不同工艺参数对微弧氧化医用纯锌表面微观组织和性能的影响

张昕，王婷，白晶，薛烽，储成林

（东南大学，南京 211189）

摘 要：目的 通过控制微弧氧化工艺参数来优化纯锌的耐蚀性，以实现临床降解的可控性。**方法** 通过设置正向电压、反应时间、占空比、负向电压和分段处理等，在纯锌表面制备微弧氧化膜层。利用扫描电镜（SEM）观察膜层的表面形貌和截面厚度，结合能谱仪（EDS）和 X 射线衍射仪（XRD）分析膜层元素和相结构，采用表面张力测量仪和电化学极化曲线分析润湿性和耐蚀性。**结果** 通过提高正向电压，降低占空比，控制处理时间和负向电压，可有效降低膜层孔隙率和腐蚀速度。微弧氧化处理可明显增强试样表面亲水性，分段处理对润湿性和耐蚀性有显著影响。当正向电压为 300 V，占空比为 10%，反应时间为 5 min，负向电压为–100 V 时，可获得亲水性好、耐蚀性强的微弧氧化膜层，其孔隙率为 10.95%，膜层厚度为 5.29 μm，腐蚀电流密度达 5.74×10^{-6} A/cm^2。**结论** 微弧氧化处理可明显增强纯锌表面润湿性，可通过调节不同微弧氧化工艺参数改变膜层结构，优化其亲水性和耐蚀性。

关键词：锌；微弧氧化；耐蚀性；润湿性；表面处理

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)02-0039-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.005

Effects of Different Technological Parameters on Surface Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidized Medical Pure Zinc

ZHANG Xin, WANG Ting, BAI Jing, XUE Feng, CHU Cheng-lin

(Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: This paper aims to achieve the medical degradation controllability by optimizing the corrosion resistance of pure zinc through controlling the technological parameters of micro-arc oxidation. By setting different technological parameters such as positive voltage, reaction time, duty cycle, negative voltage and subsection treatment, a micro-arc oxidation (MAO) film was formed on the surface of pure zinc. The surface morphology and section thickness of the MAO film were observed by scanning electron microscopy (SEM). Elements and phase structure of the MAO film were analyzed by energy disperse spectroscopy

收稿日期：2020-10-14；**修订日期：**2021-01-22

Received：2020-10-14；**Revised：**2021-01-22

基金项目：国家自然科学基金（51771054）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771054)

作者简介：张昕（1993—），女，博士，主要研究方向为生物医用金属锌合金。

Biography：ZHANG Xin (1993—), Female, Doctor, Research focus: bio-medical metallic zinc alloys.

通讯作者：储成林（1972—），男，博士，教授，主要研究方向为生物医用金属材料。邮箱：clchu@sen.edu.cn

Corresponding author：CHU Cheng-lin (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: bio-medical metallic materials. E-mail: clchu@sen.edu.cn

引文格式：张昕，王婷，白晶，等. 不同工艺参数对微弧氧化医用纯锌表面微观组织和性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 39-47.

ZHANG Xin, WANG Ting, BAI Jing, et al. Effects of different technological parameters on surface microstructure and properties of micro-arc oxidized medical pure zinc[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 39-47.

(EDS) and X-ray diffraction (XRD). The wettability and corrosion resistance were analyzed by surface tension meter and electrochemical polarization curve. The results show that the porosity and corrosion rate of the film could be effectively reduced by increasing the positive voltage, reducing the duty cycle and controlling the treatment time and negative voltage, the micro-arc oxidation treatment can increase the hydrophilicity of the sample surface, and the segmented treatment has a significant effect on wettability and corrosion resistance. When the positive voltage is 300 V, the duty cycle is 10%, the reaction time is 5 min, and the negative voltage is –100 V, the MAO films with strong hydrophilicity and good corrosion resistance can be formed. The film has a porosity of 10.95%, a film thickness of 5.29 μm and a corrosion current density of 5.74×10^{-6} A/cm^2. Therefore, it is concluded that the micro-arc oxidation treatment can obviously enhance the hydrophilicity of pure zinc surface, and the film structure can be changed by adjusting different technological parameters of the micro-arc oxidation, so as to optimize its wettability and corrosion resistance.

KEY WORDS: zinc; micro-arc oxidation; corrosion resistance; wettability; surface treatment

近年来，锌及锌基合金成为生物医用可降解金属的研究热点[1-3]。Zn 的标准电极电位（–0.763 V）正好介于 Mg（–2.372 V）和 Fe（–0.447 V）之间，理论上降解速度适宜，体内体外实验均证实了这点[4-6]。其次，Zn 作为人体内含量第二大的微量元素，是多种酶的组成成分，参与免疫系统和神经系统等几乎所有的代谢活动，腐蚀产物（ZnO、$Zn(OH)_2$等）也安全无毒，具有良好的生物相容性。Bowen 等[7]证明，Zn 可以阻碍癌细胞增殖，防止支架内再狭窄。Henning[8]发现，Zn 具有良好的抗动脉粥样硬化的功能。腐蚀产物 ZnO 可帮助新血管的生成，而血管生成是组织愈合的关键[9]。此外，Zn 熔点低（420 ℃），熔融态的反应活性比 Mg 低，具有良好的热处理加工性能[10]。基于以上优点，锌及锌基合金被国内外科研团队广泛关注。

对比镁基合金与铁基合金，纯锌具备较为适中的腐蚀降解速率，目前已有不少关于锌合金化的研究，例如 Zn-Li[7]、Zn-Mg[11]、Zn-Ca[12]等。在临床使用时，锌合金降解速率的调控，需要根据具体的应用环境来处理。例如作为支架材料时，植入初期需要提供一定的机械支撑，降解速率不宜过快，后期应尽快降解，利于机体性能的修复[7,13]。微弧氧化作为一种表面处理工艺，可有效改善合金的耐腐蚀性[14-19]。目前，只有少量研究将微弧氧化技术应用于纯锌及锌合金，但均未全面系统地研究微弧氧化工艺对膜层性能的影响[20-23]。王严等人[20]主要研究了电压、占空比和微弧氧化时间对微弧氧化膜层腐蚀和磨损性能的影响，发现低电压可获得较好的耐蚀性和耐磨损性能。Yuan 等人[21]研究了正向电压对膜层结构成分的影响，发现微弧氧化膜层会促进基体腐蚀。Emmanuel Rocca 等人[22]发现电解液浓度和添加物种类显著影响膜层耐蚀性，不同浓度的 KOH 电解液导致腐蚀电流密度变化规律不同。Stevan 等人[23]利用光谱学研究发现了等离子体电解氧化技术制备的 ZnO 膜层结构组成（结晶的纤锌矿型）、元素成分（Zn、Si、O）和缺陷水平。

