铝合金微弧氧化的研究进展

雷欣[1a]，林乃明[1a,1b,2]，邹娇娟[1a]，林修洲[2]，刘小萍[1a]，王志华[1b]

（1.太原理工大学 a.表面工程研究所 b.材料强度与结构冲击山西省重点实验室，太原 030024；
2.四川轻化工大学 材料腐蚀与防护四川省重点实验室，四川 自贡 643000）

摘 要：综述了微弧氧化技术的发展历程、成膜机理，论述了铝合金微弧氧化的特点。基于铝合金微弧氧化工艺研究现状，详细阐述了氧化时间、占空比、电压、电流密度、电解液浓度、基体粗糙度、纳米颗粒添加剂以及复合工艺等对铝合金微弧氧化膜层的组织与性能的影响。如电流密度会影响涂层的生长机理，使膜层的表面结构和内部缺陷产生较大的差异；采用不同的电解液所得到的膜层的厚度和粗糙度有明显的区别；在不同的电压参数下膜层的均匀性及膜层中微孔的尺寸大不相同；制备微弧氧化复合涂层以及采用纳米增强颗粒可使膜层的结构和性能有大幅提升。通过改变以上影响因素对铝合金微弧氧化膜层组织和结构加以调控，从而实现了对膜层性能的优化，如膜层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性、抗疲劳性能的提高。最后对铝合金微弧氧化的发展方向提出了展望。

关键词：铝合金；微弧氧化；组织；摩擦；腐蚀；疲劳

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)12-0010-13

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.002

Research Progress of Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloys

***LEI Xin*[1a], *LIN Nai-ming*[1a,1b,2], *ZOU Jiao-juan*[1a], *LIN Xiu-zhou*[2], *LIU Xiao-ping*[1a], *WANG Zhi-hua*[1b]**

(1.a.Research Institute of Surface Engineering, b.Shanxi Key Laboratory of Material Strength and Structure Impact, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: In this paper, the development course and film forming mechanism of micro-arc oxidation technology were reviewed, and the characteristics of MAO of aluminum alloy were discussed. Besides, the effects of oxidation time, duty cycle, voltage, current density, electrolyte concentration, matrix roughness, nanoparticle additives and composite technology on the microstructure and properties of aluminum alloy MAO coating were elaborated in detail based on the research status of aluminum alloy MAO technology. It was found that the current density could affect the growth mechanism of the coating and cause a large difference in the surface structure and internal defects of the MAO coating. The thickness and roughness of the MAO coatings obtained with different electrolytes were significantly different. The uniformity of the MAO coating and the size

收稿日期：2019-07-28；**修订日期：**2019-11-07

Received: 2019-07-28; **Revised:** 2019-11-07

基金项目：国家自然科学基金（51474154，51501125）；中国博士后科学基金（2016M591415）；材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金（2018CL11）

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51474154, 51501125), China Postdoctoral Science Foundation (2016M591415) and Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province(2018CL11)

作者简介：雷欣（1996—），女，硕士研究生，主要从事金属材料表面改性研究。

Biography: LEI Xin (1996—), Female, Master graduate student, Research focus: surface modification of metallic materials.

通讯作者：刘小萍（1961—），女，博士，教授，主要从事金属材料表面改性研究。邮箱：xpliu61@163.com

Corresponding author: LIU Xiao-ping (1961—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of metallic materials. E-mail: xpliu61@163.com

of the micro-pores in the coating varied greatly under different voltage parameters. The structure and performance of the coating could be greatly improved by preparing the MAO composite coating and utilizing of nanoparticle reinforcement. In addition, the microstructure and structure of the aluminum alloy MAO coating were adjusted by changing the above influencing factors, thereby achieving optimization of the MAO coating properties, such as the improvement of the hardness, wear resistance, corrosion resistance and fatigue resistance of the coating. Finally, the development direction of aluminum alloy micro-arc oxidation was prospected.

KEY WORDS: aluminum alloy; micro-arc oxidation; structure; friction; corrosion; fatigue

铝合金是一种适用于轻量化现代结构设计的材料，与传统钢相比，具有密度低、比模数高、比强度高、耐腐蚀性能好等优点[1]。因此，铝合金在我国科技、军事、航空航天以及人们的生活领域中具有广泛的应用前景[2]。同时铝合金材料本身也存在表面硬度较低、耐磨性和耐环境腐蚀性能较差等缺点，会导致工件的服役寿命降低，限制了它的发展与应用[3]。表面处理技术是非常关键的一个环节，能够提高铝材的防护性，同时也具有一定的装饰性效果。铝合金常见的表面改性技术有电镀、化学镀、电弧喷涂、阳极氧化、着色处理、高能束（激光、电子束）表面改性以及等离子体氧化表面改性[4-5]。

微弧氧化（Micro-arc oxidation，MAO）又称等离子体电解氧化（Plasma electrolytic oxidation，PEO）、阳极火花沉积（Anodic spark deposition，ASD）或微弧放电氧化（Micro-arc discharge oxidation，MDO）[6]，是一种在铝合金基体上沉积厚、密、超硬陶瓷涂层的新兴表面处理技术，该技术引起了人们的密切关注[7-8]。微弧氧化是一个电化学氧化与氧化膜形成、溶解和介电击穿相结合的复杂过程[9]。经微弧氧化工艺处理后，金属及其合金的耐磨性、耐蚀性、机械强度、显微硬度、电绝缘性等均有较大幅度提高[10-13]。研究表明，微弧氧化膜层的质量受多种因素控制，如基体金属的性质[14]、氧化时间[15]、电源类型[16]、外加电流密度[17]、电解液的组成和浓度[18-19]等。由于微弧氧化是一种非常环保、高效的表面处理技术，且渗透到多个学科领域，又因其技术也存在着不足，如高能耗、工艺不成熟、理论基础不完善等，所以该技术的发展空间很大，应该引起我们的足够重视。

本文从研究背景开始介绍微弧氧化技术，概述了微弧氧化技术的国内外发展历程与成膜机理，对比阳极氧化工艺来详细阐述其工艺特点。然后从不同影响因素的角度论述了近年来铝合金微弧氧化涂层组织与性能的研究。最后对铝合金微弧氧化的研究作出总结，并展望了微弧氧化技术的发展趋势。

1　微弧氧化技术概述

微弧氧化技术最早可以追溯到 19 世纪，与电解作用有关的放电现象是由俄罗斯学者 Sluginov 首次发现。到 20 世纪 60 年代，McNiell 和 Gruss 才首次利用火花放电成功地将铌酸镉沉积在镉阳极上。在 20 世纪 70 年代，Markov 课题组也开发和研究了电弧放电条件下铝阳极上的氧化物沉积，后来这项技术得到了改进，并被称为微弧氧化[20]。

微弧氧化技术从 20 世纪 90 年代初期引起国内学者的关注[21]，我国早期有关于微弧氧化技术的报道主要是膜层的结构形貌[22]、生长规律[23]、力学性能[24]、摩擦性能[25]等的研究。除了有关于微弧氧化层耐腐蚀、热防护性以及复合涂层性能的研究，还有关于其生物[26]、催化[27]、介电绝缘性[28]的相关报道。目前，我国对微弧氧化的理论研究尚不成熟[29]，并未实现微弧氧化陶瓷膜的大批量自动生产与工业应用，还需重视该技术的实际工程应用与成本优化，将理论与实践更完美地结合。

2　微弧氧化的成膜机理

微弧氧化类似于阳极氧化，但它采用更高的电极电位，通电后在工件的表面首先形成一层薄的金属氧化物绝缘膜。随着电压的上升，进入高压火花放电区，金属氧化物膜的薄弱部位率先被击穿，从而发生微等离子体弧光放电。此时形成了瞬时超高温区，金属无定型氧化物在高温、高压的瞬间烧结作用下，转变成陶瓷晶体结构[30-31]。根据发生在金属/电解液界面的氧化反应现象，可将 MAO 过程分成四个氧化阶段[32-33]：在达到击穿电压之前，发生普通阳极氧化反应；随着电压继续上升，进入火花放电阶段；当施加的电压超过临界电压，金属表面会发生明显的变化，进入稳定的微弧氧化阶段，此时电压近乎恒定；最后发生弧光放电反应，此阶段也称熄弧阶段。这四个阶段和电压-时间响应之间的关系如图 1[32]所示。

微弧氧化的成膜过程涉及到非常复杂的化学、电化学、等离子体氧化反应[34]，并且我们很难捕捉到即时（几十到几百个微秒[35]）的放电效应，这对微弧氧化成膜机理的研究造成困境。该理论研究的主要矛盾还是归咎于火花放电阶段的电击穿机理，研究者虽然提出了几种放电机理模型，但对放电性质的认识并不统一。早期的一些研究认为，在强电场中，电子“雪崩”效应[36]诱导氧化膜介电击穿，从而产生微放电，

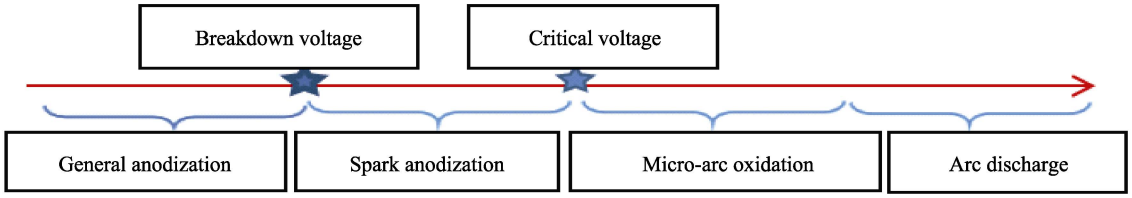


图 1　MAO 电压-时间响应与四个氧化阶段的关系
Fig.1 Relationship between PEO voltage–time response and four oxidation stages

