

微弧氧化高低频耦合脉冲对 TiO_2 膜层组织和性能的影响

郭豫鹏, 李鑫, 潘墨儒, 陆晓峰, 蔚振国, 朱晓磊

(南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 通过微弧氧化脉冲形式的创新提高制备膜层的性能, 采用微弧氧化高低频耦合脉冲制备 TiO_2 膜层。结果表明: 低压、高频脉冲促使电解液中负离子团高速附着至阳极, 有效提高膜层防腐性能。膜层表面微孔数量减小, 膜层孔隙率由 2.72% 降低至 0.896%, 膜层厚度增加至 23.76 μm , Ti 元素含量由 30.02% 增加到 42.48%, 纳米颗粒悬浊液中施加高频脉冲 Nb 元素含量增加至 10.62%。膜层由锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 、 Al_2TiO_5 、 Nb_2O_5 及 Nb-Ti 化合物组成, 高频作用下 Nb 峰值显著增加。腐蚀电流密度由 $7.995 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $3.249 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。悬浊液中高频脉冲促进纳米颗粒沉积至膜层, 低压、高频产生的加速电磁场, 促使负离子团向阳极沉积, 提高了膜层性能。

关键词: 微弧氧化; 高低频耦合脉冲; 电泳沉积; TiO_2

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3233-08

微弧氧化 (MAO) 技术凭借其节能、环保、无污染等优势已得到广泛应用^[1-2]。为提高膜层综合性能, 电解液中常添加纳米颗粒在悬浊液中制备膜层, 如添加 CeO_2 ^[3]、 ZrO_2 ^[4]、 TiO_2 ^[5]、 Al_2O_3 ^[6] 等颗粒, 通过添加高硬度、强耐磨、强耐蚀的颗粒, 提高膜层性能^[7-8]。然而, 数 g/L 化合物粉末在悬浊液中难以高效、快速沉积至膜层, 其沉积效率和质量难以保证, 绝大部分纳米颗粒成为废液, 通过电源脉冲能量的革新提高纳米颗粒沉积效率, 提升膜层性能成为新的方向^[9-11]。Tran 等^[12]采用混合电压制备铝合金微弧氧化膜层, 利用直流 V_{dc} 和交流 V_{ac} 叠加, 交流电压维持在 240~320 V, 腐蚀电流密度降低至 $6.28 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。然而, 交流波形难以有效改善电场分布, 膜层一致性难以大幅度提高。此外, 交流和直流叠加, 其本质为低频能量场, 制备膜层性能改善有限。Guo 等^[13]在微弧氧化主脉冲耦合了频率为 1~2 kHz 脉冲, 推动 γ 相向 α 相 Al_2O_3 晶相转化, 阻止了裂纹和缺陷产生, 明显提高 MAO 膜层致密性和微观结构均匀性, 微弧氧化主脉冲频率可至 1 kHz, 在其波形叠加 1~2 kHz 脉冲难以大幅度改善膜层性能。Parfenov 等^[14]研究了小信号频率响应对微弧氧化过程的影响。在恒电位条件下, 小信号频率变化与平均电流值有很强相关性, 在 500~5000 Hz 范

围内微弧氧化发生微放电现象。这表明低频脉冲有利于火花放电, 因电解液和膜层之间存在杂散电感和电容, 使得大幅值高频脉冲难以响应。因此, 采用低频、高压脉冲进行微弧氧化火花放电^[15-16], 耦合高频至微弧氧化脉冲成为新的研究方向。

通过脉冲形式的创新, MAO 脉冲间隙增加高频脉冲实现高低频耦合, 进而提高制备膜层的性能, 为微弧氧化技术的发展提供了新的思路。本研究采用低频 (100~500 Hz) 微弧氧化脉冲耦合高频 (20~40 kHz) 电泳沉积脉冲在 TC4 表面制备膜层, 研究不同脉冲参数和纳米颗粒浓度对制备膜层组织和性能的影响, 以期有效结合微弧氧化低频、高压脉冲和电泳沉积高频、低压脉冲, 获得优异的膜层。

1 实验

试样采用 15 mm×15 mm×2 mm TC4 钛合金, 其化学元素组成 (质量分数): Al 6.3%, V 4.2%, O 0.15%, Fe 0.11%, C 0.03%, N 0.02%, H 0.001%, 余量为 Ti。用 800#, 1000#, 1500# 和 2000# 的 SiC 砂纸逐级打磨并用乙醇超声清洗, 去离子水冲洗并烘干后进行实验。MAO 装置由新型高低频耦合脉冲电源 (南京工业大学自主开发)、电解槽和冷却系统组成。试样连接电源正

收稿日期: 2024-01-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (11772147)

作者简介: 郭豫鹏, 男, 1986 年生, 博士, 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816, 电话: 025-58139356, E-mail: guoyupeng685918@163.com

极，不锈钢电解槽连接电源负极。微弧氧化单向脉冲输出，采用 Buck 拓扑生成高频脉冲，微弧氧化脉冲与高频脉冲耦合。根据前期实验结果可知^[17]，工作液由 Na₂SiO₃、KOH、(NaPO₃)₆、NaAlO₂、Nb₂O₅ 和去离子水组成，其中 Na₂SiO₃、KOH、(NaPO₃)₆ 和 NaAlO₂ 浓度分别为 4、4、2 和 2 g/L。为探讨高频耦合脉冲的作用机制，在电解液中增加 Nb₂O₅ 纳米颗粒，纳米颗粒浓度 4 g/L 获得的膜层综合性能较优。Nb₂O₅ 浓度和 高频叠加脉冲参数，如表 1 所示。微弧氧化处理时间为 30 min，高频和低频脉冲占空比分别为 50%，通过 搅拌泵将电解液温度维持在 30~35 ℃。

