大多数杂质(除铍和钙等少数有益杂质)都会降低其耐蚀性,其中铁、镍、铜

最为严重,铁不溶于固态镁中,以固态铁的形式分布于晶界,降低其耐蚀性能;镍、铜等在镁中的溶解度很低,与镁形成 Mg_2Ni 、 Mg_2Cu 等金属间化合物,以网状的形式分布于晶界,降低镁的耐蚀性。因此,纯镁中没有镁合金含有的其他相,如固溶相,金属间化合物等,两者的腐蚀特点是不尽相同的。因此,在镁及镁合金的加工、贮存和使用过程中,必须对其表面实施一定的保护措施。

1.1.3 镁合金的防腐蚀方法

目前提高镁合金耐腐蚀的方法很多^[16],主要分为三类:开发高纯度合金、快速凝固处理、表面改性处理。

1. 高纯度合金的开发

镁合金腐蚀性的其中之一是杂质腐蚀,是指镁合金中存在有害元素如 Fe、Ni、Cu 和 Co 等^[17],当它们的含量超过一定值时就会发生镁合金腐蚀。有害杂质对镁的腐蚀,主要是因为镁的平衡电位和稳定电位非常负,另一方面是因为镁存在负差效应。因此,要根本解决镁合金耐腐蚀性问题,最重要的是减小镁合金中有害元素的含量或减少元素个数。从提高材料本身纯度着手,将镁合金中杂质的含量降到临界值以下,甚至消除杂质元素。另外还可以加入新的元素,使其成为新相,再将其除去。

2. 快速凝固处理

快速凝固处理是先进金属材料的发展方向之一,通过快速凝固处理也可使镁合金获得优良的耐蚀性能。一般来说晶态镁合金的腐蚀速率大、钝化行为差主要是由于其结构和化学性能的不均匀,造成腐蚀相间的电偶腐蚀。因此,从理论上讲,那些单相、化学成分单一,并且含有足够的致钝合金元素的体系通常具有较高的耐腐蚀性,非晶态的合金能够满足这些要求,这预示着非晶态镁合金可能作为一种新的耐蚀镁合金材料而被应用。因此,采用快速凝固处理可以使合金的成分和组织均匀,能抑制局部腐蚀;另一方面快速凝固技术能提高合金的固溶度,抑制新相组织的出现,从而可减轻了腐蚀。更为重要的是快速凝固处理可以形成具有“自愈”能力的更具保护性的非晶态氧化膜,提高了材料的耐腐蚀性。

3. 表面处理技术

镁合金采用的表面技术主要包括化学转化处理、阳极氧化处理、金属镀层、表面改性、有机涂层等。(1) 化学转化处理 化学转化法也称为化学氧化法,其原理是使金属工件与处理液发生化学反应,生成一层保护性钝化膜。转化膜的类型很多,目前铬化处理技术较为成熟,美国化学品DOW公司开发了一系列铬化处理液,如著名的DOW7工艺,所生成膜可起屏障作用,减缓了腐蚀,并有自修复功能。但铬酸盐处理工艺中含Cr离子,具有毒性,污染环境,且废液的处理成本高。通常化学转化膜的保护效果比自然氧化膜好,可以很好的保护基体免受腐蚀^[18]。(2) 阳极氧化技术 阳极氧化是利用电化学方法在金属及其合金表面产生一层厚且相对稳定的氧化物膜层,即欲处理的镁或镁合金作为阳极,不锈钢、铁、铬、镍作为阴极,其在适当的电解质溶液中,在一定电流作用下,使阴阳极发生电子转移,从而在阳极金属表面得到具有保护性膜层的方法。最早的阳极氧化技术产生于20世纪20年代,后来逐渐发展出

现了HAE和Dowl7。HAE^[19]工艺是典型的碱性工艺,其电解液组成主要是氢氧化钾、氟化钾、氢氧化铝、磷酸钠、高锰酸钾,工作电流为交流,电源模式主要以单极性为主,得到的膜层呈银灰色,均匀光滑,比较疏松,与基体的结合力小,易脱落,这种方法适用于镁及各种镁合金,所形成的氧化膜不含有镁以外以外的其他金属元素。Dowl7^[20]是典型的酸性工艺,电解液组成为氢氧化钠、乙二醇、草酸,工作电流为直流或交流,经此工艺处理的纯镁及AZ91D镁合金,与化学转化膜相比腐蚀电阻大大提高。得到的膜层组成成分比较复杂,但是与基体的结合力强,耐热性高。对于纯镁,在基体与氧化膜的界面上为一层很薄的阻挡层,外层为多孔层,膜的形成是由于基体与溶液交界处形成 MgF_2 及 $Mg(OH)_2$,同时在孔隙处氧化膜不断溶解,产生 MgF_2 和 $Mg(OH)_2$ 晶粒;在AZ91D镁合金上形成的膜不均匀,可能是由于在合金晶界处存在Mg-AL晶间化合物或表面缺陷所引起的,成膜机理与纯镁相似,外层亦为多孔结构,存在 MgF_2 和 $NaMgF_3$ 晶粒。阳极氧化膜层有两层:与基体直接接触的是致密层,与溶液接触的为疏松层,晶体颗粒比较大,保护性不好。阳极氧化膜相对化学氧化法较厚且相对比较致密,有着良好的耐蚀性和耐磨性,并且可进一步进行涂漆、染色、封孔或钝化处理。然而,阳极氧化的成本比很多化学表面处理的高,而且膜层存在一定大的孔隙,因此,需要封孔处理。在大多数电解质溶液中,只有在较高电压和电流密度下才可能成膜。由于电压和电流密度的提高,镁阳极氧化时常伴有火花放电现象。因此,对于镁合金阳极氧化技术可分为普通阳极氧化技术与微弧氧化技术。(3) 金属镀层 镁合金镀层一般采用电镀和化学镀实现。电镀反应是一种典型的电解反应^[21],从外表上看,电镀是在外加电流的作用下,以欲镀金属或其他惰性导体为阳极,以被镀金属为阴极,通过电解作用,在机体表面获得金属膜的表面处理方法。而化学镀又称无电解镀,是在无外加电流的状态下,借助合适的还原剂,使镀液中的金属离子还原成金属,并沉积到基体表面的一种镀覆方法。但是镁合金电镀和化学镀有一定的困难^[22],原因为: 1) 镁合金极易表面氧化,生成惰性氧化膜,影响镀层与基体的结合强度,难于直接进行电镀。2) 镁合金具有较高的化学反应活性,会与镀液中的阳离子发生置换反应,形成的金属置换层很疏松,影响镀层与基体的结合力。3) 镁与大多酸反应剧烈,在酸性介质中会迅速溶解,生成以 $Mg(OH)_2$ 及其次级产物 $MgCO_3$, $MgSO_4$ 的灰色薄膜,不能保护镁合金基体的腐蚀。4) 镀层金属的标准电位远远大于镁,若镀层有通孔,镀层反而会加速基体的腐蚀。镁合金电镀和化学镀所获得的镀层质量,取决于镁合金的种类。化学镀不需要外部电源装置,沉积速度不受电镀时的电流不均匀分布的影响,获得的镀层相当均匀。对于不同种类的镁合金,由于元素及表面状态不同,使得基体表面的电势分布不均匀,这就增加了电镀和化学镀的难度。5) 其它方法 镁合金除了以上处理方法外,还有其它的包括热喷涂、激光表面处理、气相沉积等。热喷涂技术是一种重要的表面工程技术,它通过火焰、电弧或等离子体等热源,将某种线状或粉状的材料加热至熔化或半熔化状态并加速形成高速熔滴,喷向基体在其上形成涂层,可以对材料表面进行强化,提高其耐磨和耐腐蚀等性能。由于镁合金易燃烧,所以常用电镀

和化学镀,很少用热喷涂。激光表面处理利用激光束对镁合金表面进行辐射处理,使表面在高能光束的作用下熔化后,再凝固。用激光处理镁合金可提高镁合金的表面性能。激光处理使合金表面形成压应力,可以提高抗疲劳腐蚀能力,并不能显著提高抗蚀性。气相沉积是在真空条件下,以物理和化学方法产生的原子或分子沉积在基材上,形成薄膜或涂层的方法,它有物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)以及离子束辅助气相沉积等方法。气相沉积不仅可以用来制备各种特殊力学性能的薄膜涂层,而且还可以制备各种功能薄膜材料^[23]。并且气相沉积直接从气相获得涂层,因此该方法对环境的污染较少,但气相沉积方法比较昂贵。通过气相沉积所制备的膜耐磨性大大的提高,因此对镁合金采用此方法具有很大的意义。

以上三种方法,前两种方法主要是通过物理的方法提高整体部件的耐蚀性,而后一种主要是通过电化学方法在整体提高的基础上,通过不同方法在基体表面形成一种很薄的功能层,来大幅度提高镁合金的耐蚀性能。目前提高镁合金耐腐蚀的主要方法就是后者。20世纪30年代初,Gunterschulze和Belz合作研究并相继报道,浸在电解液中的金属在高压电场作用下,表面会出现火花放电现象,放电火花对金属表面有破坏作用。后来又发现,在一定条件下,利用这种高压电场也可以生成氧化膜^[24]。这就是现在所谓新型的镁合金表面处理方法—微弧氧化,它就是在镁合金的表面形成耐蚀性比较高的保护膜,保护基体金属不被腐蚀或减缓基体金属受腐蚀速度。

1.2 微弧氧化技术研究现状

1.2.1 微弧氧化技术简介

微弧氧化(Micro-arc Oxidation, MAO)又称为等离子微弧氧化(Plasma Micro Arc Oxidation, PMAO)^[25]、微等离子体氧化(Micro Plasma Oxidation, MPO)^[26]是近年来应用较广泛的一种镁合金表面处理方法,它是在脉冲电源下,镁合金表面的初始氧化膜局部被击穿,导电通道内产生的气体发生微区瞬间放电导致局部高温,使金属氧化为金属氧化物,经过电解液激冷,形成陶瓷膜的一种表面处理技术。微弧氧化技术是在普通阳极氧化的基础上发展而来的一种直接在有色金属表面原位生成陶瓷膜的一种新技术。它突破了传统阳极氧化技术工作电压的限制,将工作区域由法拉第区引到高压放电区,利用微弧区瞬间高温烧结作用直接在(Al、Mg、Ti、Nd)等阀金属表面原位生长陶瓷膜。这种方法生成的陶瓷膜层致密、均匀,膜层和基体合金达到了完美的结合,兼有金属材料 and 无机材料的优良性能。微弧氧化技术是镁合金表面氧化膜技术的重点发展方向。微弧氧化过程分为电化学反应和等离子体化学反应^[27-28]两个阶段。在外加电压未达到临界击穿值前,在阳极镁合金上发生普通电化学反应,生成一层很薄的非晶态氧化膜。当外加电压达到临界值时,膜层上比较浅的导电通道被击穿,随着电压的增加,氧化膜表面出现越来越多的微弧放电,形成微等离子体放电。在微弧放电的瞬间,放电区域温度极高,使基体金属发生熔

融,与电解液中的氧发生氧化反应。另外,存在初始非晶态膜层向晶态膜层转变^[29-30]。

微弧氧化技术具有工艺简单、清洁无污染、膜层均匀质硬、材料适应性宽等特点,得到的微弧氧化膜既具备普通阳极氧化膜的性能,又兼有陶瓷喷涂层的优点,是普通阳极氧化技术的创新,是镁合金阳极氧化的主要发展趋向。

1.2.2 微弧氧化技术研究现状

镁合金的概念提出于 20 世纪 50 年代,60 年代末,前苏联科学家已经发现升高电压生成了新的氧化膜,这层氧化膜具有极高的硬度和耐磨性。70 年代后期微弧氧化逐步引起国外学术界的研究兴趣。1977 年前苏联尼克拉夫发表文章,首次在前苏联科学院刊物上以“新电解现象”为题报道了这一现象。他们不受火花电压的限制,继续升高电压研究铝和钛等钝化性金属的阳极成膜过程。随着电压的升高,在电压电流曲线上分为三个特征区:法拉地区、火花区、微弧区。中间火花区的电压范围很窄,到达微弧电压区之后阳极表面产生大量发光的微弧,在阳极表面闪烁并做无规则移动,得到氧化膜。到 80 年代,出现了以英文和日语报道微弧氧化性能、微观结构和机理的论文,并开始介绍工业应用。90 年代苏联解体,俄罗斯开始寻求国外市场,我国先后赴俄考察引进技术,目前微弧氧化在我国已经广泛地发展。我国从 90 年代开始关注此技术,在引进吸收俄罗斯技术的基础上,现在也开始以耐磨、装饰性涂层的形式走向实用阶段,但目前仍处于起步阶段。北京师范大学低能核物理研究所对铝合金微弧氧化陶瓷层的制备过程、能量交换、膜的形貌结构以及应用等都进行了有益的探讨,研究比较系统。该技术能能在合金表面生长一层致密的氧化物陶瓷膜,该膜与基体结合力强,厚度可控制,并且处理工件尺寸变化小,极大改善了合金的耐磨损、耐腐蚀、抗热冲击及绝缘性能,在航空、航天、机械、电子以及生物材料等领域有广泛的应用前景。微弧氧化陶瓷膜层的性能主要受电解液成分、电参数、氧化时间等工艺参数的影响。但是目前生产成本较高及工艺参数不易控制等原因,制约了它在大工业中的广泛应用,根本原因是人们对微弧氧化微区电弧放电机理的认识尚不够深入,主要是微弧氧化电源能量与微弧氧化机理的关系不明确,造成不同的工艺需要怎么的电源模式不清楚,形成微弧氧化过程的不稳定和膜层的结构的不异。因此,作为镁合金表面处理的重要手段,对微弧氧化工艺与设备的研究是一项颇具理论价值和应用前景的重大课题。

1.2.3 微弧氧化技术的影响因素

镁合金微弧氧化的影响因素分为电参数和非电参数。其中电参数主要包括电流密度、电压、脉冲频率及占空比^[31],而非电参数主要包括电解液配方、电解液浓度、温度、处理时间及电导率等非电参数^[32]。

1.电参数对微弧氧化的影响

(1) 氧化电压

氧化电压是影响微弧氧化的重要因素之一,它影响膜厚、组织、性能及成膜速度。图 1.1 是电压与微弧氧化增重关系图,由图可以看出随着电压的增加,氧化膜

重也在增加，特别是在电压大于 160V，很小的电压变化就会引起很大的氧化膜的增重，所以电压的大小影响膜层的厚度。

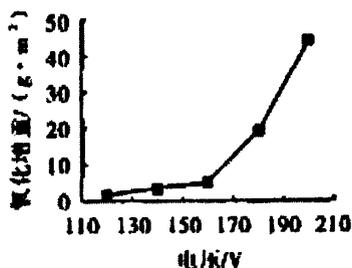


图 1.1 微弧氧化增重与处理电压的关系

同时氧化电压也影响膜层的性能，低电压生成的孔径小，孔数多，高电压孔径大，孔数少，成膜速度快，硬度高^[33]。但是过高的电压易出现膜层局部击穿，影响耐腐蚀性。

(2) 电流密度

在其他条件相同的情况下，电流密度主要影响膜层厚度及性能。图 1.2 是电流密度与膜层厚度的曲线关系。

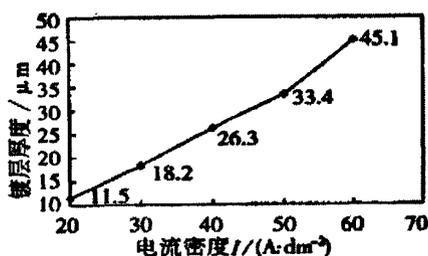


图 1.2 电流密度与膜层厚度的曲线关系

贺子凯，唐培松等人研究了膜层厚度和电流的关系曲线^[34]，得出了两者之间的线性回归方程： $y=8.24x+2.18$ ，从图 1.2 和线性回归方程可知，在相同的氧化时间内，随着电流密度的增加，微弧氧化陶瓷膜层的厚度趋于线性增加。但是电流密度过大容易破坏陶瓷膜层，所以要控制其大小。另外电流密度增加引起击穿电压升高，氧化膜表面粗糙也增加，同时硬度也会随着增加

(3) 脉冲频率

脉冲频率主要决定陶瓷层的表面。频率越高，其表面粗糙度越小，即膜层越光滑，但是高频时，由于膜层生长速度快，膜层较薄。低频下微孔孔隙大而深，且容易被烧损^[35]。在实验中发现占空比在电参数为高频下对陶瓷的粗糙度层影响较为显著，而低频下的影响不明显。在高频下，占空比越大，陶瓷层表面粗糙度越大，越粗糙；占空比越小，陶瓷层表面粗糙度越小，越光滑。

(4) 占空比

占空比对成膜速度，膜层性能及厚度都有影响。图 1.3 是占空比与膜厚关系曲线。

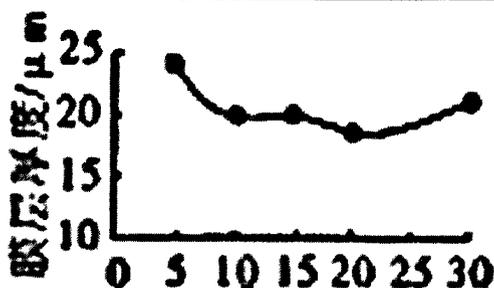


图 1.3 占空比与膜厚曲线

由上图可以看出，占空比对膜层的厚度影响不是很大，当占空比从 0 到 5 时，膜层厚度有所下降；当占空比为 10 到 20 时，膜厚基本不变；当占空膜厚逐渐增加。由实验得出占空比在 5%-25% 可获得颜色均匀，光滑致密的氧化膜层。当占空比小于 5% 时腐蚀速度减小，当占空比大于 25% 时，腐蚀速度增加，因此应选用合适的占空比。随着占空比的增大，膜层表面气孔数量减少，孔径增加，原因是电压作用时间的延长，是氧化膜表面产生更多的击穿部位，从而产生新的放电通道。

2. 非电参数对微弧氧化的影响

(1) 电解液组成

随着对微弧氧化技术的深入研究，微弧氧化电解液的配方经过了不断变化。可将其分为以下几类：第一类电解质，如硼酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸等，对合金表面有较强的钝化作用，利用这一特性可以较易实现火花放电和微弧放电，但它们的导电性不高，降低氧化膜的生成速度，使用这一类电解质获得的氧化膜较薄；第二类电解质，如草酸、硫酸等，当处在足够大的通电条件时，这类电解质对合金表面氧化物有相对较和缓的溶解作用，使用这类电解质可以使合金表面获得较厚的微弧氧化膜，但时间较长，此外，使用硫酸做电解液，还必须考虑对环境的影响；第三类电解质，如氢氧化钠、氢氧化钾等，它们能强烈地溶解合金及其氧化膜，与其它各类电解液相比导电性很强，当电解液中此类电解质浓度适度时，可以获得足够厚的氧化膜(150 μm ，甚至更厚)；第四类电解质，如琥珀酸、乳酸、醋酸等，对合金的钝化效果差，用这类电解质进行微弧氧化则很难起弧^[36]。本课题的前期研究已经分别以铝酸盐体系、硅酸盐体系、磷酸盐体系为研究对象进行了较深入的研究和优化^[37]。图 1.4 和图 1.5 分别为在硅酸盐和磷酸盐中得到的微弧氧化膜层截面形貌。