微弧氧化的工艺参数包括电解质种类和浓度、温度、时间、电压、电流密度、占空比等[24-28]。本文采用控制变量法设计实验，选择正向电压、反应时间、占空比、负向电压、分段处理等主要影响因素，探索这些参数的改变对微弧氧化处理膜层孔隙率、润湿性及耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

选用高纯锌（99.999%）作为基片，基片尺寸为 60 mm×15 mm×2 mm。将试样置于酒精中超声清洗 10 min，依次采用 400#、800#、1000#、1500#、2000# 的 SiC 砂纸打磨抛光，再次超声清洗 10 min，吹干备用。

采用型号为 MAO-30KW 的微弧氧化设备。电解液主要成分为：75 g/L 磷酸钠，225 g/L 硅酸钠，30 g/L 氢氧化钠。试样与电源正极相连，作为反应的阳极，电解槽与电源负极相连，作为阴极。通过调节正向电压、反应时间、占空比、负向电压、处理方式，制备了不同条件下的微弧氧化处理试样，条件设定如表 1 所示。表 1 中的试样 1、2、3 分别为不同正压下（200、

表 1 微弧氧化工艺参数

Tab.1 Technological parameters of micro-arc oxidation

Number	Positive voltage/V	Negative voltage/V	Duty cycle/%	Reaction time/min
1	200	0	10	5
2	300	0	10	5
3	400	0	10	5
4	300	0	10	3
5	300	0	10	10
6	300	0	20	5
7	300	0	30	5
8	300	–50	10	5
9	300	–100	10	5
10	300	–150	10	5
11	200+300	0	10	5（1+4）
12	300+200	0	10	5（1+4）

300、400 V）的微弧氧化处理试样，即不同正压组；试样 4、2、5 为不同反应时间组（3 min、5 min、10 min）；试样 2、6、7 为不同占空比组（10%、20%、30%）；试样 2、8、9、10 为不同负压组（0、–50、–100、–150 V）；试样 2、11、12 为分段处理组：2 号试样是在 300 V 正压下反应 5 min；11 号试样是在 200 V 正压下反应 1 min 后，再在 300 V 正压下反应 4 min；12 号试样是在 300 V 正压下反应 1 min 后，再在 200 V 正压下反应 4 min。

1.2　表征与分析

使用 PHilips XL30 FEG 场发射扫描电镜（SEM）结合能谱仪（EDS），观察纯锌及其微弧氧化膜层的表面腐蚀形貌和截面微观形貌。通过 Image pro plus 软件，统计膜层表面孔隙率和截面厚度。采用 Bruker D8-Discover X 射线衍射仪（XRD）对微弧氧化膜层的相组成进行分析。使用光 OSA100 表面张力测量仪测试微弧氧化处理后的纯锌表面润湿角，并与未处理的纯锌进行对比。选择 Versastat3F 普林斯顿电化学工作站对试样进行电化学测试，采用标准三电极方法测试其耐蚀性。

2　实验结果与分析

2.1　不同参数对微弧氧化层形貌和孔隙率的影响

不同参数处理下的微弧氧化试样微观表面形貌和截面形貌如图 1 和图 2 所示。使用 Image pro plus 对各个参数组的微弧氧化膜层进行孔隙率分布的统计，结果如表 2 所示。

不同正压组（200、300、400 V）微弧氧化处理试样的膜层表面形貌和截面形貌分别如图 1a、b、c 和图 2a、b、c 所示。当电压为 200 V 时，因输入电压未达到临界值，无法击穿纯锌表面生成的阳极氧化膜层，试样表面仅有一层很薄的绝缘氧化膜，并且氧化膜层覆盖不完整，部分区域有熔融物凝固，表面形貌粗糙度较大。随着电压增大到 300 V 时，纯锌试样膜层表面完整，厚度增加，出现典型的“火山口”形貌，孔直径较小，较为均匀地分布于试样表面，孔隙率为 12.38%。孔洞生成的主要原因是当电压超过击穿电压时，熔融物以及产生的气体从表面喷出。当电压增加到 400 V 时，膜层明显增厚，截面较疏松多孔，表面孔洞的数量有明显减少，但直径增加，孔从椭圆状变为比较规整的圆形，孔洞之间未相互连接，整体分布较为均匀。这是因为电压对膜层的击穿能力增加，使更多的熔融物与气体被喷出，孔径变大，孔洞数量变少，孔隙率随着电压增加而增加，在电压为 400 V 时，达到 12.95%。

不同时间组（3、5、10 min）的试样膜层形貌分别如图 1d、b、e 所示。从图中可以看出，在不同处理时间下，表面都出现了典型的“火山口”形貌，而且孔洞分布较为均匀，膜层整体比较致密。当处理时间为 3 min 时，虽然孔隙率较低，但因处理时间较短，膜层表面孔洞大小不一，分布不均匀，部分区域孔洞聚集，膜层表面不平整。当处理时间增加至 5 min 时，反应时间充足，纯锌表面的氧化物与基体充分熔融并冷却，孔洞数量随反应时间增加而增加，整体孔洞分布较为均匀，孔洞相互连接。随着处理时间增加到 10 min 时，孔洞的数量显著降低，但直径增加。这主要是因为随着反应时间增加，孔洞数量会先增加，随着表面生成的熔融物不断被喷离出基体，孔洞随之扩大，同时小孔相互连接聚集成大孔，导致孔洞数量降低，直径增加，孔隙率增至 16.45%。