采用 JSM-6480 场发射扫描电子显微镜（SEM）观察不同条件制备膜层的表面和截面形貌，Image-

Pro-Plus 软件测量孔隙率和膜层截面厚度，EDS 分析膜层元素组成。Smart Lab TM3kW X 射线衍射仪（XRD）分析膜层晶相组成，扫描角为 10°~90°，阶跃角为 0.020°，能量为 40 kV 和 40 mA。采用 Olympus DSX510 光学显微镜观察试样的微观三维轮廓，CHI660C 型电化学工作站测量 3.5% NaCl 溶液中试样的动电位极化曲线和 EIS。

2 结果与讨论

2.1 膜层的微观结构

不同条件制备膜层 SEM 表面形貌，如图 1 所示。施加至微弧脉冲间隙的低压、高频脉冲电压分别为 0、100 和 150 V，如图 1a~1c 所示。膜层表面大直径微孔数量减少，孔径趋于均匀，孔隙率依次为 2.72%、1.61%、1.79%。相同处理时间微弧氧化脉冲间隙，无纳米添加剂电解液中低压脉冲的施加加速了极间消电离作用，低压电场促使电解液中 AlO₂²⁻、SiO₃²⁻ 等负离子团高速移动至阳极，待脉宽来临附着在阳极的负离子团有效参与微弧氧化反应，在试样表面生成氧化物，降低了膜层微孔的孔径。低压高频脉冲 150 V+40 kHz 制备膜层如图 1d 所示，表面孔隙率为 1.829%，20 和 40 kHz 脉冲频率对膜层影响不显著。纳米 Nb₂O₅ 浓度为 4 g/L，如图 1e 和图 1f 所示，表面孔隙率分别降低至 0.896%、1.564%，膜层表面微孔数量减小，高频脉冲产生的能量场有效将 Nb₂O₅ 沉积至膜层，堵塞放电通道，降低膜层表面微孔数量。实验结果表明

表 1 试样的处理参数

Table 1 Processing parameters of samples

Sample	$\rho(\text{Nb}_2\text{O}_5)/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	MAO voltage/V	High-frequency voltage/V	High frequency/kHz
1	0	520	0	0
2	0	520	100	20
3	0	520	150	20
4	0	520	150	40
5	4	520	150	20
6	4	520	0	0

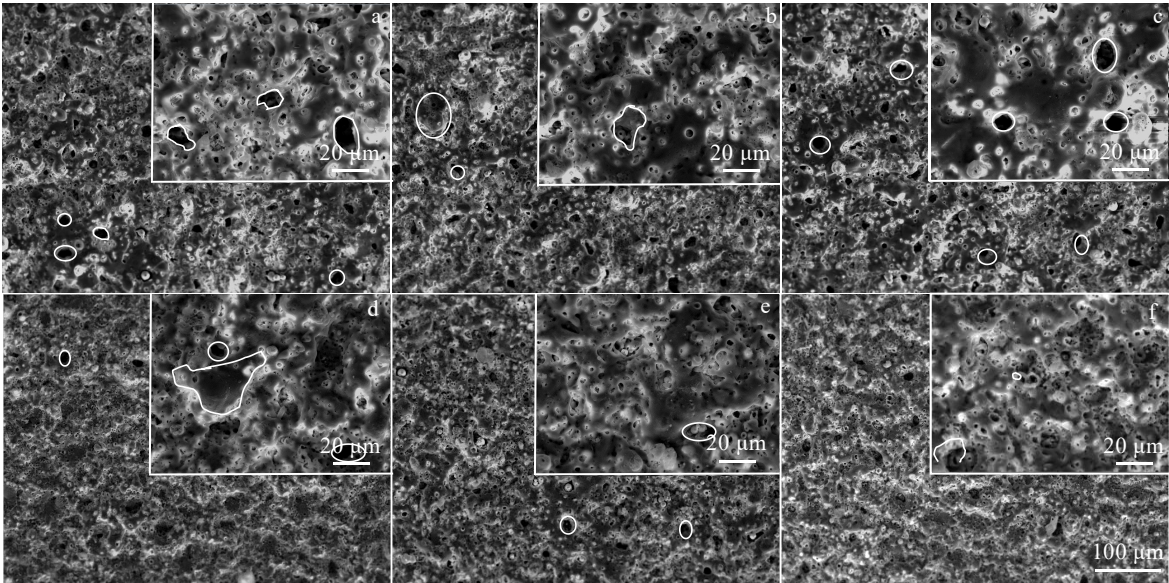


图 1 不同制备条件膜层表面形貌 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the coatings with different processing parameters: (a) 0 V; (b) 100 V, 20 kHz; (c) 150 V, 20 kHz; (d) 150 V, 40 kHz; (e) 150 V, 20 kHz, 4 g/L; and (f) 0 V, 4 g/L

高低频耦合脉冲相比 MAO 脉冲制备的膜层表面“火山口”数量减小,有效促进纳米颗粒进行电泳沉积,使微孔直径减小,孔隙率下降,改善了膜层微观形貌。

膜层截面微观形貌如图 2 所示。高频脉冲电压分别为 0、100 和 150 V,膜层厚度从 22.79 μm 增加至 24.97 μm ,如图 2a~2c 所示。低压、高频脉冲促进电解液中负离子团高速附着至阳极表面,脉宽来临易在试样表面产生微弧氧化的“火花”放电,因此获得膜层厚度逐渐增加。然而,高频脉冲 20 和 40 kHz 制备的膜层截面变化不显著,频率提高对负离子团加速影响不明显。Nb₂O₅ 浓度为 4 g/L,如图 2e,图 2f 所示,膜层厚度分别为 23.76 和 20.22 μm ,纳米 Nb₂O₅ 在高

