

镁合金微弧氧化的研究现状

陈宏, 王成成, 康亚斌, 朱晓宇, 陈斌博, 陈永楠, 郝建民

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘 要: 结合国内外镁合金微弧氧化机理的研究成果, 重点介绍了镁合金微弧氧化的生长机理, 利用光发射谱识别等离子体放电过程中的反应元素, 并计算等离子体温度。对镁合金微弧氧化功能膜以及增强相对镁基复合材料微弧氧化陶瓷膜耐蚀性的影响作了简要介绍。概述了在镁合金微弧氧化过程中, 不同体系的电解液各自具有的优缺点, 及对陶瓷膜结构和性能产生的重要影响。添加剂可以提高电解液的导电性和稳定性, 减小陶瓷膜的孔隙率。详细阐述了合金元素、电源类型、电参数和后处理封孔技术对镁合金陶瓷膜结构、形貌及性能的影响。基于镁合金微弧氧化技术的研究现状, 对镁合金微弧氧化技术的研究方向进行了展望。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 陶瓷膜; 生长机理; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0049-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.005

Research Status of Micro-arc Oxidation of Magnesium Alloy

CHEN Hong, WANG Cheng-cheng, KANG Ya-bin, ZHU Xiao-yu,
CHEN Bin-bo, CHEN Yong-nan, HAO Jian-min

(School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: With the research results on the micro-arc oxidation of magnesium alloys, the formation mechanism of micro-arc oxidation coating of magnesium alloys was introduced. Optical emission spectroscopy was used to identify the elements presented in the plasma discharge process and the plasma temperature was calculated. The micro-arc oxidation functional coatings of magnesium alloys were also introduced. Furthermore, the effects of reinforcement phases on the corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic coatings of magnesium matrix composites were reviewed. The advantages and disadvantages of different electrolytes during the micro-arc oxidation were summarized and the significant influence on the structure and properties of the micro-arc oxidation ceramic coatings were analyzed. The additives could improve the conductivity and stability of the electrolyte and reduce the porosity of the ceramic coating. The effects of alloying elements, power types, electrical parameters and post-sealing processing on the structure, morphology and performance of the ceramic coatings were elaborated. Based on the research status in the micro-arc oxidation of magnesium alloys, the development direction in research of the micro-arc oxidation of magnesium alloys is prospected.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-arc oxidation; ceramic coating; growth mechanism; corrosion resistance

收稿日期: 2019-04-01; 修订日期: 2019-06-14

Received: 2019-04-01; Revised: 2019-06-14

基金项目: 凝固技术国家重点实验室项目 (SKLSP201750); 中央高校基本科研业务费专项 (300102318101)

Fund: Project of National Key Laboratory of Solidification Technology (SKLSP201750); Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (300102318101)

作者简介: 陈宏 (1977—), 女, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: chen hong@chd.edu.cn

Biography: CHEN Hong (1977—), Female, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: chen hong@chd.edu.cn

通讯作者: 郝建民 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面技术改性。邮箱: h-jianmin@126.com

Corresponding author: HAO Jian-min (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface technology modification. E-mail: h-jianmin@126.com

镁合金具有低密度、高比强度、高比刚度等优点,在航空航天、机械、电子、医疗器械等领域具有广泛的应用前景^[1]。然而镁及其合金极易腐蚀,尤其是在盐雾条件下^[4]。镁合金的腐蚀类型有:一般腐蚀、电镀腐蚀、点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳和高温氧化^[5]。

在镁基体表面涂覆镀层可以防止其与环境接触,避免腐蚀,现在常用的方法有电化学镀、转化镀、阳极氧化、气相沉积、激光表面合金化^[6]。等离子体电解氧化(PEO, Plasma Electrolytic Oxidation)是一种表面处理技术,又叫微弧氧化(MAO, Micro-arc Oxidation),能在铝、镁、钛和其他轻质合金基体上生成高硬度、致密的陶瓷膜^[7]。文中主要综述了镁合金微弧氧化过程中合金元素、电解液体系、电解液添加物、电参数、电源类型和后处理封孔技术对镁合金性能的影响以及微弧氧化机理,对镁合金功能膜的研究现状,以及镁基复合材料微弧氧化的耐蚀性作了简要介绍。同时对微弧氧化的研究方向进行了展望,为研究工作者提供参考。

