

# 电参数调控 TC4 微弧氧化膜层耐蚀性的研究

王晟<sup>1,2</sup>, 张亚利<sup>1</sup>, 刘昊明<sup>1</sup>, 刘昱畅<sup>1</sup>, 王浩旭<sup>1</sup>, 马颖<sup>1,2</sup>, 李元东<sup>1,2</sup>

(1 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 本文采用极差分析法研究电压、脉冲频率、占空比和处理时间的共同作用对 TC4 钛合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响, 进而探寻影响膜层耐蚀性的电参数显著性关系和最佳因素水平组合。同时结合膜层形貌和物相组成进一步探讨电参数对膜层耐蚀性的影响机制并建立回归方程, 以此来实现通过电参数对微弧氧化膜层耐蚀性的调控。结果表明: 占空比对膜层电化学耐蚀性影响的显著性最高, 其次是脉冲频率和电压, 处理时间对其影响较小。占空比和脉冲频率通过改变燃弧放电时间和熄弧冷却时间来影响膜层结构和性能, 增加电压、占空比、处理时间或降低脉冲频率可使电源输出功率增加, 导致膜层厚度增加、微孔孔径增大、致密度降低, 膜层中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的生成效率更高, 电化学耐蚀性能随之降低。通过相关系数法检验可知: 所建立回归方程的因变量与自变量之间具有高度相关性, 可以为钛合金微弧氧化膜的性能调控提供理论支持和预测方法。

**关键词:** TC4 钛合金; 微弧氧化; 电参数; 耐蚀性; 回归分析

中图法分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(XXXX)0?-0??-0?

Ti-6Al-4V 合金因其所具备良好的生物相容性、较低的密度和高比强度等特殊性能而在航空航天、医疗器械和化工等行业获得广泛应用<sup>[1-3]</sup>。然而钛合金的工作环境复杂, 生物腐蚀和电化学腐蚀是其主要腐蚀方式<sup>[4]</sup>, 因此钛合金工件在投入使用前需要历经特定的表面处理工序以期达到服役要求。常用的改善钛合金表面性能的方法有很多, 如等离子喷涂、物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 等<sup>[5-6]</sup>, 但这些方法的制备工艺复杂, 成本相对较高, 涂层与基体的结合力较差。微弧氧化作为一种新型的表面处理技术, 具有简单、高效、环保等优点<sup>[7-9]</sup>。采用合适的工艺参数<sup>[10-11]</sup>和电解液<sup>[12-13]</sup>对合金进行微弧氧化可以延长合金关键部位的使用寿命, 提高表面耐磨耐蚀性能使其能够承受更恶劣的工况, 从而获得更广泛的应用<sup>[14-15]</sup>。

微弧氧化 (MAO) 又被称为等离子体电解氧化 (PEO)。该技术在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下, 在材料表面原位生长一层与基体以冶金方式结合的陶瓷结构的氧化膜<sup>[16]</sup>。在微弧氧化过程中影响膜层性能的因素主要有电源工作模式、电参数和电解液体系<sup>[17-18]</sup>, 其中电参数包括: 电压、脉冲频率、占空比和处理时间。Yuan Teng 等人<sup>[19-20]</sup>研究结果表明, 随着电压的增加, 钛合金膜层生长速率增加, 同时膜层耐蚀性能得到明显的改善, 但过高的电压会使得膜层的微孔孔径

增大, 膜层表面粗糙度增加, 导致膜层的耐蚀性降低。孟庆国等人<sup>[21-22]</sup>研究发现, 随着脉冲频率的增加, 膜层表面粗糙度和微孔尺寸逐渐减小, 耐蚀性增强。崔联合等人<sup>[23-24]</sup>研究表明, 随着占空比的增大, 合金膜层表面的微孔数目增多、尺寸变大、膜层变厚, 但膜层增长的速度变得缓慢。严继康等人<sup>[25]</sup>发现, 随着微弧氧化时间的延长, 氧化膜表面微孔孔径变大, 膜层厚度与硬度先增后减, 腐蚀电位下降, 腐蚀电流渐增。

目前关于电参数对微弧氧化膜层性能影响的研究主要关注单个因素对其影响的规律, 较少有多电参数共同作用对膜层性能影响的研究。微弧氧化工艺中各电参数的作用是交互影响的, 因此通过正交试验法和极差分析法可以科学的安排多因素试验, 明确各电参数共同作用下影响膜层耐蚀性的主要电参数, 并结合材料学研究方法及表征手段探寻其影响机理, 进而建立回归方程并指导科学研究和生产应用。

## 1 实验方法

### 1.1 实验准备

实验采用 Ti6Al4V 钛合金为基体材料, 试样尺寸为 40 mm×20 mm×8 mm, 采用 80 #至 1200 #的水砂纸依次打磨试样, 使用无水乙醇超声清洗后吹干备用。电解液的成分为: 8 g/L 的  $\text{NaAlO}_2$ 、3 g/L 的 KF 和 1 g/L 的

收到初稿日期:

基金项目: 甘肃省科技重大专项资助 (项目号 22ZD6GA008); 甘肃省科技计划资助——科技专员专项 (项目号 24CXGA045)

作者简介: 王晟, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 19993068680, E-mail: shengwang@lut.edu.cn

NaOH。微弧氧化的电源采用课题组内部研发设计的双极性脉冲电源,电源频率为 100~2000 Hz,最大输出正电压为 500 V,最大输出负电压为 200 V,占空比为 10~90%。

## 1.2 实验设计

采用正交试验法配合数据的极差分析方法探究电参数对膜层耐蚀性的影响,选择  $L_9(3^4)$  正交表设计实验因素水平搭配如表 1 所示。

表 1 因素水平表

Table 1 Table of factors and levels

| Levels | Factors   |                    |              |                     |
|--------|-----------|--------------------|--------------|---------------------|
|        | Voltage/V | Pulse frequency/Hz | Duty cycle/% | Processing time/min |
| 1      | 420       | 800                | 12           | 20                  |
| 2      | 460       | 1000               | 16           | 16                  |
| 3      | 500       | 1200               | 20           | 12                  |