频作用下有效沉积至膜层,膜层厚度增加,高频脉冲有利于纳米颗粒的电泳沉积,促使其沉积至试样表面,“火花”放电过程中熔融至膜层中。

不同参数制备膜层截面 EDS 元素组成,如表 2 所示。因镶嵌树脂的影响,C 元素测量结果不准确^[18],分析结果不包含 C 元素。膜层由 O、Al、Si、P、Ti 和 Nb 组成,Al、O 和 Si 等元素在膜层截面均匀分布。Si 和 P 来自电解液中 Na₂SiO₃ 和 (NaPO₃)₆·SiO₂ 和 P₂O₅ 分别由 Na₂SiO₃ 和 (NaPO₃)₆ 形成, SiO₂ 和 P₂O₅ 在膜层中以非晶相存在。O 在膜层中以氧化物形式存在,与 Ti 生成 TiO₂, Al 来自 NaAlO₂。O、Al、Si、P 浓度不变,与电解液浓度相对应。高频电压为 100 V 膜层中 Ti 含量由 30.02% 降低至 24.83%。这与 SEM 膜层表

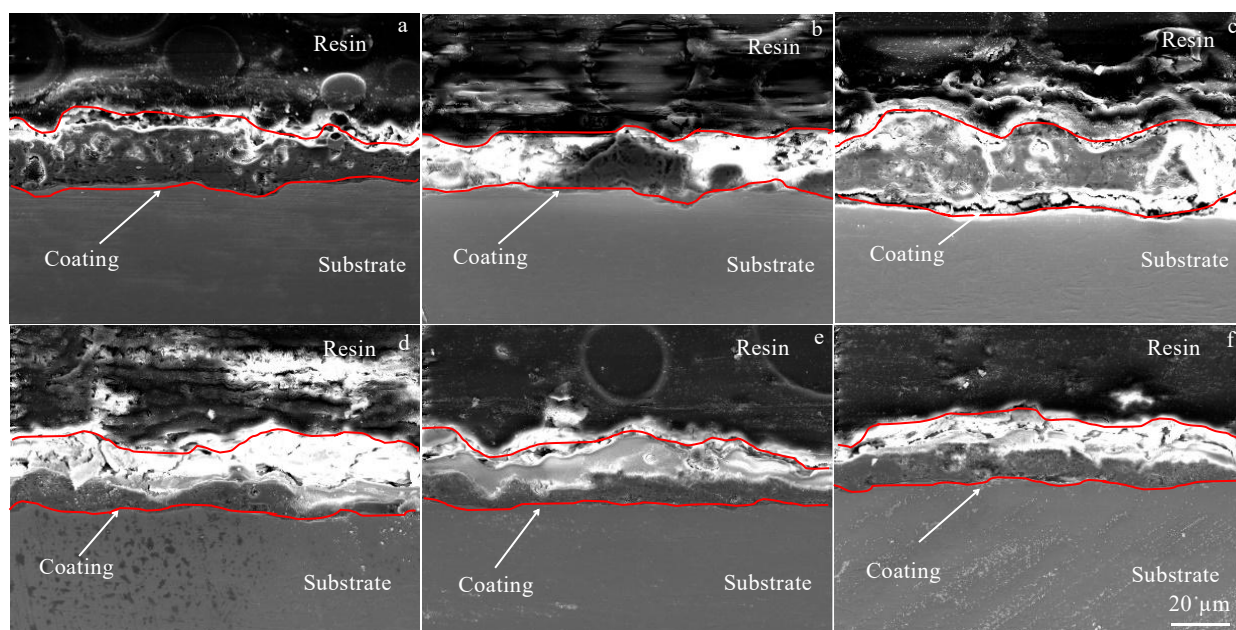


图 2 不同条件制备膜层 SEM 截面形貌

Fig.2 SEM cross-sectional morphologies of the coatings with different processing parameters: (a) 0 V; (b) 100 V, 20 kHz; (c) 150 V, 20 kHz; (d) 150 V, 40 kHz; (e) 150 V, 4 g/L; and (f) 0 V, 4 g/L

面微孔直径下降原因有关,脉间的低压、高频脉冲促使电解液中负离子团高速附着至试样表面,使 Al、O、Si 元素含量上升, TiO₂ 含量降低。增加高频频率对制备膜层性能影响不明显, Ti 含量为 29.26%。Nb 元素来自电解液中纳米 Nb₂O₅ 颗粒, Nb 元素进入微弧氧化膜层,并存在于膜层之中,高频作用下含量为 10.62%,相比未施加高频膜层的 7.50%,其含量得到增加。耦合低压、高频脉冲有效促进纳米颗粒沉积至膜层,这对膜层元素组成具有较大影响。不同浓度制备膜层截面 EDS 元素分布,如图 3 所示。Al、O、Si、P、Ti 元素在膜层截面均匀分布。O 元素维持平衡,其色谱

表 2 不同条件制备膜层截面 EDS 元素含量

Table 2 EDS element contents of cross sections of coatings with different processing parameters (at%)