图 1b、f、g 和图 2b、f、g 为不同占空比组（10%、20%、30%）的膜层表面形貌和截面形貌。随着占空比增加，膜层表面孔隙和膜层厚度的直径增加。当占空比为 10%时，膜层表面孔径大小、深浅较为统一，整体尺寸较小，孔洞之间相互独立。当占空比增大到 20%，微弧氧化表面孔洞开始相互连接，呈现长条状，孔洞的深浅不一，大孔中包着小孔，孔隙率增至 15.06%。当占空比为 30%时，表面孔洞直径差距较大，小孔洞倾向于相互连接，形成形状不均匀的大孔，孔隙率达到 35.68%，膜层有开裂脱落现象。并且随着占空比增加，微区放电时间延长，冷却时间缩短，纯锌表面的熔融物质增多，冷却时间不够充足，表面出现了细小的裂缝。

表 2　不同参数组 Image pro plus 处理后的膜层表面孔隙率和厚度

Tab.2 Surface porosity and thickness of film after image pro plus treatment under different parameter groups

Different parameter groups		Surface porosity/%	Film thickness/μm
Positive voltage group	200 V	—	—
	300 V	12.78	5.22
	400 V	13.95	17.40
Reaction time group	3 min	6.21	6.71
	5 min	12.78	5.22
	10 min	16.45	7.62
Duty cycle group	10%	12.78	5.22
	20%	15.06	7.46
	30%	35.68	12.82
Negative voltage group	–50 V	10.54	5.15
	–100 V	10.95	5.29
	–150 V	13.49	8.20
Subsection treatment group	300 V	12.78	5.22
	200 V+300 V	13.43	12.71
	300 V+200 V	7.60	6.77

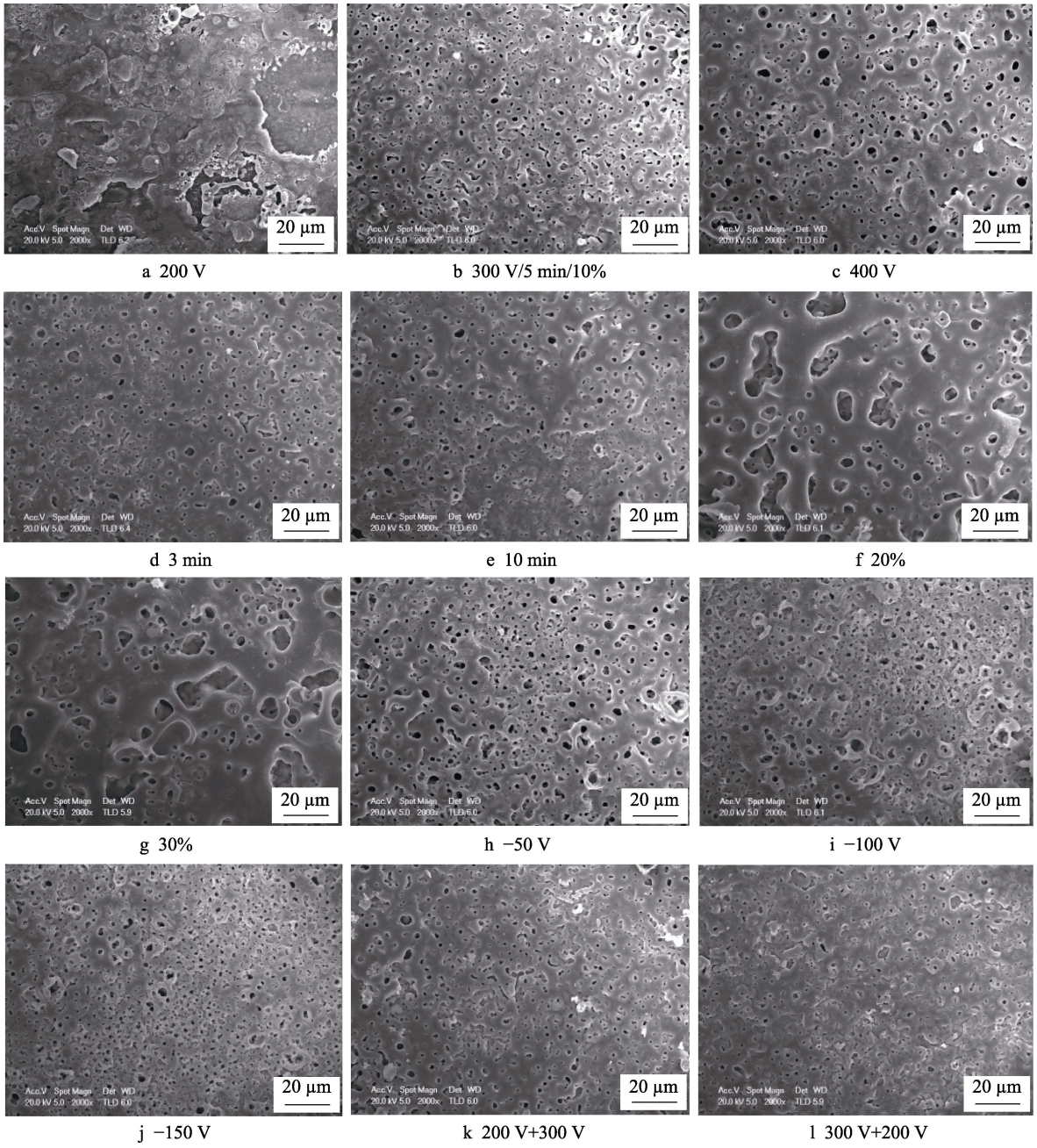


图 1　不同参数下微弧氧化涂层的表面形貌：不同正压组(a、b、c)，不同反应时间组(d、b、e)，不同占空比组(b、f、g)，不同负压组(b、h、i、j)，分段处理组(k、l)

Fig.1 Surface morphology of micro-arc oxidation film under different parameters: different positive voltage groups (a, b, c); different reaction time groups (d, b, e); different duty cycle groups (b, f, g); different negative voltage groups (b, h, I, j); subsection treatment groups (k, l)