分别将电压、脉冲频率、占空比、处理时间四个因素用 A、B、C、D 表示,设计正交实验表头排布如表 2 所示。

表 2 正交表表头设计

Table 2 Orthogonal table header design

| Column No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------|---|---|---|---|
| Factors    | A | B | C | D |

## 1.3 性能检测及组织表征

采用便携式 TIME2601 覆层测厚仪,对微弧氧化膜层的厚度进行测量,每组实验方案随机取 6 个平行试样,每个试样两面随机选取 10 个点进行膜层厚度的测定,将所有检测结果汇总后,运用格拉布斯法处理数据,排除异常值后继而计算每个方案的膜厚平均值,以此作为最终膜厚数据。采用 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电镜观察微弧氧化膜层表面与截面微观形貌,同时利用该设备自带的能谱仪(EDS)功能表征膜层成分。采用 PANalytical X-ray Diffractometer Model X'pert3 powder 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相结构。扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描步长  $0.02^\circ$ ,靶材为铜,扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。采用 CHI660C 型电化学工作站对膜层进行动电位极化曲线的测试,构建了标准三电极体系,试样作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,辅助电极选用铂片。扫描速度控制在  $5 \text{ mV/s}$ ,扫描区间为  $-2 \sim 0 \text{ V}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 电参数对膜层耐蚀性的影响

表 3 实验方案及结果

Table 3 Experimental protocol and results

| Test No. | A | B | C | D | $E_{\text{corr}}/\text{V}$ | $J_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
|----------|---|---|---|---|----------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1#       | 1 | 1 | 1 | 1 | -1.432                     | 8.63E-05                                        | 5.58E+02                       |
| 2#       | 1 | 2 | 3 | 2 | -1.585                     | 3.24E-04                                        | 1.59E+02                       |
| 3#       | 1 | 3 | 2 | 3 | -1.533                     | 2.05E-04                                        | 2.44E+02                       |
| 4#       | 2 | 1 | 3 | 3 | -1.588                     | 3.25E-04                                        | 1.54E+02                       |

| Test No. | A | B | C | D | $E_{\text{corr}}/\text{V}$ | $J_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
|----------|---|---|---|---|----------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|
| 5#       | 2 | 2 | 2 | 1 | -1.532                     | 2.36E-04                                        | 2.10E+02                       |
| 6#       | 2 | 3 | 1 | 2 | -1.173                     | 1.04E-05                                        | 4.25E+03                       |
| 7#       | 3 | 1 | 2 | 2 | -1.571                     | 2.97E-04                                        | 1.67E+02                       |
| 8#       | 3 | 2 | 1 | 3 | -1.549                     | 2.48E-04                                        | 2.05E+02                       |
| 9#       | 3 | 3 | 3 | 1 | -1.578                     | 2.89E-04                                        | 1.69E+02                       |

表 3 为  $L_9(3^4)$  正交实验表及实验指标(腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻)的实验结果值。评价膜层耐蚀性能时,依据动电位极化曲线的拟合结果,以腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻作为评价指标,当腐蚀电位趋近于正值、腐蚀电流密度越小、极化电阻越大时,膜层耐蚀性能越好。

表 4 为实验指标的极差分析结果,其中极差 R 越大,标志着对应因素对实验结果影响的显著性越高。

表 4 实验结果和分析

Table 4 Experimental results and analysis

| Indicators                                    |          | A              | B        | C        | D        |
|-----------------------------------------------|----------|----------------|----------|----------|----------|
| $E_{\text{corr}}/\text{V}$                    | $k_1$    | -1.517         | -1.530   | -1.385   | -1.557   |
|                                               | $k_2$    | -1.431         | -1.555   | -1.545   | -1.443   |
|                                               | $k_3$    | -1.566         | -1.428   | -1.584   | -1.514   |
|                                               | R        | 0.135          | 0.127    | 0.199    | 0.114    |
|                                               | Sequence | $C>A>B>D$      |          |          |          |
| Optimized scheme                              |          | $A_2B_3C_1D_2$ |          |          |          |
| $J_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $k_1$    | 2.05E-04       | 2.36E-04 | 1.15E-04 | 2.59E-04 |
|                                               | $k_2$    | 1.90E-04       | 2.69E-04 | 2.46E-04 | 2.10E-04 |
|                                               | $k_3$    | 2.78E-04       | 1.68E-04 | 3.13E-04 | 2.04E-04 |
|                                               | R        | 8.76E-05       | 1.01E-04 | 1.98E-04 | 5.54E-05 |
|                                               | Sequence | $C>B>A>D$      |          |          |          |
| Optimized scheme                              |          | $A_2B_3C_1D_2$ |          |          |          |
| $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$                  | $k_1$    | 3.20E+02       | 2.93E+02 | 1.67E+03 | 2.01E+02 |
|                                               | $k_2$    | 1.54E+03       | 1.91E+02 | 2.07E+02 | 1.52E+03 |
|                                               | $k_3$    | 1.80E+02       | 1.55E+03 | 1.61E+02 | 3.12E+02 |
|                                               | R        | 1.36E+03       | 1.36E+03 | 1.51E+03 | 1.32E+03 |
|                                               | Sequence | $C>B>A>D$      |          |          |          |
| Optimized scheme                              |          | $A_2B_3C_1D_2$ |          |          |          |