Sample	O	Al	Si	P	Ti	Nb
1	43.47	17.00	7.07	2.44	30.02	0
2	34.19	19.66	16.71	4.61	24.83	0
3	35.25	20.22	11.56	4.73	28.25	0
4	35.95	15.88	16.19	2.72	29.26	0
5	16.77	14.59	12.74	02.80	42.48	10.62
6	26.58	16.79	9.73	03.09	36.31	7.50

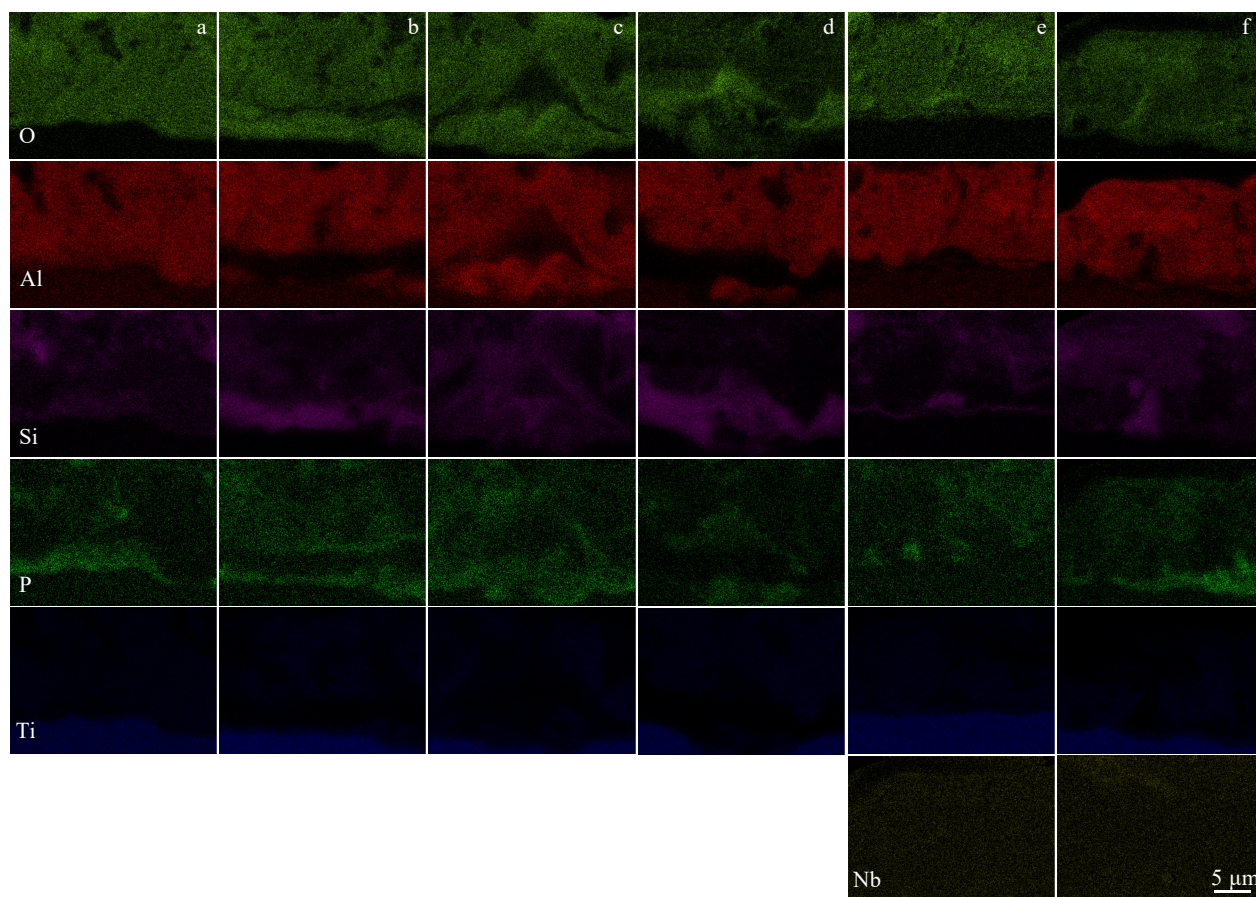


图 3 不同条件制备膜层截面 EDS 面扫描

Fig.3 EDS mappings of cross-section of coatings with different processing parameters: (a) 0 V; (b) 100 V, 20 kHz; (c) 150 V, 20 kHz; (d) 150 V, 40 kHz; (e) 150 V, 20 kHz, 4 g/L; and (f) 0 V, 4 g/L

均匀,表明 O 含量在制备膜层中基本维持恒定,这与 EDS 结果一致。纳米 Nb 颗粒进入膜层,参与了膜层的生长过程并在“火花”放电过程中均匀分布在膜层截面中。

不同条件制备膜层 XRD 图谱,如图 4 所示。膜层主要由锐钛矿型-TiO₂、金红石型-TiO₂、Al₂TiO₅、Nb₂O₅ 及 Nb-Ti 化合物组成。微弧氧化制备的膜层如图 4 中 a 所示,膜层由锐钛矿型-TiO₂、金红石型-TiO₂、Al₂TiO₅ 组成。高频脉冲 100 V 制备的膜层如图 4 中 b 所示,相比无高频脉冲膜层金红石型-TiO₂ 峰值略有降低, Ti 基体峰值增加,这与截面结果一致,表明膜层厚度降低, X 射线穿透膜层衍射出 Ti 基体峰。高频脉冲增加至 150 V,如图 4 中 c 所示, Ti 峰值降低,膜层厚度增加,金红石型-TiO₂ 峰值增加。这表明制备的膜层与脉冲能量幅值成正相关。增加高频幅值至 40 kHz,其衍射峰未明显变化,基体峰值相比图 4 中 c 略有增加,频率增加,未有效增加膜层厚度,略有下降。耦合高频脉冲的 Nb₂O₅ 纳米颗粒,衍射峰出现明显 Nb₂O₅ 峰值,高频脉冲产生的高频电场对纳米沉积具