其电击穿的理论基础是电子通过溶液注入涂层，引起电子雪崩的倍增[37]，电子雪崩机理是目前学界比较认可且经典的模型之一。Ikonopisov 模型没有考虑动态波动[38]的影响。Kadary 和 Klein 考虑了动态波动，提出了连续雪崩模型，但他们没有给出任何定量分析[39]。Albella 等考虑了波动的影响，提出了杂质放电中心模型，总结了它们的定量关系[40]，但由于涂层中含有大量杂质，严重限制了其性能。同时一些学者也提出了电流机制[41]、热机制[42]、机械机制[43-44]等，这些理论都存在一定的不足：离子电流机制无法解释高阻抗介质中电流的形成；热机制仅限于定性地解释大电流密度下的击穿，在低电流密度下，放电现象无法解释；机械机制是关于在涂层裂纹等结构缺陷区形成高强度电流的机理，由于电流的热效应，增加了涂层内部裂纹的数量，从而提高了电导率，进一步导致了电击穿，但它不能定量地解释电击穿。微弧氧化理论发展至今，仍然没有一个全面系统且普遍适用的理论模型，这还有待于后来学者的深掘。

3　铝合金微弧氧化与阳极氧化工艺介绍

微弧氧化与传统阳极氧化有许多相似的工艺过程，但在成膜机理、膜层性能、工艺特点以及应用等方面存在差异，因此学者将这两种工艺进行对比研究。

3.1　阳极氧化工艺机理及其特点

铝及铝合金的阳极氧化是将铝合金件置于适当的电解液中作为阳极，在特定条件和外加电流作用下进行的电解过程。阳极氧化过程中，膜层的生成与溶解是同时进行的，达到动态平衡后，膜层的厚度不再增加，可在铝合金件表面生成厚度为 5~80 μm 的 Al_2O_3 膜[45]。

铝合金阳极氧化的一般工艺流程为：铝合金型材（或制品）→抛光→装挂→脱脂→热水洗→冷水洗→碱蚀→热水洗→冷水洗→酸洗出光→冷水洗→阳极氧化→冷水洗→热水洗+封闭（封孔）→热水洗→冷水洗→干燥→拆卸→检验→包装[45]。

阳极氧化有多种分类方法，按照电解液体系的不同，可以分为硫酸阳极氧化、草酸阳极氧化、铬酸阳极氧化等[46]。采用不同的阳极氧化工艺形成的氧化膜各有其特点。硫酸阳极氧化膜一般无色，透明度高，氧化膜的耐蚀性、耐磨性和硬度高，着色容易，颜色鲜艳，氧化膜的颜色会随电流密度、溶液温度等电解条件改变而变化。硫酸阳极氧化还具有成本低、操作容易、电解液毒性小、废液处理容易、槽液分析维护简单等优点。目前，工业上应用最普遍的是硫酸阳极氧化。草酸阳极氧化膜较厚（10~40 μm），由于草酸溶液对氧化膜层的溶解度小，所以膜层的孔隙率低。可以通过改变草酸阳极氧化工艺参数直接获得不同颜色的膜层，如黄铜色、银白色、黄褐色等，且膜层色泽光亮，不必再次进行染色。草酸阳极氧化膜富有弹性，其硬度、耐磨性及耐蚀性与硫酸阳极氧化膜接近，甚至更好。然而草酸比较贵，且在生产中用电量大、能耗高，所以草酸阳极氧化的成本比较高。经铬酸阳极氧化得到的氧化膜厚度较薄，一般只有 2~5 μm，故该工艺适用于精密零件。膜层质软，耐磨性较差。与硫酸阳极氧化相比，铬酸阳极氧化的溶液成本很高，且电能消耗也很大。铬酸阳极氧化膜层的本身也有一定的缺点，比如膜层是不透明的，呈现深灰色或者灰白色，染色困难，以及膜层中含有六价铬，具有高毒性，对人体和环境造成很大的危害，因此铬酸阳极氧化的应用也受到很大的限制[45,47]。

阳极氧化是铝合金件应用最普遍的一种表面处理工艺，阳极氧化陶瓷层具有致密、均匀、孔隙率低、物理吸附性好等优点。阳极氧化膜由于其性能的限制，目前大多数的应用都集中于装饰和涂装底层，以及对耐磨性、抗腐蚀性要求不高的场合[48]。阳极氧化工艺过程复杂、废液污染性较高，并且市场环境对铝合金性能的要求越来越高，从而在其基础上发展出微弧氧化工艺来弥补传统阳极氧化工艺的不足。

3.2　微弧氧化与阳极氧化工艺机理和特点的对比

微弧氧化工艺是在弱碱性溶液中，通过高压、化学及电化学和等离子体放电作用，在合金表面生成一层以其金属氧化物为主的陶瓷层。铝合金微弧氧化等离子放电区瞬时温度最高可达到 7000 K，导致 Al_2O_3 膜层发生晶态结构转变，可大幅提高铝合金表面的性能[48]。微弧氧化原理如图 2 所示。

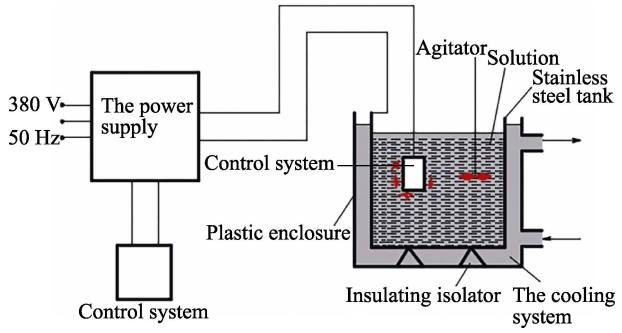


图 2　微弧氧化原理

Fig.2 Schematic diagram of micro-arc oxidation

与传统的阳极氧化物不同，MAO 形成的氧化物不连续生长，氧化物是在涂层形成、溶解、介电击穿、放电通道生成以及放电终止后通道中材料沉积等的一系列周期循环过程中逐渐生长增厚的[49-51]。又因为反应属于原位生成，所以陶瓷层与基体结合强度较高。铝的常规阳极氧化与微弧氧化工艺和膜层性能的比较见表 1[52-55]。微弧氧化工艺与传统阳极氧化相比有如下优点[29,45-56]。

1）与传统的阳极氧化相比，微弧氧化中性和碱性的电解液具有绿色环保、易于回收等优点。

2）微弧氧化工艺简单，易操作，其工艺流程为：铝材料→化学除油→清洗→微弧氧化→封闭。前处理工序少，容易实现大批量自动化生产。

3）微弧氧化工艺突破了传统阳极氧化的电压局限，工件表面的电压可达 400~500 V。在工件表面生成 30 μm 厚的膜层，仅需 10~60 min，而阳极氧化需要 1~2 h，因此微弧氧化效率高。

4）微弧氧化膜层质量与性能高于阳极氧化膜。微弧氧化可形成超高硬度的厚膜（300 μm），硬度可高达 1600HV 以上，耐磨损性、耐热性及抗腐蚀性特点突出。微弧氧化膜具有很好的绝缘性能，其击穿电压可高达 700 V 左右。除此以外，微弧氧化膜还具有生物催化、隔热、抑菌等特性，在生物、医学和电池材料领域有很大的应用前景。

5）微弧氧化适用的范围更广，在阳极氧化不易成膜的合金上，可以用微弧氧化进行处理。

6）微弧氧化工艺可以一次完成，也可以多次完成，要求形成厚氧化膜的工件可以分几次进行微弧氧化处理。而阳极氧化工艺如果中断，就必须重新开始。

表 1　铝的常规阳极氧化与微弧氧化的比较

Tab.1 Comparison of conventional anodic oxidation and micro-arc oxidation of aluminum

Content	MAO	Anodic oxidation
Voltage/V	300~600	150~160
Current density/(mA·cm^{-2})	100~500	≤50
Electrolyte	Neutral & Alkalescence	Acidic
Temperature control/℃	20~50	Precise
Film thickness/mm	50~150	5~50
Growth rate/(m·min^{-1})	2~5	≤1
Porosity/%	0~40	> 40
Dry friction coefficient	0.17~0.32	0.35
Wear resistance/(mm^3·N·m^{-1})	(0.33~3.3)×10^{-7}	(3~6)×10^{-4}
Fatigue limit (10^7 r/min)/MPa	160~270	100~210
Microhardness(HV)	1400~1700	≤500
Salt spray test (ASTM B117)/h	2000~7000	300~1000
Energy Loss (kW·h·m^{-2}·m^{-1})	3~26.7	0.1~0.5
Matrix pretreatment	Unimportance	Importance