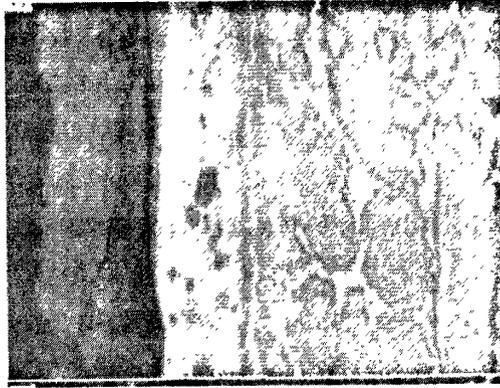


图 1.4 硅酸盐体系的微弧氧化膜层截面形貌



图 1.5 磷酸盐体系的微弧氧化膜层截面形貌

表明在硅酸盐系和磷酸盐电解液中所形成的膜层致密性较好。镁合金微弧氧化所得膜层厚度较大,致密性好,在基体表面形成一层较完整的防护层,能有效防止腐蚀介质向膜层/基体界面的渗透,因而表现出较好的耐蚀性能^[38]。目前存在的主要问题是溶液的稳定性较差。因此有待于研究出性能更好、更稳定的复合溶液体系。

(2) 处理时间

处理时间对膜层的厚度、表面形貌均有很大影响。蒋百灵, 吴国建等^[39]采用MB8镁合金进行实验, 结果发现微弧氧化初期氧化膜层结合紧密, 观察不到疏松层, 膜层主要由致密层组成。图1.6是膜层厚度与氧化时间的关系图, 由图可以看出膜层厚度随着氧化时间的延长而增加, 而且膜层生长速度与时间延长而趋于平缓, 即膜层厚度不是一直与时间呈线性增加。

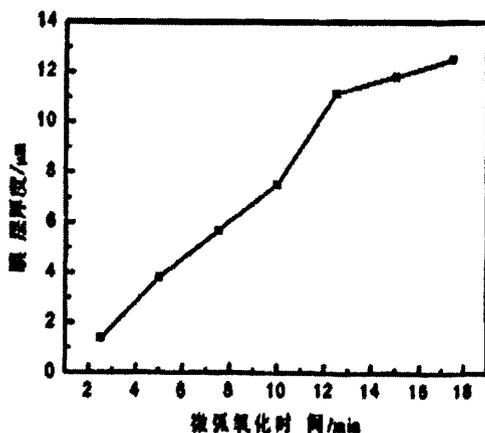
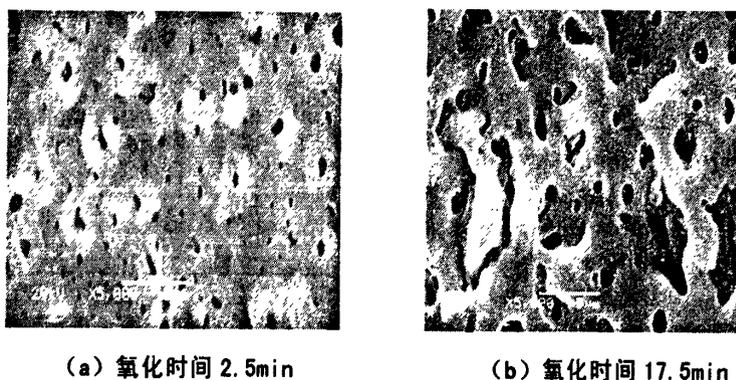


图 1.5 膜层厚度与氧化时间



(a) 氧化时间 2.5min

(b) 氧化时间 17.5min

图 1.6 不同氧化时间下的微弧氧化膜层形貌

从图 1.7 中可以看出随着氧化时间的延长，氧化膜表面微孔孔径逐渐增加，微孔数量逐渐减少。氧化时间短的时候孔洞尺寸比较均匀，但膜层厚度小，耐腐蚀性不好。随氧化时间延长，膜层孔洞直径增大，但是膜层的致密层和疏松层厚度会增加，提高耐腐蚀性，因此不是说氧化时间越长越好。

3. 电解液浓度及温度

电解液浓度和温度是微弧氧化的重要非电参数，它影响着膜层的厚度、表面形貌。随着浓度的增加^[40]，陶瓷层表面由于击穿放电形成微孔数量逐渐减少，孔径逐渐增加。在相同工艺条件下，电解液浓度较小时，电解液的电导率也较小，分配在样品上的电压较小，发生击穿瞬间的能量较小，使得导电通道冷却后残留的微孔孔径较小。随浓度的增加，电导率增加，从而产生的能量增加，使得导电通道冷却后残留的微孔不能复合产生大的孔径，导致膜层的缺陷。图 1.8 是温度对膜层厚度的影响曲线图。

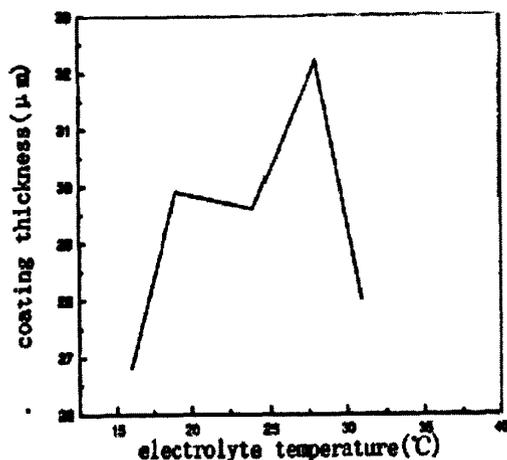


图 1.7 温度与膜层厚度关系曲线

从图 1.8 可以看出, 试样陶瓷膜层的厚度开始时随温度的升高而增加, 但是电解液温度过高, 陶瓷层的厚度反而随着温度的升高急剧降低。

由以上分析可知非电参数也不同程度地影响着微弧氧化的效果。目前对微弧氧化影响因素的研究很多都是独立的, 但是由于参数之间不是相互孤立的, 应该综合各个参数之间的关系来优化微弧氧化工艺。

1.2.4 微弧氧化电源研究现状

随着微弧氧化工艺的发展, 对微弧氧化电源也提出了一定的要求。同时, 它可以为电源的发展提供理论指导。电源的发展可以很好的满足微弧氧化工艺的要求, 两者是相互制约的最初的电源研究都是基于直流氧化法进行的。从电源的先后发展顺序上讲分为直流电源、交流电源、脉冲电源及不对称交流电源^[41]。

1. 直流电源

1932 年 Gnterschulze 和 Betz^[42]第一次报道在直流模式下浸在电解液中的金属表面在高压电场下出现了火花放电现象, 火花对膜层有破坏作用, 同时也有生成作用, 此时得到的膜层多孔, 粗糙度也比较大。

2. 交流电源

俄罗斯从 70 年代后期开始研究此项技术, 他们采用交流电源模式, 得到的电压比直流电源高。80 年代, 德国学者 Kurze.P 利用火花放电在纯铝表面获得了含 α -Al₂O₃ 的硬质膜层。这说明交流作用所获得的陶瓷膜比直流脉冲所得到的陶瓷膜的性能高。因此, 到了 80 年代中后期, 交流电源成为国际微弧氧化电源研究的热点。

3. 脉冲电源

70 年代中期德国首先在微弧氧化研究中采用单向脉冲电源。脉冲电源最主要的优点是脉冲特有的“针尖”特性, 可以通过控制脉冲的时间, 来控制等离子体放电的时间和冷却时间, 从而控制过程中的热效应, 进而产生不同组成和结构的膜层。

4. 不对称的交流

不对称的交流包括正、负两个周期。一般正周期的幅值比负周期的大, 通过对正、负脉冲幅度和宽度的调整, 可以优化微弧氧化层性能。因此, 采用不对称的交流

流或双向不对称脉冲模式电源是微弧氧化技术的重要方向，它是目前国内外运用最多的电源形式，比起其它方式它能获得较好的膜层质量。

1.3 问题的提出及研究内容

1.3.1 问题的提出

镁合金由于本身所具有的优越性使其得到逐渐广泛的应用。然而，提高镁合金的耐腐蚀性仍然是一个重大问题。目前镁合金的微弧氧化是提高耐腐蚀性的一个重要手段。从目前应用范围来看，微弧氧化技术是目前最有前途的镁合金表面处理技术，国内目前有关镁合金微弧氧化技术的研究主要集中在陶瓷膜层的组织、结构、性能分析及工艺参数的影响方面，而对膜层的生长机理的探讨比较少，对于微弧氧化的成膜过程缺乏一个定论。同时，缺乏对微弧氧化电源与微弧氧化成膜过程匹配问题的研究。到底什么样的电源形式，什么样的输出波形结构才最适合微弧氧化技术，得到的膜层综合性能最佳，而且最节能，效率最高。确定在现有条件下的最大膜厚，从而尽大可能的提高膜层的耐腐蚀性。

1.3.2 研究内容

本课题的研究目标是：

1. 镁合金微弧氧化微区电弧放电机理和模型的研究

根据以前的实验结论，参照电弧物理、电化学及焊接物理理论等相关理论分析镁合金微弧氧化微区电弧放电机理、建立模型，通过实验验证解释各种实验现象，从而根据实验现象探讨放电机理本质。

2. 在不同的电源模式下对镁合金进行微弧氧化实验，观察不同脉冲形式下输出的电压及电流波形（1）研究微弧氧化的负载特性。（2）通过比较电压及电流波形，探讨不同的放电机理。（3）不同电源脉冲形式对膜层的生长速度和膜层厚度、性能等影响。

3. 研究电源波形参数对微弧氧化的影响，通过研究负载波形、电压、占空比和频率对微弧氧化过程稳定性、膜层厚度、膜层性能的影响。

具体实验方案如图 1-1

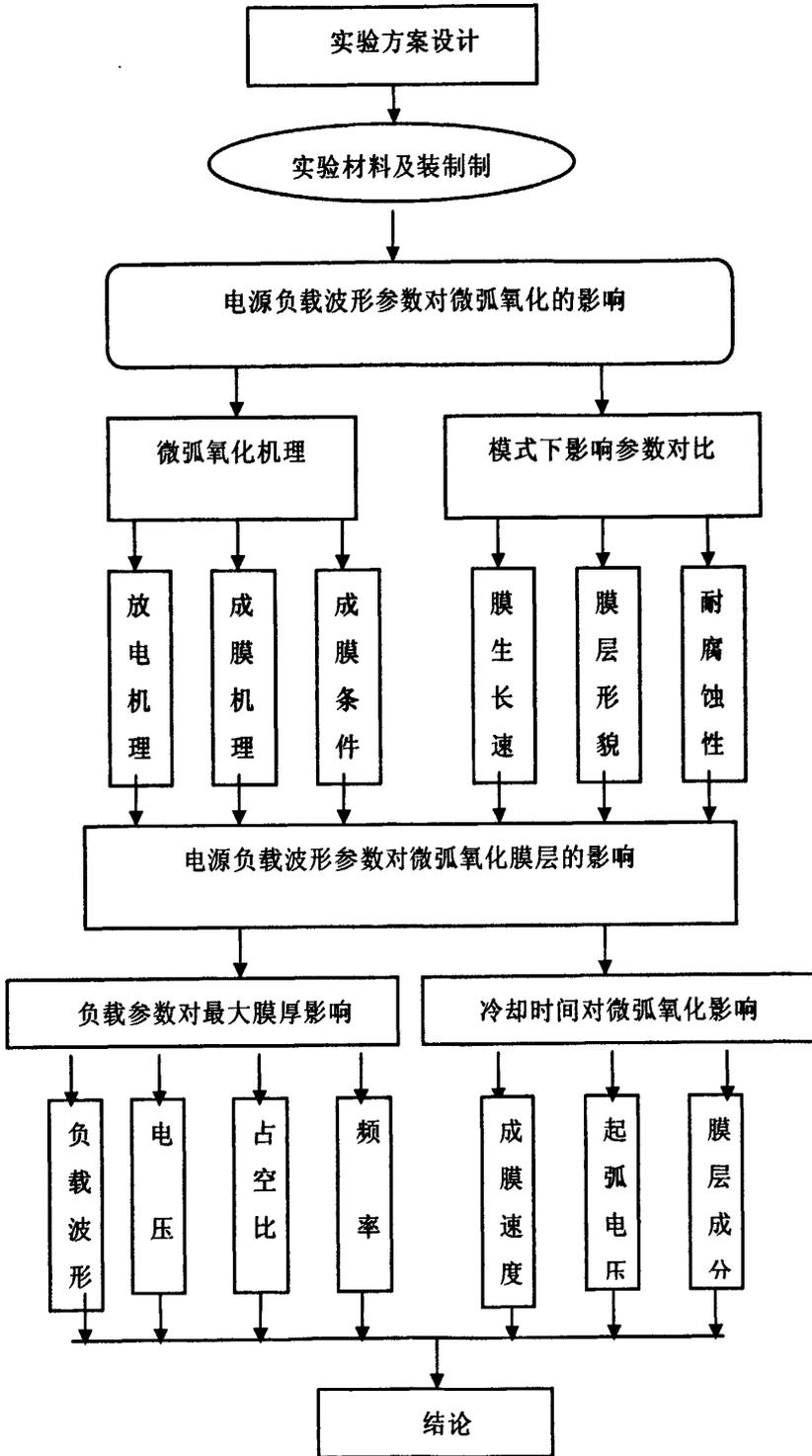


图 1.8 实验方案

第2章 微弧氧化实验材料与实验方法

2.1 实验材料及制备

采用铸造镁合金 AZ91D 进行微弧氧化实验, 试样尺寸为 $\phi 30 \times 8 \text{mm}$, 其化学分析如表 2.1 所示。

表 2.1 AZ91D 镁合金的化学组成 (质量分数/%)

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
8.5~9.5	0.5~0.9	0.1~0.4	≤ 0.05	≤ 0.004	≤ 0.015	≤ 0.001	余量

实验所用合金材料在电阻坩埚炉中熔炼。所用炉料为商品 AZ91D 镁合金锭。覆盖剂为 RJ2, 精炼剂自制, 金属型铸造, 熔炼时用六氯乙烷除气两次, 熔炼温度为 680°C , 在浇注温度 710°C 下浇注成 $\phi 50 \text{mm}$ 的圆棒, 机加工成中 $30 \text{mm} \times 8 \text{mm}$ 的圆饼, 在试样的边缘钻 3mm 孔, 然后用 100、360、600、1000 目的砂纸打磨→蒸馏水清洗→丙酮清洗→冷风吹干。镁丝和试样固定后导电镁丝的上部用耐高压的绝缘胶带缠紧, 镁丝和试样的接触部分涂绝缘密封胶, 以避免镁丝与电解液接触, 减少边界效应。

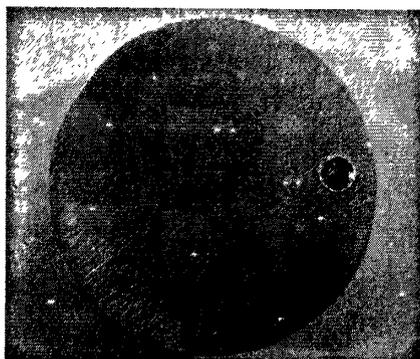


图 2.1 实验所用 AZ91D 镁合金试样

本文实验均采用硅酸钠电解液体系, 其配方: 硅酸钠浓度为 13g/L , 氟化钾为 12g/L , 氢氧化钠为 4g/L , 全部采用化学级纯度, 蒸馏水配制。试剂的加入顺序为: 先加入氢氧化钠, 调制完全溶解后再加入硅酸钠和氟化钾。在溶液的配制中用 pH 试纸检测, 一般控制 pH 值在 $9 \sim 12$ 之间。实验过程中电解液温度保持在约 25°C 。阴极材料采用 18-8 型不锈钢板。

2.2 实验设备

本文采用了自行研制的功率为 220KW，具有多种输出方式的脉冲电源。该电源由电源主电路、电源控制系统、过程控制系统、传感器及示波器等构成。其主电路主要包括变压器、SCR（Silicon Controlled Rectifier）整流器、LC 滤波电路和 IGBT（Insulated Gate Bipolar Transistor）斩波电路，主要采用三相半波晶闸管整流电路，IGBT 进行直流斩波，根据电流电压反馈信号计算偏差，从而进行数字 PI 调节获得恒流、恒压输出特性；控制系统通过 20mA 电流环异步串行通讯接口与人机界面交换数据。其电源框架如图 2.2 所示

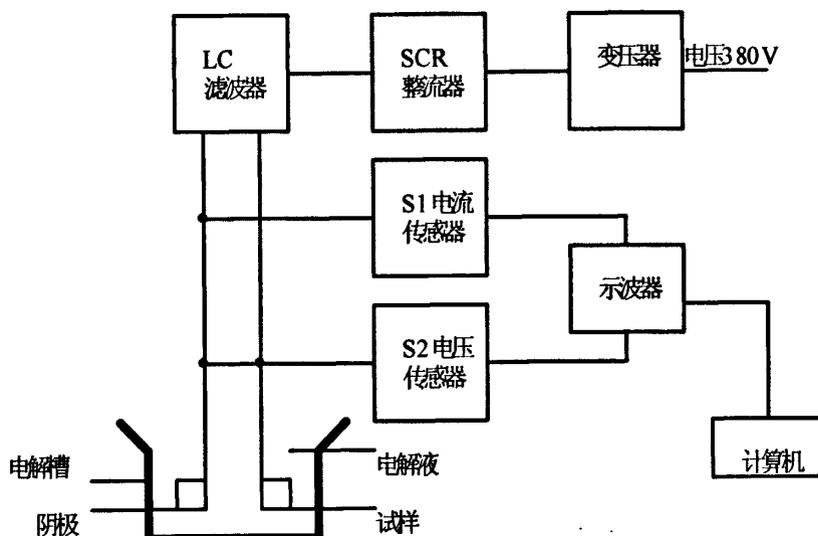


图 2.2 微弧氧化电源结构

表 2.2 微弧氧化电源的参数指标

名称	单位	指标
额定输入电压	V	3 相 380
额定输入容量	kVA	220
额定输出正电压	V	500
额定输出正电流	A	400
额定输出负电压	V	100
额定输出负电流	A	100
输出正电压调节范围	V	0~550
输出正电流调节范围	A	0~440
输出负电压调节范围	V	0~110
输出负电流调节范围	A	0~110
输出脉冲频率调节范围	Hz	100~1000
脉冲占空比调节范围	%	5~95
一次处理镁合金表面积	m ²	0~6
使用环境温度	℃	0~70