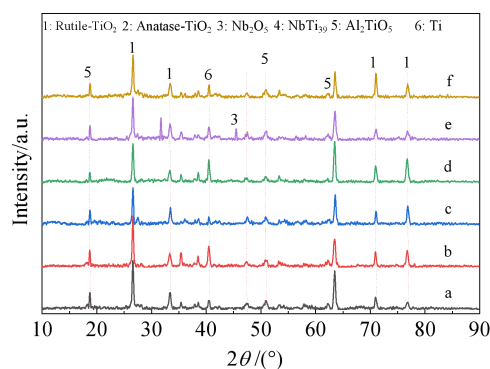


图 4 不同条件制备膜层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the coatings with different processing parameters: (a) 0 V; (b) 100 V, 20 kHz; (c) 150 V, 20 kHz; (d) 150 V, 40 kHz; (e) 150 V, 20 kHz, 4 g/L; and (f) 0 V, 4 g/L

有促进作用。相比未添加高频脉冲图 4 中 f, 其 Nb₂O₅ 峰值明显, 表明其含量高于未增加 Nb₂O₅ 试样。

2.2 3D 轮廓

不同条件制备膜层的三维形貌,如图 5 所示。MAO 脉冲制备膜层三维形貌如图 5a 所示,膜层存在“火山口”凸起,为常规 MAO 形貌^[19-20],表面粗糙度 S_a 为 $3.885\ \mu\text{m}$,轮廓最大高度 S_z 为 $35.42\ \mu\text{m}$ 。耦合 100 V 高频脉冲膜层表面凸起减少(图 5b), S_a 为 $2.927\ \mu\text{m}$, S_z 为 $28.97\ \mu\text{m}$,这与 SEM 结果一致,施加于膜层表面能量减少,使得膜层表面凸起降低,粗糙度下降。高频幅值上升至 150 V,膜层表面粗糙度为 $3.122\ \mu\text{m}$,能量增加促使脉间更多的负离子团附着至试样表面。增加 Nb_2O_5 纳米颗粒的膜层,高频作用下膜层粗糙度为 $3.387\ \mu\text{m}$,相比未施加高频 $4.136\ \mu\text{m}$ 膜层粗糙度低。膜层表面“火山口”凸起幅度降低,表面质量较好,高频脉冲有效改善了膜层表面形貌。

2.3 耐腐蚀性能

不同参数制备膜层的动电位极化曲线结果,如图 6 所示。腐蚀电压和腐蚀电流密度如表 3 所示。MAO 制备膜层腐蚀电压为 $-0.557\ \text{V}$,腐蚀电流密度为 $7.995 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$,耦合 100 V 高频脉冲腐蚀电流密度降低至 $6.766 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$,表面微孔减少有利于膜层腐蚀性能提高^[21-22]。耦合 150 V 高频脉冲膜层的腐蚀电流密度有效降低至 $5.593 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$,施加膜层生长的

能量增加,使膜层腐蚀电流密度增加。高频 40 kHz 制备膜层的腐蚀电流密度为 $4.092 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$;增加纳米 Nb_2O_5 的纳米颗粒制备的膜层,增加高频耦合的膜层腐蚀电流密度降低至 $3.249 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$,高频脉冲促进纳米颗粒发生电泳沉积,促进微弧氧化过程进行,制备膜层性能得到有效提高。微弧氧化处理前后膜层等效电路,如图 7 所示。采用 2 种不同的等效电路分析自然氧化膜和微弧氧化陶瓷膜层。采用 R/CPE 电路作为自然氧化层(图 7a),微弧氧化膜层则考虑了外部疏松层和内部致密层,如图 7b 所示。 R_e 为电解质电阻, R_p 表示疏松层极化电阻, R_b 为致密层极化电阻。 R_o 为自然氧化层极化电阻。电化学阻抗谱拟合结果(EIS)如图 8 所示。微弧氧化处理后试样奈奎斯特弧半径大于 TC4 基体,这表明微弧氧化处理有效提高了膜层耐腐蚀性能。EIS 实验数据拟合结果如表 4 所示。高频频率 20 kHz,随着施加电压增加,膜层 R_p 由 $3721\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $8197\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,增加高频电压提高了膜层的耐腐蚀性能;增加频率至 40 kHz, R_p 为 $8929\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,相比而言,高频电压幅值对制备膜层的性能影响较大。未添加纳米颗粒高频作用下制备的膜层表面微孔数量减少,使得膜层腐蚀性能得到提高,在此过程中,高频电压的权重高于频率对其的影响,电压升高使得施