在微弧氧化处理中，负向电压的贡献主要是促进击穿表面钝化层。不同负压组（0、–50、–100、–150 V）试样的膜层形貌如图 1b、h、i、j 和图 2b、h、i、j 所示。随着负压增加，表面孔径大小无明显变化，孔洞的形状由较为规整的圆形逐渐变为周围粗糙的不规则圆形，孔洞由相互连接转变为相互独立分布，膜层厚度和表面粗糙度随之增加，孔洞数量降低。当负压为 0 V 时，孔洞相互连接形成条状结构，表面粗糙度较低，膜层厚度薄，较为致密。当负压达到–50 V 时，孔洞相互孤立存在，表面粗糙度增加，出现层状的熔融物，并且表面存在细小裂纹，膜层靠近基体的区域较为致密，靠近表面的区域比较疏松。随着负压达到–100 V 时，膜层表面粗糙度继续增加，孔洞数量略微有所降低，表面层状熔融物数量更多，膜层厚度增加，外部更加疏松多孔。当负压达到–150 V，膜层表面更为粗糙，孔洞数量显著降低，孔隙率增至 13.49%，膜层外部出现开裂脱落现象。

分段处理的微弧氧化膜层表面形貌如图 1b、k、l 所示。从图中可以看出，200 V+300 V 分段处理的试样出现大孔嵌套小孔，孔洞纵向连接，并且膜层表面

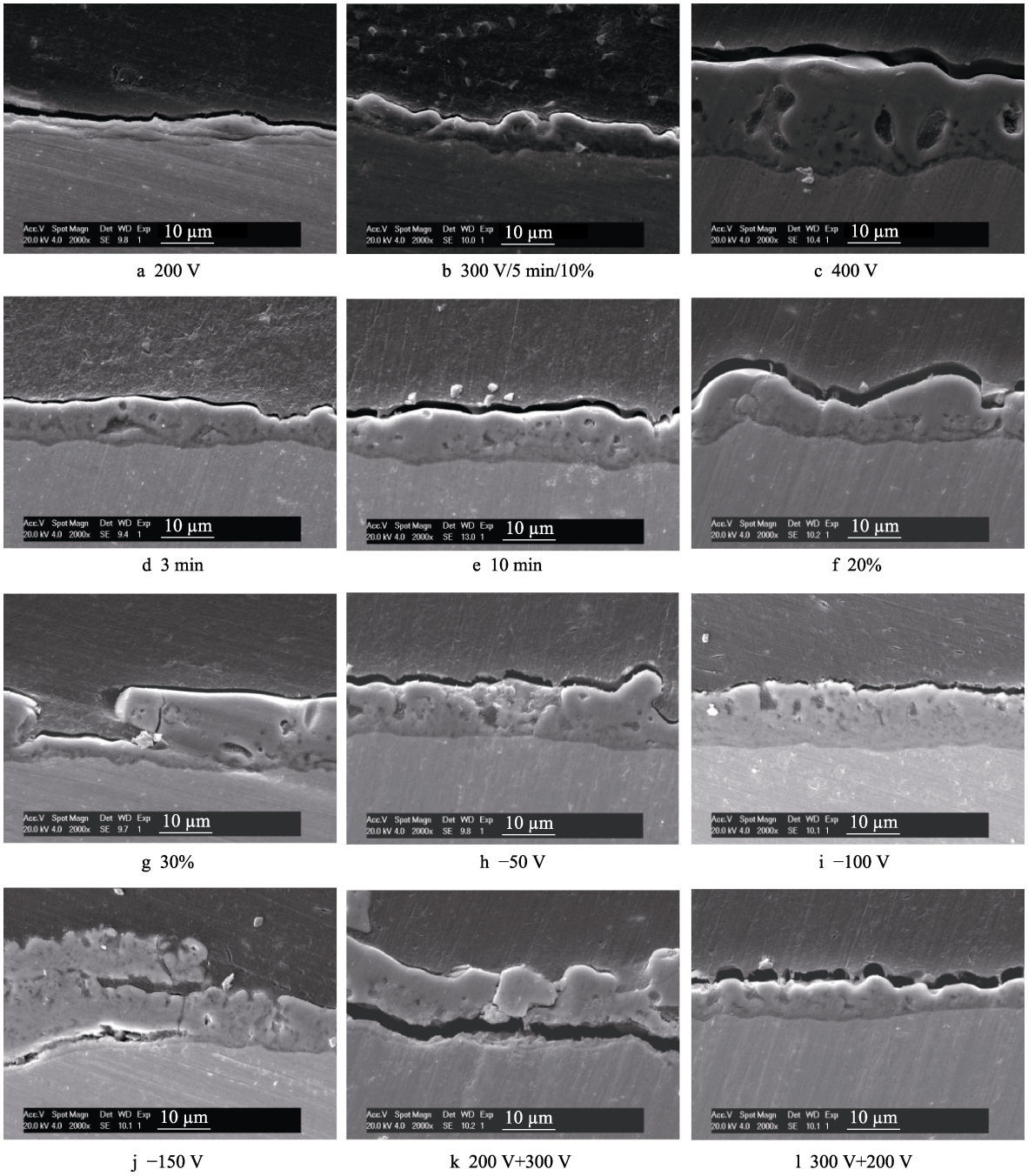


图 2　不同参数下微弧氧化涂层的截面形貌: 不同正压组(a、b、c)，不同反应时间组(d、b、e)，不同占空比组(b、f、g)，不同负压组(b、h、i、j)，分段处理组(k、l)

Fig.2 Cross-sectional morphology of MAO films under different parameters: different positive voltage groups (a, b, c); different reaction time groups (d, b, e); different duty cycle groups (b, f, g); different negative voltage groups (b, h, I, j); subsection treatment groups (k, l)