结果表明,影响腐蚀电位的主要因素是占空比,其次是电压和脉冲频率,而处理时间对其影响较小。腐蚀电流密度和极化电阻的影响因素呈现出一致的显著性规律,占空比仍为主要影响因素,其次是脉冲频率、电压和处理时间。三个指标综合比较下得到的优方案均为  $A_2B_3C_1D_2$ ,即正交实验的 6 号实验方案。图 1 为正交试验中电参数和处理时间对膜层电化学耐蚀性三个指标影响的趋势图,从图中可以看出,电压、脉冲频率、占空比和处理时间对评价这三个耐蚀性能的指标影响规律基本一致。观察图 1 中脉冲频率和占空比的趋势可以发现,脉冲频率大于 1200 Hz 或者占空比小于 12% 时膜层耐蚀

性能仍然有进一步提升的趋势。

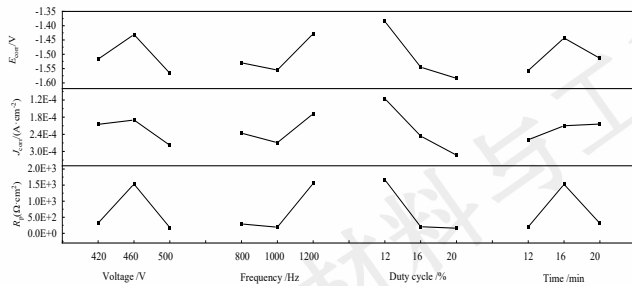


图 1 耐蚀性变化趋势图

Fig.1 Trend of corrosion resistance

为了确定膜层耐蚀性能最佳的工艺方案，基于正交实验分析结果进一步设计如表 5 所示的补充实验方案。该方案在保持电压为 460 V、处理时间为 16 min 不变，分别测试占空比为 12%和 10%条件下脉冲频率等量增加后膜层的耐蚀性。

表 5 耐蚀性补充实验方案

Table 5 Supplementary test protocols for corrosion resistance

| Test No. | Voltage/V | Pulse frequency/Hz | Duty cycle/% | Processing time/min |
|----------|-----------|--------------------|--------------|---------------------|
| I        | 460       | 1200               | 10           | 16                  |
| II       | 460       | 1400               | 10           | 16                  |
| III      | 460       | 1600               | 10           | 16                  |
| IV       | 460       | 1400               | 12           | 16                  |
| V        | 460       | 1600               | 12           | 16                  |
| VI       | 460       | 1800               | 12           | 16                  |

试验完成后首先以膜层完整性为指标对六组不同工艺参数下生成的膜层进行评价，发现III号试样和VI号试样膜层未能均匀地覆盖基体，存在部分基体裸露在外的现象，因此III号试样和VI号试样不参与后续膜层耐蚀性评价。

分别对占空比为 10%的I、II号试样和占空比为 12%的IV、V号试样进行电化学耐蚀性检测，将测试所得的动电位极化曲线与正交实验中得出的优方案 6 号膜层极化曲线进行对比，如图 2 所示。

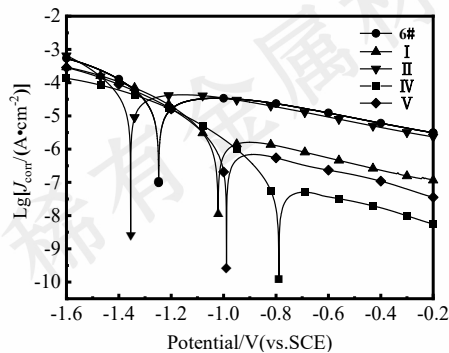


图 2 补充方案的动电位极化曲线

Fig.2 Kinetic potential polarization curves of the supplementary scheme

通过对补充实验中四条极化曲线进行拟合，得到腐

蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻详细结果如表 6 所示。结合动电位极化曲线分析表明，占空比为 12%的IV、V号实验方案膜层的耐蚀性能优于占空比为 10%的I、II号膜层耐蚀性能。占空比为 10%时，脉冲频率从 1200 Hz 增加到 1400 Hz 时膜层耐蚀性降低；占空比为 12%时，脉冲频率从 1200 Hz 增加到 1400 Hz 时膜层耐蚀性显著提升，然而当脉冲频率进一步增加到 1600 Hz 时，膜层耐蚀性能又呈现出下降的趋势。由此可得，膜层耐蚀性在电压为 460 V、脉冲频率为 1400 Hz、占空比为 12%和处理时间为 16 min 时最佳。

表 6 补充方案的实验结果

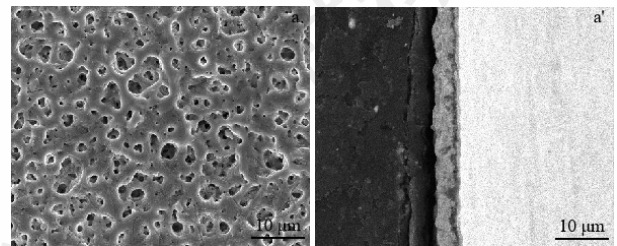
Table 6 Experimental results of the supplementary scheme

| Test No. | $E_{corr}/V$ | $J_{corr}/A \cdot cm^{-2}$ | $R_p/\Omega \cdot cm^2$ |
|----------|--------------|----------------------------|-------------------------|
| 6#       | -1.173       | 1.04E-05                   | 4.25E+03                |
| I        | -1.021       | 1.59E-06                   | 2.97E+04                |
| II       | -1.355       | 2.78E-05                   | 1.55E+03                |
| IV       | -0.791       | 4.27E-08                   | 8.46E+05                |
| V        | -0.993       | 8.51E-07                   | 5.72E+04                |

通过补充实验中I号试样与正交试验中 6 号试样以及补充实验中II、IV号试样对比可知，随着占空比的提高，膜层的耐蚀性得到显著性提升，这与表 4 所示的结论一致，说明占空比是影响膜层电化学耐蚀性的主要因素。