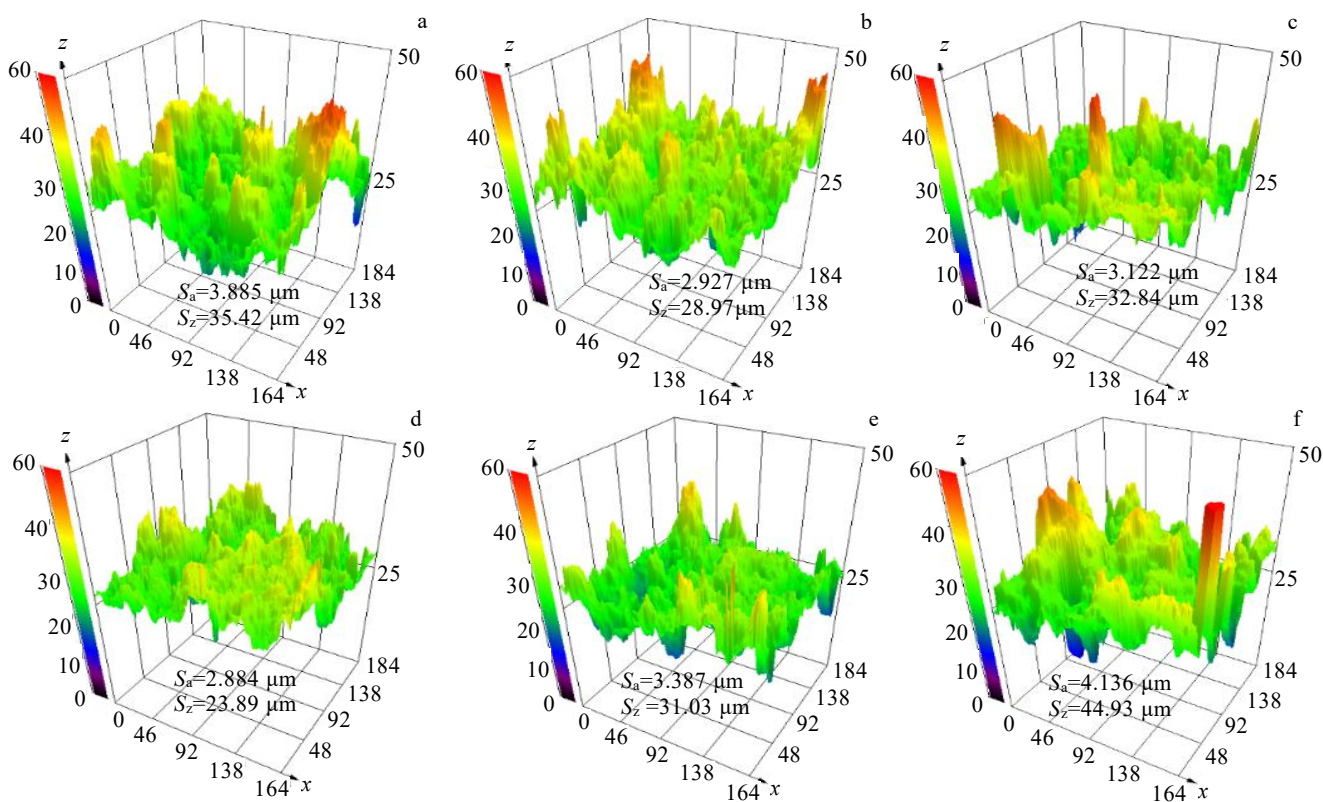


图 5 不同参数制备膜层 3D 轮廓

Fig.5 3D profiles of the coatings with different processing parameters: (a) 0 V, (b) 100 V, 20 kHz, (c) 150 V, 20 kHz, (d) 150 V, 40 kHz, (e) 150 V, 20 kHz, 4 g/L, and (f) 0 V, 4 g/L

加至膜层的能量增加,在更多能量作用下改善了膜层性能;添加 Nb₂O₅ 纳米颗粒在高频作用下获得的膜层 R_p 值增加至 $25530\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,相比未增加高频制备膜层 $17979\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 腐蚀性能得到大幅度提高。电解液中增加纳米颗粒,高频产生的电磁场促使纳米颗粒高速向试样表面沉积,沉积至膜层表面,主脉冲来临,“火花”放电将沉积的纳米颗粒熔融至火山口中,纳米颗粒为主导提高了膜层的性能。

2.4 分析与讨论

高低频耦合脉冲微弧氧化膜层生长过程如图 9 所示。MAO 脉冲阶段微孔“火花”放电产生微熔池,如图 9 放电生成数十微米厚陶瓷膜层^[23-24]。高频脉冲作用下,图 9b 所示。低电压、高频率脉冲在电解液中产生加速电所示。微弧氧化低频高压脉冲作用下,“火花”放电产生微熔池,TC4 基体表面生成 TiO₂ 陶瓷膜层,多次“火花”磁场,促使负离子团快速向阳极运动。一般而言,金属氧化物纳米颗粒在碱性电解液中呈现为负离子团,高频产生的电磁场作用下,纳米颗粒快速沉

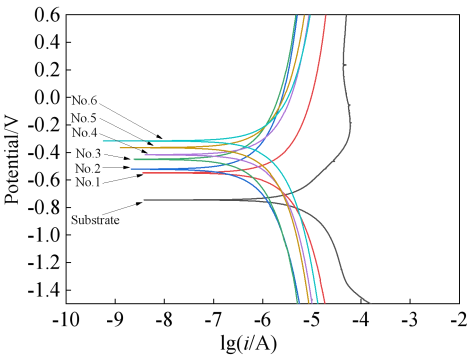


图 6 不同参数制备膜层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of the coatings with different processing parameters

表 3 不同参数制备膜层的腐蚀电压和腐蚀电流密度
Table 3 Corrosion voltage and corrosion current density of the coatings with different processing parameters

Sample	Corrosion potential/V	Corrosion current density/ $\times 10^{-7}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Polarization resistance/ Ω
Substrate	-0.755	34.20	12 614.5
1	-0.557	7.995	54 892.1
2	-0.521	6.766	66 044.3
3	-0.449	5.593	79 177.6
4	-0.417	4.092	109 145.9
5	-0.365	3.249	135 266.3
6	-0.324	4.683	96 799.9