凹凸不平。这是因为不同电压对膜层的击穿能力不同，在表面留下的孔径大小不同，后一阶段突然增加的电压在击穿膜层后，会在前一阶段的孔洞中生成新的孔洞。300 V+200 V 分段处理的试样表面孔洞也相互连接，呈现条状或者不规则状，但孔隙率减小至 7.60%，膜层表面相对平整。这是因为前期是在 300 V 高压下，对膜层击穿能力较强，膜层生长速率较快，前期反应在纯锌表面已经凝固覆盖了一层氧化物膜层。后期电压为 200 V，电压降低和膜层厚度增加，均会降低微弧对膜层的击穿能力，使得孔隙率较低。

2.2　膜层表面成分分析

通过观测表面形貌，计算孔隙率，发现当正向电压为 300 V，占空比为 10%，处理时间为 10 min 时，样品表面膜层较厚，表面平整，与基体结合紧密。对其截面进行观测，横截面形貌和线扫结果如图 3 所

示，从基体向着膜层最外层进行线扫描（白色箭头方向）。从图中可以看出，氧化膜层与基体界面结合较好，膜层内部有孔洞，表面较平整，经测量，膜层平均厚度为 7.62 μm。由线扫描结果可以看出，Zn 元素含量沿扫描方向逐渐降低，而 C、O、Si 元素含量逐渐增加，Zn、C、O、Si 元素整体保持在较为稳定的范围。大致可以推测，纯锌在微弧氧化后，表面的物质为 ZnO 和 $ZnSiO_3$。

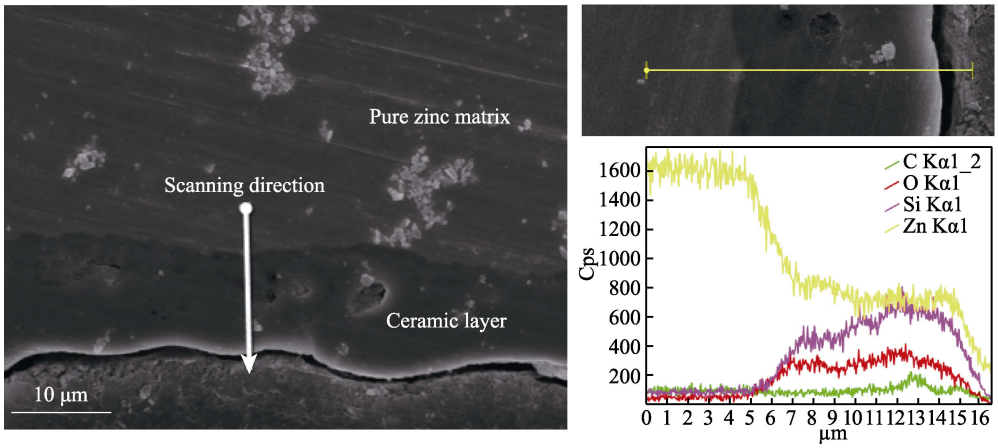


图 3　微弧氧化试样横截面形貌及其线扫结果

Fig.3 Cross-sectional morphology and line scan of micro-arc oxidation sample

对微弧氧化试样的膜层进行 XRD 平行光测试，测试结果如图 4 所示。标定结果表明，微弧氧化后，纯锌表面物相有 ZnO 和 $ZnSiO_3$。试样进行微弧氧化时，发生微区弧光放电，并释放出巨大的能量，使基体中的 Zn 原子在高温下微区熔融，同时在电解液的冷却作用下，与吸附在合金表面的氧原子迅速结合，生成 ZnO 并沉积在样品表面。$ZnSiO_3$ 是电解液中的 SiO_3^{2-}吸附沉积在膜层表面，与 Zn 离子结合生成。

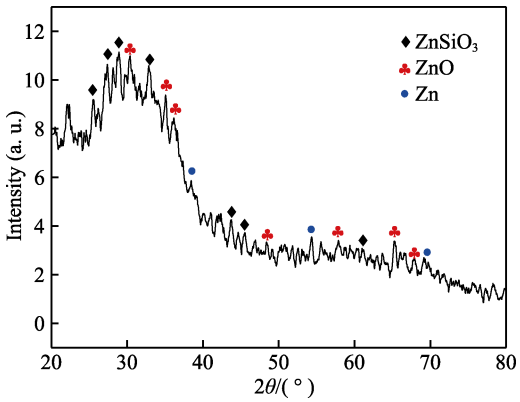


图 4　微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD of micro-arc oxidation film

2.3　不同参数对微弧氧化后膜层润湿角的影响

对不同参数处理后的膜层表面进行润湿角测试（图 5），数值统计结果如图 6 所示。润湿角越小，亲水性越好。未经处理的纯锌表面呈现疏水性。经微弧氧化处理后，膜层表面润湿性明显改善，在多组参数下，润湿角接近 0°，表现出超亲水性。这一方面是由于微弧氧化涂层的亲水基团，另一方面是涂层的粗糙度和孔隙率也提高了其润湿性。

其中，有四个参数下润湿角数值略微较大，分别是正向电压 400 V、占空比 30%、分段处理 200 V+300 V 与 300 V+200 V，其润湿角均在 30°~60°之间。分析认为，这可能与表面孔隙率以及孔径大小有关。细小孔洞的存在，可在一定程度上使水滴在表面有更好的润湿性。正向电压为 400 V 的样品，孔隙率过高，使膜层表面亲水性变差；占空比为 30%的样品，表面孔径尺寸过大，导致水滴在膜层表面无法较好地铺展开，使膜层润湿角略大。分段处理的两组样品表面虽然孔隙率均在 10%左右，但由于处理过程中电压发生突变，导致膜层表面粗糙度较大，缺陷较多，亲水性变差。

2.4　不同参数对微弧氧化后膜层耐蚀性的影响

图 7 为微弧氧化纯锌试样在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线。使用 Tafel 直线外推法得到腐蚀电位 E_{corr} 与腐蚀电流密度 J_{corr}，数值如表 3 所示。结合图 7 和表 3 分析，与纯锌的腐蚀电位 E_{corr}（–1.21 V）和腐蚀电流密度 J_{corr}（1.54×10^{-5} A/cm^2）进行对比，发现微弧氧化可改变腐蚀电流密度，从而影响其耐蚀性。电流密度越低，耐蚀性越好。