2.3 实验装置

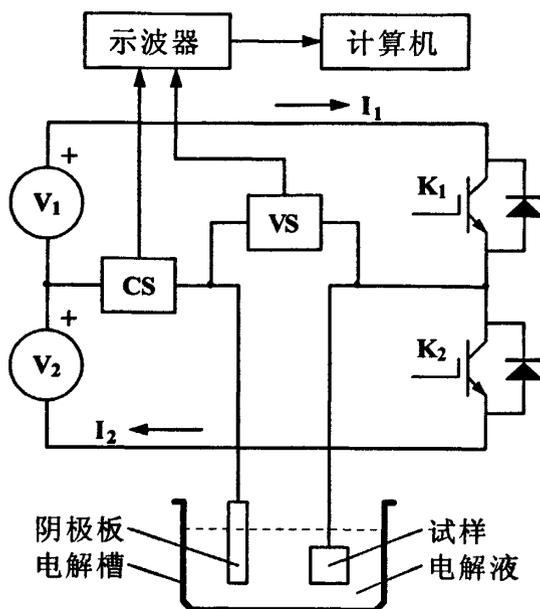


图 2.3 微弧氧化实验系统示意图

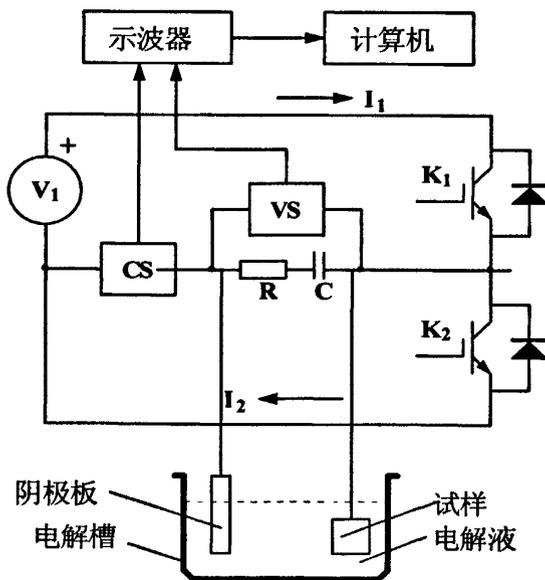


图 2.4 带放电回路微弧氧化实验系统示意图

普通微弧氧化电源和带放电回路脉冲电源微弧氧化实验装置分别如图 2.3 和 2.4。图 2.3 中 V_1 、 V_2 、 K_1 及 K_2 构成脉冲输出回路， V_1 和 V_2 分别为功率 200kW 和 20kW，电压 0~500V 和 0~200V 的可调恒压源，由晶闸管可控整流及 LC 滤波电路实现。 K_1 和 K_2 为 IGBT 构成的斩波器，其交替导通可分别控制正、负脉冲电压输出，形成正、负脉冲电流 I_1 和 I_2 。图 2.4 与图 2.3 的区别在于图 2.4 中 V_2 短路，电路中只有正电压 V_1 。这样 K_1 和 K_2 交替导通分别控制正脉冲电压输出和负载电容放电，形成正脉冲

电流 I_1 和电容放电电流 I_2 。因此，两种情况下的电流定义是不同的。

2.4 实验方法

1. 膜层厚度测试

膜层厚度测试采用型号为 TT260 数字式覆层测厚仪（精度 $0.1 \mu\text{m}$ ），可无损检测非磁性金属基体上非导电层厚度。具体测法：在每个试样的两面分别取 10 个点进行测量，然后分别求两面的平均值，其为膜层的厚度。

2. 膜层表面及截面形貌分析

膜层的表面及截面形貌主要是采用型号为 JSM-6700F 型扫描电镜 (SEM)。膜层表面孔隙率可用图像分析软件 Image-pro-plus。

3. 膜层成分及结构分析

用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜自带的能谱仪 (EDS) 检测微弧氧化膜层的元素分布和含量。

4. 耐蚀性测试

采用 CHI660C 电化学工作站进行腐蚀率测试。电化学测腐蚀率是一项重要手段，既可以获得各种参数，又可反映腐蚀的瞬时速度。以 3.5%NaCl 溶液作电化学反应池的腐蚀溶液。实验温度为室温 25°C ，浸泡 15 分钟开始极化曲线（塔菲尔曲线）测试，浸泡 1 小时测试交流阻抗 (EIS)。另外，耐蚀性测试也可用浸泡试验，腐蚀结果采用失重法评定^[43]，其算法如式 (2.1)

$$\text{失重腐蚀速率 } V = (m_1 - m_2) / S \cdot t \quad (2.1)$$

m_1 : 腐蚀前试样的质量

m_2 : 腐蚀后试样的质量

S : 试样表面积 t : 腐蚀时间

5. 波形采集

UNI-TUT3200C 示波器记录输出电流和电压波形，示波器经 USB 串行接口连接计算机用于波形存储和数据处理。

2.5 实验方案

1. 前处理

本文前处理主要是指对待处理的镁合金试样进行打磨、清洗处理，为微弧氧化处理作必要的准备：采用 500 — 1000 目的金相砂纸由粗到细的顺序逐级打磨试样至表面光滑，用超声波清洗器清洗试样，以清除试样表面的油渍和杂质，用去离子水清洗试样，再用电风吹干试样后待用。

2. 预处理

预处理主要是采用阳极氧化的方式，以达到在试样的光滑表面形成一层钝化膜

层的目的,本文中预处理主要是指阳极氧化处理,酸洗和碱洗也包括在预处理范围内:预处理的配方如下: NaOH :8g/L, NaSiO_3 :26g/L, KF :24g/L;但是工业化生产中,镁合金工件要进行喷丸处理,喷丸处理后镁合金呈铁灰色表面,主要原因是表面富集的铁质材料阻隔了镁合金表面,有效去除表面铁质材料后的镁合金,再进行微弧氧化处理形成的陶瓷膜层更均匀更致密,按照目前的喷砂工艺,采用 H_3PO_4 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应,处理液按磷酸二氢铝溶胶的水溶液配制,将工件浸入溶液 2—3min 既可,并可除去没有打净的氧化皮,处理后用去离子水清洗,再浸入 10—20g/L 的 NaOH 溶液中进行表面钝化。

3.电解液配制

本文电解液采用去离子水或蒸馏水配制,电解液配方采用硅酸钠体系,成分主要包括 Na_2SiO_3 : 13g/L, NaOH : 4g/L, KF : 12g/L 和甘油。各种成分的加入顺序为:先加入氢氧化钠,调制均匀后再加入硅酸钠和氟化钾,待所有的成分都溶解入溶液中后最后加入甘油;在溶液的配制中需要测试溶液的 PH 值,采用 PH 试纸测试电解液的 PH 值,PH 值一般控制在 9-12 左右。

4.微弧氧化处理过程

检查电源,将镁合金工件放入电解液中并将其接在电源的阳极上,电源的阴极接在电解槽的不锈钢板上,一切准备就绪,启动微弧氧化电源,开始微弧氧化。

第3章 镁合金微弧氧化机理及对电源的要求

微弧氧化技术发展至今出现了许多有关机理的理论。但是，对于“微弧”的形成条件、演化过程、影响因素等到目前为止仍没有给出明确的、全面的结论。本章将基于微弧氧化过程的特点、火花形态、脉冲波形和微弧氧化膜层质量（膜厚、成分、性能）的研究，借助于电弧物理、电化学理论及材料科学的相关理论，探讨微弧氧化的放电机理和氧化膜层的形成及生长过程等规律，建立微弧放电机理模型。目前，双极性脉冲电源大量被微弧氧化采用，但是针对为什么要采用双极性脉冲电源，它具有哪些优越性，有没有更好的电源模式，对于这些的研究和探讨太少。基于这一现状，本文也通过在不同电源模式下进行微弧氧化实验，探讨各种模式存在的合理性和缺陷，从而提出微弧氧化对电源的要求

3.1 微区电弧放电机理及模型

电弧放电的本质就是气体在强电场作用下被电离、由绝缘体变为导体过程中产生的光、热辐射现象。气体放电必须具备两个条件：一是有带电粒子，二是在电极之间有一定强度的电场。微弧氧化过程中的火花放电符合其上的放电规律，因此，微弧放电是电弧放电的其中一种形式。

3.1.1 微区电弧放电的4个过程

微弧氧化膜层是由一系列离散的局部电弧放电生成金属氧化物，冷却堆积而成的。瞬间进行的微小区域内的电弧放电产生光热辐射，同时再加由其引发的金属氧化反应释放的热量，使放电区域形成短时局部高温，致使生成的氧化物熔融、冷却、凝固，最终在镁合金表面得到具有非平衡组织结构的金属氧化物涂层。

通过对镁合金微弧氧化实验的分析，可以将微弧氧化过程分为四步完成，其示意图如 3.1。

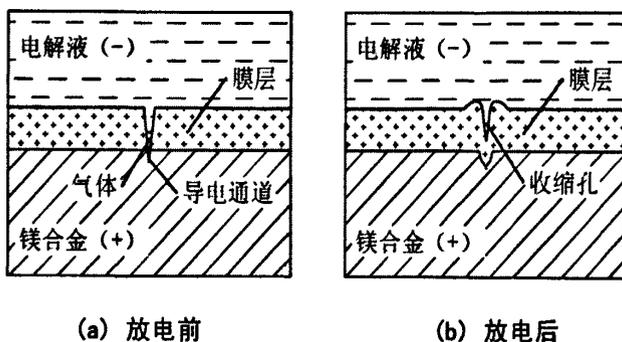


图 3.1 镁合金微弧氧化的微区电弧放电模型

1) 电解。通过电解液的电解反应,使阳极的镁合金表面导电通道内析出气体。由于水电解会生成氢气和氧气,所以导电通道内的气体是以氧气为主的混合气体。

2) 放电。当析出的气体体积积累至填满导电通道后,气体会将导电通道与电解液隔绝,从而承受电源电压。电场强度随电压升高而增强,气体的电离度随之上升,当其达到某临界值时,引发气体放电。由于存在强烈的负阻效应,气体的电离度进一步提高,随电离度升高依次经历辉光、电弧、等离子放电等过程。

气体在常态下是良好的绝缘介质,当施加于气体上的电压达到一定数值时,气体被电离,失去绝缘的性能,出现光、声、热等现象,同时产生局部电流。气体在外加电压作用下由绝缘状态转变为导电状态的过程称为击穿,这个过程所需的最低电压称为击穿电压。

3) 氧化。随着电弧在微小区域内放电,瞬间释放的热量导致局部高温,使通道内的金属镁剧烈燃烧。



镁的氧化反应产生的热量又进一步升高局部温度。温度升高降低了气体的电离能,提高了电离度,这种自我强化效应使放电和氧化过程更加剧烈、瞬间完成,即所谓“雪崩”效应。最终形成熔融态金属氧化物,同时使先前生成的氧化膜局部熔化,即产生重熔效应。由于熔融物的体积大于原导电通道体积,因此,在膜层表面发生类似火山喷发的现象,将氧化物和少量基体金属喷至表面。

4) 冷却。当导电通道内的气体被氧化反应消耗完全后,局部的电弧放电和氧化反应中止,局部温度大大降低,这使熔融态的金属氧化物急剧冷却、体积收缩,由于镁合金的导热系数比膜层的大,其散热性好,因此,熔融物收缩的方向沿导电通道向下,冷却后的形状类似火山喷发后留下的孔洞,如图 3.1(b)所示。

3.1.2 镁合金微弧氧化成膜的条件

1. 电解液

电解液在微弧氧化过程中主要通过其成分改变导电通道内混合气体的成分及体积,使气体的电离能发生变化,影响微区电弧放电的机理膜层组织结构。电解液配方选择的要求是:第一,能够维持陶瓷膜的电绝缘特性及膜层的质量,其次,有利于电弧微区放电的发生,最后,要使微弧氧化的产物尽可能滞留在膜层表面,不要

渗透到基体上。考虑到以上要求,本文采用硅酸盐体系的电解液,由于其存在 SiO_3^{2-} ,具有很强的吸附放电、导电、膜层调整和溶液稳定等。加入氢氧化

钠增强溶液的导电性能,另外保证溶液的弱碱性。

2.放电气体

根据气体放电理论发生微区电弧放电对气体的要求,一是阳极镁合金表面有气体生成,二是气体承受强电场并使气体电离。通过电解液的电解反应,使阳极的镁合金表面导电通道内析出气体。由于水电解会生成氢气和氧气,所以导电通道内的气体是以氧气为主的混合气体。

3.导电通道

1) 导电通道的提出

镁合金表面极易氧化,在其表面产生一层钝化膜,阻止了其它氧化反应,但是在电解质溶液中,镁合金仍可发生火花放电,这只能依赖于导电通道。

2) 导电通道的产生

镁合金暴露在空气或电解质溶液中,表面由于氧化而产生一层钝化膜,初始膜层太薄,反应中极易破碎,膜层致密性不高,本身存在裂纹等缺陷,其表面会分布大量的导电通道,由于此时表面电阻太低,一定的电压不能满足导电通道内的气体电离所需的电场强度,很难产生电弧放电。依附导电通道阳极表面产生的气体在其内形成气泡,逐渐长大、不断从阳极逸出。当气泡充满了导电通道时,气体两端承受电源电压,当电源电压大于气体电离所需要的电场强度时发生电弧放电。

3) 导电通道的影响因素

导电通道与基体材料、组织以及膜层结构、厚度等密切相关,其几何形状难以描述。导电通道内气体体积及形状与起弧电压之间的关系还有待于进一步研究导电通道的几何形状和结构,决定了导电通道内气体的形状及体积,进而决定气体承受外加电场的强度,决定了起弧电压的大小。随着膜层厚度的增加,导电通道的深度增加,击穿变得困难,需要增加电压使其导通。但是随着时间的延长,可发生微区电弧放电的导电通道随之减少,表现为弧点稀疏,需要的电压比较低,这就是以上两者间的矛盾。

4.初始膜层

初始膜层在微弧氧化中被认为是阳极氧化的结果,是进行微弧氧化的前提。原因是存在初始膜层使镁合金表面绝缘,防止电子通过溶液从阳极表面流到阴极,发生电化学反应。导电通道内的气体在初始膜层的作用下承受外加电压,当电压达到击穿电压时出现微弧放电。在实验中发现,在放电过程中,有些区域弧斑比较聚集,有些区域还没有弧斑,当增大电压时,弧斑逐渐增多,原因就是初始膜层的不均匀性造成的,初始膜层比较薄弱的区域,早发生微弧放电,膜层比较厚的地方,后电弧放电。由于微弧放电使等离子体局部区域瞬间高温,使镁发生氧化反应,释放的热量使局部温度更高,进而产生了高温氧化物的熔融和重组。当放电结束后,电解液的淬冷作用使其冷却、凝固,最终形成非平衡组织的陶瓷膜。

5. 微区热量的循环

微弧氧化中出现大弧的原因就是放电区域热量自我强化效应使散热量低于释放的热量，使电弧没得到足够的冷却，在同一区域连续燃烧。热量的来源一方面是电弧放电区域，电场强度大，电弧放电会产生很高温度，另一方面，电弧产生的高温使金属氧化，释放出很多的热量；热量的输出方式一方面向周围的溶液通过辐射、热传导等方式输送，另一方面，通过减小电源的脉冲频率，延长冷却时间，加速热量的传输。在微弧氧化过程中，一个单位热循环是指在电弧瞬间放电导致邻近微小区域发生快速热循环，随着此导电通道内的气体燃烧完后，电弧随之熄灭，进而此导电通道转入冷却状态，熔融物冷却，形成陶瓷层，这种急剧降温引起的重熔效应，使非晶态或无定形的 MgO 转化为立方结构的方镁石 MgO，增大了膜层的致密性，进而提高了膜层的硬度和耐蚀性。

微区热循环的影响：

1) 通过局部热量的自我加强效应，提高了局部温度，降低了气体的电离能，提高了电离度，降低了起弧电压

2) 某一个微区微弧放电，提高了其邻近区域的温度，容易形成一个更大的高温区，使其内的导电通道合并，联合放电，造成大弧的发生。

3) 微区热循环的骤热骤冷效应容易产生应力集中，造成裂纹等表面缺陷

4) 在局部高温下，熔融物不断熔融，冷却，氧化物颗粒不断循环烧结长大，在电压的击穿下从导电通道喷发出，在膜层表面形成完整的带有类似凹坑的孔状。

6. 动力学分析

对微弧氧化动力学的研究为确定氧化反应进行的可能性和条件，提供大量的理论依据，通过金属氧化的动力学规律分析，可以获得有关微弧氧化机理理论，如氧化过程稳定性和速度的控制、膜层的保护性、反应速度常数及氧化过程激活能的变化等。研究表明，金属氧化的动力学曲线大体上遵循抛物线、直线、对数、立方和反对数等五种规律，这些规律在一定时间和温度下是可以互相转化的，同一金属在同一温度下，随着氧化时间的延长，氧化膜增厚的动力学规律可以从一种氧化类型规律转变为另一种类型规律。

由于镁合金微弧氧化形成的膜层是在较宽的温度范围内氧化得到的，它是一种完整紧密的固态氧化膜，能阻滞离子的扩散，从而降低氧化速度，因此，在不考虑化学反应速度和离子扩散速度对氧化速度的影响，氧化速度与膜的厚度成反比，它们的关系用方程表示为

$$dy / dt = K_p / y \quad (3.2)$$

等式两边积分得 $y^2 = 2K_p t + C \quad (3.3)$

式中： y ：在 t 时间内氧化限厚度；

K_p ：抛物线速度常数，与温度有关；

dy / dt ：氧化速度 C ：积分常数。

上式是一个抛物线方程式，根据上式，氧化反应初期，反应速度应趋于无穷大，

这只是理想状态，所以得考虑化学反应速度和离子扩散速度的作用。为了解决这个问题，伊万思(U. R. Evans)提出了以下方程：

当膜很薄时，即氧化膜开始生长阶段，对氧化膜生长速度的影响化学反应速度占主导地位，服从直线规律，方程式表达为

$$y=K_c t+C \quad (3.4)$$

当膜比较厚时，对氧化膜生长速度的影响扩散速度占主导地位，反应速度的影响可以忽略此时方程式变为

$$y^2=K_b t+C \quad (3.5)$$

式中： K_b —氧化过程中离子扩散速度常数；

K_c —形成氧化膜的化学反应速度常数；

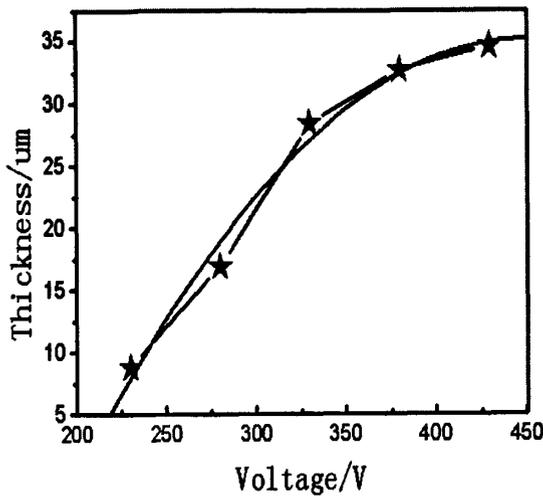


图 3.2 AZ91D 镁合金微弧氧化膜厚与电压关系的拟合曲线

上图是电压与膜厚的关系及其拟和曲线。由图可以看出，随着电压的升高，膜层厚度增加速度由低→高→低的变化趋势。随着微弧氧化的成膜是经过水解、击穿、氧化和冷却等一系列过程，最终在镁合金表面形成的非平衡组织的陶瓷膜。根据金属氧化动力学可知，随着氧化时间的延长和电压的增大，化学反应速度和离子扩散速度增加，膜层的厚度增加；在同一电压下随膜层厚度的增加，系统的电阻变大，电场强度减弱，电流下降，导致膜层的增长速度变慢。继续增加电压在试样表面出现电弧连续燃烧，造成大弧，大弧产生的膜层容易脱落，这使膜层的厚度减小，由此可以看出，微弧氧化动力学对微弧氧化的影响主要取决于电弧电压的大小和增幅，它决定了反应速度和能量输入，因此，研究电压与微弧氧化的关系具有很重要的意义。