## 2.2 电参数对膜层结构的影响

对比补充实验中耐蚀性较好的IV、V号与正交实验中耐蚀性较差的 2、4 号试样膜层厚度如表 7 所示。随着占空比的升高，膜层厚度呈增加趋势，随着脉冲频率的升高膜层厚度呈下降趋势。结合膜层电化学耐蚀性检测结果（表 4、表 6）可以发现，厚度较高的 2、4 号试样耐蚀性明显低于厚度较低的IV、V号试样，说明膜层致密度对耐蚀性的影响显著性大于厚度，导致膜层厚度增加时耐蚀性呈下降趋势。IV号膜层厚度大于V号的同时耐蚀性也优于V号，对比表面和截面形貌(图 3)可知IV、V号膜层表面微孔数量、孔径和致密度相差甚微，所以厚度更高的IV号膜层耐蚀性更佳。由此可见，提升膜层耐蚀性的过程一味地降低电压、占空比、处理时间或升高脉冲频率使膜层厚度过低亦会导致耐蚀性下降。



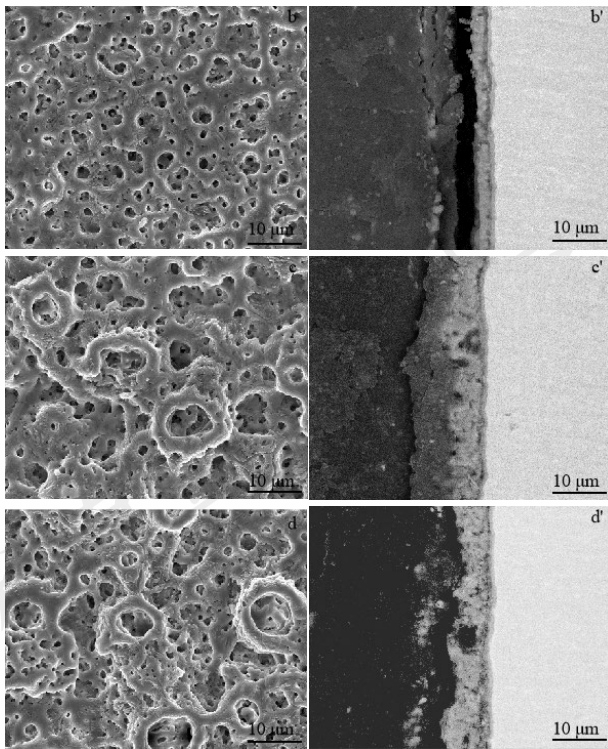


图3 耐蚀性不同时膜层的表面及截面形貌

Fig.3 Surface and cross-sectional morphology of coatings with different corrosion resistance: (a)-(a') No. IV specimen; (b)-(b') No. V specimen; (c)-(c') Specimen No. 2; (d)-(d') Specimen No. 4

表7 膜层厚度对比

Table 7 Comparison of coating thickness

| Test No.                          | IV   | V    | 2#   | 4#    |
|-----------------------------------|------|------|------|-------|
| Coating thickness / $\mu\text{m}$ | 4.64 | 3.64 | 7.16 | 11.40 |

分析膜层耐蚀性随厚度变化规律如图4所示。从图中可以看出腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻均随膜层厚度的增加呈先升高后降低的变化趋势，当膜层厚度过小时膜层耐蚀性能下降，这是由于过薄的膜层可能产生表面部分区域未能完全覆盖金属基体，从而削弱其耐蚀性能，增加膜厚往往需要通过提高处理电压、占空比或者降低脉冲频率和延长处理时间的方式来实现，而这种方式会导致膜层表面孔径变大，膜层平整度和致密度降低，进而导致膜层耐蚀性降低。

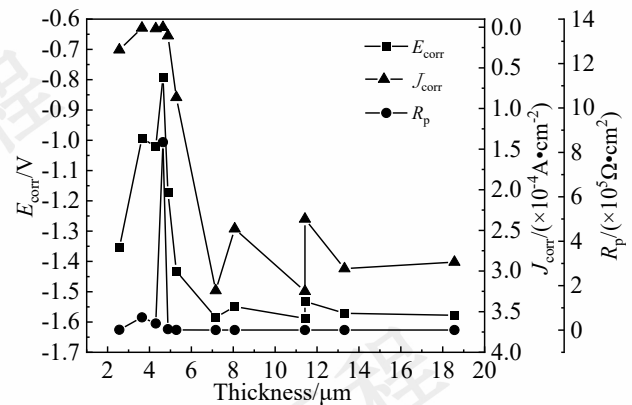


图4 膜层厚度与耐蚀性的关系

Fig.4 Relationship between coating thickness and corrosion resistance

观察膜层耐蚀性最好的IV号试样表面形貌和截面形貌，从图中可以看出膜层表面孔径细小微孔分布十分均匀且表面平整度高。从截面图中几乎没有发现贯穿孔和大尺寸孔洞形貌。这种结构致密的膜层有效地阻止了溶液中腐蚀质穿过膜层与基体接触反应，膜层耐蚀性能优异。因此在优化膜层耐蚀性能的过程中，要精确控制厚度与致密度的平衡以期达到最佳的耐蚀性。

### 2.3 电参数对膜层成分影响

对比耐蚀性最佳的IV号和最差的4号试样膜层表面及切面元素含量如表8和图5所示。膜层由Ti、Al、O、F、K、V六种元素组成，其中Ti、V元素均来自于TC4基体，电解液和基体中均含有Al元素，但是电解液中Al元素含量远大于基体，所以膜层中Al元素主要来自于电解液。构成微弧氧化膜层的主要元素为Ti、Al、O元素，其质量分数约占膜层的99%。从膜层表面元素含量（表8）来看，IV号中Ti元素含量高出4号35%而Al元素含量仅为4号的73%，O元素含量变化较小。从膜层的切面元素含量（图5）来看，IV号Ti元素含量高于Al元素而4号Al元素含量高于Ti元素，与表面元素含量变化规律一致。