当改变正向电压参数时，其动电位极化曲线如图 7a 所示。随着电压增加，曲线整体向着左上方移动。

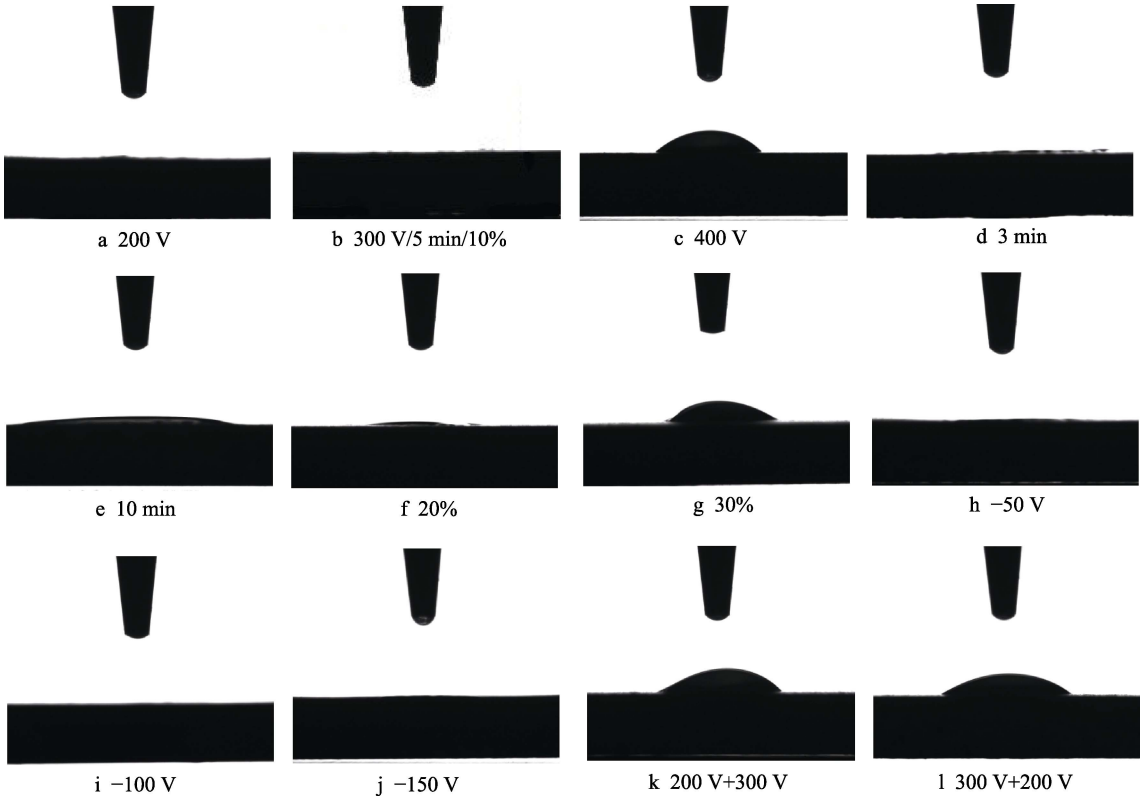


图 5　不同微弧氧化参数下膜层的润湿角测试: 不同正压组(a、b、c)，不同反应时间组(d、b、e)，不同占空比组(b、f、g)，不同负压组(b、h、i、j)，分段处理组(k、l)

Fig.5 Wetting angle tests under different micro-arc oxidation parameters: different positive voltage groups (a, b, c); different reaction time groups (d, b, e), different duty cycle groups (b, f, g); different negative voltage groups (b, h, i, j); subsection treatment groups (k, l)

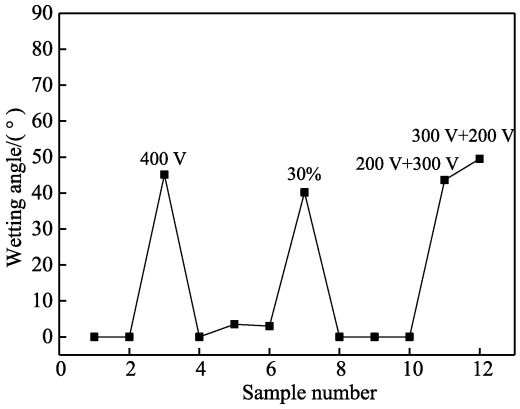


图 6　不同微弧氧化参数下膜层的润湿角数值

Fig.6 Wetting angle values of films under different micro-arc oxidation parameters

根据表 3 中的数据，随着正向电压增加，腐蚀电流密度呈下降趋势。而当正向电压为 200 V 时，因为电压过低，样品表面膜层不完整，粗糙度高，反而会加速试样腐蚀，腐蚀电流密度低于纯锌试样电流密度。但当电压超过击穿电压后，膜层完整覆盖在样品表面，致密度增加，腐蚀电流密度降低，耐蚀性增加，腐蚀速率降低，膜层具有一定的保护作用，增强了样品的耐蚀性。

不同时间组的动电位极化曲线如图 7b 所示。随着处理时间增加，整体曲线先向右下方移动，后向着左上方移动，腐蚀电流密度 J_{corr} 先升后降，腐蚀速率先提高后减缓。这是因为当处理时间较短时，形成的疏松膜层耐蚀性降低。随着反应时间延长，膜层厚度增加，致密度提高，较厚的厚度以及内部较好的致密性使得膜层对基体有较好的保护性，微弧击穿膜层与基体的难度增加，故试样耐蚀性增加，腐蚀速率变慢。

当改变占空比参数时，其动电位极化曲线如图 7c 所示。随着占空比增加，整体曲线向着右下方移动，腐蚀电流密度 J_{corr} 呈上升趋势，耐蚀性变差。占空比增加，膜层的氧化时间延长，膜层虽然厚度增加，但是电压不断击穿膜层表面，导致膜层内部闭孔等缺陷增加，膜层较为疏松，无法对基体进行较好地保护。