3.2 膜层生长机理

3.2.1 微弧氧化成膜过程的三阶段

在单极性下设定频率 667Hz、占空比 30%，恒流加载方式下进行实验，实验结果见表 3.1

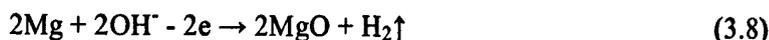
表 3.1 单极性脉冲方式下随电压升高微弧氧化的阶段

试样	1 号	2 号	3 号
电压 (V)	0-160	160-360	380-400
微弧氧化阶段	阳极氧化	微弧氧化	大弧

从表 3.1 中看出微弧氧化经过三个阶段。

I 阶段 阳极氧化：开通电源后，调节电压，随着电压的升高，镁合金表面溢出大量气泡，表面呈现灰白色。此阶段主要发生水的电解和阳极氧化等电化学反应，其反应如下。

阳极反应：



阴极反应：



在阳极氧化阶段，镁合金表面生成初始氧化钝化膜。从实验中发现，随电压的升高，电流的增加趋势逐渐减小。原因是膜层随电压的升高逐渐增厚，金属表面阻抗增大，故电流随时间延长而减小。但是电流代表了成膜的效率，因而阳极氧化阶段成膜效率比较低。因此，认为阳极氧化是微弧氧化的前提条件，并且阳极氧化发生的是化学变化。

II 阶段 微弧氧化：随着电压继续升高，在 160V 左右时试样表面出现少量的火花，此时火花比较微弱，没有很大的声音，随着电压的升高，火花逐渐变大，变亮，并且出现了很大的爆破声。这一阶段除了阳极氧化反应外，由于微小区域内电弧放电产生的局部高温，将导致镁和氧气发生局部燃烧反应：



此时，微弧氧化膜层中的 MgO 主要由镁与空气中的氧气燃烧产生。原因是水中的氧气源于水的电解，而水的电解主要是发生阳极氧化产生的。随着微弧氧化过程的进行，导电通道内的以氧气为主的气体不断被电离、放电，金属表面形成熔融物，在放电结束后冷却形成氧化膜。如果施加电压小于起弧电压，那么此时一方面由于电场强度下降，另一方面由于膜层的增厚，存在负阻效应（微弧氧化系统是一

个电容负载,随着膜厚的增加,电阻相应增加)导致电流密度下降,电子运动的速度减慢,进而使微弧氧化效率下降。所以,在微弧氧化阶段,对起弧电压的控制是一个重要因素。

III阶段 大弧:当电压增加到 380V 左右时,金属表面出现连续不动的火花燃烧,它是在一个固定的区域连续燃烧,这就是大弧。随着电压的继续升高,大弧的数量逐渐增多,电弧密度下降,而且颜色逐渐变黄,电弧的声音加剧,导致实验结果:试样表面产生烧蚀,在镁合金表面形成白斑,从而发生失效。在实验中发现大弧一旦发生,减小电压仍不能返回到微弧氧化阶段。

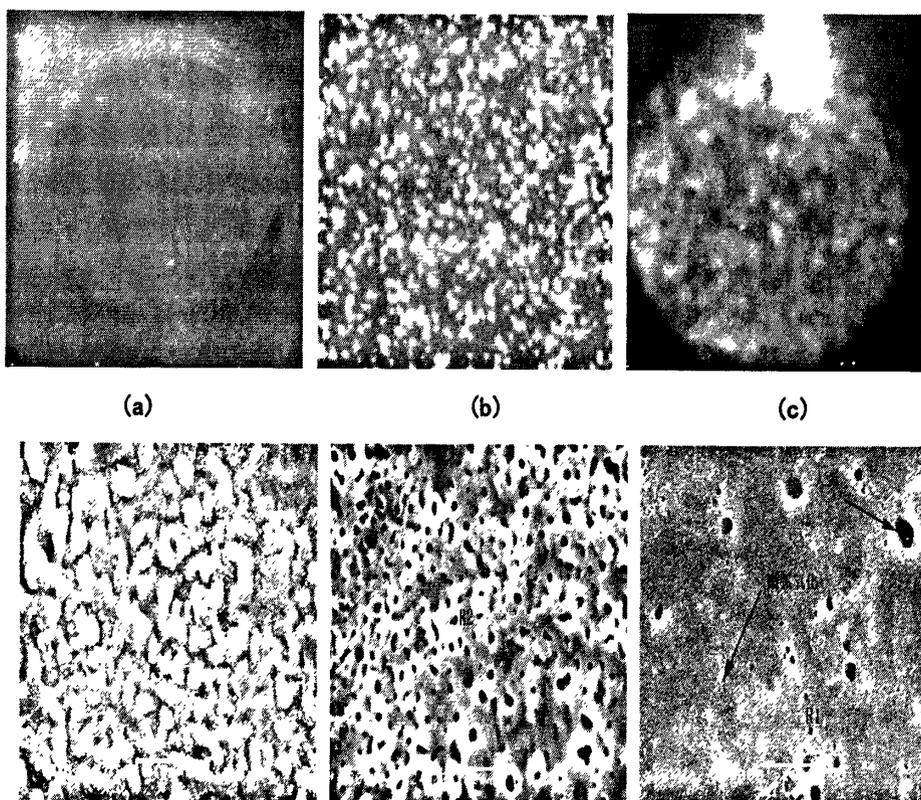
由实验结果认为:微弧氧化和大弧的可以直接从火花的形态去区别,由于电弧本身存在温度分布,火花的形态直接反应电能量的大小,造成陶瓷膜氧化和沉积机理的不同。微弧氧化是在阳极氧化生成初始氧化膜层上发生;一定条件下微弧氧化存在一个最小电压,即起弧电压;升高电压会产生大弧放电现象,大弧放电会导致镁合金表面烧损,故发生大弧的最低电压为微弧氧化工作电压的上限。

3.2.2 微弧氧化成膜过程各阶段膜层形貌分析

图3.3是镁合金在三个阶段的表面膜层和截面膜层结构形貌。从图可以看出,一号样膜层的间隙比较小,以大块的颗粒存在,二号样膜层上布满大小均匀的孔,并且颗粒之间连成了片,三号样是大弧阶段的表面,孔比较少且大,分布不均匀,可见大弧状态下膜层的表面是不同于正常状态的微弧氧化。微弧氧化致密层膜层相对较为致密,且与基体结合的较好,几乎观察不到过渡边界和疏松层的存在。大弧处膜层与基体之间的过渡边界也较为明显,膜层中还存在较大的孔洞。根据微弧氧化一般理论认为,由于发生微弧氧化时电压击穿导电通道,氧化物喷到表面冷凝收缩时形成的孔状结构,一号样几乎不存在孔,二号样存在孔,并且孔是均匀分布,向内凹,同时表面还出现凸,形状类似于火山喷发留下的痕迹,三号样表面的孔比较大,数量比较少,很多孔好象被封闭了。这些迹象说明一号样发生的是阳极氧化,它的结果就是形成初始膜层,二号样发生的是微弧氧化,三号样发生的是大弧。原因是:在阳极氧化阶段,电流电压还没达到起弧电压^[45],击穿电压样表面出现火花所需要的最低电压,它是从阳极氧化到微弧氧化过渡的临界电压)试样表面没有火花,大量的气泡从阳极由下而上冒出,很快在试样表面形成了很薄的膜层,由于它没有火花放电,因而表面不存在孔。当击穿电压达到一定值时(160-180V),进入微弧氧化阶段,在微弧氧化初期,电压较小,膜层上的火花密度较小,电弧稀少,呈现白色。随着电压的升高,火花变的密度变大,电弧增多,颜色加深,呈现橘黄色,并且随着电压的继续升高,这种现象更加明显。在微弧氧化初期,试样表面比较均匀,导电通道比较细小,利于形成细小而均匀的分散火花,放电后的导电通道数目多、孔径小,随着电压的升高,同时导电通道的数目也减少,增加了单个火花的能量,使每个通道的生成熔融物增加,在冷却后留下的微孔孔径增大,另外,在膜层相对薄弱区域,产生了连续放电和多个导电通道合并成一个大通道也使微孔的数目减少,孔径增大,因而导致了表面的粗糙。同时,随电压的继续升高使电场强

度增加，这就提高了电解液的传质效率，致使阳极氧化膜不断溶解，在高温下，熔融物进行不断溶解，冷却，氧化物颗粒不断循环烧结长大，相互连续重叠，进而全部覆盖试样表面，形成完整的带有类似凹坑的孔状（形成原因是金属的导热能力比氧化物陶瓷膜的强，根据热胀冷缩原理，孔是沿着金属基体方向收缩）的均匀的陶瓷状氧化膜。三号为大弧下的膜层形貌，在大弧下，火花连续燃烧，在其燃烧处，电场强度大，导致其他部位的电场强度下降，出现了火花稀少，甚至没有的情况，因而在大弧处，形成大孔，其他部位在微弧氧化阶段，熔融物不断熔融，覆盖表面，因而孔比较小。

在微弧氧化阶段形成的膜层可以分为疏松层和致密层两层^[46]，疏松层分布在致密层的上面，可见，它是微弧氧化后期形成的膜层，它上面一般分有孔，颗粒之间比较疏松，而致密层与金属基体紧密结合，膜层上分布的颗粒很紧密，几乎连成了一片，可见，它是微弧氧化初期形成的膜层。这些结果正好可以验证随着时间的延长和电压的增加，膜层的粗糙度增加，孔隙率增加。形成这些的原因是氧化初始阶段电压比较小，火花比较密集而细小，它的导电强度比较小，放电区域内的温度较低，因此，熔融物的熔融、喷射、冷却速度较慢，导致颗粒度较小；微弧氧化后期，随着电压的增加，大量的导电通道被击穿，开始放弧，火花的密度增加，强度加大，熔融物的数量和颗粒增加，同时在放弧处产生的热量比较多，热输入和输出严重不平衡，这就造成氧化物的互相熔融，烧结，形成大颗粒，另一方面随着微弧氧化的进行，导电通道直径变大，其数量减少，其内产生的导电气体没有逸出，残留在通道内，形成气孔缺陷，从而使后期的膜层疏松。



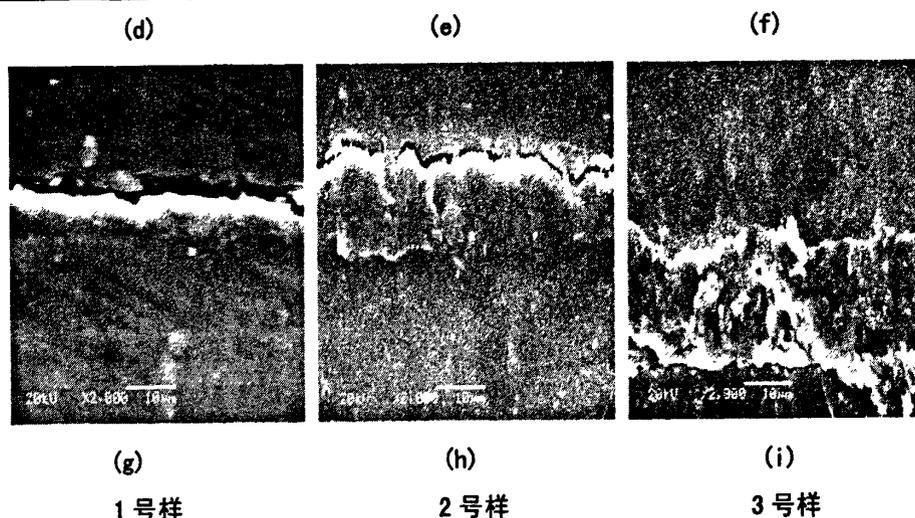


图 3.3 微弧氧化各阶段现象及膜层形貌

3.2.3 微弧氧化成膜过程各阶段的膜层成分分析

图 3.4 是图 3.3 中 2 号样在 R1 处和 3 号样在 R2 处的表面能谱结果。从图可以看出，膜层上存在 Mg、Al、Si、F 等元素，这说明电解液参与了微弧氧化^[47]，Mg 和 Al 主要来自 AZ91D 镁合金基体，Si 和 F 来源于电解液中，它们通过微弧氧化中的氧化过程，形成了方镁石 MgO（致密）、镁橄榄石 Mg₂SiO₄（强度比较高）和尖晶石 MgAl₂O₄（韧性高）。根据蒋百灵^[48]等通过分析 MB8 镁合金微弧氧化膜，认为 MgO、MgSiO₃ 和尖晶石相 MgAl₂O₄ 为膜层的主体相。镁合金的氧化膜由前面分析可知分为疏松层和致密层，疏松层分布于致密层的上面，其由尖晶石型的 Mg、Al 的硅氧化物组成，特点是比较坚硬。致密层直接分布在基体的上面，主要由 O 和 Si 向基体渗透扩散形成的 MgSiO₃，具有很好的韧性，与基体牢固的结合。另外通过分析，Mg₂SiO₄、MgO 和 MgAl₂O₄ 的熔点分别是 1557℃、2852℃ 和 2130℃，发现 Mg₂SiO₄ 的熔点最低，因此当发生微弧放电时，Mg₂SiO₄ 最容易熔融，并随氧化产物喷至表面，故其含量较多分布于表面。

另外，从图还可以看出，在微弧氧化阶段，膜层表面的 Mg 含量较高，F 和 Si 含量较低；在大弧阶段，Mg 含量较低，F 和 Si 含量较高，这说明两个阶段放电的机制是不同的。Mg 和 Si 是膜层主要相的主体元素，F 在膜层中以 F₂ 的形式存在于导电通道内，在微弧氧化结束后形成气孔。从这个结果可以推论，在微弧氧化阶段膜层的主要物质是 MgO，其熔点为 2852℃，（Mg₂SiO₄ 和 MgAl₂O₄ 的熔点分别是 1557℃ 和 2130℃），说明微弧氧化膜的耐热、耐火和绝缘性能高于大弧阶段的膜；大弧阶段的膜 Mg 含量较低，F 和 Si 含量较高，主要由 Mg₂SiO₄ 和 MgAl₂O₄ 构成，说明它的强度和韧性高于微弧氧化的膜。所以，大弧的存在也不是完全不合理的。

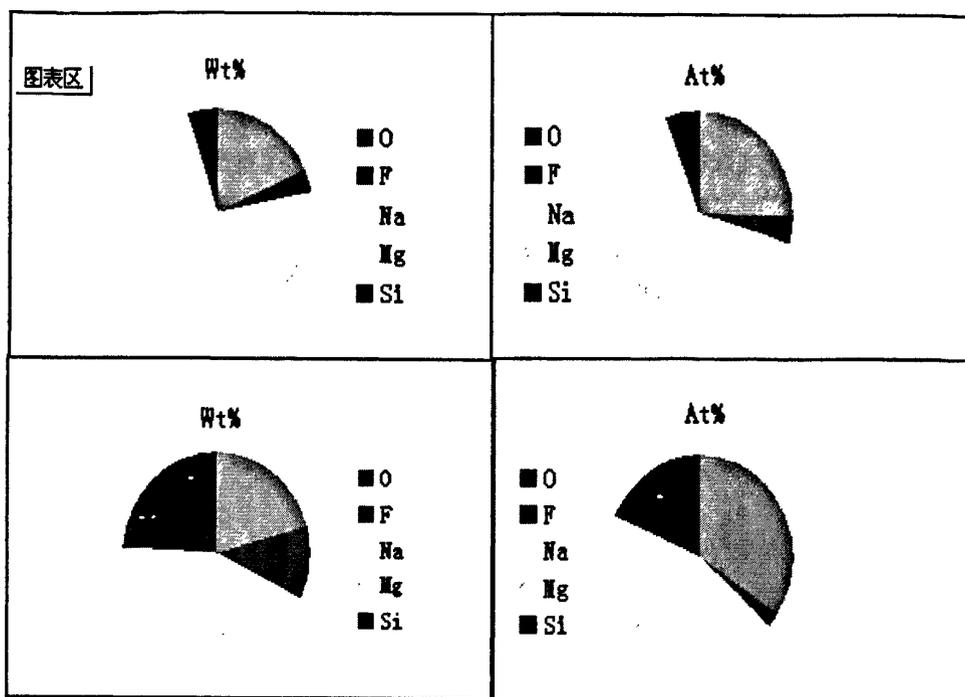


图 3.4 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层表面的能谱图

3.3 微弧氧化对电源的要求

微弧氧化电源和普通的焊接电源不同，普通的焊接电源是连续能量输入，保证焊接过程能量的充分行，而微弧氧化电源是不需要能量连续输入的，因为它是在膜层上发生的微小电弧放电，不需要大的能量输入，相反，它需要有冷却时间，避免出现大弧，保证微弧氧化过程的稳定行，这就是微弧氧化电源为什么是脉冲形式的原因。

3.3.1 不同电源模式的定义

1. 单极性脉冲电源

图 3.5 为单极性脉冲电源输出脉冲电压波形，存在正脉冲，负脉冲为零，设定频率 600Hz、占空比 30%进行实验。

其中

$$\text{周期} \quad T = t_1 + t_2 \quad (3.12)$$

$$\text{脉冲频率} \quad f = 1/T \quad (3.13)$$

$$\text{占空比} \quad p = t_1/T \quad (3.14)$$

t_1 : 成膜时间, t_2 : 冷却时间.