4　铝合金微弧氧化膜层

4.1　组织与结构

纯铝表面微弧氧化膜层主要是由 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 组成[57]，微弧氧化膜层结构主要有两层：一层是致密的内层，一层是多孔的外层[58]。膜层质量受到多种因素的控制。铝合金涂层内部微观结构和膜层/基体界面（C/S 界面）形态与通过涂层的电流密度有关。Zhang[58]等研究发现，低电流密度和高电流密度下，纯铝 MAO 膜层的结构和生长机理均不同，并基于微弧氧化过程中三种不同的放电类型（涂层表面附近气体放电为 A 型，强电场作用下整个涂层的介电击穿为 B 型，涂层孔隙深处气体放电为 C 型）建立了低电流密度和高电流密度下微弧氧化涂层的生长模型，这对铝合金微弧氧化膜结构及生长的研究极为重要。

低电流密度下，MAO 涂层的生长机理（见图 3）可以描述为[58]：首先在基体上形成一层内部有微缺陷的被动式薄膜（初始等离子体放电点），见图 3a。当工作电压足够高时，在薄膜的微缺陷处开始发生介电击穿，并伴随着小的氧气气泡和微小火花产生。同时，通过 A 型和 C 型放电，在基板上立即形成致密的薄的 MAO 氧化层。由于介质击穿，起始的无源膜变得多孔，由此形成的初始放电通道也非常小（见图 3b）。不久之后，尽管循环的 MAO 过程总是在 C/S 界面发生，致密薄层的厚度开始一直保持不变，通过 A&C 型放电和致密内层的击穿放电（B 型放电），在外层逐渐形成小的空腔和放电通道（见图 3c）。之后当内部致密薄层发生 B 型微放电时，该薄层被击穿分解，形成一批新的 MAO 涂层，供膜层向外生长。同时也将衬底暴露于腔内的电解液中，然后在衬底上再次形成新的薄层，导致涂层向内生长（见图 3d）。内薄层在膜层/基体界面处不断再生，但保持较小的恒定厚度。这样的循环过程始终在进行，导致涂层的总生长伴随着等离子化学、电化学和热化学反应，如氧化物的形成、流动、排出和熔融氧化物凝固过程中均伴随这些反应的发生（见图 3e）。随着涂层的生长，膜层中的气泡不断膨胀，最终释放出气体，导致通道相互连接，外层产生更多的缺陷。

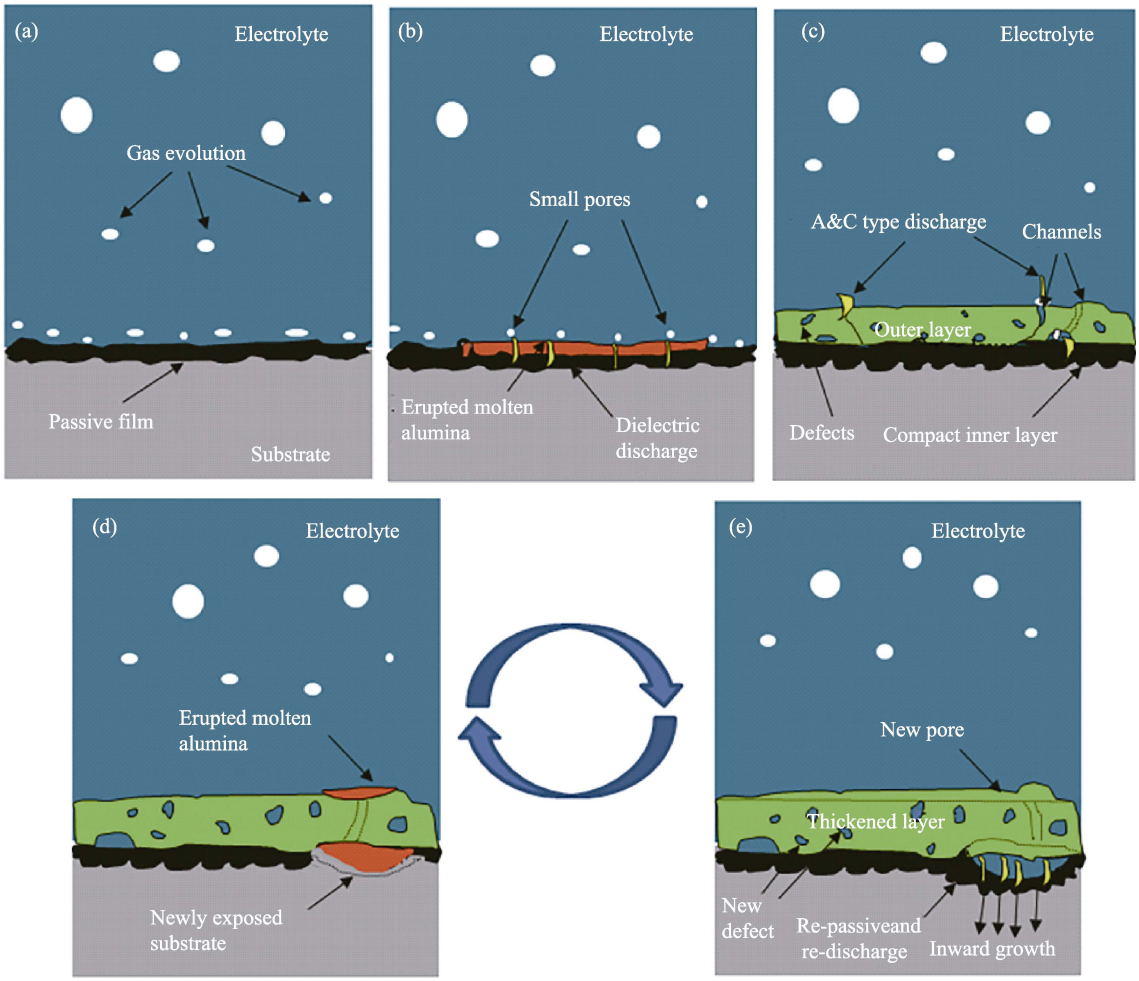


图 3　低电流密度下 MAO 涂层的生长机理

Fig.3 Grown mechanism of MAO coatings at low current density

高电流密度下，MAO 涂层的生长机理（见图 4）可以描述为[58]：第一步与低电流密度相同（见图 4a）。由于高电压和剧烈放电，厚被动式薄膜的击穿程度大于低电流密度下的薄膜击穿，造成许多比较大的缺陷，如鼓包区、大的孔隙和裂纹等（见图 4b）；与此同时，也会在衬底上迅速形成与低电流密度下厚度基本相同的致密内层（见图 4c）；电流密度越高，B 型放电比例越大，A、C 型放电比例越小，因此高电流密度产生了更强的放电（B 型放电），导致大量熔融氧化铝从涂层/基体界面喷射到涂层表面，在电解液中快速凝固，并再结晶，形成多孔且更粗糙的外层凸起区域。这是由于高电流密度下，更集中和持久的放电不均匀地发生在薄层的小块区域中，使得膜层的生长迅速，且不均匀，膜层中的微孔是由 A、C 型放电造成的（见图 4d）。同样地，集中和剧烈的放电在内部致密薄层中反复发生，并导致内部不均匀生长和气体大量滞留，分别致使膜层/基体界面附近和界面处出现较大的空腔和不规则形状的大突起，较强的放电会导致外层更严重的加热和软化，这使得外层由于气体演化产生的应力而向外推，从而形成相对复杂的外层结构（见图 4e）。低电流密度和高电流密度下，MAO 膜层形成机理模型强调了放电行为在涂层形成中的决定性作用，是对微弧氧化膜层形成机理以及结构缺陷形成的深入理解。

沈雁[59]研究了不同的电压参数对 2A12 合金微弧氧化膜组织结构的影响。2A12 合金是一种高强度硬铝，可应用于海洋平台铝合金钻探管，微弧氧化工艺可以提高其耐蚀性。研究发现，经不同正电压处理所获得的膜层，组织大不相同。随着正电压的增大（220~280 V），膜层表面的微孔尺寸增大，膜层表面变得越来越粗糙，还有少量微裂纹产生。这是因为增加正向电压，主要是加快了放电通道的物质输送。负电压的影响与正电压不同，随着负电压的升高（4~24 V），微弧氧化膜表面的孔径开始增大。负电压为 48 V 时，孔径明显变小，随着负电压的增大，膜层粗糙度呈现先增大后减小的趋势。增加负向电压主要是通过电流将放电通孔增大，从而使得放电通道的物质输送更加容易，同时负向电压还起到了夯实和整平氧化膜的作用，所以在负向电压的作用下，膜层更加均匀。该项工作为制备微弧氧化膜工艺提供了一定的参考依据。