不同负向电压组的动电位极化曲线如图 7d 所示，随着负压增加，曲线整体先向着左上移动，后向着右下移动。根据表 3 中的数据，随着施加负压，电子电流导电，基体的耐蚀性升高，在某一参数下会对膜层有较好的保护作用，腐蚀电流密度 J_{corr} 逐渐变小，耐蚀性变好。但当负向电压过高时，电击穿过于剧烈，使膜层与基体结合不紧密，腐蚀速度加快，耐蚀性变差。

改变处理方式时，其动电位极化曲线如图 7e 所示。根据表 3 中的数据，与 300 V 正压处理 5 min 的

试样相比，200 V+300 V 分段处理的样品的整体曲线略有下降，腐蚀电流密度略高，耐蚀性变差。而先 300 V 高正压处理 1 min、再 200 V 低正压处理 4 min 的样品整体曲线上移，膜层更致密，腐蚀电流密度较小，耐蚀性显著提升。不同的分段处理方式对耐蚀性影响迥异。

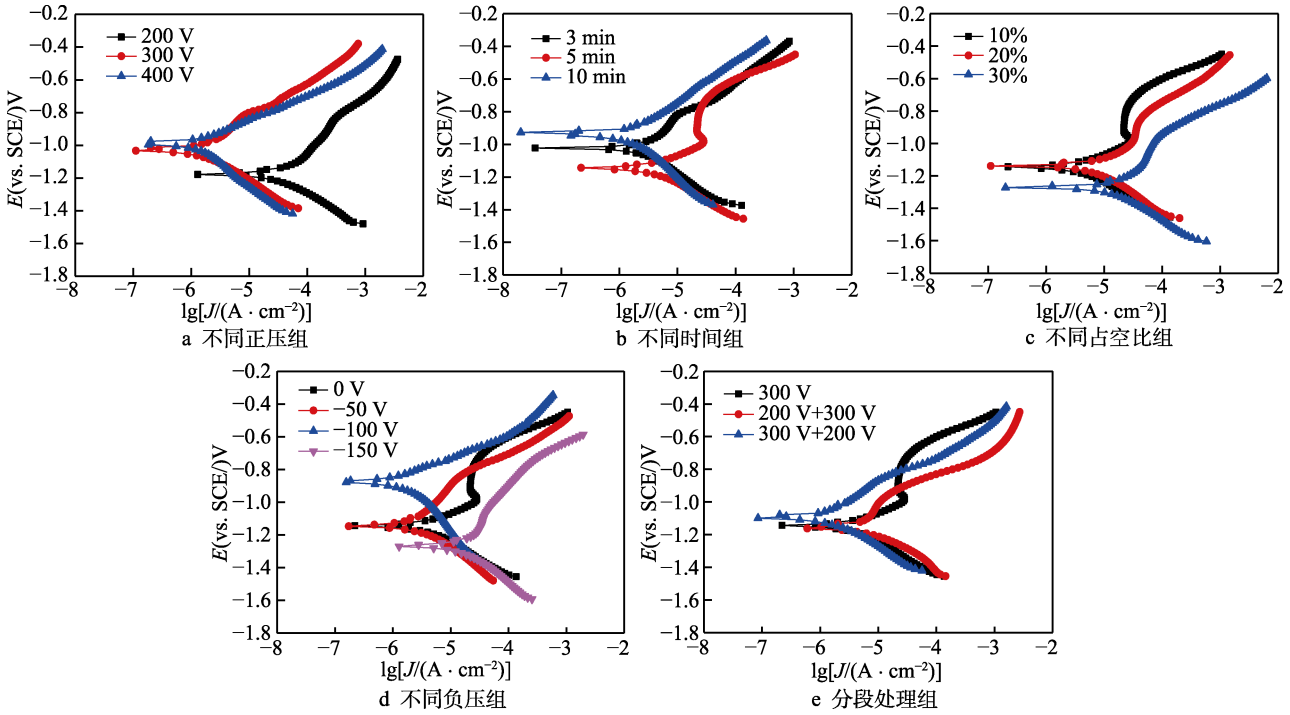


图 7　不同参数下的微弧氧化试样在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of micro-arc oxidation samples in Hank's solution under different parameters: a) different positive voltage groups; b) different time groups; c) different duty cycle groups; d) different negative voltage groups; e) subsection treatment groups

表 3　不同参数下的微弧氧化试样在 Hank's 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.3 Corrosion potential and corrosion current density of micro-arc oxidation samples in Hank's solution under different parameters

Different parameter groups		E_{corr}/V	J_{corr}/(A·cm^{-2})
Positive voltage group	200 V	−1.30	1.79×10^{-5}
	300 V	−1.28	1.67×10^{-5}
	400 V	−1.11	3.16×10^{-6}
Reaction time group	3 min	−1.18	1.03×10^{-5}
	5 min	−1.28	1.67×10^{-5}
	10 min	−1.11	5.30×10^{-6}
Duty cycle group	10%	−1.28	1.67×10^{-5}
	20%	−1.29	2.72×10^{-5}
	30%	−1.32	2.66×10^{-5}
Negative voltage group	−50 V	−1.25	7.88×10^{-6}
	−100 V	−1.06	5.74×10^{-6}
	−150 V	−1.31	1.63×10^{-5}
Subsection treatment group	300 V	−1.28	1.67×10^{-5}
	200 V+300 V	−1.26	2.34×10^{-5}
	300 V+200 V	−1.22	5.91×10^{-6}

3　结论

1）当正向电压为 300 V，占空比为 10%，处理时间为 5 min，负向电压为–100 V 时，可获得孔隙率低、厚度适中、亲水性好且耐蚀性强的微弧氧化膜层。纯锌的微弧氧化膜层主要由 ZnO 和 $ZnSiO_3$ 构成。

2）不同的微弧氧化工艺参数明显影响膜层性能。当正向电压未达到击穿电压时，无法击穿纯锌表面生成阳极氧化膜层。当超过击穿电压后，随着正向电压升高，膜层厚度增加，耐蚀性变好，但孔隙率略有升高，亲水性变差。随着反应时间延长、占空比增加和负向电压提高，膜层整体呈现厚度增加，孔隙率升高，亲水性变差的趋势。占空比增大会导致膜层耐蚀性变差，处理时间和负向电压变化亦会影响膜层耐蚀性。不同的分段处理工艺对膜层厚度、孔隙率、亲水性和耐蚀性有明显影响。

参考文献：

[1]　SU Y C, IRSALAN C, WANG Y D, et al. Zinc-based biomaterials for regeneration and therapy[J]. Trends in biote-

chnology, 2019, 37(6): 428-441.