图 3.5 单极性脉冲电压输出的脉冲电压波形

在图 2.3 中，保持 K_2 关断， K_1 在开通与关断之间切换，使 V_1 间断输出，即为单极性脉冲方式，采集的负载电压和电流波形如图 3.6

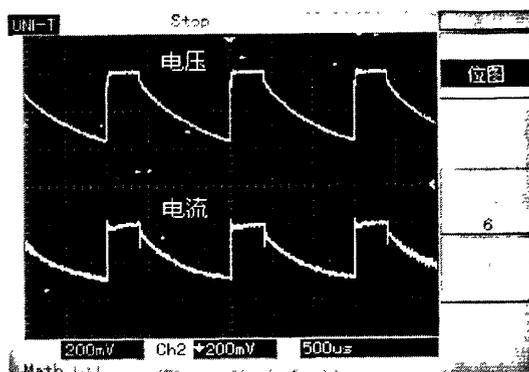


图 3.6 单极性脉冲电源下的负载电压和电流波形

由图可以看出，虽然电源输出方波脉冲，但负载电压、电流波形类似锯齿状。在脉冲输出的上升沿，电流出现最大值。当 K_1 关断，波形有逐渐回落趋势，但是回落的最小电压仍高于起弧电压，这说明电路中存在电容放电，使负载电压和电流始终高于起弧的最小值，不起到脉冲的作用，其效果与直流方式相近。因此，单极性脉冲负载电压可以认为是直流脉动。

2. 双极性脉冲电源

图 3.7 为双极性脉冲电压方式的斩波器通断时序及输出电压波形。存在正脉冲和负脉冲，负脉冲的频率和占空比与正脉冲的相同，电压值可以由电源面板设置。其中，设定的脉冲频率 $f = 1/(t_1 + t_2)$ ，占空比 $p = t_1/(t_1 + t_2)$ ，可以看出，实际输出的完整电压波形，其频率仅为设定频率的 1/2，正、负脉冲的占空比同为设定值的 1/2。

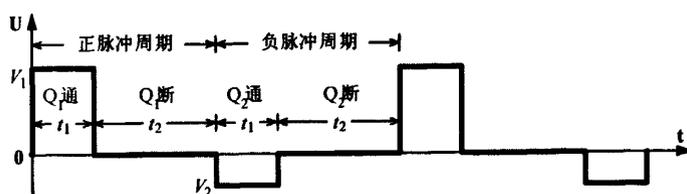


图 3.7 双极性脉冲输出电压

参照图 2.4，交替开通 K_1 和 K_2 ，开通 K_1 获得正脉冲输出电压 V_1 ，开通 K_2 获得负脉冲电压输出 V_2 ，一个完整周期内输出正、负脉冲波形各一次，这就是所谓的双极性脉冲方式。在电源面板上选择正、负脉冲数组组合比例为 1:1，正、负脉冲的宽度可以通过脉冲频率和占空比调节。设定频率 667Hz、占空比 30%，正、负电压幅值分

别为 240V、-40V 进行实验，其负载电压电流输出波形如图 3.8

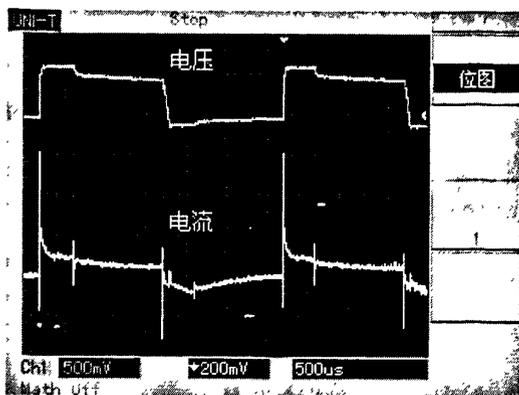


图 3.8 双极性脉冲电源下的负载电压和电流波形

由图可以看出，电源输出和单极性相同，都为方波脉冲，其负载电压呈现带有台阶的锯齿形，在负脉冲来临时，负载电压仍然往下回落，在负脉冲期间负载电压和电源电压波形一致，电流波形在正脉冲上升沿，出现极大值，在负脉冲下降沿，出现极小值，负脉冲周期表现为正脉冲周期的反相波形。由图可以看出，在负脉冲周期内，电流为负值，不能发生微弧放电。因此，可以推断负脉冲中止电弧放电，避免了电弧持续放电，从而可以抑制微弧氧化过程中产生大弧，这就是双极性表现的脉冲的优越性的方面。

3. 带放电回路脉冲电源

微弧氧化电源存在的基本要求就是通过电源输出，正脉冲提供微弧氧化时间，负脉冲或其他时间周期性地将负载电压降到起弧电压以下，即提供微弧氧化的冷却时间，降低微区放电形成的局部高温，避免自我强化作用导致的大弧放电现象的发生。但由于负载呈现强电容性，当正电压输出后关闭后，相当长的时间内负载电压仍会维持在起弧电压以上，特别是当电压增幅较大时，以致没有足够的冷却时间，不能有效抑制大弧。从能量的角度，微弧氧化系统类似一个电池，脉冲输出时电源给电池充电，同时发生微弧氧化；当输出电压被关闭后，由于电池的漏电较小，仍能依靠原来存储的电能继续维持微弧放电。这样微弧氧化的冷却时间不充分，容易大弧。因此必须提供一个回路，在需要时将负载上的电能强制泄放。双极性脉冲电源从一部分理论上来说可以抑制大弧，但是存在负电压时电流冲击较大，因此不是最佳的电源形式。

按照燃弧时间 t_1 和冷却时间 t_2 的定义，该电源模式下，两者均由脉冲频率和占空比精确设定，即 $t_1 = p / f$ ， $t_2 = (1-p) / f$ 。

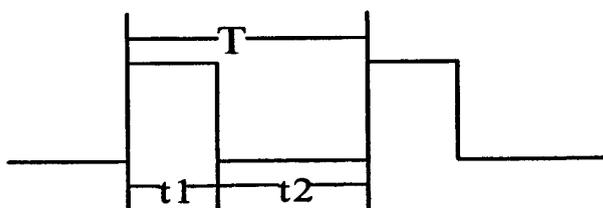


图 3.9 带放电回路脉冲电源波形

对微弧氧化电源的要求是要满足电容性负载条件下电压波形的基本要求，保证微弧氧化过程稳定；参照图2.5，开通和关闭 K_1 获得正脉冲输出电压 V_1 ， V_2 被短路，一个完整周期内输出正、无脉冲波形各一次，这就是所谓的带放电回路的脉冲方式。在电源面板上选择正、负脉冲数组组合比例为1:0，正脉冲的宽度可以通过脉冲频率和占空比调节。其输出电路拓扑结构如图3.10

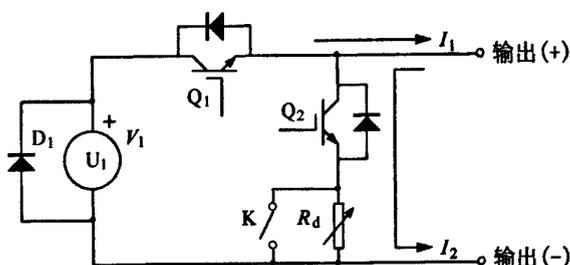


图 3.10 带放电回路的脉冲电源主电路拓扑结构

设定频率 667Hz、占空比 30%，正、负电压幅值分别为 240V、0V 实验，其负载电压电流输出波形如图 3.11

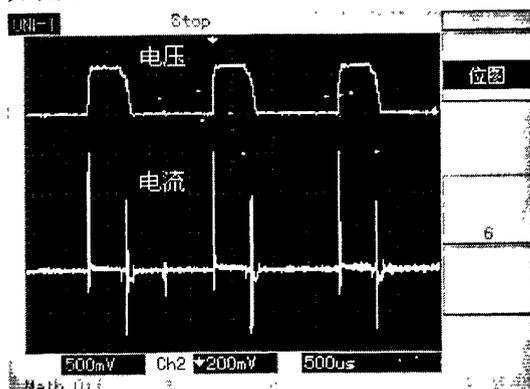


图 3.11 带放电回路的脉冲电源下的电压电流波形

从图可以看出，负载电压呈现近似方波，脉冲频率、占空比以及脉冲电压与预设值完全一致。脉冲输出期间 Q_1 接通，负载电压稳定到 V_1 ，使微弧放电过程稳定进行，表现为弧斑均匀；脉冲输出关闭时，迅速接通 Q_2 使放电回路工作，负载电压被强制快速泄放到 0，保证足够的冷却时间，从而有效的抑制大弧倾向。并且在这个过程中，电流在脉冲来临时出现峰值，在脉冲期间保持一个恒值，这说明带放电回路能保证微弧氧化的过程稳定性。

3.3.2 不同电源模式下微弧氧化的对比

参照图 3.7 和 3.9，由于双极性和带放电回路的频率和占空比的定义不同，所

以只有在双极性的频率和占空比是带放电回路的两倍时两者才具有对比性。单极性是双极性负电压为零的特殊情况。实验方案：双极性和单极性频率 600Hz，占空比 30%，带放电回路频率 300Hz，占空比 15%，恒流加载方式，终止电压 400V，时间间隔为 10min, 30min, 50min, 70min, 90min，每个时间点记数为一次。

3.3.2.1 对起弧电压的影响

所谓起弧电压也就是击穿电压，是指微弧氧化膜层表面放弧所需的最小电压，从阳极阶段上升为微弧氧化阶段的临界电压，影响它的因素很多，其中电源模式是一个重要方面。

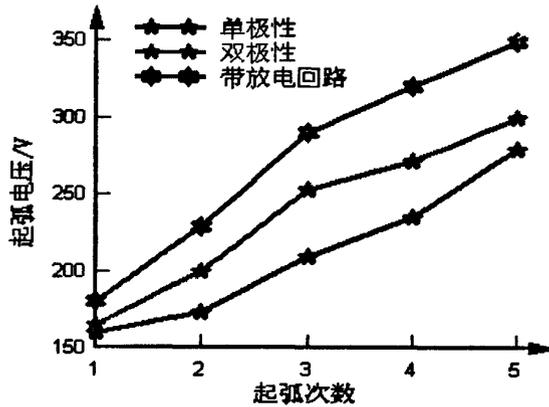


图 3.12 不同脉冲电源模式下的起弧电压

由图可见，在三种模式下，随着时间的延长，起弧电压都是逐渐升高，说明它们在在一定程度上都可抑制大弧。从纵向比较，带放电回路模式的起弧电压最高，其次是双极性，最后是单极性，这归因于它们负载特性的不同，导致负载波形不同，带放电回路能使多余的电被释放，强制将负载电压降低到零，这一方面，不会产生下次脉冲来临时，电压的叠加，减小起弧电压，另一方面，提供足够的冷却时间，加大热输出，解决了微弧氧化过程中热输入和热输出矛盾的问题，防止大弧。虽然放掉的能量损失了，但是可以保证过程的稳定和微弧氧化的质量。双极性和单极性虽然有负载放电，但是不能放的完全彻底。因此，保持过程稳定性方面带放电回路有比双极性更大的优势。

3.3.3.2 对膜层厚度的影响

由于单极性就是当双极性负电压为零的情况，所以以后的实验所谓的双极性就是其负电压为零，因此，只有带放电回路模式和双极性之称。

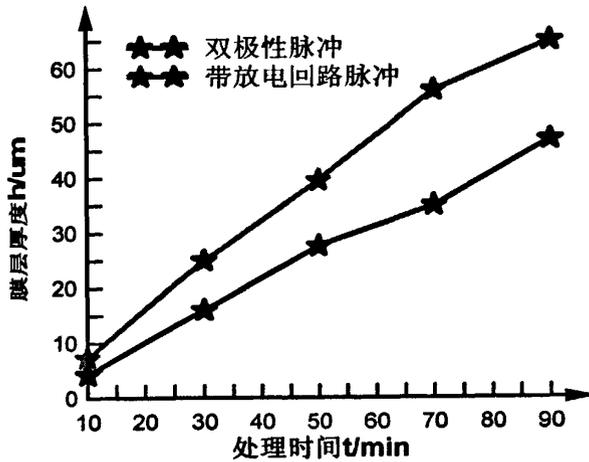
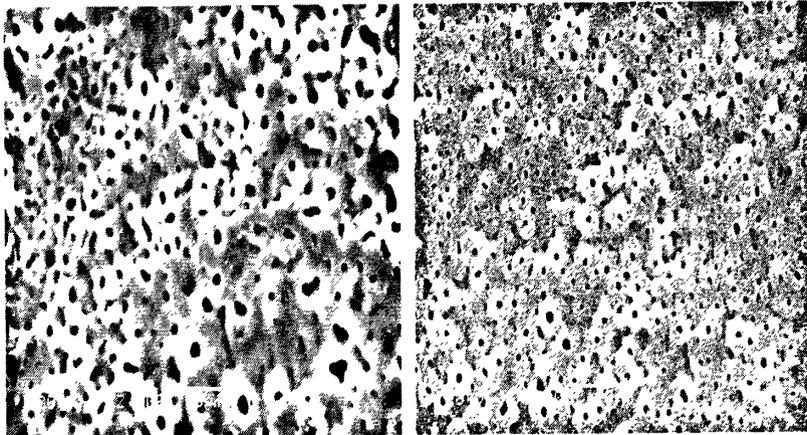


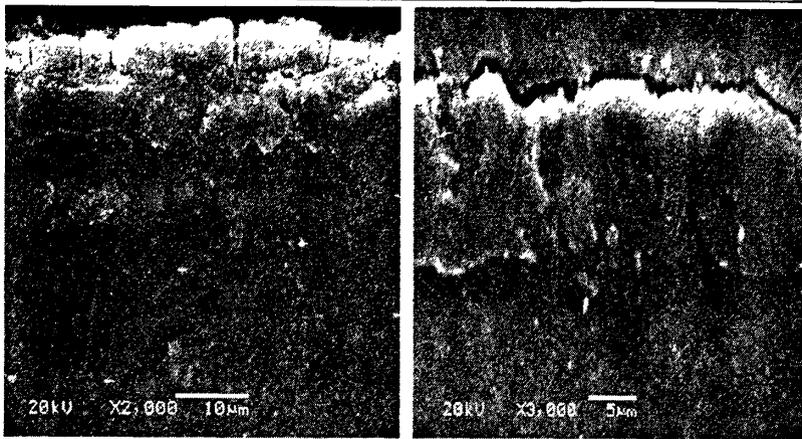
图 3.13 两种电源下膜厚与处理时间的关系比较

膜厚与处理时间的变化关系如图 3.13。由图可以看出带放电回路电源和双极性脉冲电源的膜层厚度都随氧化时间的延长而增加，而带放电回路电源的增加速度始终大于双极性的，但是当时间达到 50 左右时，双极性膜厚的增加速率呈现下降趋势，在 70 时又开始增加；带放电回路电源膜厚增加速率在 70 左右开始下降，从膜层生长速率来说，当氧化时间长时，双极性比带放电回路的效率高，但是双极性在电压高时又容易出现大弧。两种模式下膜层随氧化时间下降是因为随氧化时间的延长，膜层厚度增加，又因为膜层本身是一个负载，这样电路中的电阻增加，在电压一定时，电流密度下降，膜层的增加速度就会减慢。在实验过程中，双极性脉冲电源处理中，电压较低时，弧斑比较小，而且很均匀。但当电压增大到高压时（380-420V），在膜层上出现了成群的放电弧斑，在表面闪烁。这种一簇一簇的弧斑使其他区域的弧斑大量减少，甚至消失，而且使膜层比较粗糙。带放电回路电源在低压和高压状态下微弧放电弧斑尺寸也逐渐增大，但是弧点均匀，过程稳定，故其膜层增长比较平稳。并且在双极性脉冲下，当电压达到 420V 时双极性电源已经有了明显的大弧，而带放电回路电源还没出现大弧，这说明它具有比双极性更好的优势。

3.3.3.3 对膜层形貌的影响

图 3.14 为在双极性脉冲和带放电回路脉冲的两种电源模式下，微弧氧化 30min 中后膜层的表面形貌。





(1) 双极性脉冲模式

(2) 带放电路脉冲形式

图 3.14 两种电源模式下膜厚的形貌

从图 3.14 表面形貌可以看出双极性膜层表面的微孔数量较少，而且孔比较大，膜层粗糙，呈现青色，这是由于在负脉冲周期，不发生微弧氧化，阴极沉积，造成溶液中的杂质元素吸附在金属表面，不是单纯的陶瓷膜。带放电回路电源下生成的膜层，表面孔洞分布及尺寸都较均匀，膜层出现了层叠的现象，存在熔融物附着于表面。这说明在两种电源模式下发生微弧氧化的机理是不同的。孔大的说明弧斑较大，导电通道的能量交换比较多，从而可以推论微弧氧化的热量循环不充分，而带放电回路电源下不存在这样的问题，说明带放电回路电源通过电能的释放，可以解决这一问题。原因是当脉冲结束后，系统与电阻之间放电回路，使电流降低为零，阻止电弧进一步燃烧，使电弧在强制状态下熄灭，当等下一个周期来临，电弧重新燃烧，保证微弧氧化一熄一燃过程的进行。

从上图截面形貌看出，双极性模式下膜层的疏松层出现裂纹，并且疏松层占膜厚的比例较大，根据弹性力学理论，裂纹是应力的外在表现形式，应力才是本质，在微弧氧化中的应力主要指由热量产生的内应力，双极性脉冲中有负载电容放电，使得电压始终高于起弧电压，导致能量聚集，从而形成应力，致使出现裂纹，而带放电回路负载上的电压被强制释放，使电压降为零，减少了能量堆积，避免了应力，进而防止了裂纹。

3.3.3.4 对膜层腐蚀速率的影响

配制 5% 的 NaCl 溶液进行耐蚀性浸泡试验，根据 GB10124-88 浸渍试验标准，依据失重法得到其失重率，根据失重率得到其耐蚀性能，两种电源模式下膜层的耐蚀性测量结果如图 3.15 所示。

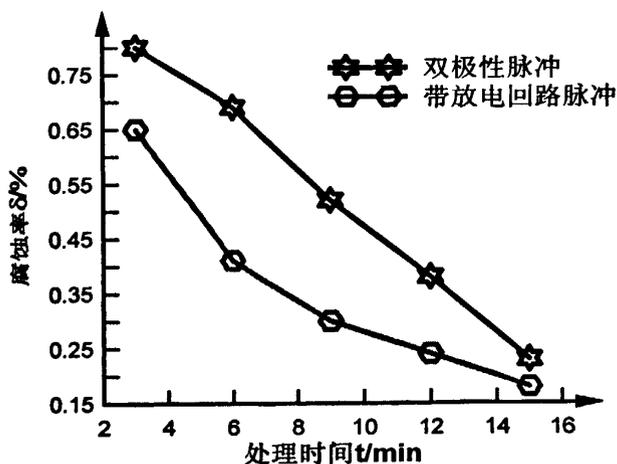
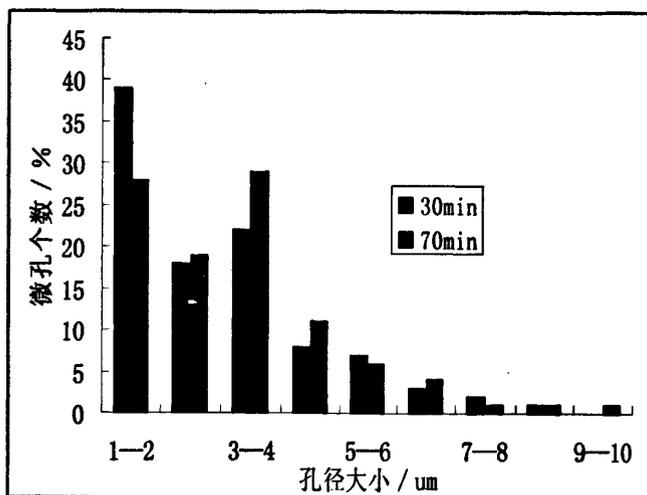


图 3.15 两种电源模式下试样腐蚀率与处理时间的关系比较

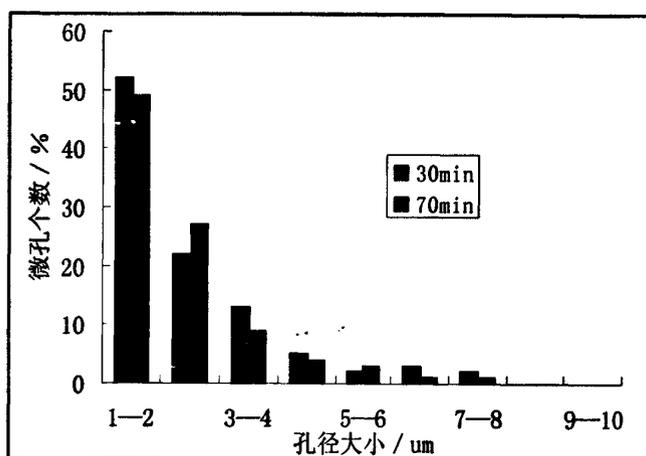
从图可以看出两个问题，两种电源模式下腐蚀率都随着氧化时间的延长而下降，这说明两种模式对镁合金的耐腐蚀具有一定作用；在耐蚀性优化方面，带放电回路模式比双极性模式的腐蚀速率小，说明带放电回路模式更具有优势。原因是带放电回路模式比双极性模式的膜层孔径小，膜层相对比较致密，因而腐蚀速率相对较低。微弧氧化膜层的耐蚀性主要取决于氧化膜的结构^[44]，膜层分有致密层和疏松层，疏松层分布于致密层之上，分布很多气孔，而致密层位于基体之上，与基体紧密结合，提高耐腐蚀性。而微弧氧化陶瓷膜层主要以尖晶石相 $MgAl_2O_4$ 和 $MgSiO_3$ 构成， $MgAl_2O_4$ 比较硬， $MgSiO_3$ 韧性比较大，这提高了膜层的柔韧性，克服了微弧氧化陶瓷膜脆而硬的缺陷，改善了膜层的耐蚀性。