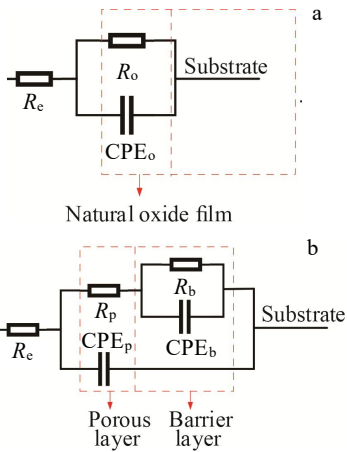


图 7 微弧氧化处理前后膜层等效电路

Fig.7 Equivalent circuits of the coatings before (a) and after (b) MAO

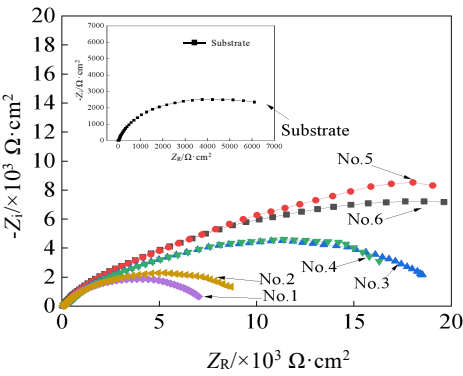


图 8 不同参数制备膜层的 EIS

Fig.8 EIS of the coatings with different processing parameters

表 4 EIS 实验数据拟合结果

Sample	R_e / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	R_o/R_p / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	R_b / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{CPE}_b\text{-T}$	$\text{CPE}_b\text{-P}$
Substrate	47.28	426.7	-	-	-
1	47.28	1 696	5 656	1.000×10^{-20}	5.034
2	47.28	3 721	19 005	2.000×10^{-20}	4.927
3	47.28	8 197	11 809	0	5.228
4	47.28	8 929	617.2	$5.347\ 9\times 10^{-5}$	4.97
5	47.28	25 530	7 162	$2.998\ 4\times 10^{-5}$	4.951
6	47.28	17 979	6 601	$4.166\ 9\times 10^{-6}$	4.886

积至膜层表面,部分堵塞放电通道,部分沉积至膜层表面,待微弧脉冲来临,提供“火花”放电能量,将沉积的颗粒熔融至“火山口”周围,通过火花放电“牢固”、“紧密”的成为膜层一部分。此过程使制备膜层“火山口”状形貌减少,膜层表面形貌得到改善(图 1

所示)。Nb₂O₅ 有效进入膜层, 采用低频 (100~500 Hz) 微弧氧化脉冲耦合高频 (20~40 kHz) 电泳沉积脉冲在 TC4 表面制备膜层, 未添加纳米颗粒高频作用下制备的膜层表面微孔数量减少, 孔隙率降低, 高频电压相比频率影响较大, 高频电压的权重高于频率对其的影响, 电压升高使得施加至膜层的能量增加, 在更多能量作用下改善了膜层性能; 电解液中增加纳米颗粒, 高频产生的电磁场促使纳米颗粒高速向试样表面沉积, 沉积至膜层表面, 主脉冲来临, “火花” 放电将沉积的纳米颗粒熔融至火山口中, 纳米颗粒为主导提高了膜层的性能。图

9c 为膜层的腐蚀过程, 制备的 TiO₂ 膜层在 3.5% NaCl 溶液中生成腐蚀产物 Ti(OH)₄、TiCl₄。其反应过程如式 (1)、(2) 所示, 最终分解为 TiCl₄。



相比 Nb₂O₅ 化学成分稳定且不活泼, Nb-O 键能较大 (385 kJ/mol), 在 NaCl 溶液中未发生分解。通过微弧氧化反应有效将 Nb₂O₅ 纳米颗粒沉积至膜层中, 相比未添加 Nb₂O₅ 膜层, 其未发生分解, 阻碍了膜层在腐蚀性环境的降解, 进而提高了膜层的耐腐蚀性能。

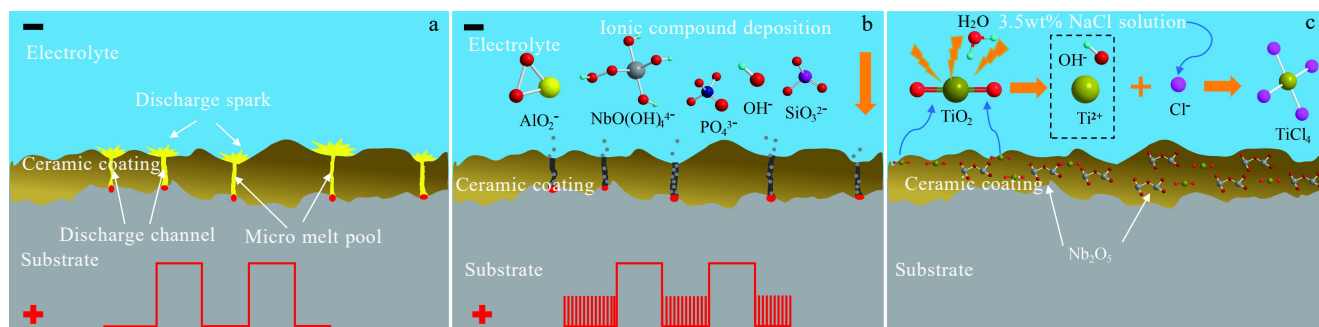


图 9 高低频耦合脉冲微弧氧化膜层生长过程

Fig.9 Growth process of the high-low frequency coupled pulse MAO coatings: (a) MAO pulse discharge, (b) high-frequency pulse deposition and (c) corrosion mechanism of coating