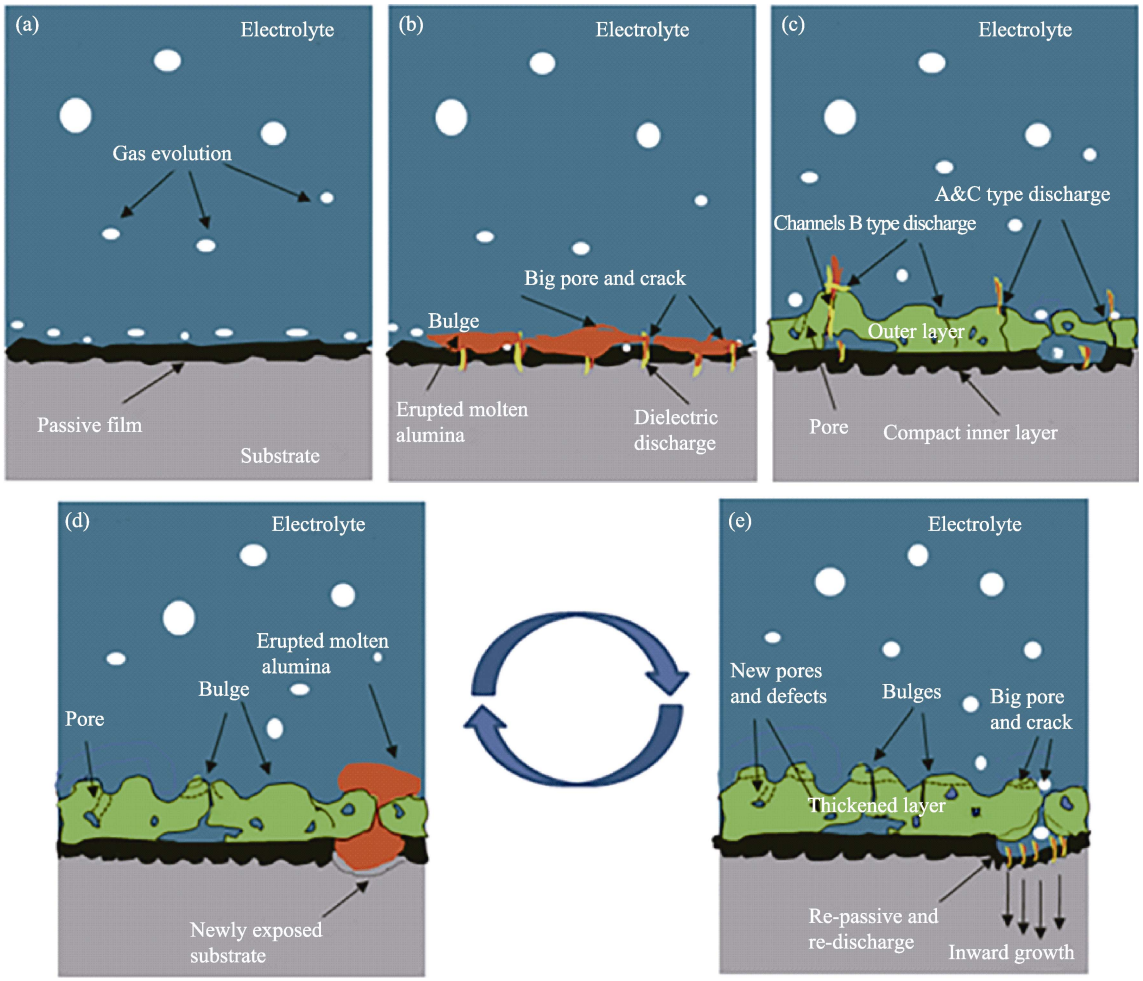


图 4　高电流密度下 MAO 涂层的生长机理

Fig.4 Grown mechanism of MAO coatings at high current density

电解液对铝合金涂层形貌也有很大影响，微弧氧化电解液体系主要包括硅酸盐、磷酸盐和铝酸盐三种体系。在现有关于电解液的研究中，大多研究在某一体系下添加其他添加剂之后的效果，而少有研究两种体系混合之后的效果。何海艳[60]向硅酸钠电解液中加入六偏磷酸钠，研究其对 6061 铝合金微弧氧化陶瓷膜形貌及性质的影响。研究表明：随着六偏磷酸钠浓度的增大，膜层厚度增加，粗糙度也增大。

徐祇尚[61]研究了脉冲频率对 A7N01P-T4 铝合金膜层结构的影响。结果表明：随脉冲频率（400、500、600、700 Hz）的增加，膜层厚度先增加后减少，孔径减小，熔融凝固物更加细小均匀，表面粗糙度降低。这是因为随着频率的增加，试样微弧氧化单个脉冲时间和相应的脉冲能量减小，单个脉冲作用下产生的孔洞更加细小，从孔洞中喷射出来的熔融物减少，从而产生较小的孔洞与较少的表面堆积物，降低糙度。该研究还指出，微弧氧化涂层膜层明显地提高了试样的耐腐蚀性。

化学成分对铝合金微弧氧化膜层质量也有影响，它不仅影响基体的元素组成和相组成，而且影响涂层的形貌和性能。Dudareva[62]研究了不同硅含量对铝合金表面形成的 MAO 氧化层组织结构的影响，结果显示：铝合金中硅含量高，MAO 时间和涂层厚度增加。这是由于硅颗粒使涂层难以形成，火花放电的全部能量（即 MAO 层的形成）集中在样品表面不含硅颗粒的局部区域，随着火花放电强度的增加，在这些区域内形成的 MAO 涂层厚度较大。

氧化时间也是影响铝合金膜层质量的一个重要因素，随着微弧氧化时间的增加，膜层厚度增加，表面也会变得更粗糙[63]。对铝合金基体进行蜂窝状预处理，也可以改善膜层的质量。Wei 等[64]发现：蜂窝试样表面的陶瓷涂层具有更多的火山状结构、更小的氧化物团块和更厚的厚度。此外，由于蜂窝状预处理可以缩短电弧放电时间，降低电弧电压，促进硬质相的形成，因而可以显著提高涂层的硬度和耐磨性。这是首次通过机械冲孔工艺，在工业纯铝上加工微米级蜂窝孔的微弧氧化机械前处理方法，此方法具有简单、高效、无污染的优点。而且蜂窝状结构有利于润滑油的储存，在轴承座等领域具有广阔的应用前景。

氧气流量的变化也会对微弧氧化膜的组织产生影响，由于微弧氧膜层生长到一定厚度会出现疏松起球团的沙化现象。为了提高膜层的致密性，可以通过

向电解液中通氧气来延缓沙化现象发生。在微弧放电作用下，通入的氧气被迅速击穿，呈现等离子态，与扩散的铝原子或铝离子相遇后，顺利反应形成氧化铝，这简化了氧等离子体化的过程。同时具有高温强氧化性的氧等离子体进入未充分烧结的沙化层后，进一步对膜层进行氧化和烧结。研究表明：随氧气流量的增大，膜层致密层的厚度呈现先增加后减小的趋势[65]。

4.2 耐腐蚀性能

铝合金材料应用面临的最普遍问题就是腐蚀，微弧氧化耐腐蚀膜层可以应用的范围十分广阔。如运载火箭、飞机零件、气动元件的汽缸和活塞、军用车辆、弹体尾翼、各种检测仪器、电子绝缘基板、石油工业中的管道、日常的建材装饰件等[29]。微弧氧化领域中，有大量的学者关注并研发高质量的耐腐蚀陶瓷膜层。

Li[66]研究了硅相细化对共晶铝硅合金等离子体电解氧化的影响，向合金中加入 0.1%（质量分数）Sr 后，显微组织得到改善。大部分共晶硅尺寸减小到亚显微尺度，铝的初生相明显减少，多数细小的共晶硅被较大的共晶铝包裹。硅细化后，铝硅合金涂层中没有裂纹，只有较小的气孔，微弧氧化膜层具有更致密的结构和更好的防腐性能。这是由于细化后，存在大量的界面缺陷，放电电弧容易发生在电阻较低的铝硅相边缘，富硅区出现气孔，均匀分布的共晶硅形成了具有均匀放电孔的涂层，硅细化加速了硅向铝硅氧化物的转变。阳超林[67]研究了微弧氧化表面处理对 LD10 铝合金的耐腐蚀性能的影响，研究发现：LD10 铝合金微弧氧化膜主要由 γ-Al_2O_3 和少量的 SiO_2 非晶相组成，微弧氧化膜致密层的电阻值比疏松层高得多。致密层对于铝合金耐腐蚀性的提高起关键作用，与未经 MAO 处理的合金相比，涂层耐蚀性显著提高。

膜层耐腐蚀性的提高可以通过向电解液中加入添加剂来实现。Du 等[68]在电解液中加入 $KMNO_4$ 主添加剂，在 2A12 铝合金表面制备了黑色微弧氧化涂层。黑色涂料的主要成分是铝、氧、硅、钒、锰、钠、磷、钾、铜，这些元素主要以氧化物的形式存在。由于 V_2O_3 和 MnO_2 的存在，涂层呈黑色，黑色涂层更加致密，只有少量的微孔。这是因为 WO_4^{2-}、MnO_4^-、VO_3^-的存在，增加了涂层在金属表面的生长速度和涂层的能量，使大部分孔隙被填充。腐蚀测试结果显示：黑色涂层的自腐蚀电位比基体高 0.2 V，腐蚀电流密度降低到基板的 1/2。因此，黑色涂层提高了铝合金的耐腐蚀性。这克服了传统的着色技术在铝合金表面涂覆黑色涂料的一些缺陷，如铬转化制得的黑色涂层含有有毒的 Cr^{6+}。阳极氧化法制备的涂层黑色较弱，易褪色，与基体的附着力较差。而微弧氧化黑色陶瓷涂料具有涂层厚、硬度高、与基体粘结性好、耐腐蚀性好、色泽均匀、耐光老化等优点。Shamsi 等[69]发现，随着高锰酸钾浓度的增加，涂层厚度增大，组织均匀，试样的耐腐蚀性增强。这是由于加入高锰酸钾后，MAO 工艺的外加电压和电流显著降低，高锰酸钾的强氧化性导致氧化膜厚度增加和致密性增加，对多孔涂层具有良好的原位密封效果。沈雁[70]研究了电解液中不同浓度的十六烷基三甲基溴化胺（CTAB）表面活性剂对海洋工程用 2Al2 铝合金表面微弧氧化膜的结构和性能的影响，实验以 MoS_2（4 g/L）颗粒为添加剂，以 CTAB 为表面活性添加剂。由于表面活性剂影响材料的表面张力及其润湿性，结果表明：随着 CTAB 添加量的增加，表面张力也随之减小，使得大量的纳米 MoS_2 颗粒吸附在铝合金表面，并且熔融在 Al_2O_3 中，减小了微孔的尺寸，陶瓷层表面更为致密。CTAB 含量越多，膜层中包含的纳米 MoS_2 颗粒也增多，膜层耐蚀性提高。当 CTAB 的质量浓度为 0.2 g/L 时，微弧氧化陶瓷层的耐磨性和耐腐蚀性能最好。因此，也可从表面活性剂方面考虑，提高铝合金微弧氧化膜层的耐蚀性。