1 机理研究

镁合金微弧氧化的机理是电压达到击穿电位以上,氧化电压从法拉第区上升到微弧放电区时,在金属/电解液界面处,氧化膜被击穿,出现火花放电,然后在原位形成新的氧化膜,随后转向膜层较为薄弱的区域,如此循环,最终在镁合金表面原位形成致密的陶瓷膜,提高镁合金的表面性能^[8]。从微弧氧化陶瓷膜的击穿机理可知,铝合金和镁合金微弧氧化都是放电通道内生成的氧气泡先被击穿,产生氧的等离子体,进而引起孔底陶瓷膜的击穿。在生长机理方面,铝合金微弧氧化初始阶段,陶瓷膜以向外生长为主,而在中后期,陶瓷膜向外向内同时生长,但向内生长起主导作用。镁合金微弧氧化在起始阶段的一段时间内,陶瓷膜向外和向内的生长速度相同,但是随着时间延长,陶瓷膜向外的生长速率逐渐大于向内,且向外生长的尺寸总是大于向内生长的尺寸^[10]。由镁合金微弧氧化陶瓷膜的形成与生长机理可知,通过控制不同生长阶段的能量分配,尽量延长膜层的均匀生长阶段,可以制取均匀致密的陶瓷膜^[13]。从参与镁合金微弧氧化反应的原子角度来看,镁原子与氧原子的亲和力要比铝原子与氧原子的亲和力大。镁合金微弧氧化阶段发生微弧放电,释放出巨大的能量,使镁原子瞬间发生熔融,并通过放电通道扩散,与吸附在镁合金表面的氧原子迅速结合,同时产生电解液“淬火”效应^[14]。

对于微弧氧化机理的研究,目前主要是由陶瓷膜结构、性能来推断微弧氧化过程中的成膜机理,但是微弧氧化反应过程中高温放电区参与反应的离子、离子态温度和电参数对微弧氧化反应影响的研究较少。

放电高温区是形成陶瓷膜的关键,通过光发射谱(OES, Optical Emission Spectroscopy)可以研究微弧氧化反应中参与的离子、微弧放电强度对陶瓷膜结构的影响,以及电流脉冲类型对离子温度的影响^[15]。与单脉冲电流模式相比,正负脉冲电流模式下离子温度更低,且正负脉冲电流模式有利于控制和降低放电强度,得到孔隙率低、厚度高的陶瓷膜^[16]。假设微弧氧化反应局部处于热平衡状态,利用同一原子或离子的光谱相对强度可以计算出电子温度,得到参与反应的离子温度。Liu^[17]采用光发射谱发现,在微弧氧化局部放电区,温度可达到 5000 K,高于增强相的熔点,所以增强相 SiC 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 在放电通道熔融,然后参与等离子体反应,从光发射谱可以找到增强相中的 Si 和 C,表明增强相参与了微弧氧化反应。夏琦兴^[18]利用微弧氧化放电光谱的变化规律发现,锂的发射线是最先被激发出来的,之后是钠、镁,可见微弧氧化火花放电最早从镁合金基体开始。由不同电流密度和频率下微弧氧化反应光谱研究发现,电流密度增大,发射光谱的强度增大,说明增大电流能够促进火花放电,为微弧氧化反应提供更多的能量。低频时,微弧氧化反应温度更高,而且频率的高低会对化合物的晶态和非晶态产生影响。

很多学者通过建立微弧氧化模型对镁合金微弧氧化机理作出了不同的解释。Pan^[19]根据微弧氧化不同时期的火花放电现象、陶瓷膜的微观结构和性能特点,建立了红色火花放电模型,如图 1 所示。红色火花放电初期,放电击穿发生在陶瓷膜表面的气相层。陈宏^[20]用自行设计的气体介质电极击穿放电试验装置,测量了微弧氧化过程中阴极和阳极之间的距离与最低击穿电压的关系曲线,建立了微弧氧化阳极气泡击穿理论模型和阳极等效电路,解释了微弧氧化的基本过程和机理。目前对于镁合金微弧氧化机理的研究,主要是定性地研究陶瓷膜的生长过程和性能,还没有固定的理论模型和公式定理。