表8 耐蚀性不同时膜层的表面元素含量对比

Table 8 Comparison of surface element content of coating layers with different corrosion resistance(at%)

| Test No. | Ti    | Al    | O     | F    | K    | V    |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|
| IV       | 34.12 | 24.80 | 39.87 | 0.21 | 0.06 | 0.94 |
| 4#       | 25.27 | 33.91 | 39.70 | 0.28 | 0.11 | 0.74 |

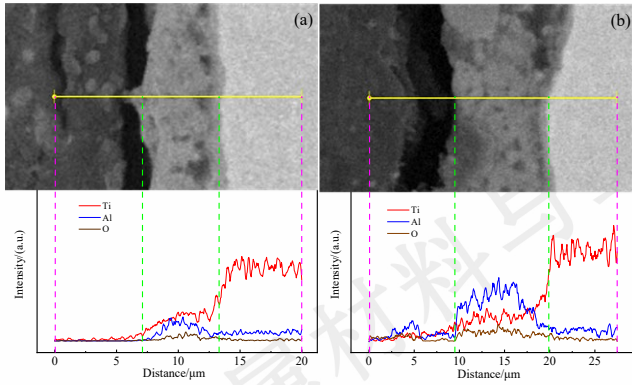
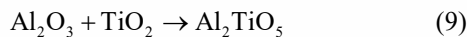
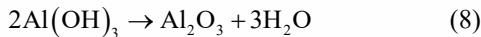
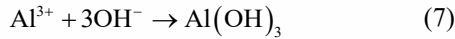
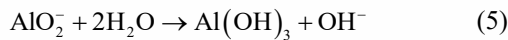
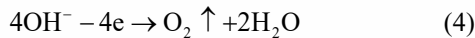
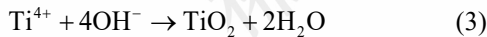


图 5 耐蚀性不同时膜层的截面元素含量对比

Fig.5 Comparison of cross-sectional element content of coating layers with different corrosion resistance: (a) No. IV specimen; (b) Specimen No. 4

TC4 钛合金在铝酸盐电解液体系中微弧氧化反应主要生成  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 。其中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的一部分与  $\text{TiO}_2$  反应生成  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  并生长在膜层中, 另一部分则沉淀在电解液中, 因此膜层主要由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  组成。反应过程如下所示:



微弧氧化反应最终生成的膜层主要由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  组成, 通过 XRD 对比分析 IV 号和 4 号膜层物相组成和含量如图 6 所示。可以发现, 两个试样衍射峰对应的物相种类不变, 均主要由 Ti、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  三种构成, 而两个试样中同一物相的衍射峰强度不同。说明电参数的变化并不会改变膜层的物相种类, 而会使膜层中各物相的含量发生变化。

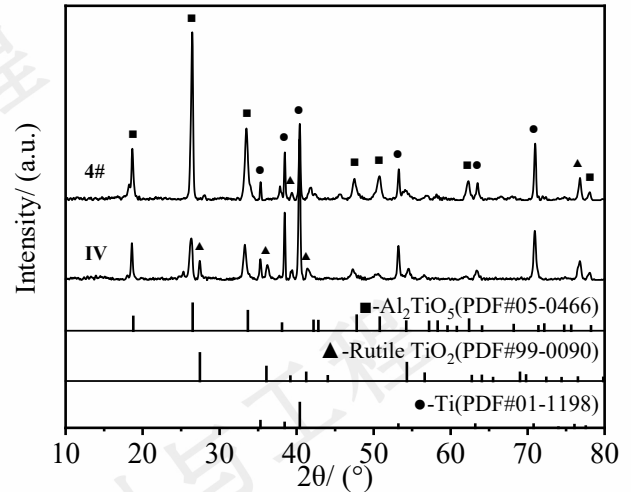


图 6 耐蚀性不同时膜层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of coatings with different corrosion resistance

耐蚀性最佳的 IV 号膜层中  $2\theta$  为  $27.44^\circ$  和  $36.08^\circ$  处的金红石  $\text{TiO}_2$  衍射峰强度高于 4 号, 而 4 号膜层中  $2\theta$  为  $18.785^\circ$ 、 $26.506^\circ$  和  $33.665^\circ$  处的  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  衍射峰强度明显高于 IV 号。金红石  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的理论密度分别为  $4.25 \text{ g/cm}^3$  和  $3.70 \text{ g/cm}^3$ , 当温度达到  $1350^\circ\text{C}$  时公式 (9) 所示的反应开始进行, 随着温度的升高  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的生成效率随之升高, 同时也会使  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的晶粒增大和产生微裂纹现象, 导致其致密度和相组成改变。所以膜层中密度较低的  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  含量越高时耐蚀性越差。

随着占空比的升高和脉冲频率的降低,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的衍射峰增强, 说明提高占空比、降低脉冲频率有利于膜层中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  生成。脉冲频率的大小决定了单个脉冲周期的时间长短, 在总处理时长不变的情况下, 频率的变化对电源输出总功率影响较小, 因此脉冲频率的变化使微弧氧化膜层中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  和金红石  $\text{TiO}_2$  的变化幅度相对较小。如果处理时间不变而占空比不同, 占空比高的试验方案电源输出功率更大, 因此膜层表面形貌及物相组成随占空比变化更加显著。

## 2.4 电参数对膜层耐蚀性的影响机制

电压为  $420 \text{ V}$  的 1、2、3 号和  $500 \text{ V}$  的 7、8、9 号试样处理过程电流变化曲线如图 7 所示。从图中可以看出电压为  $500 \text{ V}$  的三个实验方案处理过程中电流均高于电压为  $420 \text{ V}$  的三个实验方案。由此可见, 微弧氧化过程中升高处理电压会使同一时间节点的电流增大。一方面更大的电流导致燃弧放电时的电弧力增大, 进而使膜层微孔孔径更大, 致密度降低, 耐蚀性随之减弱。另一方面处理电压和电流同时增加使电源的输出功率更高, 膜层中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的生成效率更高, 随着  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  含量的升高膜层耐蚀性亦呈下降趋势。