还有一种新的方法是将固体微小颗粒引入电解液中，使其在生长过程中原位嵌入微弧氧化膜层中。其思路是利用颗粒填补密封膜层的缺陷，提高膜层的耐腐蚀性能[71]。Liu 等[72]将石墨烯作为纳米粒子添加剂加入到电解液中，通过等离子体电解氧化制备 D16T 铝合金陶瓷涂层。MAO 过程中，有石墨烯的电解液中的电压要高于没有石墨烯的电解液，因为击穿电压受阳极/电解质界面处氧化物组分熔点的影响，高熔点纳米粒子的吸收可能导致击穿电压的增加，并且石墨烯具有较高的导电性，使得电解液中的响应电压在电解过程中急剧升高。由于石墨烯存在，可以填充部分孔隙，封闭部分裂纹，并在涂层中发现 C 元素，所以添加了石墨烯的涂层更厚且密度更大，显著提高了微弧氧化膜层的耐 Cl^-腐蚀性能。在电解液中加入石墨烯是一种可行、合理、有前景的选择，可以使铝合金微弧氧化涂层表面变得更加平整、致密。Lee[73]等人研究了碳纳米管对 7075 铝合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响，发现含碳纳米管的 MAO 处理样品具有较好的防腐性能。张宇[74]研究了含有 TiO_2 添加粒子的 ZL101A 铝合金微弧氧化纳米陶瓷涂层的耐蚀性，发现涂层在 NaCl 溶液中的耐蚀性极大提高。还有 ZnO 纳米颗粒也可以用于改善铝合金微弧氧化涂层的腐蚀性。Huang[75]在含氧化锌颗粒的磷酸盐-硅酸盐电解质中进行等离子体电解氧化，提高了 LY12 铝合金的耐蚀性。在 MAO 涂层中掺入的氧化锌颗粒可以与氧化铝熔合形成密度更大的 MAO 涂层。电化学测试表明，掺入的氧化锌可以保护涂层免受 NaCl 溶液的腐蚀，与基体或传统不含氧化锌的 MAO 涂层相比，含氧化锌的 MAO 涂层具有更好的耐蚀性。

将其他工艺与微弧氧化工艺相结合制备复合涂层也可提高铝合金微弧氧化膜层的腐蚀性能。Zhao 等[76]在 6063 铝合金上制备了一种新型的绿色环保复

合涂层，首先利用微弧氧化在 6063 铝合金上制备出微弧氧化涂层，然后以三聚氰胺预聚物为前驱体，与有机硅相结合，同时引入钠离子蒙脱土合成三聚氰胺树脂/有机硅/Na^+蒙脱石复合镀层。涂层的结构中含有三聚氰胺环分子结构，三聚氰胺有机硅杂化产物的结构中含有环氧键。铝合金表面经微弧氧化预处理，改性后的表面为—OH，可与三聚氰胺膜反应，形成化学键，粘附力强。三聚氰胺过渡层和有机硅过渡层，有两个随机交联又相互交织的网络。经结合力测试，复合涂层与基体的结合强度较高（5B）。制备的新型复合涂层大大提高了铝合金的耐腐蚀性。Matykina[77]采用传统的多孔阳极膜前驱体和疏水后处理，提高了 A356 流变铸造合金微弧氧化膜层的长期耐腐蚀性，并且使其能耗降低 50%。传统防腐涂料中含有大量的有毒物质，对人体健康和生态环境构成了极大的威胁，因此开发出新型绿色环保的金属复合防腐涂料对于生态可持续发展具有深远的意义。

铝合金微弧氧化的后处理不仅可提高膜层的耐腐蚀性，还可以起到装饰性的效果。唐仕光[78]研究了激光重熔后处理对铝合金微弧氧化涂层组织性能的影响，发现不仅提高了膜层的腐蚀性，硬度和耐磨性也同样增加。这是因为膜层重熔时，经历了生长、扩散和汇聚等过程，使得涂层中的大部分孔洞、夹杂等缺陷消失，提高了涂层的致密性。Xia[79]研究了在微弧氧化铝合金上制备的溶胶-凝胶 ZrO_2 孔封膜的腐蚀行为，与经热处理的 ZrO_2 膜相比，经 UV 照射的 ZrO_2 孔隙密封膜具有更好的耐腐蚀性。因为高温退火使薄膜内部产生热应力，容易在 ZrO_2 孔隙密封膜中萌生裂缝，紫外线照射可以制备出致密且无裂缝的 ZrO_2 膜。除此以外，微弧氧化+稀土盐封孔工艺，也可以改善铝合金膜层的腐蚀性能[80]。

4.3　摩擦学性能

经过微弧氧化处理的铝合金表面，化学性质更加稳定，涂层表面是多孔岛状结构，易于变形吸收能量，表现出较高的耐磨性。对铝合金微弧氧化陶瓷层进一步改性处理，弥补陶瓷层的缺陷，使其可在高强度摩擦条件下工作，是铝合金微弧氧化技术研究的重要内容。改变氧化时间和占空比会影响膜层的耐磨性。Li[80]研究了不同氧化时间下微弧氧化涂层的形貌以及冲击磨损行为，研究发现，涂层厚度、硬度、粗糙度随氧化时间的增加而增大，MAO 涂层多孔结构比基体更易变形，起缓冲垫的作用，增加了接触时间，因此提高了基体的抗冲击磨损性能。随着氧化时间的增加，回弹能减小，吸收能增大，能量吸收比增加，因此涂层磨损量随氧化时间的增加而减小，耐磨性增强。进一步研究表明，铝合金的磨损机理为氧化磨损和接触疲劳剥落，而微弧氧化涂层的磨损机理为接触疲劳磨损。崔叶等[82]研究发现，氧化时间不仅会影响微弧氧化膜表面形貌、粗糙度以及厚度，而且会较大地影响其在电接触条件下的微动磨损行为。Egorkin[83]研究了微弧氧化过程中占空比对 5754 铝合金涂层保护性能的影响，结果表明，在较高的占空比和较长的氧化时间下，生成的微弧氧化陶瓷涂层更耐磨。

复合工艺涂层对耐磨性的提高作用也明显可见。于佩航[84]通过浸泡法在 2024 铝合金微弧氧化陶瓷层表面覆盖一层油性涂层，复合膜层的摩擦系数为 0.1，远低于微弧氧化层摩擦系数（0.4），膜层的表面粗糙度降低约 73%，所以油胺/微弧氧化复合膜层进一步提高了铝合金表面的耐磨性能。唐仕光[78]采用微弧氧化+激光重熔工艺制备的复合膜层，经耐磨性测试发现，其磨损量约为基体的 1/323，耐磨性极大提高。含添加剂的复合膜层也可显著改善其耐磨性。唐誉豪[85]研究了含石墨烯纳米片电解液中电流密度对 2024 铝合金微弧氧化膜性能的影响，研究结果表明，陶瓷膜层主要由基体 Al、α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 组成，石墨烯纳米片均匀分布在陶瓷膜内。在相同电流密度条件下，引入 GNPs 可提高 MAO 膜层耐磨性。随着电流密度增大，含 GNPs 的陶瓷膜层耐磨性提高。谢延楠[86]在 ZL109 铝合金表面制备了 MoS_2/SiC 复合微弧氧化层，研究了其摩擦磨损性能。试验结果表明，复合膜层的磨损量降低了 32.65%，摩擦系数更低，且平稳。其主要原因有两点：一方面是由于微纳米颗粒本身带有负电，在氧化过程中强电场静电力的作用下，涌向铝合金阳极附近，进入放电通道，与氧化铝烧结形成复合陶瓷层，从而填充了微弧氧化陶瓷层表面的微孔；另一方面，两种微纳米颗粒的加入使得微弧氧化系统的电阻增大，在同样的电压作用条件下，降低了反应过程中的电流，进而降低了整个反应过程的剧烈程度，使得单次放电产生的熔融氧化物减少，所以复合微弧氧化层的粗糙度降低，耐磨性显著提高。王玉洁[87]研究了 LY12 铝合金微弧氧化自润滑复合膜层（Al_2O_3/BN）的摩擦性能，发现 BN（六方氮化硼）颗粒的加入能有效减小摩擦，提高复合膜的摩擦性能。不同的电解液体系对膜层耐磨性的影响也很大，分别在硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐三种不同的电解液体系中制备的微弧氧化膜层，其性能大不相同。Si-微弧氧化膜层最厚，硬度最高，P-微弧氧化膜次之，B-微弧氧化膜最低。磨损质量损失量（即耐磨性）恰恰相反：Si-微弧氧化膜最好，P-微弧氧化膜次之，B-微弧氧化膜最低[88-89]。