3.3.3.5 对膜层孔径大小的影响

图 3.16 为两个氧化时间内两种电源模式下对膜层表面孔径的影响。从图上可以看出，两种模式下微弧氧化膜层的孔径大的占的比例较小，孔径小的占的比例大。同时也可以看出带放电回路电源小孔径占的比例大于双极性的，相反，放电回路电源大孔径占的比例小于双极性的。其产生的原因是随着电压的升高，电场强度逐渐增大，而试样的表面积不变，分配到每个导电通道的电场强度增加，导致电流密度增加，因此单个火花的强度增加，最终使喷射出的熔融物增多，从而使孔的直径变大。



(1) 双极性脉冲模式



(2) 带放电回路电源

图 3.16 两种电源模式对膜层表面孔径的影响

3.4 本章总结

1. 在微弧氧化阶段,膜层表面的Mg含量较高,F和Si含量较低;在大弧阶段,Mg含量较低,F和Si含量较高,Mg和Si是膜层主要相的主体元素,F在膜层中以 F_2 的形式存在于导电通道内,在微弧氧化结束后形成气孔。

2. 带放电回路电源的膜层厚度增加速度始终大于双极性的,当氧化时间延长和电压增高时两者的膜层生长速度都有所减慢,原因是膜层本身是一个负载,膜层增厚导致电路中的电阻增加。

3. 双极性下膜层表面的微孔数量较少,孔比较大,膜层粗糙,呈现青色,带放电回路电源下生成的膜层表面孔洞分布较均匀,膜层出现了层叠的现象,存在熔融物附着于表面;在耐蚀性优化方面,带放电回路模式比双极性模式的腐蚀速率小。

第4章 镁合金微弧氧化对负载波形及参数的要求

微弧氧化膜层除了工艺参数的影响外，还受电源负载波形及其参数的影响。本文着重从波形、电源电压、频率、占空比四个方面来探讨电源波形参数对镁合金微弧氧化的影响。

4.1 微弧氧化对电源波形的要求

由第三章的分析可知，负载电压呈现锯齿状，电流波形在脉冲上升沿和下降沿分别出现了极大值和极小值。在脉冲结束后，负载电压有所降低，但是降低幅度很小，其最小电压仍然高于起弧电压，这说明电路中存在电容放电，使负载电压始终高于起弧的最小值，致使微弧氧化过程中大弧提早出现或大弧的剧烈程度增加。因此，微弧氧化可以通过调节冷却时间和燃弧时间来控制微弧氧化的稳定性。

4.1.1 燃弧时间和冷却时间的定义

在微弧氧化电源上，冷却时间和燃弧时间是不可直接调量，它们是通过电源的频率和占空比来调控的。

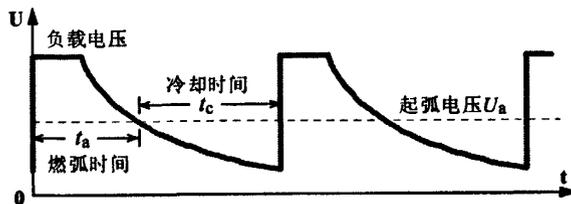


图 4.1 负载电压波形燃弧时间和冷却时间

燃弧时间 t_a ：一个完整的脉冲周期内，脉冲对成膜作功的时间，也表现为负载电压高于起弧电压 U_a 的部分周期，它主要作用是促进膜层生长。在微弧氧化过程中，电弧放电并不是在整个脉冲周期内，这主要是由负载电容性引起的。

冷却时间 t_c ：一个完整的脉冲周期内，脉冲对成膜不作功的时间，也表现为负载电压低于起弧电压 U_a 的部分周期，主要作用是抑制大弧。

由上图可知，微弧放电是发生在负载电压高于起弧电压的时间，在负载电压低于起弧电压的时间，不发生微弧氧化，在微弧氧化时间内产生的局部热量就会散掉，不会引起大弧，当下一个脉冲来临时，继续发生微弧氧化，依次重复以上过程。但是由第三章单极性（见图 3.6）双极性（见图 3.8）带放电回路（见图 3.11）负载电压电流波形可得前两者在脉冲周期内，负载电压始终高于起弧电压，而带放电回路通过人为漏电，使其强制为零，这就是单极性和双极性在高压下起大弧的原因。

4.1.2 负载特性

微弧氧化过程是一个复杂的非线性、瞬变性的物理和化学过程，因而它的负载也是一个时变性的负载，受材料、电解液温度、浓度、电解槽的形状和体积等诸多因素的影响。从其负载波形上可以发现，微弧氧化负载是呈现极强电容性，是一个抽象的物理量，因此，可用 RC 串联来等效，如图 4.2

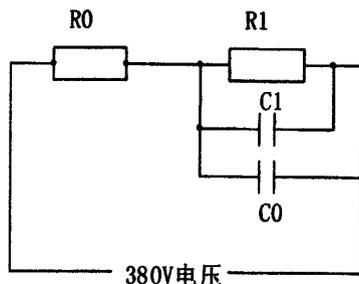


图 4.2 微弧氧化负载等效电路模型

电阻 R 为微弧氧化负载电阻的统计电阻，它包括常量电阻 R_0 和可变电阻 R_1 ；电容 C 为微弧氧化负载电容的统计电容，它包括常量电容 C_0 和可变电容 C_1 。

1) R_0 为常量电阻。常量电阻 R_0 主要是指电解液电阻，根据 $R=\rho l/s$ 其中的 ρ 就是电阻率， l 为材料的长度， s 为面积，它由电解液的化学反应和电阻产热等因素形成的，主要受溶液成分、溶液温度、溶液体积等影响，而在微弧氧化过程中采用的实验装置一定，这些因素基本不变。因此，定义 R_0 常量。

2) R_1 为可变电阻，主要由膜层引起的，也称为膜层电阻，在微弧氧化中， R_1 的值随着膜厚的增加而增大。

3) C_0 为常量电容，也称无极性电容，主要是由电极材料和形状、电解液成分、电解槽形状等物理因素形成的无极性电容。在微弧氧化中，这些因素基本不变， C_0 可定义为常量。

4) C_1 为可变电容，也称有极性电容，它是随着微弧氧化过程和电化学反应的变化而变化的。

4.2 镁合金微弧氧化对电压的要求

微弧氧化是在脉冲电源下，利用电化学原理在金属表面原位生长陶瓷层的表面处理技术，在这个过程中发生水的电解、气体击穿、金属氧化熔融、熔融物冷却等阶段，最后成膜。成膜机理离不开电压的作用，没有电压，镁合金只能发生化学反应，不发生微弧放电。有关电压对微弧氧化影响的研究不少，其主要集中于电压统计值的影响，然而电压对微弧氧化机理的影响是具有瞬时效应的，表现为存在电压时，负载电流有峰值和均值，其中峰值是瞬间的，几乎对微弧氧化成膜不做功。因此，本文在电弧充分放电的条件下研究电压对氧化时间、膜层厚度、表面形貌的影响，从而探索微弧氧化机理对电压的要求。具体实验方案：双极性脉冲方式下恒流

加载，频率为 600Hz，电压分别为 240V、280V、320V、360V，420V。

4.2.1 氧化时间与电压的关系

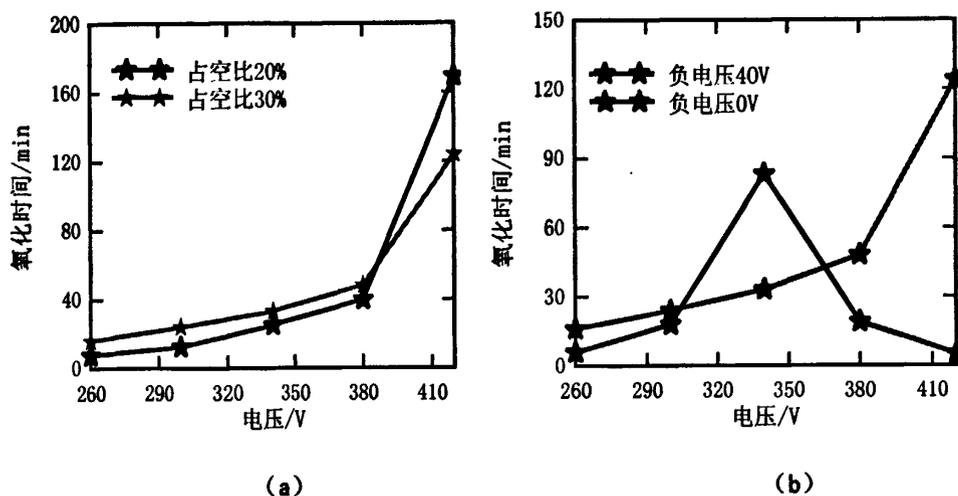


图 4.3 氧化时间与电压的关系

图 4.3 分别是负电压为零占空比 20%、30%时和占空比 30%负电压 0V、40V 时微弧氧化电压与工作时间的关系。由图 4.3 (a) 看出：在这两个占空比下工作时间随着电压的升高逐渐延长，当电压超过 380V 时，这种升高的速率明显加快。由图 4.3 (b) 看出：负电压 40V 时工作时间随着电压升高是先增大而后减小，在电压 340V 处是一个拐点。原因是负电压有降低起弧电压的作用，当其不为零时，随电压升高到一定值时，大弧倾向逐渐加剧，导致工作时间急剧缩短。实验观察到图 4.3 (a) 在电压低于 380V 和图 4.3 (b) 在电压低于 340V 时弧光细小，呈银白色，出现速度很慢，得到的膜层颜色轻微发青，属于金属色，表面光滑；当电压分别高于 380V 和 340V 时，弧光密度减少，面积增大，出现速度加快，得到的膜层颜色发白，属于陶瓷色，表面粗糙。这说明镁合金微弧氧化过程的电压存在一个临界值，它将微弧氧化过程分为不同的阶段。如低于临界值，电场强度弱，导电通道数目多，分配到每个导电通道的能量少，不出现大弧现象，氧化占主要作用；如高于临界值，电场强度大，随着膜厚增加，导电通道数目减少，平均能量增加，电弧容易连续燃烧形成大弧，冷却占主导。可见，这两种情况下微弧氧化的机理是不同的。

4.2.2 膜层厚度与电压的关系

图 4.4 是占空比 30%时膜层厚度跟电压的关系。由图可以看出，电压小于 340V 时负电压 0V 和负电压 40V 两种情况的膜厚都随电压的升高而不断增加，并且彼此相差不明显；在电压大于 340V 时前者的增厚速率增加，后者的增厚速率减小，随着电压升高前者膜厚逐渐大于后者。这说明在微弧氧化的两个阶段，成膜效率是不同的。当电压低于 340V，负电压 0V 和负电压 40V 各自累积的氧化时间之和相当，因此两者的膜厚相当；当电压高于 340V，负电压 0V 的氧化时间大于负电压 40V 的，

因此前者的膜厚大于后者的。这是因为本实验采用的是自然熄弧模式，在每个电压下，气体完全放电被耗尽，因此氧化时间越长的气体放电越彻底，膜层就越厚；氧化时间越长，能量累积越少，进而避免了大弧的过早出现，提高了终止电压，间接地增加了膜厚。

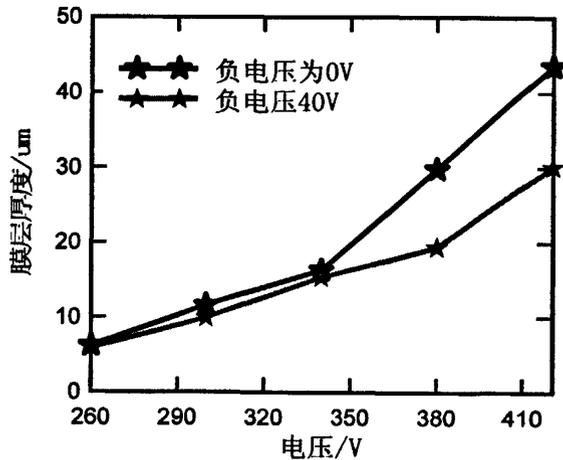


图 4.4 膜层厚度与电压的关系

4.2.3 不同电压下微弧氧化膜层的表面形貌

图4.5是不同电压下镁合金微弧氧化膜层的表面形貌。由图(a)可见，电压为300V时，表面平整、致密，孔洞分布均匀，孔径大约 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。随着电压的升高，微弧氧化膜层表面熔融物颗粒和孔洞分布变得不均匀，尺寸增大，数量减少，表面粗糙度增加（见图(b)），尤其在电压为380V时变得更加明显（见图(c)），但没出现裂纹。在电压为420V时熔融物颗粒和孔洞进一步变大，数量减少，但相对图(c)来说变化不是很明显，并且此时膜层表面出现小裂纹（见图(d)）。可见，随着电压的升高，镁合金微弧氧化膜层表面呈现熔融物颗粒和孔洞尺寸增大，大颗粒熔融物数目增多、分布不均匀，并且以380V为界，高于380V熔融物颗粒和孔洞尺寸增加速度小于电压低于380V的增加速度。因此，电压临界值将微弧氧化过程分成了两阶段。这是因为两个阶段微弧氧化机理不同导致的。第一阶段膜层比较薄，易被击穿，电弧密度大，弧光细小且分布均匀；第二阶段随着电压的升高，膜层变厚，导电通道变深，击穿变得困难，单个电弧强度加强，从而使微弧氧化效果加剧，喷射效应增强，使得熔融物和孔径变大。同时电压越高，热量积聚越多，散热速度远远低于吸热速度，从而产生应力，导致裂纹出现。

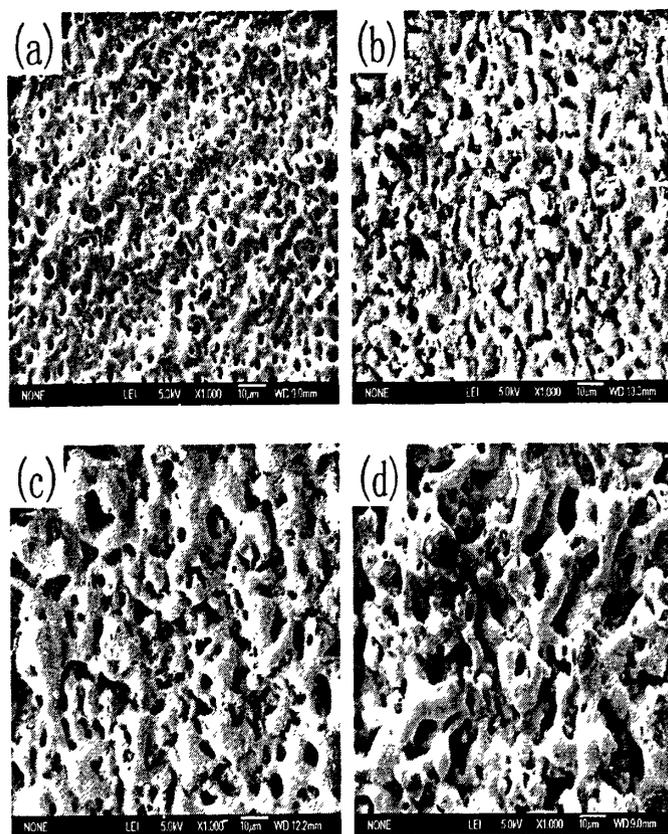


图 4.5 不同电压下的微弧氧化膜层形貌

4.2.4 膜层成分分析

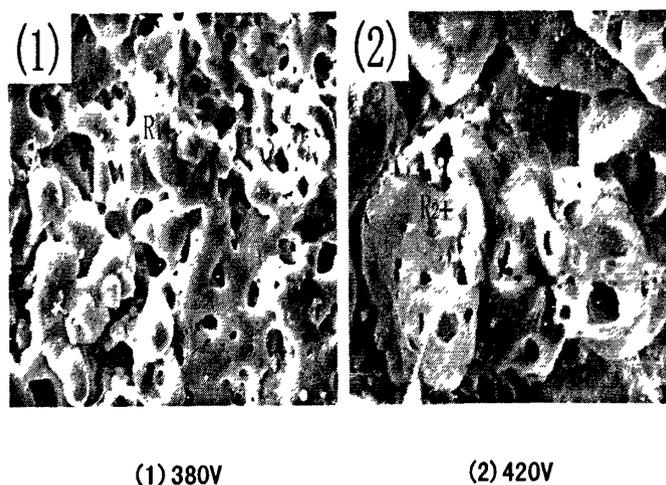


图 4.6 不同电压下的微弧氧化膜层表面形貌

表 4.1 微弧氧化膜层 EDS 点成分质量比 (%)

	O	F	Na	Mg	Si	K
R ₁	17.58	7.65	8.73	44.89	8.04	7.10
R ₂	20.41	16.1	8.83	32.83	11.27	10.55

表 4.1 是图 4.6 两种情况下膜层表面熔融物上的点成分分析结果。由表可以看出, 镁合金微弧氧化膜层包含 O、Si、F、Mg、Na 和 Mg 多种元素, O、Si、F 和 K 来自于电解质溶液, Mg 来自镁合金基体。结合 XRD 检测分析, 膜层中主要含有 MgO 和 MgSiO₃, 微弧氧化过程的化学反应如下:



在氧完全燃烧和硅酸钠完全反应条件下, 对 R₁ 点的元素含量进行摩尔质量计算, 式 (4.1) 中, 17.58g 的氧完全燃烧需要镁 13.185g, 式 (4.2) 中, 假设 Na 全部转化为 Na₂SiO₃, 8.73 的 Na₂SiO₃ 完全反应需要镁 1.75g, 剩余的镁为 29.96g。对 R₂ 点同理计算得剩余的镁为 15.8g, 因此, 说明在熔融物颗粒上存在大量的单质镁, 由此可见, 微弧氧化过程是击穿、熔融、氧化、冷却、再击穿的一个由内到外的重熔过程。

4.3 冷却时间对微弧氧化的影响

占空比和频率是电源的重要参数, 但是由于其缺乏物理意义, 并且两者是非线性的, 因此, 通过存在物理意义的氧化时间和冷却时间来体现它们对微弧氧化的影响。氧化时间代表电源对微弧氧化做功的时间长短, 占空比越大, 放电持续时间越长, 膜层越厚。冷却时间代表抑制大弧的能力, 占空比越小, 冷却时间越长, 大弧出现的几率越小。

根据微弧氧化负载波形的分析, 在微弧氧化过程中, 产生大弧的原因归根到底就是氧化时间和冷却时间的分配问题, 因此, 控制两者的分配问题是至关重要的。针对这一问题, 本文通过调节频率和占空比来控制不同冷却时间, 展开研究冷却时间对镁合金微弧氧化的过程以及膜层的生长机制、微观结构等方面的影响。