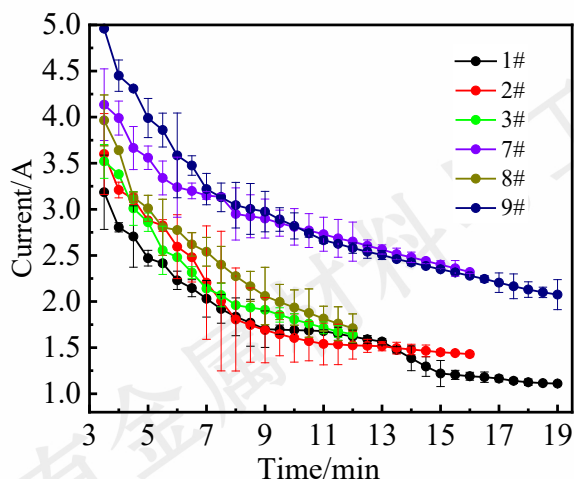


图 7 不同电压条件下电流的变化趋势

Fig.7 Trend of current under different voltage conditions

图 8 为低脉冲频率( $f_{low}$ )和高脉冲频率( $f_{high}$ )电源输出波形示意图。根据电压波形特点,将单个脉冲周期内的燃弧放电时间定义为  $T_{on}$ , 熄弧冷却时间定义为  $T_{off}$ 。在保证占空比相同的前提下,相较于  $f_{high}$ ,  $f_{low}$  在单个脉冲周期( $T$ )之内燃弧放电时间( $T_{on}$ )和熄弧冷却时间( $T_{off}$ )均更长,而单位时间内的脉冲放电次数更少,两者总  $T_{on}$  和  $T_{off}$  相等。 $f_{low}$  条件下单个  $T$  之内更长的  $T_{on}$  使放电微区高温持续时间更长,氧化物熔融量更多,这些熔融后的氧化物在电弧力的作用下延电弧通道向外喷出形成的微孔孔径更大,导致膜层耐蚀性降低。 $f_{high}$  条件下更短的  $T_{on}$  使膜层微孔孔径减小,由于燃弧放电现象优先出现在膜层最薄弱的位置,所以单位时间内更多的放电次数使膜层均匀度更高,耐蚀性随之增加。

图 9 为高占空比( $D_{high}$ )和低占空比( $D_{low}$ )电源输出波形示意图。在保证脉冲频率相同的前提下,相较于  $D_{low}$ ,  $D_{high}$  在单个脉冲周期( $T$ )之内燃弧放电时间( $T_{on}$ )更长,而熄弧冷却时间( $T_{off}$ )更短,两者在单位时间内的脉冲放电次数相等。更长的  $T_{on}$  和更短的  $T_{off}$  使膜层微孔孔径增大,致密度降低,膜层耐蚀性降低。同时  $T$  之内更长的  $T_{on}$  使电源输出功率更高,膜层中金红石  $TiO_2$  反应生成  $Al_2TiO_5$  的效率随之升高,耐蚀性进一步降低。

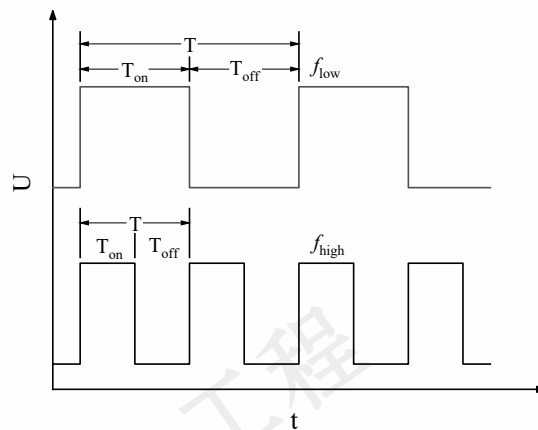


图 8 占空比相同时不同脉冲频率的示意图

Fig.8 Schematic diagram of different pulse frequencies with the same duty cycle

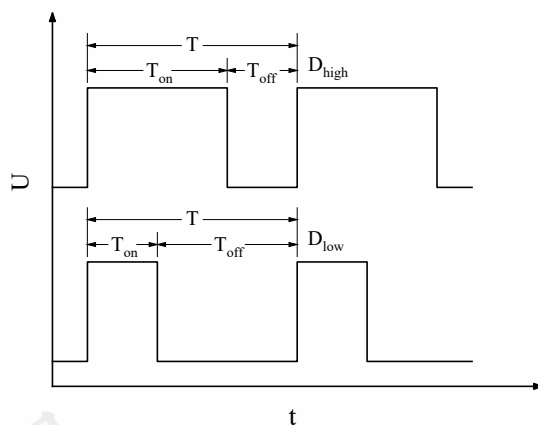


图 9 脉冲频率相同时不同占空比的示意图

Fig.9 Schematic diagram of different duty cycles at the same pulse frequency

随着处理时间的延长微弧氧化膜层厚度逐渐增加,绝缘性增强,当膜层生长到一定厚度后电弧无法在新的位置击穿膜层发生放电现象,此时那些未能被熔融氧化物完全填充覆盖的放电通道成为膜层中绝缘性最差的部位,此位置易重复发生燃弧放电现象,使微孔孔径进一步增大,膜层致密度和耐蚀性随之下降。同时更长的处理时间使电能对膜层所做总功更多,膜层中金红石  $TiO_2$  比例降低而  $Al_2TiO_5$  比例增加,导致其耐蚀性降低。