3 结 论

1) 高低频耦合脉冲作用下, 膜层表面“火山口”数量减少, 膜层孔隙率由 2.72% 降低至 0.896%。有效促进了纳米颗粒沉积, 膜层厚度增加至 23.76 μm, Nb 元素含量增加至 10.62%。膜层主要由锐钛矿型-TiO₂、金红石型-TiO₂、Al₂TiO₅、Nb₂O₅ 及 Nb-Ti 化合物组成, 高频脉冲作用下衍射峰出现明显 Nb₂O₅ 峰值, 产生的高频电场对纳米沉积具有促进作用。

2) 制备的复合膜层腐蚀电流密度由 7.995×10^{-7} A/cm² 降低至 3.249×10^{-7} A/cm²。腐蚀电阻由 54 892.1 Ω 增加至 135 266.3 Ω。

3) 低压、高频脉冲产生的加速电磁场, 促使电解液中负离子团向阳极附着, 沉积至试样表面, 微弧高压、低频脉冲来临参与微弧“火花”放电, 改善了膜层微观形貌和耐腐蚀性能, 其中高频电压相比频率影响较大。

参考文献 References

- [1] Ezgi O, Alexandra C A, Fatih T et al. *Materials Today Communications*[J], 2024, 41: 2352
- [2] Guo Yupeng, Wei Mingyuan, Tang Zhixiang et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1002: 925

- [3] Guo Yupeng(郭豫鹏), Di Shichun(狄士春), Lv Pengxiang(吕鹏翔) et al. *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2240
- [4] Qabas K, Jassim M, Nawal M. *Materials Today: Proceedings* [J], 2022, 61(3): 786
- [5] Chen Geng(陈 庚), Miao Jingguo(苗景国), Fang Qin(方 琴) et al. *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2022, 45(6): 57
- [6] Zhou Xinyan(周欣燕), Zhang Zhentao(张振涛), Sha Shunping(沙顺萍) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007(2): 187
- [7] Li G Q, Ma F C, Liu P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 948: 169773
- [8] Wang Huayue(汪华月), Li Yunyu(李云玉), Chen Zhaoxiang(陈兆祥) et al. *Journal of Yanshan University*(燕山大学学报)[J], 2021, 45(6): 496
- [9] Ding Zhisong(丁智松), Gao Wei(高 巍), Wei Jingpeng(魏敬鹏) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2022, 71(2): 331
- [10] Yang Mei(杨 眉), Tang Ning(唐 宁), Chen Jin(陈 劲) et al. *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 404
- [11] Chen J X, Yang Y, Etim P I et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2023, 33(5): 1411

- [12] Tran Q, Kuo Y, Sun J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 303: 61
- [13] Guo X H, Du K Q, Guo Q Z *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11(9): 7960
- [14] Parfenov E V, Yerokhin A, Matthews A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(19): 2896
- [15] He Qiaocheng(何巧成). *Study on Micro-arc Oxidation Film of Electrical Parameters and Nano-TiO₂ Modified 7075 Aluminum Alloy*(电参数及纳米TiO₂改性7075铝合金微弧氧化膜的研究)[D] Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2021
- [16] Chen Geng(陈 庚), Miao Jingguo(苗景国), Fang Qin(方琴) *et al. Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2022, 50(1): 52
- [17] Guo Y P, Wei Z G, Lu X F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 426: 127765
- [18] Guo Y P, Yuan X Y, Li X *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(10): 7117
- [19] Zhou Y H, Chen P H, Huang D N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 445: 128719
- [20] Huang Ping(黄 平), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨 勇) *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 272
- [21] Saeed E M, Dawood N M, Hasan S F. *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 42: 2789
- [22] Kaseem M, Choe H. *Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109764
- [23] Wu G L, Yin Y Y, Zhang S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 453: 129114
- [24] Xi F Q, Zhang X W, Jiang X Y *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2023, 467: 129685

Effect of High and Low-Frequency Coupled Pulse of Micro-arc Oxidation on Microstructure and Properties of TiO₂ Coatings

Guo Yupeng, Li Xin, Pan Moru, Lu Xiaofeng, Wei Zhenguo, Zhu Xiaolei

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The innovation in preparation method of micro-arc oxidation coupled with pulse was proposed to improve coating properties. The TiO₂ coatings were prepared by micro-arc oxidation coupled with high and low-frequency pulse. Results show that the low-voltage and high-frequency pulse promotes the electrodeposition of nano-particles and effectively improves the anticorrosion performance of the coatings. The number of micropores on the surface of the coatings decreases, the porosity decreases from 2.72% to 0.896%, the thickness increases to 23.76 μm , and the Ti content increases from 30.02% to 42.48%. The high-frequency pulse was applied to the nanoparticle suspension, and the content of Nb increases to 10.62%. The coatings are comprised of anatase-TiO₂, rutile-TiO₂, Al₂TiO₅, Nb₂O₅, and Nb-Ti compounds. The Nb peak value increases significantly under the high-frequency pulse. The corrosion current density decreases from $7.995 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ to $3.249 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. The high-frequency pulse accelerates the deposition of nanoparticles into the coatings, and the low-voltage and high-frequency electromagnetic field accelerates the deposition of particles into the positive electrode electrophoresis, thus enhancing the performance of the coatings.

Key words: micro-arc oxidation; high-low frequency coupled pulse; electrophoretic deposition; TiO₂

Corresponding author: Lu Xiaofeng, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, P. R. China, Tel: 0086-25-58139356, E-mail: xflu@njtech.edu.cn