带放电回路电源模式在脉冲来临时可以提供微弧氧化的电压, 满足成膜要求, 另一方面, 它在脉冲结束后, 电压能够很快降为零, 为成膜提供冷却时间, 因此, 本章实验是在带放电回路模式下进行, 采用恒流加载方式, 正、负脉冲个数为 1:0, 固定正电压 400V, 工作时间 $tI=0.5\text{ms}$, 频率和占空比分别设定为 200Hz, 10%; 300Hz, 15%; 400Hz, 20%; 500Hz, 25%; 600Hz, 30%, 对应的冷却时间分别 4.5ms, 2.8ms, 2ms, 1.5ms, 1.17ms。

4.3.1 冷却时间对起弧电压的影响

图 4.7 是微弧氧化冷却时间与起弧电压的关系曲线。由图可以看出起弧电压随着冷却时间的延长而增大。起弧电压是指导电通道内的气体被击穿, 产生火花所需要的最小电压, 假定单位时间内吸热和散热量一定, 延长冷却时间, 散热量增加, 那么同一时刻由于能量的减少使导电通道被击穿的数目减少, 因此要提高导电通道被击穿数目就必须通过电压补充能量, 因此起弧电压逐渐增大。在微弧氧化过程中, 考察过程稳定性的一个重要指标就是大弧, 它是由于电压过高, 电弧在某处连续燃

烧,使膜层表面被烧蚀,从而使工件失效,所以大弧现象是微弧氧化要防止出现的。通过上述冷却时间与起弧电压的关系看出,冷却时间可以有效控制大弧。

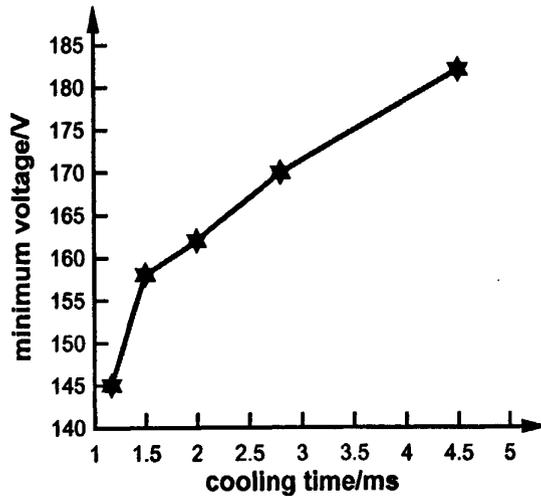


图 4.7 冷却时间与起弧电压的关系

4.3.2 冷却时间对成膜速率的影响

图 4.8 是冷却时间与膜层成膜速率的关系曲线。由图可以看出,随着冷却时间的延长,膜层的成膜速率增加,当冷却时间为 2.8ms 时,成膜速率达到最大值;继续延长冷却时间,膜层的成膜速率有所降低。微弧氧化时,电弧密度,即膜层的厚度主要取决于单位时间内的脉冲个数和单个脉冲的能量。恒流加载方式下,电压一定时,即能量一定,冷却时间短的,频率大,单位时间内的脉冲个数多,冷却时间长的,频率小,单位时间的脉冲个数少。当冷却时间从 1.17ms 延长到 2.8ms,即频率 600Hz 减小到 300Hz,虽然单位时间脉冲个数减少,但是单个脉冲能量的增加占主导作用,使同一导电通道可以发生多次被击穿,因而加快了膜层的成膜速度;当冷却时间为 2.8ms,频率 300Hz 时,单位时间的脉冲个数和单个脉冲同时作用,使不同部位和同一部位的导电通道全部被击穿,因而成膜速率达到最大值;当冷却时间继续延长,即频率继续减小,单位时间内的脉冲个数减少成为主导因素,不足以使大量的导电通道被击穿,因而成膜速率出现下降趋势。可见,冷却时间不是越短或越长就越好,而是介于两者的范围内,由图可看出冷却时间取 2.5~3ms,即频率取 333~350Hz,膜层成膜速度最快。

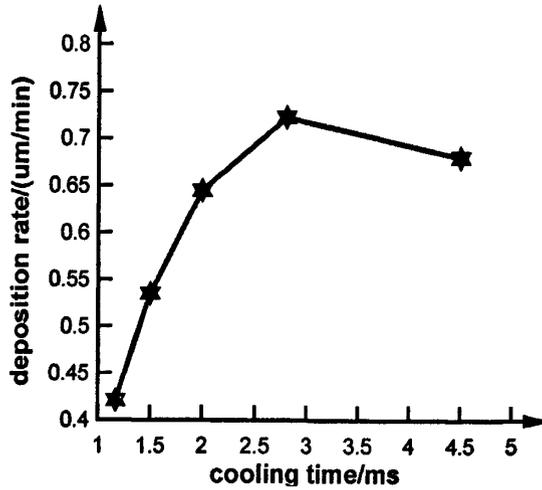


图 4.8 冷却时间与成膜速率的关系

4.3.3 冷却时间对腐蚀速率的影响

图 4.9 出示了不同冷却时间下膜层与腐蚀率的关系。由图可以看出，腐蚀速率与冷却时间的关系不是单调的，即随着冷却时间的延长，腐蚀率呈现出先减小后增加的趋势，在冷却时间为 2.8ms 时，存在最小值。可见，腐蚀率的大小对冷却时间的范围是有要求的，冷却时间取 2.5~3um，即频率取 333~350Hz，膜层的相对耐腐蚀性能较好。这是因为决定膜层耐蚀性能好坏的一个必要条件就是膜层的致密性。当冷却时间较小时，膜层成膜速率较快，相同时间内，形成的膜厚大于冷却时间较长的；同时，冷却时间短，频率大，一定时间内的脉冲个数多，电弧密度大，形成的膜层致密、孔隙率较低，因此耐蚀性好；当冷却时间超过 2.8ms 时，膜层成膜速率减慢，相同时间内，形成的膜厚比较薄，同时，冷却时间长，频率小，一定时间内的脉冲个数少，电弧密度小，单个电弧强度大，造成熔融物颗粒较大，进而形成的膜层疏松，耐蚀性降低。

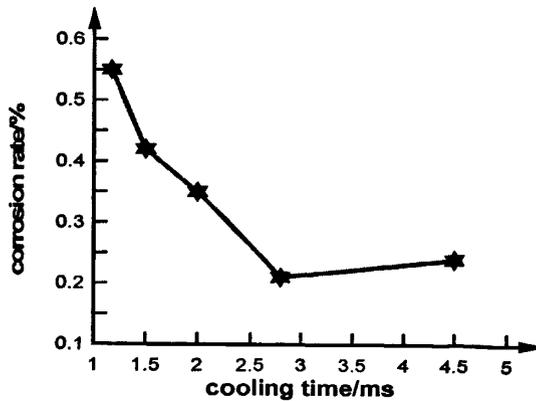
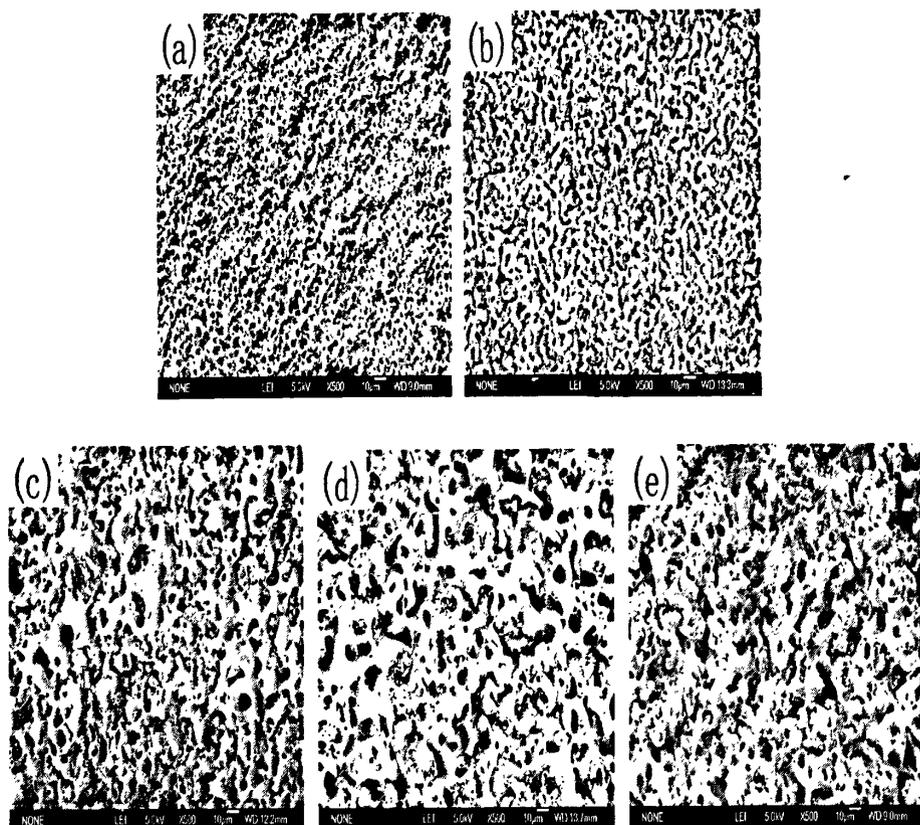


图 4.9 不同冷却时间下微弧氧化试样的腐蚀率

4.3.4 冷却时间对膜层表面形貌的影响



(a)1.17ms, (b)1.5ms, (c) 2ms (d)2.8ms, (e)4.5ms

图 4.10 不同冷却时间下的膜层表面形貌

图 4.10 为不同脉冲电压增幅下微弧氧化膜层表面形貌。可以看出，图 4.10(a)与图 4.10(b)所示的膜层致密，膜层表面平整，孔径和熔融物颗粒较小；随着冷却时间的延长，表面熔融物颗粒数目减少，尺寸变大，大小和分布变得不均匀，表面凹凸不平（见图 4.10 (c)）；随着冷却时间的进一步延长，熔融物颗粒由一部分大尺寸转变为全部为大尺寸，形状由连续的块状变成了分散的棒状（见图 4.10(d),4.10 (e)）。这是由于在电压、电流密度一定时，即能量一定，随着冷却时间的延长，频率降低，脉冲个数减少，电弧密度减小，强度增大，微弧放电通道尺寸增加，更多氧化物膜被融化，喷射到放电通道外，凝固堆积，形成大尺寸熔融物颗粒，膜层表面变得粗糙。

4.3.5 冷却时间对孔隙率的影响

从上述微弧氧化膜层表面形貌的分析看出，随着冷却时间的延长，孔洞的尺寸增加，数量减少。图 4.11 为冷却时间与微弧氧化膜层孔隙率的关系。由图看出随着冷却时间的延长，孔隙率总是在下降，冷却时间小于 2.8ms 的下降速度大于冷却时间大于 2.8ms 的。这是因为冷却时间长的，频率低，电弧放电强度大，形成的熔融

物尺寸大，表面呈现凹凸的颗粒状，孔隙尺寸增加，但总数目减少，这与图 4.10 的膜层表面孔隙的数量及分布规律是一致的。可见，随冷却时间的延长，膜层的孔隙率下降，进而可提高镁合金微弧氧化膜层的耐腐蚀性。

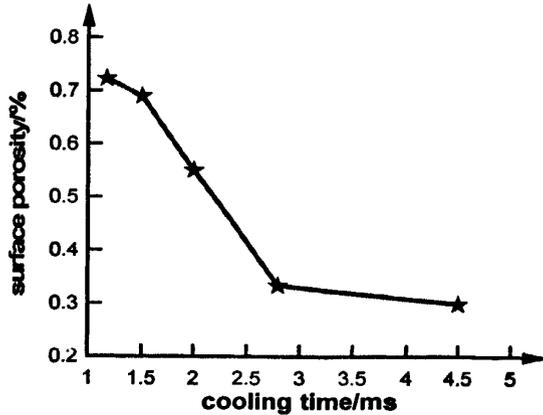


图 4.11 不同冷却时间下微弧氧化膜层表面孔隙率

4.4 结论

1. 镁合金微弧氧化过程中电压存在临界值，根据临界值将微弧氧化过程分为不同的阶段。低于临界值，膜层比较薄，易被击穿，电弧密度大，弧光细小且分布均匀；高于临界值，随着电压地升高，膜层变厚，导电通道变深，击穿变得困难，单个电弧强度加强，从而使微弧氧化效果加剧，喷射效应增强，使得熔融物和孔径变大。

2. 随着冷却时间的延长，膜层的成膜速率先增加，后减小，在冷却时间为 2.8ms 时，成膜速率达到最大值；随着冷却时间的延长，腐蚀率呈现出先减小后增加的趋势，在冷却时间为 2.8ms 时，存在最小值。可见，冷却时间取 2.5~3ms，即频率取 333~350Hz，占空比取 14%~17%。膜层的成膜速度较快，耐腐蚀性较好。

3. 随着冷却时间的延长，表面熔融物数目减少，尺寸变大，大小和分布变得不均匀，形状由小颗粒状—块状—棒状，表面凹凸不平，粗糙度增加；但是随着冷却时间的延长，孔隙率下降，膜层的耐腐蚀性得到提高。

第5章 负载波形及参数对微弧氧化膜层的影响

微弧氧化陶瓷膜受很多因素的影响，包括非电参数和电参数，膜层的厚度、均匀性、致密性等，膜层质量的好坏影响到膜层的耐腐蚀性能力的大小，膜层越厚，阻止电子流动的能力越强，因而可以有效保护基体不被腐蚀。根据文献可以了解到，微弧氧化获得的陶瓷膜目前厚度平均达 15-25 μm ，并且膜层上的氧化物颗粒较大，它的抗腐蚀性只能是在一定程度上，并不能完全发挥膜层的耐腐蚀性，要使具有很好的耐蚀性能，就有必要追求其最大值。针对这一问题，本文在现有脉冲电源（最大电压 450V）条件下，研究电弧充分放电和非充分放电两种方式下微弧氧化膜层厚度的最大值。具体实验方案：充分放电，从起弧电压开始保持电压恒定，等到试样表面的电弧完全消失时，电压上调 5V，使电弧重新出现，然后重复上述过程，电压增加方式为 5V/次，直到继续增加电压不再出现电弧放电，表示过程结束；非充分放电，电压以 30V/min 加载，直到出现大弧，表示过程结束。充分放电条件下导电通道内的气体完全电离，消耗怠尽，得到的膜层是平衡态氧化物，它的电压增幅是以燃弧和熄弧的频率为基准的；非充分放电条件下电压增加时导电通道内的气体没有完全电离，这时得到的膜层是非平衡态氧化物，它的电压增幅是以时间为基准的。

5.1 充分放电膜厚和非充分放电膜厚的对比

在带放电回路电源模式下，固定电源频率 300Hz，占空比 15%，在充分放电和非充分放电条件下研究膜层生长厚度

5.1.1 充分放电和非充分放电膜层生长速度

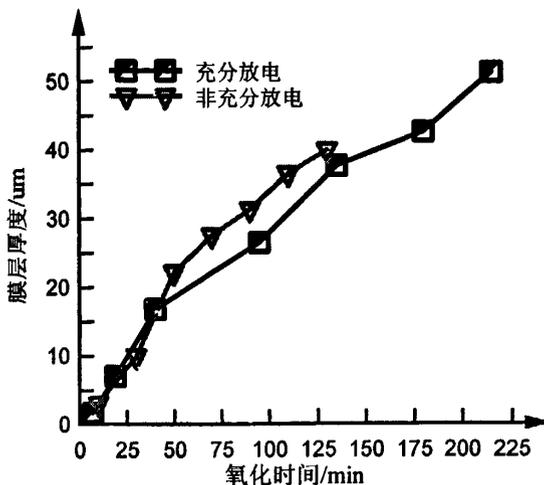


图 5.1 氧化时间和膜层厚度的关系

图 5.1 是充分放电和非充分放电两种情况下膜层的生长速度。由图可以看出，两种情况下，膜层厚度都随氧化时间的延长而增加，增加速率几乎相同，但是，对于充分放电膜层在氧化时间达到 200min 左右时，增长速率突然加大，这说明在长时间微弧氧化中成膜效率是不亚于短时间的效率。在实验中发现，随着每次电弧的熄灭和电压的继续上调，电弧放电的密度和火花的“咻咻”的声音加大，这说明电弧强度急剧增加，在试样面积一定时，单位面积的电弧强度增加，导致单位面积的温度上升，金属氧化速度加快，因此，导致成膜效率提高。

5.1.2 充分放电和非充分放电膜厚的形貌

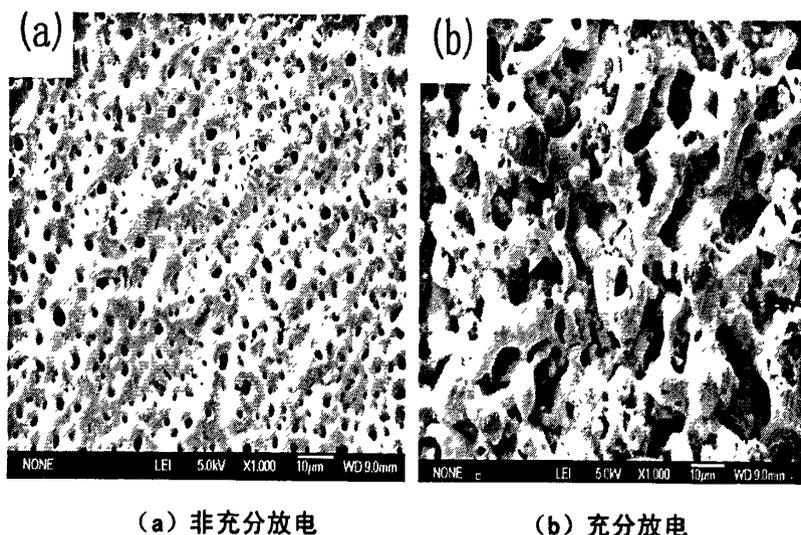


图 5.2 两种膜层的表面形貌

图 5.2 是两种情况下的膜层表面形貌，由图看出，非充分放电膜层的表面呈现均匀的网状结构，金属氧化物颗粒和孔的尺寸都比较小，分布很均匀，而充分放电膜层的表面呈现大小不均的块状结构，熔融物的结构不一，这些块状相互叠加，堆积而成，这就导致膜层比较疏松，表面粗糙度增加，另外在膜层上用肉眼看不到微孔。分析其原因是：微弧氧化膜层是从导电通道开始由内而外的层层叠加生长，微弧氧化中随着氧化时间的延长和电压的增加，膜层厚度增加，导电通道深度加大，同时电压的增加使电场强度增加，造成膜层的局部温度增加，金属氧化速度增加，氧化物叠加速度增加，导致其没有完全被冷却就已经在其上覆盖一层氧化物，造成它们相互缠绕，形成块状颗粒，这种反应循环发生，使膜层的外层离导电通道越来越远，致使膜层上的孔用肉眼看不到。