## 2.5 建立耐蚀性回归方程

本文所采用的正交试验设计法能够通过较少的试验次数科学的安排与分析多因素试验,并通过方差分析法得到影响耐蚀性因素的主次顺序和优方案。在此基础上通过较少的试验构建一个精度高、统计性质好的回归方程,不仅能够保证试验设计的合理性,还能建立有效的数学模型,以期能够通过调整电参数实现对膜层耐蚀性的调控和预测。

根据实验数据分析发现, 评价电化学耐蚀性的三项关键指标随电参数的变化规律基本一致, 为了便于回归方程的建立, 本研究选定腐蚀电流密度为唯一的分析指标, 从而建立多元线性回归方程(10)。

$$\hat{y} = a + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad (10)$$

方程中自变量为电压( $x_1$ )、脉冲频率( $x_2$ )、占空比( $x_3$ )、处理时间( $x_4$ )。将正交实验和补充实验 13 组有效数据代入式(10)中得到对应的函数计算值  $\hat{y}_i$ , 据此计算出残差平方和(SSe)为:

$$SS_e = \sum_{i=1}^{13} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (11)$$

根据最小二乘法的基本原理, 要使 SSe 达到最小值, 则应该满足以下条件:

$$\frac{\partial(SS_e)}{\partial a} = 0, \frac{\partial(SS_e)}{\partial b_j} = 0, j=1, 2, 3, 4 \quad (12)$$

由此得到(13)正规方程组:

$$\begin{cases} 13a + b_1 \sum_{i=1}^{13} x_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^{13} x_{2i} + b_3 \sum_{i=1}^{13} x_{3i} + b_4 \sum_{i=1}^{13} x_{4i} = \sum_{i=1}^{13} y_i \\ a \sum_{i=1}^{13} x_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}^2 + b_2 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{2i} + b_3 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{3i} + b_4 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{4i} = \sum_{i=1}^{13} x_{1i}y_i \\ a \sum_{i=1}^{13} x_{2i} + b_1 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{2i} + b_2 \sum_{i=1}^{13} x_{2i}^2 + b_3 \sum_{i=1}^{13} x_{2i}x_{3i} + b_4 \sum_{i=1}^{13} x_{2i}x_{4i} = \sum_{i=1}^{13} x_{2i}y_i \\ a \sum_{i=1}^{13} x_{3i} + b_1 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{3i} + b_2 \sum_{i=1}^{13} x_{2i}x_{3i} + b_3 \sum_{i=1}^{13} x_{3i}^2 + b_4 \sum_{i=1}^{13} x_{3i}x_{4i} = \sum_{i=1}^{13} x_{3i}y_i \\ a \sum_{i=1}^{13} x_{4i} + b_1 \sum_{i=1}^{13} x_{1i}x_{4i} + b_2 \sum_{i=1}^{13} x_{2i}x_{4i} + b_3 \sum_{i=1}^{13} x_{3i}x_{4i} + b_4 \sum_{i=1}^{13} x_{4i}^2 = \sum_{i=1}^{13} x_{4i}y_i \end{cases} \quad (13)$$

解得:  $a = -3.015 \times 10^{-4}$ ,  $b_1 = 9.113 \times 10^{-7}$ ,  $b_2 = -1.958 \times 10^{-7}$ ,  $b_3 = 2.566 \times 10^{-5}$ ,  $b_4 = -6.946 \times 10^{-6}$

即回归方程为:

$$y = -3.015 \times 10^{-4} + 9.113 \times 10^{-7}x_1 - 1.958 \times 10^{-7}x_2 + 2.566 \times 10^{-5}x_3 - 6.946 \times 10^{-6}x_4 \quad (14)$$

根据此回归方程,  $y$  为腐蚀电流密度,  $x_1, x_2, x_3, x_4$  为电参数, 腐蚀电流密度越小则膜层的耐蚀性越好。因此在保证膜层完整性的前提下, 在电参数的变化范围内选取  $x_1, x_2, x_3, x_4$ , 可以依据此回归方程对实验的结果即腐蚀电流密度  $y$  进行预测和优化。

根据相关系数检验法, 借助复相关系数  $R$  来检验该回归方程中自变量与因变量之间的相关性, 其计算公式为:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}}, i = 1, 2, \dots, 13 \quad (15)$$

计算得:  $R = 0.952$ 。对于给定的显著性水平  $\alpha = 0.01$ , 自变量个数  $m = 4$ , 实验次数  $n = 13$  时, 查询复相关系数  $R$  的临界值表可知  $R_{\min} = 0.882$ 。计算结果显示,  $R > R_{\min}$ , 证明了本文所得的回归方程中因变量  $y$  与 4 个自变量  $x_1, x_2, x_3$  和  $x_4$  之间存在密切的相关关系。为使用该方程通过改变电参数设计和调控 TC4 微弧氧化膜层的电化学耐蚀性提供了可靠依据。

### 3 结论

1) 电参数对 TC4 微弧氧化膜层电化学耐蚀性影响的显著性从强到弱依次为: 占空比、脉冲频率、电压和处理时间。提高电压、占空比和降低脉冲频率、延长处理时间可以使膜层微孔孔径明显地增大, 致密度和平整度显著降低。在优化膜层耐蚀性能的过程中, 通过控制电参数共同作用下得到的厚度与致密度的平衡以期提高膜层耐蚀性。

2) 增加占空比或降低脉冲频率可使单个脉冲周期( $T$ )燃弧放电时间( $T_{on}$ )延长, 电源输出功率升高, 升高电压时电流增大电源输出功率随之增加, 而延长处理时间则电能对膜层做功增加, 这些过程均会导致膜层中  $Al_2TiO_5$  含量的增加而  $TiO_2$  含量减少, 膜层耐蚀性能降低。

3) 本文所建立的回归方程经相关系数法检验可知, 该方程复相关系数  $R$  大于显著性水平  $\alpha = 0.01$  时的  $R$  临界值, 说明该方程因变量和自变量之间具有密切的相关性。通过建立电参数关于膜层耐蚀性的回归方程可实现调节电参数对耐蚀性的预测和调控。