4.4　疲劳性能

疲劳性能是衡量航空航天结构件性能的主要参数，微弧氧化膜层可以减轻腐蚀环境对铝合金疲劳寿命的不利影响[90]，也可提高在循环载荷下工作的机械零件的寿命。因此对微弧氧化膜层疲劳寿命的研究也是非常有必要的。

致使微弧氧化涂层疲劳寿命降低的主要原因有四点[91]：由于陶瓷氧化物涂层韧性差，在循环疲劳载荷作用下，容易产生裂纹并向基体扩散；表征陶瓷氧化物涂层的三个要素（微孔、微裂纹和表面粗糙度）很容易导致应力集中，在这些区域容易产生疲劳裂纹；界面处的微弧氧化膜层向基体过度生长，形成过度生长区，局部应力容易集中在过生长区尖端，促使疲劳裂纹萌生；界面附近基体受残余拉应力，这种应力的产生是为了平衡微弧氧化涂层产生的残余压应力，从而在靠近界面的基体中容易产生裂纹。

基于对这四个因素的认识，可以改善涂层材料的疲劳性能。如微弧氧化膜层中用于焊接裂纹和填充微孔的封孔技术，提高了铝合金涂层的疲劳寿命[92]。基体表面粗糙度的降低也提高了涂层铝合金[93]的疲劳寿命。表面机械预处理，如喷丸处理（SP）和表面机械磨损处理（SMAT），可以显著提高涂层合金的疲劳寿命。这种改进工艺是通过在基体中诱导残余压应力来实现，从而延缓疲劳裂纹的萌生和早期扩展[94-95]。SMAT 诱导的纳米晶结构也延缓了疲劳裂纹的扩展[96]。还有学者从微弧氧化时间和占空比这两方面来研究微弧氧化膜层的疲劳性能。如 Dai[97]系统地研究了 PEO 时间对 2024 和 7075 铝合金薄涂层样品疲劳寿命的影响，疲劳试验结果表明，随着氧化时间的延长，涂层样品的疲劳寿命先增加后减小。疲劳寿命的变化归因于铝合金基体中的残余应力，还包括微孔和微裂纹在内的涂层缺陷以及第二相颗粒。随后还研究了占空比对微弧氧化制备的 AA2024 薄膜疲劳寿命的影响[98]，对膜层在高周疲劳（HCF）和低周疲劳（LCF）下的性能进行评定。结果显示，PEO 处理改善了铝合金基体的疲劳性能。在 LCF 条件下，涂层试样在 20%占空比下的疲劳寿命因裂纹较大而降低；相比之下，在 HCF 条件下，8%和 15%占空比处理的试样疲劳性能较差，10%占空比处理的铝合金疲劳性能相对较好。

5 结语

铝合金微弧氧化膜层的微观结构、耐蚀性、耐磨性和疲劳性能受到多种因素的控制，通过改变氧化时间、占空比、电压、电流密度、电解液浓度、基体粗糙度，加入细小纳米颗粒以及运用复合工艺等，都可以改进铝合金微弧氧化膜层的性能，并且改变工艺。膜层的性质不是单一性变化，其厚度、硬度、腐蚀、磨损等性能可能会发生变化。

1）微弧氧化陶瓷层中添加微小颗粒具有很大的潜力，有颗粒存在的涂层具有极高的硬度和润滑性能，同时还可能具有表面生物活性、抗菌活性、可控降解能力等生物特性，但是使得颗粒均匀地分散在微弧氧化电解质溶液中是一个挑战。

2）微弧氧化与其他一种或多种工艺的组合来制备出具有优异性能的复合涂层，不仅拓宽了微弧氧化工艺的应用范围，而且能够降低能耗，是微弧氧化工艺以后的主要发展方向。

3）尽管已经有很多学者提出了微弧氧化机理的模型，但是还没有一个具有普遍适用的理论模型来解释成膜机理，突破这一瓶颈才能够形成一个成熟完善的理论体系。

4）在等离子体物理、材料科学、电化学、电气工程、计算数学和计算机科学之间架起桥梁，向智能电解等离子体技术的发展是未来微弧氧化技术的发展趋势。

参考文献：

[1] FANG J X, MO J H, LI J J. Microstructure difference of 5052 aluminum alloys under conventional drawing and electromagnetic pulse assisted incremental drawing[J]. Materials characterization, 2017, 129: 88-97.

[2] 罗子康. 试析铝合金应用现状及发展趋势[J]. 中国设备工程, 2019, 413(1): 119-120.
LUO Zi-kang. Application status and development trend of aluminium alloy[J]. China plant engineering, 2019, 413(1): 119-120.

[3] WANG D, LIU X, WU Y, et al. Evolution process of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating formed on aluminum in an alkaline sodium hexametaphosphate ($(NaPO_3)_6$) electrolyte[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 798: 129-143.

[4] 胡敏英, 时君伟, 高聪敏. 铝合金表面防腐处理技术研究[J]. 铝加工, 2010(2): 36-38.
HU Min-ying, SHI Jun-wei, GAO Cong-min. Research on surface anti-corrosion treatment technology of aluminium alloy[J]. Aluminium fabrication, 2010(2): 36-38.

[5] KRISHNA L R, MADHAVI Y, BABU P S, et al. Strategies for corrosion protection of non-ferrous metals and alloys through surface engineering[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 15: 145-154.

[6] SUNDARARAJAN G, KRISHNA L R. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology[J]. Surface and coatings technology, 2003, 167(2/3): 269-277.

[7] GNEDENKOV S V, KHRISANFOVA O A, ZAVIDNAYA A G, et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge[J]. Surface and coatings technology, 2000, 123(1): 24-28.

[8] WANG Y K, SHENG L, XIONG R Z, et al. Study of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al matrix composite surface[J]. Surface engineering, 1999, 15(2): 112-114.

[9] LV G, GU W, CHEN H, et al. Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte[J]. Applied surface

science, 2006, 253(5): 2947-2952.

[10] WU H, WANG J, LONG B, et al. Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on aluminium alloy[J]. Applied surface science, 2005, 252(5): 1545-1552.

[11] BARIK R C, WHARTON J A, WOOD R J K, et al. Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al_2O_3 coatings[J]. Surface and coatings technology, 2005, 199(2/3): 158-167.

[12] WANG Y M, JIANG B L, GUO L X, et al. Tribological behavior ofmicroarc oxidation coatings formed on titanium alloys against steel in dry and solid lubrication sliding[J]. Applied surface science, 2006, 252(8): 2989-2998.

[13] GUO H F, AN M Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance[J]. Applied surface science, 2005, 246(1/3): 229-238.

[14] 贺子凯, 唐培松. 不同基体材料微弧氧化生成陶瓷膜的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 31-31.
HE Zi-kai, TANG Pei-song. Study on the formation of ceramic films by micro-arc oxidation of different matrix materials[J]. Materials protection, 2002, 35(4): 31-31.

[15] 吴振东, 姜兆华, 姚忠平, 等. 反应时间对 LY12 铝合金微弧氧化膜层组织及性能的影响[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 555-559.
WU Zhen-dong, JIANG Zhao-hua, YAO Zhong-ping, et al. Effect of reaction time on microstructure and properties of micro-arc oxidation coating on LY12 aluminum alloy[J]. Journal of inorganic materials, 2007, 22(3): 555-559.

[16] 周京, 李文卓, 牟玲龙, 等. 7075 铝合金微弧氧化膜层致密性的电参数优化研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(6): 165-168.
ZHOU Jing, LI Wen-zhuo, MU Ling-long, et al. Study on electrical parameter optimization of microarc oxidation coating density of 7075 aluminum alloy[J]. Hot working technology, 2018, 47(6): 165-168.

[17] YANG Guang-liang, LV Xian-yi, BAI Yi-zhen, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 345(1-2): 196-200.

[18] 王平, 龚泽宇, 胡杰, 等. 铝合金磷酸盐体系微弧氧化技术研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2018, 37(4): 92-98.
WANG Ping, GONG Ze-yu, HU Jie, et al. Research progress in micro-arc oxidation of aluminium alloy phosphate system[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2018, 37(4): 92-98.

[19] 赵坚, 宋仁国, 李红霞, 等. Na_2SiO_3 浓度对 6063 铝合金微弧氧化层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 146-149.
ZHAO Jian, SONG Ren-guo, LI Hong-xia, et al. Effect of Na_2SiO_3 concentration on microstructure and properties of microarc oxidation layer of 6063 aluminum alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2010, 31(1): 146-149.

[20] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and coatings technology, 1999, 122(2/3): 73-93.

[21] 伍婷, 龚成龙, 王平. 中国微弧氧化技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2015(24): 16-19.
WU Ting, GONG Cheng-long, WANG Ping. Research progress of micro-arc oxidation technology in China[J]. Hot working technology, 2015(24): 16-19.