[2] MOSTAES E, MALGORZATA S J, DRELICH J W, et al. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications[J]. Acta biomaterialia, 2018, 71: 1-23.

[3] LI R, WANG L, KONG D, et al. Recent progress on biodegradable materials and transient electronics[J]. Bioactive materials, 2017, 3(3): 322-333.

[4] WANG C, YANG H T, LI X, et al. In vitro evaluation of the feasibility of commercial Zn alloys as biodegradable metals[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 23: 909-918.

[5] CHENG J, LIU B, WU Y H, et al. Comparative in vitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals[J]. Journal of materials science & technology, 2013, 29: 619-627.

[6] CHEN Y Q, ZHANGW T, MAITZ M F, et al. Comparative corrosion behavior of Zn with Fe and Mg in the course of immersion degradation in phosphate buffered saline[J]. Corrosion science, 2016, 111: 546-555.

[7] BOWEN P K, GUILLORY R J, SHEARIER E R, et al. Metallic Zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents[J]. Materials science & engineering C, 2015, 56: 467-472.

[8] HENNING B, MICHAL T, CRAIG J. Antiatherogenic properties of zinc: implications in endothelial cell metabolism[J]. Nutrition, 1996, 12(10): 711-717.

[9] SAMREEN A, MUHAMMAD N, LUBNA S, et al. A study on the effect of zinc oxide and zinc peroxide nanoparticles to enhance angiogenesis-pro-angiogenic grafts for tissue regeneration applications[J]. Materials & design, 2017, 132: 409-418.

[10] APELIAN D, PALIWAL M, HERRSCHAFT D C. Casting with zinc alloys[J]. Journal of metals, 2013, 33(11): 12-20.

[11] MURNI N S, DAMBATTA M S, YEAP S K, et al. Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn-3Mg alloy toward normal human osteoblast cells[J]. Materials science & engineering C, 2015, 49: 560-566.

[12] LI H F, XIE X H, ZHENG Y F, et al. Corrigendum: Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr[J]. Science report, 2015, 5(1): 10719.

[13] BOWEN P K, DRELICH J, GOLDMAN J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents[J]. Advanced materials, 2013, 25(18): 2577-2582.

[14] CUI Xue-jun, LIN Xiu-zhou, LIU Chun-hai, et al. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy[J]. Corrosion science, 2015, 90: 402-412.

[15] 宁闯明, 崔学军, 王淋, 等. 氧化时间对 AZ31B 镁合金微弧氧化涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 158-165.
NING Chuang-ming, CUI Xue-jun, WANG Lin, et al. Effect of oxidation time on structure and properties of micro-arc oxidation coating on AZ31B Magnesium alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 158-165.

[16] 唐仕光, 陈泉志, 李少波, 等. 金属复合材料微弧氧化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 23-31.
TANG Shi-guang, CHEN Quan-zhi, LI Shao-bo, et al. Research progress of micro-arc oxidation on metal composite[J]. Surface technology, 2016, 45(11): 23-31.

[17] LIU F, XU J L, YU D Z, et al. Effects of cathodic voltages on the structure and properties of ceramic coatings formed on NiTi alloy by micro-arc oxidation[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 121: 172-177.

[18] WANG Y, YU H, CHEN C, et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys[J]. Materials & design, 2015, 85(15): 640-652.

[19] HAN L, LI X, XUE F, et al. Biocorrosion behavior of microarc-oxidized AZ31 magnesium alloy in different simulated dynamic physiological environments[J]. Surface and coatings technology, 2019, 361: 240-248.

[20] 王严, 杨镕嘉, 张伟康, 等. 锌合金表面微弧氧化层制备及性能研究[J]. 山东化工, 2019, 48(10): 7-9.
WANG Yan, YANG Rong-jia, ZHANG Wei-kang, et al. Preparation and properties of micro arc oxidation coating on zinc alloy surface[J]. Shangdong chemical industry, 2019, 48(10): 7-9.

[21] YUAN W, LI B, CHEN D, et al. Formation mechanism, corrosion behavior, and cytocompatibility of microarc oxidation coating on absorbable high-purity zinc[J]. ACS biomaterials science and engineering, 2019, 5: 487-497.

[22] EMMANUEL R, DELPHINE V R, KHADOUDJ G. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2015, 754: 125-132.

[23] STEVAN S, NENAD T, RASTKO V. Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2016, 307: 650-657.

[24] 陈宏, 郝建民, 王利捷. 镁合金微弧氧化处理电压对陶瓷层的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(3): 17-18.
CHEN Hong, HAO Jian-ming, WANG Li-jie. Influences of Mg alloy micro-arc oxidization voltage on ceramic layer[J]. Surface technology, 2004, 33(3): 17-18.

[25] FORNO A D, BESTETTI M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy[J]. Surface & coatings technology, 2010, 205(6): 1783-1788.

[26] XU Z, EDUOK U, TIAMIYU A A, et al. Anodic dissolution pattern of magnesium alloy in different media: Effects of solution treatment on its microstructure and corrosion behavior[J]. Engineering failure analysis, 2020, 107: 1-9.

[27] ZHANG J, FAN Y, ZHAO X, et al. Influence of duty cycle on the growth behavior and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on hot dip aluminized cast iron[J]. Surface and coatings technology, 2017, 337: 141-149.

[28] LIU J, ZHANG W, ZHANG H, et al. Effect of microarc oxidation time on electrochemical behaviors of coated biocompatible magnesium alloy[J]. Materials today: Proceedings, 2014, 1(1): 70-81.