#### 参考文献 References

- [1] Gangqiang Li, Fengcang Ma, Ping Liu et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 948: 169773
- [2] Sheng Zhong, Guoqiang Li, Shufang Zhang et al. Materials Chemistry and Physics[J], 2022, 282: 125923
- [3] Guoqiang Li, Yaping Wang, Liping Qiao et al. Surface & Coatings Technology[J], 2019, 375: 74
- [4] Peng Zhang, Lei Shan, Xiaolei Su et al. Tribology International[J], 2021, 156: 106832
- [5] Ji Pengfei, Kai Lu, Chen Weidong et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(05): 1583
- [6] Wang Xiangjie (王香洁), Wang Ping (王平), Liu Yi (刘毅) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(10): 3452
- [7] Xinxin Zhang, Tong Zhang, You Lv et al. Applied Surface Science[J], 2021, 569: 150923
- [8] Ekaterina A. Pecherskaya, Pavel E. Golubkov, Dmitriy V. Artamonov et al. IEEE Transactions on Plasma Science[J], 2021, 49(9): 2613
- [9] Weibing Dai, Ce Zhang, Ziyi Wang et al. Surface & Coatings Technology[J], 2021, 420: 127328
- [10] Wang Sheng (王晟), Ma Ying (马颖), Song Chengdi (宋承娣) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(06): 1970
- [11] Lingyun AN (安凌云), Ying MA (马颖), Xiaoxu YAN (颜晓旭) et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of

- China[J],2020,30(04):883
- [12] Wang Zhanying (王占营),Ma Ying (马颖),An Shoujing (安守静) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2022,51(08):3057
- [13] Wang Zhanying (王占营), Ma Ying (马颖),Liang Zhilong (梁志龙) et al.Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学报)[J],2023,33(02):549
- [14] Zehui Yang (杨泽慧),Nan Wang (王楠),Yongnan Chen (陈永楠) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2020,49(09):3195
- [15] Hongda Zhu,Xuetian Li,Xiurong Guan et al.Metals and Materials International[J],2021,27:3975
- [16] X.W. Chen,M.L.Li,D.F.Zhang et al.Surface & Coatings Technology[J],2022,433:128127
- [17] SHAO Yufei (邵玉飞). Preparation and properties of TC4 titanium alloy micro-arc oxidation composite film(TC4 钛合金微弧氧化复合膜层制备及性能研究)[D],2022
- [18] Sun Changfei (孙长飞),Li Gengtian (李更天),Ma Chunsheng (马春生).Lubrication Engineering(润滑与密封)[J],2021,46(05):75
- [19] Yuan Teng,Wan Xia Tang,Er Xin Ni et al.Key Engineering Materials[J],2016,3800(697):617
- [20] WU Yunfeng (吴云峰),YANG Gang (杨钢),PEI Chong (裴崇) et al.Hot Working Technology(热加工工艺)[J],2014,43(16):148
- [21] MENG Qing guo (孟庆国),WU Han hua (吴汉华),LONG Bei yu (龙北玉) et al.Journal of Jilin University(Science Edition)(吉林大学学报(理学版)) [J],2007, 45(06):1011
- [22] Alexander Sobolev,Alexey Kossenko,Konstantin Borodianskiy.Materials[J],2019,12(23):3983
- [23] Cui Lianhe (崔联合),Zhou Qi (周琦),Luo Rui (罗锐).Light Metals(轻金属) [J],2014,(11):50
- [24] Yuke Chen,Pengfei Zhou,Meini Yuan.Journal of Physics: Conference Series[J],2023,2419(1):12025
- [25] Yan Jikang (严继康),Tang Wanxia (唐婉霞),Ni Erxin (倪尔鑫) et al.Heat Treatment of Metals(金属热处理) [J],2015,40(10):86

## Study of Electric Parameters to regulate Corrosion Resistance of MAO Coating on TC4

WANG Sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Ya-li<sup>1</sup>, LIU Hao-ming<sup>1</sup>, LIU Yu-chang<sup>1</sup>, WANG Hao-xu<sup>1</sup>, MA Ying<sup>1,2</sup>, LI Yuan-dong<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** This paper investigates the effects of voltage, pulse frequency, duty cycle and processing time on the corrosion resistance of micro-arc oxidised TC4 titanium alloy coatings using polar analysis of variance (ANOVA), with a subsequent objective of exploring the significance relationship and the optimum combination of the factor levels of the electrical parameters. Concurrently, an investigation was conducted into the mechanisms through which electrical parameters influence the corrosion resistance of the film layer, with a particular focus on its morphology and physical composition. A regression equation is established to facilitate regulation of the corrosion resistance properties of micro-arc oxidized films through manipulation of electrical parameters. The findings indicate that the duty cycle exerts the most significant influence on the electrochemical corrosion resistance of the membrane layer, the next most influential factors are pulse frequency and voltage, processing time was observed to have a comparatively lesser effect. The duty cycle and pulse frequency influence both structure and performance characteristics of the film layer by altering arc ignition discharge duration as well as arc quenching cooling times. An increase in voltage, duty cycle, processing time, or a decrease in pulse frequency can result in an enhanced power output from the power supply, this leads to an increase in film thickness along with larger pore sizes within microporous structures while reducing densification. Additionally, it promotes more efficient generation of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  within the film layer, however, this ultimately results in diminished electrochemical corrosion resistance. The results of the correlation coefficient testing demonstrate a strong relationship between the dependent and independent variables within the established regression equation. This finding provides theoretical support for predicting methods aimed at regulating performance characteristics in titanium alloy micro-arc oxidation films.

**Key words:** TC4 titanium alloy; micro-arc oxidation; electrical parameters; corrosion resistance; regression analysis

Corresponding author: WANG Sheng, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: +86-19993068680, E-mail: shengwang@lut.edu.cn