5.2 影响充分放电条件下最大膜厚的因素

5.2.1 电源模式对最大膜厚的影响

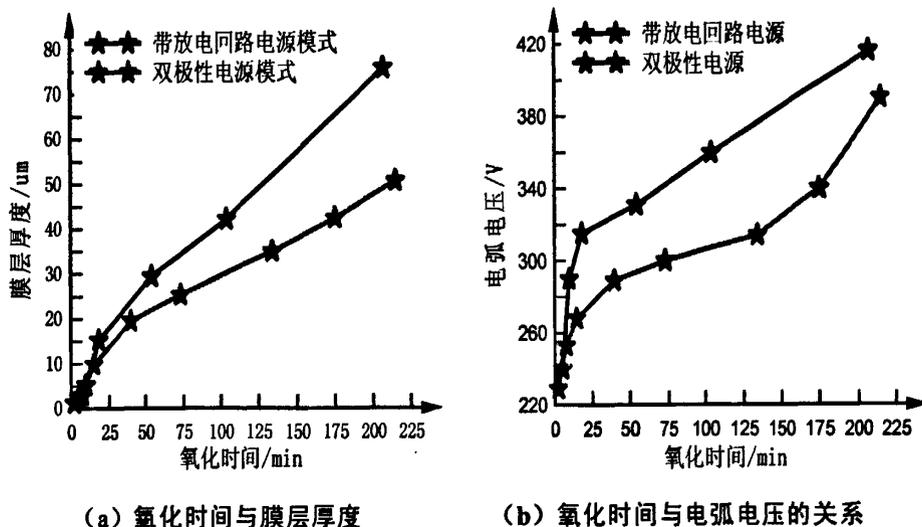


图 5.3 两种电源模式下氧化时间与膜层厚度和氧化时间与电弧电压的关系

图 5.3 两种电源模式下氧化时间与膜层厚度和氧化时间与电弧电压的关系。由图 5.3 (a) 看出, 随着氧化时间的延长, 两种电源模式下的膜厚都在以不同的速度增加, 其带放电回路电源模式的生长速率大于双极性电源, 并且趋势越来越明显, 两者情况下的膜厚极限分别为 75 μm 和 49 μm , 相差比较大。由图 5.3 (b) 看出, 随着氧化时间的延长, 两种电源模式下微弧放电所需的电压值逐渐增大, 带放电回路电源模式的电压始终高于双极性电源。造成上述结果的渊源可以归因于它们负载波形的不一。由第三章电源负载波形可知, 微弧氧化负载是一个电容负载, 双极性电源在脉冲过后存在电容放电, 在下一个脉冲到来时, 形成电压累加, 因而所需的电源电压相对比较小, 相反带放电回路电源在脉冲过后, 电压被强制为零, 不存在电压的累计, 因此, 所需的电压比较大, 在实验中明显发现双极性电源极限电压为 400 左右, 再高就会出现大弧, 而带放电回路电源, 一般情况下极限电压可以达到 420V 以上, 根据电压与膜厚的关系, 电压增加越多, 膜厚增加速度越快, 因此, 带放电回路的终极膜厚远远大于双极性。

5.2.2 频率和占空比对充分放电最大膜厚的影响

电源的占空比表示燃弧时间的长短, 代表了成膜的效率, 频率表示脉冲的节凑, 代表了电流的大小,

图 5.4 是在带放电回路电源模式下, 固定每个周期的氧化时间为 0.5min, 调节占空比和频率, 得到的最大膜厚。从图上看, 最大膜厚随着频率和占空比的变化

先增大后减小，当频率和占空比分别为 300Hz 和 15%时最大膜厚达到最大，为 70.46 μm 。可见，频率和占空比此时的匹配对膜厚来说是最优的。从负载的脉冲波形上得到占空比和频率的关系是非线性的，在微弧氧化中，频率代表了在一定时间内脉冲个数的多少，脉冲个数越多，微区的电场能量越多，导致电流增大，试样面积一定时，单位面积的电流越大，成膜效率越高，终止膜厚越大，但是频率过大就会造成电流越大，容易产生大弧，因此，频率不是越大越好。占空比代表了氧化时间占周期的比例，占空比越大，每个周期的氧化时间越长，膜的生长速率加快，最大膜厚越厚，当时当占空比过大时，微弧氧化的冷却时间就不足，也容易形成大弧。由以上分析看出，占空比和频率不是越高越好，要达到两者的配比，这样才使终止膜厚越厚。另外，还可以看出，频率和占空比对最大膜厚的影响是整体的，单独考察频率或占空比对膜厚的影响是不科学的。因此，要研究微弧氧化频率和占空比的影响，需要综合考虑两者，它们对微弧氧化的影响密不可分。

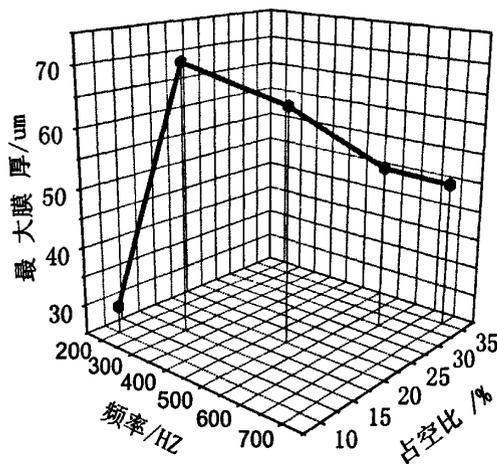
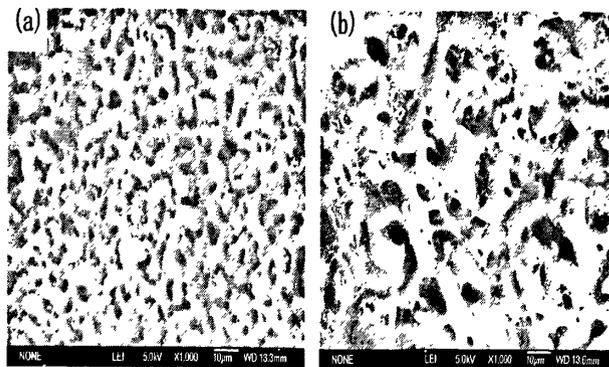
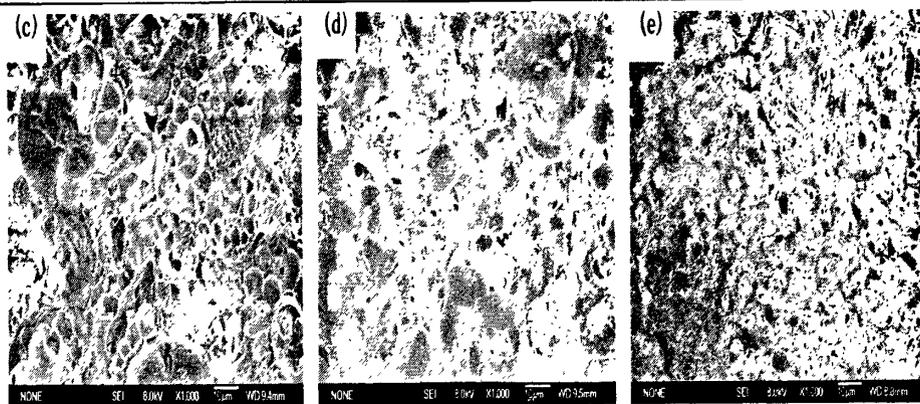


图 5.4 频率和占空比与最大膜厚的关系

5.2.3 频率和占空比对充分放电最大膜层形貌的影响





(a)200Hz,10 % (b)300Hz,15% (c)500Hz,25% (d)600Hz,30% (e)700Hz,35%

图 5.5 不同频率和占空比下的最大膜层形貌

图 5.5 是不同频率和占空比下的最大膜层形貌。由图可以看出，随着占空比和频率同时增加，膜层熔融物由小块状（见 5.5(a)）先变成大块状 5.5(b)，然后变成类似云状的结构（见 5.5(c)），最后变成片状的结构，此时膜层不是向外凸起的，而是平整的（见 5.5(d),5.5(e)）。分析原因，频率和占空比同时增加，使微区等离子体中心的单位能量密度增加，导致氧化物熔融速度加快，填充微孔的速率加大，从而造成大片的熔融物覆盖于表面，形成孔隙较小的片状结构，降低了膜层的粗糙度，使表面变的光滑。

5.3 总结

1. 充分放电膜层和非充分放电膜层成膜速率几乎相同，长时间微弧氧化中成膜效率是不亚于短时间的效率；非充分放电膜层的表面呈现均匀的网状结构，金属氧化物颗粒和孔的尺寸都比较小，分布很均匀，而充分放电膜层的表面呈现大小不均的块状结构，膜层比较疏松，表面粗糙度较大，用肉眼看不到微孔。

2. 随着氧化时间的延长，带放电回路电源模式的最大膜层生长速率大于双极性电源，在两者情况下的膜厚极限分别为 75 μm 和 49 μm ，相差比较大；最大膜厚随着频率和占空比的变化先增大后减小，当频率和占空比分别为 300Hz 和 15%时终止膜厚达到最大，超过 70.46 μm 。

3. 随着占空比和频率同时增加，膜层结构由小块状熔融物变成尺寸更大的块状，然后变成类似云状的结构，最后变成片状的结构，此时膜层不是向外凸起的，而是平整的。

总结

1. 带放电回路电源和双极性脉冲电源的膜层厚度都随氧化时间的延长而增加, 而带放电回路电源的增加速度始终大于双极性的, 当氧化时间延长和电压增高时两者的膜层生长速度都有所减慢。

2. 镁合金微弧氧化过程中存在临界电压, 它将微弧氧化分成两个阶段: 微弧氧化前期和后期, 在这两阶段, 微弧氧化机理是不尽相同的。电压低于临界值, 氧化时间随电压地升高增加速度慢, 电压高于临界值, 氧化时间随电压升高增加速度快; 电压低于临界值的成膜速度小于电压高于临界值的, 膜层形貌的平整、均匀性优于电压高于临界值的。

3. 随着冷却时间的延长, 膜层的成膜速率先增加, 后减小, 在冷却时间为 2.8ms 时, 成膜速率达到最大值, 腐蚀率呈现出先减小后增加的趋势, 在冷却时间为 2.8ms 时, 存在最小值, 表面熔融物数目减少, 尺寸变大, 大小和分布变得不均匀, 形状由小颗粒状—块状—棒状, 表面凹凸不平, 粗糙度增加, 孔隙率下降, 膜层的耐腐蚀性得到提高。可见, 冷却时间取 2.5~3ms, 即频率取 333~350Hz, 占空比取 14%~17%膜层的成膜速度较快, 耐腐蚀性较好

4. 充分放电膜层和非充分放电膜层成膜速率几乎相同, 长时间微弧氧化中成膜效率是不亚于短时间的效率; 非充分放电膜层的表面呈现均匀的网状结构, 金属氧化物颗粒和孔的尺寸都比较小, 分布很均匀, 而充分放电膜层的表面呈现大小不均的块状结构, 膜层比较疏松, 表面粗糙度较大, 用肉眼看不到微孔。

5. 随着氧化时间的延长, 带放电回路电源模式的最大膜层生长速率大于双极性电源, 在两者情况下的膜厚极限分别为 75 μm 和 49 μm , 相差比较大; 最大膜厚随着频率和占空比的变化先增大后减小, 当频率和占空比分别为 300Hz 和 15%时终止膜厚达到最大, 超过 70 μm 。

6. 随着占空比和频率同时增加, 膜层结构由小块状熔融物变成尺寸更大的块状, 然后变成类似云状的结构, 最后变成片状的结构, 此时膜层不是向外凸起的, 而是平整的。

参考文献

- [1] 郭洪飞, 安茂忠, 镁及镁合金阳极氧化. 轻合金加工技术, 2003, 21 (2)
- [2] 陈振华, 夏伟军, 严红革. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 233-245
- [3] 姚军, 孙广平, 镁合金表面处理的研究进展. 焊接技术, 2004, 333 (6) .
- [4] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007 吴振宁, 李培杰, 刘树勋等. 镁合金腐蚀问题研究现状. 铸造, 2001, 50(10):583-586
- [5] Allan F, Aune T, Hawke D . Corrosion of Magnesium and Magnesium Alloys[M]. New York: ASM International, 1987: 74-76
- [6] 吴敏, 吕柏林, 梁平. 镁及其合金表面处理研究现状[J]. 表面技术, 2005, 10(5):
- [7] 镁合金的研究应用及最新进展. 材料与冶金学报, 2003, 2(4):300-305.
- [8] 张永君, 严川伟, 王福会等. 镁的应用及其腐蚀与防护. 材料保护, 2002, 35(4):
- [9] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002
- [10] 孙跃, 胡津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003
- [11] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋等. 镁合金腐蚀问题研究现状. 铸造, 2001, 50(10):583-586
- [12] Floats A, Aune T K, Hawke D. Metals Handbook[M]. Washington: Metals Park, 1987: 740
- [13] Winzer N, Atrons A, Dietzel W, et al. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys[J]. Mater SciEng A, 2007, 466(1-2): 18-31
- [14] BONORA P L, ANDREI M, ELIEZER A, GUTMAN E M Corrosion behaviour of stressed magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2002, 44(4) : 729- 749.
- [15] WANG L, SHINOHARA H T, ZHANG B P. Corrosion behavior of Mg , AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 14 (1 0) :1897- 1907.
- [16] 戳春泉等, 镁合金的开发与应用. 机械工程材料, 2001, 25 (1)。
- [17] American Society for Metals on Cleaning and Finishing of Magnesium Alloys. Cleaning and Finishing of Magnesium Alloys[J]. ASM International, 1982, 10(5): 628-632
- [18] 姚军, 孙广平. 镁合金表面处理的研究进展[J]. 焊接技术, 2004, 33(6): 4-6.
- [19] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用, 北京: 机械工业出版社, 2002. 3: 195. 199
- [20] 郭洪飞, 安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术. 轻合金加工技术, 2003, 31(12): 1-5
- [21] 曾晓雁. 表面工程学, 机械出版社, 2002, 12 (2)

- [22] 徐振明.铝和镁的表面处理, 有色金属学报, 2005, 10 (4)
- [23] 吴敏, 吕柏林, 梁平.镁及其合金表面处理研究现状[J].表面技术, 2005, 10 (5)
- [24] 薛文彬,邓志威,来永春等.有色金属表面微弧氧化技术评述[J].金属热处理, 2000, (1): 1-3.
- [25] B L Mordike, T Ebert. Magnesium Properties- applications-Potential.Materials Science and Engineering, 2001, (302):37-45
- [26] 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].Appl Surfsci.2005, 246(1-3): 229-238.
- [27] 刘凤岭,骆更新,毛利信.微弧氧化与材料表面陶瓷化[J].材料保护,1998,31(3): 22-25.
- [28] 侯亚丽,刘忠德.微弧氧化技术的研究现状[J].电镀与精饰,2005,27(3): 24-26.
- [29] Wang Y K, Sheng L,XiongR2. Study of ceramic coatings for med by Micro arc Oxidationon Al matrix composite surface.Surface Engineering,1999,15(2):112.
- [30] Xue W B, Deng Z W, Lai Y C. Analysis of Phase distribution for ceramic coatings formed by Micro-arc Oxidation on Aluminum alloy. J Am Ceram Soc, 1998, 81(5):1365-1368.
- [31] 来永春.微弧氧化镀覆金属表面的方法及装置[P].中国专利: 1311354A, 2001.
- [32] 张新平, 熊守美, 许庆彦.微弧氧化工艺参数对覆盖层厚度的影响规律模型[J].材料保护, 2004 (8): 19-22
- [33] 何宏辉,曾庆圣,王天石等,镁合金等离子体微弧氧化过程负电压调控的研究,材料热处理学报, 2006, 35 (5)
- [34] 贺子凯,唐培松.电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响,表面技术, 2003, 32 (3): 21-23
- [35] 李颂, 刘耀辉, 庞磊.电源频率对铸铝合金微弧氧化陶瓷层的影响, 材料科学与工艺, 2008,16 (3) :288.
- [36] 贺子凯,唐培松.溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J].材料保护,2001 (11): 12-15.
- [37] 李建中,邵忠财,田彦文.不同含磷电解液在微弧氧化过程中的作用[J].中国腐蚀与防护学报, 2004 (8): 25-27.
- [38] 郭洪飞,安茂忠.电解液组成对AZ91D镁合金微弧氧化的影响.材料科学与工艺,2006,14 (2) .
- [39] 蒋百灵,吴国建,张淑芬等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究 [J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 5-7.

- [40] Liu Y, Thompson G E. Anodic growth on an AJ-21Mg alloy[J]. Corrosion Science, 2002; 44: 1133-1142
- [41] 薛文斌,邓志威,来永春等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的相分布及其形成.材料研究学报,1997, 28(3): 106
- [42] 黄伯云.我国有色金属材料现状与发展战略.中国有色金属学报.2004,14
- [43] JB/T 6073-92, 金属覆盖层. 实验室全浸腐蚀实验[S]
- [44] 蒋百灵,夏天,时惠英,等. 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
- [45] S.Ikonopisov. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films[J]. Electrochim.Acta.1977, 22(10):1077-1082
- [46] Song G,Atrens A,SOohn D. An Hydrogen Evolution Method For the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys[J]. Magnesium Technology, 2001, 10(3): 255-262
- [47] 薛文斌, 邓志威, 来永春等. 铸造镁合金微弧氧化机理[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(6):353-356.
- [48] 蒋百灵, 吴建国, 张淑芬等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J].中国有色金属学报, 2002, 12 (3) : 454-457.



致 谢

本文是在恩师马跃洲教授的悉心指导和殷切关怀下完成的。马老师渊博的知识、严谨的治学态度、一丝不苟的学术风格、勤于思考、勇于创新的思维方式深深地感染了我，在未来的日子里将继续鞭策和激励我前进，使我受益终生。马老师不仅以自身渊博的学识指导着我的学习和科研，还通过言传身教告诉了我许许多多做人的道理，使我受到了良好的人格教育及文化熏陶，学术水平与道德修养得到了同步提高；在不乏浮躁的当今，让我懂得了要认清自己的方向，做好自己的本分，以脚踏实地、认真严谨的精神做学问，同时更要踏踏实实的做人，所有这一切对我今后的学习和工作必将产生深远的影响，这将是我人生中最宝贵的财富，在此表示最诚挚的感谢！

在学习和研究过程中，得到了同学田庆涛、贾金龙，师弟王鹏、杨亮、田明辉，师妹彭飞的关心和帮助，在此表示深深的感谢！

在学习和生活各方面，同宿舍的同学王敏、尚莎莎、赵海静给予了我无微不至的关心和帮助，使我感受到了家的温暖，在此表示衷心的感谢！

特别感谢远在异地的父母和家人，是他们在我最困难的时候给予我理解、关心与支持，使我顺利完成学业！

最后，再次感谢马老师对我各方面的关心与帮助，更感谢马老师给我创造的一切学习机会，特别感谢马老师对我的所有批评，让我认识到自己的不足，超越自己，顺利完成论文！

感谢所有帮助我、关心我的人！



附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] 王蕊, 马跃洲, 陈明, 贾金龙. 冷却时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化的影响[J]. 新术新工艺, 已录用, 2011 年第一期
- [2] 王蕊, 马跃洲, 陈明, 田庆涛. 不同电压下镁合金微弧氧化的行为[J]. 腐蚀与保护, 已录用, 待发表.
- [3] 贾金龙, 马跃洲, 田庆涛, 王蕊. AZ91D 镁合金微弧氧化中电源脉冲宽度的影响研究[J]. 铸造技术. 2011, 32(4):514-518.
- [4] 田庆涛, 马跃洲, 贾金龙, 王蕊. 基于神经网络的镁合金微弧氧化膜厚的动态监测[J]. 铸造技术. (已录用, 编号: 2011011100015, 2011 年第六期)