[22] 薛文彬, 邓志威, 汪新福, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1996(1): 67-70.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, WANG Xin-fu, et al. Morphology and phase composition analysis of micro-arc oxidation ceramic film on aluminium alloy[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural science), 1996(1): 67-70.

[23] 薛文斌, 华铭, 施修龄, 等. 铸造铝合金微弧氧化膜的生长动力学及耐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 731-735.
XUE Wen-bin, HUA Ming, SHI Xiu-ling, et al. Growth kinetics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on cast aluminium alloys[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(6): 731-735.

[24] 薛文斌, 邓志威, 陈如意, 等. 微弧氧化表面处理对铝合金拉伸性能的影响[J]. 金属热处理学报, 1999, 20(4): 3-7.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, CHEN Ru-yi, et al. Effect of micro-arc oxidation surface treatment on tensile properties of aluminium alloys[J]. Transactions of materials and heat treatment, 1999, 20(4): 3-7.

[25] 蒋百灵, 朱静, 白力静. 铝合金微弧氧化陶瓷层在润滑条件下的抗磨性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 220-224.
JIANG Bai-ling, ZHU Jing, BAI Li-jing. Study on the wear resistance of micro-arc oxidation ceramic coatings on aluminium alloys under lubrication[J]. Tribology, 2004, 24(3): 220-224.

[26] 张译丹, 肖月, 李慕勤, 等. 钛合金微弧氧化载乳铁蛋白复合膜层植入体的动物实验研究[J]. 口腔医学研究, 2019, 35(6): 595-599.
ZHANG Yi-dan, XIAO Yue, LI Mu-qin, et al. Animal experimental study of titanium alloy micro-arc oxidation-loaded lactoferrin composite membrane implants[J]. Journal of oral science research, 2019, 35(6): 595-599.

[27] 欧犇. 二氧化钛薄膜的原位制备及其光电催化性能研究[D]. 四川: 西南石油大学, 2012.
OU Ben. In-situ preparation of titanium dioxide thin films and their photocatalytic properties[D]. Sichuan: Southwest Petroleum University, 2012.

[28] 聂海晨. 溶液组分及封闭工艺对铝合金微弧氧化膜层绝缘性能的影响研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2017.

NIE Hai-chen. Study on the effect of solution composition and sealing process on the insulation properties of micro-solitary oxide film on aluminium alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017.

[29] 宋仁国. 微弧氧化技术的发展及其应用[J]. 材料工程, 2019, 47(3): 50-62.
SONG Ren-guo. Development and application of micro-arc oxidation technology[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(3): 50-62.

[30] XUE W, WANF C, LI Y, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy[J]. Materials letters, 2002, 56(5): 737-743.

[31] 李淑华, 程金生, 尹玉军. LY12Al 合金微弧氧化过程中电流和电压变化规律[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(6): 362-364.
LI Shu-hua, CHENG Jin-sheng, YIN Yu-jun. The variation of current and voltage during micro-arc oxidation of LY12Al alloy[J]. Corrosion science and protection technology, 2001, 13(6): 362-364.

[32] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, HAMGHALAM P, et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications[J]. Journal of magnesium and alloys, 2017, 5(1): 74-132.

[33] MI T, JIANG B, LIU Z, et al. Plasma formation mechanism of microarc oxidation[J]. Electrochimica acta, 2014, 123: 369-377.

[34] 陈宏, 郝建民, 冯忠绪. 微弧氧化机理及电击穿模型[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2008, 28(5): 116-119.
CHEN Hong, HAO Jian-min, FENG Zhong-xu. Micro-arc oxidation mechanism and electrical discharge model[J]. Journal of Chang'an University (natural science edition), 2008, 28(5): 116-119.

[35] DUNLEAY C S, GOLOSNOY I O, CURRAN J A, et al. Characterisation of dischargeevents during plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(22): 3410-3419.

[36] ALBELLA J M, MONTERO I, MARTINEZ-DUART J M. A theory of avalanche breakdown duringanodic oxidation[J]. Electrochimica acta, 1987, 32(2): 255-258.

[37] IKONOPISOV S, GIRGINOV A, MACHKOVA M. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films[J]. Electrochimica acta, 1977, 24(10): 1077-1082.

[38] IKONOPISOV S, GIRGINOV A, MACHKOVA M. Electrical breakdown of barrier anodic films during their formation[J]. Electrochim acta,1979, 24(4): 451-456.

[39] KLEIN N. Electrical breakdown mechanisms in thin insulators[J]. Thin solid films, 1978, 50: 223-232.

[40] ALBELL J M, MONTERO I, MARTINEZ-DUART J M. Dielectric breakdown processes in anodic Ta_2O_5 and related oxides[J]. Materials science, 1991, 26: 3422-3432.

[41] VAN T B, BROWN S D, WIRTZ G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. American Ceramic Society Bulltin (United States), 1977, 56(6): 563-566.

[42] YONG L. space charge in formation of anodic oxide films[J]. Acta metallurgica sinica, 1955, 4(1): 100-101.

[43] YAHALOM J, ZAHAVI J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on A1, Ta and Ti[J]. Electrochimica acta, 1970, 15(9): 1429-1435.

[44] YAHALOM J, ZAHAVI J. Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses[J]. Electrochimica acta, 1971, 16(5): 603-607.

[45] 陈志民. 现代化学转化膜技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
CHEN Zhi-min. Modern chemical conversion membrane technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.

[46] 高镜涵, 李菲晖, 巩运兰, 等. 铝合金阳极氧化技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 18-23.
GAO Jing-han, LI Fei-hui, GONG Yun-lan, et al. Recent research progress of surface treatments and anodic oxidation of aluminum alloys[J]. Plating & finishing, 2018, 40(8): 18-23.

[47] 陈晶, 成阳, 陈东琛, 等. 铝及铝合金阳极氧化的发展现状[J]. 江西化工, 2019(4): 44-46.
CHEN Jing, CHENG Yang, CHEN Dong-chen, et al. Development status of anodic oxidation of aluminum and aluminum alloys[J]. Jiangxi chemical industry, 2019(4): 44-46.

[48] 魏向禹, 惠鑫刚, 梁智国. 铝合金表面微弧氧化与阳极氧化工艺介绍[J]. 中国金属通报, 2017(9): 69-70.
WEI Xiang-yu, HUI Xin-gang, LIANG Zhi-guo. Introduction of microarc anodic oxidation process on aluminum alloy surface[J]. China metal bulletin, 2017(9): 69-70.

[49] MATYKINA E, ARRABAL R, SCURR D J, et al. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using 18O tracer[J]. Corrosion science, 2010, 52(3): 1070-1076.

[50] SONG Y, DONG K, SHAN D, et al. Study of the formation process of titanium oxides containing micro arc oxidation film on Mg alloys[J]. Applied surface science, 2014, 314: 888-895.

[51] YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, ASHITKOV R V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys[J]. Ceramics international, 1998, 24(1): 1-6.

[52] YEROKHIN A L, SHATROV A, SAMSONOV V, et al. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process[J]. Surface and coatings technology, 2005, 199(2/3): 150-157.

[53] WALSH F C, LOW C T J, WOOD R J K. et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys[J]. Transactions of the IMF, 2009, 87(3): 122-135.

[54] GODJA N, KISS N, LCKER C H, et al. Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties[J]. Tribology international, 2010, 43(7): 1253-1261.

[55] LONYUK B, APACHITEI I, DUSZCZYK J. The effect

of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(21): 8688-8694.

[56] 裘建军, 辛铁柱, 罗晶, 等. 铝及铝合金微弧氧化技术的特点及应用[J]. 航天制造技术, 2002(4): 44-47.
XI Jian-jun, XIN Tie-zhu, LUO Jing, et al. Characteristics and application of micro-arc oxidation technology for aluminum and aluminum alloy[J]. Aerospace manufacturing technology, 2002(4): 44-47.

[57] TAVARES M M, VITORIANO J O, DA S R C L, et al. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples[J]. Journal of materials research and technology, 2019, 8(2): 2141-2147.

[58] ZHANG Y, WU Y, CHEN D, et al. Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities[J]. Surface and coatings technology, 2017, 321: 236-246.

[59] 沈雁, 刘桂香, 谢荣. 电参数对 2A12 铝合金微弧氧化膜组织结构的影响[J]. 现代制造工程, 2019, 461(2): 65-69.
SHEN Yan, LIU Gui-xiang, XIE Rong. Effects of electrical parameters on microstructure of micro-arcoxidation coating prepared on 2A12 aluminum alloy[J]. Modern Manufacturing Engineering, 2019, 461(2): 65-69.

[60] 何海艳, 官远豪, 魏晓伟, 等. 六偏磷酸钠对 6061 铝合金微弧氧化陶瓷膜形貌及性质的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(4): 135-137.
HE Hai-yan, GUAN Yuan-hao, WEI Xiao-wei, et al. Influence of sodium hexametaphosphate on morphology and properties of MAO ceramic coating on 6061 aluminum alloy[J]. Hot working technology, 2019, 48(4): 135-137.

[61] 徐祗尚, 周强, 朱宗涛, 等. 脉冲频率对 A7N01P-T4 铝合金微弧氧化膜微观结构和耐蚀性的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 112-115.
XU Zhe-shang, ZHOU Qiang, ZHU Zong-tao, et al. Effects of pulse frequency on microstructure and corrosion resistance of Micro-arc oxidation coating on A7N01P-T4 aluminum alloy[J]. Hot working technology, 2019, 48(14): 112-115.

[62] DUDAREVA N, GALLYAMOVA R. The cnfluence of chemical composition of aluminum alloys on the quality of oxide layers formed by microarc oxidation[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 11: 89-94.

[63] DOS S S C, ANTUNES M L P, DALLA V L V O, et al. Use of waste foundry sand (WFS) to produce protective coatings on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of cleaner production, 2019, 222: 584-592.

[64] WEI X, HUANG H, SUN M, et al. Effects of honeycomb pretreatment on MAO coating fabricated on aluminum[J]. Surface and coatings technology, 2019, 363: 265-272.

[65] 王玉洁, 张鹏, 王选, 等. 氧气流量对 LY12 铝合金微弧氧化膜致密性的影响[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 86-92.
WANG Yu-jie, ZHANG Peng, WANG Xuan, et al. Effect of oxygen flow on compactness of micro-arc oxidation coatings on LY12 aluminum alloy[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(5): 86-92.

[66] LI K, LI W, ZHANG G, et al. Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic oxidation of eutectic Al-Si alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 790: 650-656.

[67] 阳超林, 鲁亮, 曲尧, 等. LD10 铝合金微弧氧化膜的生长及腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 70-77.
YANG Chao-lin, LU Liang, QU Yao, et al. Growth and corrosion behavior of micro-arc oxidation film on LD10 aluminum alloy[J]. China surface engineering, 2015, 28(2): 70-77.

[68] DU Chun-yan, ZHAO Hui, DAI Zhi-yong, et al. The preparation and properties of black coating by micro arc oxidation on 2A12 aluminum alloy[J]. Materials letters. 2019, 236: 723-726.

[69] SHAMSI F, KHORASANIAN M, BAGHAL S M L. Effect of potassium permanganate on corrosion and wear properties of ceramic coatings manufactured on CP-aluminum by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2018, 346: 63-72.

[70] 沈雁, 谢荣, 王天闻. CTAB 对海洋工程用 2Al2 铝合金表面微弧氧化膜组织和性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2019, 47(4): 32-39.
SHEN Yan, XIE Rong, WANG Tian-wen. The effects of CTAB on the microstructures and properties of micro-arc oxidation coating of 2Al2 for marine applications[J]. Light alloy fabrication technology, 2019, 47(4): 32-39.

[71] LU X, MOHEDANO M, BLAWERT C, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions-a review[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307: 1165-1182.

[72] LIU W, LIU Y, LIN Y, et al. Effects of graphene on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on D16T Al alloy[J]. Applied surface science, 2019, 475: 645-659.

[73] LEE K M, JO J O, LEE E S, et al. Incorporation of carbon nanotubes into oxide layer on 7075 Al Alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of electrochemistry society, 2011, 158(10): C325-C328.

[74] 张宇, 赵燕伟, 宋仁国. ZL101A 铝合金微弧氧化纳米陶瓷涂层耐腐蚀性能的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(6): 54-58.
ZHANG Yu, ZHAO Yan-wei, SONG Ren-guo. Study on corrosion resistance of nano-ceramic coating on ZL101A aluminum alloy by micro-arc oxidation[J]. Ordnance material science and engineering, 2018, 41(6): 54-58.

[75] HUANG Q, WU Z, WU H, et al. Corrosion behavior of ZnO-reinforced coating on aluminum alloy prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2019, 374: 1015-1023.

[76] ZHAO X, LIU J, ZHU J F, et al. Preparation and characterization of melamine-resin/organomelamineresin/organosilicon/Na^{+}-montmorillonite composite coatings on the surfaces of micro-arc oxidation of aluminum alloy[J]. Progress in organic coatings, 2019, 133: 249-254.

[77] MATYKINA E, ARRABAL R, MOHEDANO M, et al. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2017, 27(7): 1439-1454.

[78] 唐仕光, 陈泉志, 蒋智秋, 等. 激光重熔处理对铝合金微弧氧化膜组织与性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 157-164.
TANG Shi-guang, CHEN Quan-zhi, JIANG Zhi-qiu, et al. Effect of laser remelting on Microstructure and properties of micro-arc oxidation film on aluminium alloy[J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(12): 157-164.

[79] XIA W, LI N, DENG B, et al. Corrosion behavior of a sol-gel ZrO_2 pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized aluminum alloy[J]. Ceramics international, 2019, 45(8): 11062-11067.

[80] 李重阳, 刘道新, 叶作彦, 等. 微弧氧化与稀土铈盐封孔对 7A85 新型铝合金耐蚀和耐磨性能的影响[J]. 机械科学与技术, 2014, 33(1): 127-132.
LI Chong-yang, LIU Dao-xin, YE Zuo-yan, et al. Effects of micro-arc oxidation and rare earth cerium salt sealing on corrosion resistance and wear resistance of 7A85 new type aluminium alloy[J]. Mechanical science and technology for aerospace engineering, 2014, 33(1): 127-132.

[81] LI Z, CAI Z, CUI Y, et al. Effect of oxidation time on the impact wear of micro-arc oxidation coating on aluminum alloy[J]. Wear, 2019, 426: 285-295.

[82] 崔叶, 蔡振兵, 刘新龙, 等. 氧化时间对微弧氧化膜电接触微动磨损行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 188-194.
CUI Ye, CAI Zhen-bing, LIU Xin-long, et al. The effect of oxidation time on fretting wear behavior of micro-arc oxide film in electrical contact[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 188-194.

[83] EGORKIN V S, GNEDENKOV S V, SINEBRYUKHOV S L, et al. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 29-42.

[84] 于佩航, 朱鑫彬, 左佑, 等. 铝合金表面油胺/微弧氧化复合膜层的耐磨性[J]. 北京石油化工学院学报, 2018, 26(2): 1-4.
YU Pei-hang, ZHU Xin-bin, ZUO You, et al. Wear resistance of oleamine/micro-arc oxidation composite coating on aluminium alloy surface[J]. Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2018, 26(2): 1-4.

[85] 唐誉豪, 向东, 李东豪, 等. 含石墨烯纳米片电解液中电流密度对 2024 铝合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(7): 203-208.
TANG Yu-hao, XIANG dong, LI Dong-hao, et al. Effect of current density in electrolyte containing graphene nanosheets on properties of micro-arc oxidation film on 2024 aluminum alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(7): 203-208.

[86] 谢延楠, 程东, 邵书豪, 等. MoS_2/SiC 复合微弧氧化层的制备及性能[J]. 金属热处理, 2019, 44(5): 129-133.
XIE Yan-nan, CHENG Dong, SHAO Shu-hao, et al. Preparation and properties of MoS_2/SiC composite micro-arc oxidation layer[J]. Heat treatment of metals, 2019, 44(5): 129-133.

[87] 王玉洁, 张鹏, 杜云慧, 等. LY12 铝合金微弧氧化自润滑复合膜的制备与摩擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1730-1736.
WANG Yu-jie, ZHANG Peng, DU Yun-hui, et al. Preparation and friction properties of LY12 aluminum alloy self-lubricating composite film by micro-arc oxidation[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2018, 28(9): 1730-1736.

[88] ZHANG Y, ZHAO Y W, XIANG N, et al. Effect of borates and silicates on wearing properties of MAO coatings[J]. Surface review and letters, 2017, 24(5): 1750061.

[89] ZHANG X, ZHANG Y, CHANG L, et al. Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 132(2/3): 909-915.

[90] WASEKAR N P, JYOTHIRMAYI A, SUNDARARAJAN G. Influence of prior corrosion on the high cycle fatigue behavior of microarc oxidation coated 6061-T6 aluminum alloy[J]. International journal of fatigue, 2011, 33(9): 1268-1276.

[91] AO N, LIU D, ZHANG X, et al. Enhanced fatigue performance of modified plasma electrolytic oxidation coated Ti-6Al-4V alloy: Effect of residual stress and gradient nanostructure[J]. Applied surface science, 2019, 489: 595-607.

[92] YA H, WANG X, WANG Y, et al. Microarc oxidation coating combinedwith surface pore-sealing treatment enhances corrosion fatigue performance of 7075-T7351 Al alloy in different media[J]. Materials, 2017, 10(6): 609.

[93] DAI W B, YUAN L X, LI C Y, et al. The effect of surfaceroughness of the substrate on fatigue life of coated aluminum alloy by micro-arcoxidation[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 765: 1018-1025.

[94] KRISHNA L R, MADHAIV Y, SAHITHI T, et al, Influence of prior shot peening variables on the fatigue life of micro arc oxidationcoated 6061-T6 Al alloy[J]. International journal of fatigue, 2018, 106: 165-174.

[95] WEN L, WANG Y, JIN Y, et al, Design and characterization of SMAT-MAO compositecoating and its influence on the fatigue property of 2024 Al alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(7): 1582-1587.

[96] ASQUITH D T, YEROKHIN A L, YATES J R. et al. Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy[J]. Thin solid films, 2006, 515(3): 1187-1191.

[97] DAI W, LIU Z, LI C, et al. Fatigue life of micro-arc oxidation coated AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys[J]. International journal of fatigue, 2019, 124: 493-502.

[98] DAI W, LI C, HE D, et al. Influence of duty cycle on fatigue life of AA2024 with thin coating fabricated by micro-arc oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2019, 360: 347-357.