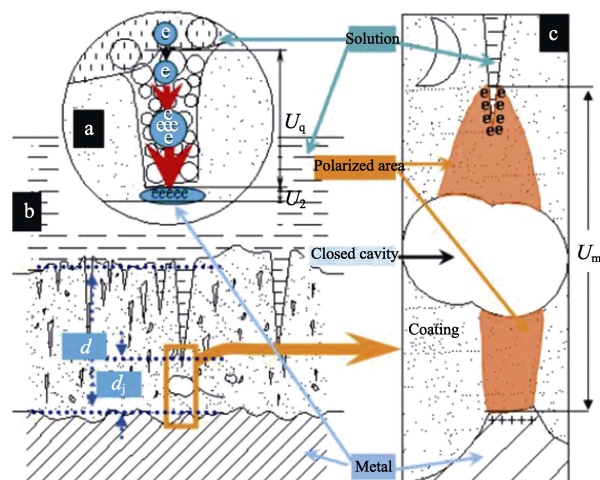


图 1 红色火花放电模型^[19]
Fig.1 Discharge model of the red spark^[19]

2 功能膜的研究

镁合金微弧氧化功能膜制备是重要的发展方向,常见的功能膜有可降解生物陶瓷膜、热控陶瓷膜、超疏水陶瓷膜。对医用植入体镁合金,人们将其他表面处理技术(如电化学沉积)与微弧氧化结合,可以制备耐蚀性良好、具有生物活性的复合涂层。Zhao^[21]在葡萄糖酸钙电解液中,先在 AZ31B 镁合金基体上制备了 Ca/P 多孔微弧氧化陶瓷膜(见图 2a、b),随后采用电化学沉积法在陶瓷膜表面制备了含有羟基磷灰石的复合涂层(见图 2c、d)。粗糙的表面可能更有利于骨骼的生长,该复合陶瓷膜能有效降低镁合金的腐蚀速率。更重要的是,复合陶瓷膜具有良好的生物活性。如图 3 所示,含有 HA 的陶瓷膜的腐蚀电流密度比 AZ31B 镁合金的更小,耐蚀性更好。Tang^[22]通过微弧氧化制备了含羟基磷灰石的陶瓷膜,陶瓷膜的结合强度均大于 50 MPa,满足植入体生物材料的要求。微弧氧化技术结合水热处理可以制备得到 FHAp/MAO 复合陶瓷膜,在酸性水热溶液中, F^- 可以诱导 FHAp 在陶瓷膜中直接形成,提高了陶瓷膜的生物活性^[23]。

低吸光率、高发射率的功能陶瓷膜在航天器热控制系统中具有广阔的应用前景, ZrO_2 具有较低的导热系数、吸光率和较高的发射率,所以在热控涂层中得到应用。Li^[24]在电解液中添加 $Zr(NO_3)_4$, 发现含有 ZrO_2 的陶瓷膜的发射率随厚度的增大而增加,而吸光率与涂层的颜色和粗糙度有关,低粗糙度和颜色较浅的陶瓷膜可以降低吸光率。Li Z^[25]采用化学合成法在

镁锂合金微弧氧化陶瓷膜表面制备了具备超疏水、抗腐蚀性能的复合涂层。超疏水复合涂层制备工艺如图 4 所示,微弧氧化陶瓷膜在室温下乙二醇中浸泡 12 h,由于十八烷基磷酸酯具有良好的憎水性和抗降解性,可以作为表面处理的固化剂,与金属氧化物缩合反应后共价结合,形成紧密、低能量的单层膜,提高复合涂层的耐蚀性。在随后的退火过程中,陶瓷膜表面形成以共价键结合的金属氧化物。

不同微弧氧化功能膜的性能各异。医用可降解镁合金微弧氧化陶瓷膜需要含有像羟基磷灰石这类有一定生物活性的化合物,以达到生物相容性的条件,还需要一定的耐蚀性和结合强度,满足特定的服役时间要求。热控陶瓷膜需要具备良好的发射率和吸光率,在电解液中添加含有锆离子的物质有助于得到热控性能良好的微弧氧化陶瓷膜。利用微弧氧化技术,结合化学合成法、热处理技术,可以制备具有超疏水性能的复合陶瓷膜。

在电解液中加入着色剂,不仅会使陶瓷膜的颜色发生变化,而且性能也有所改变。目前镁合金微弧氧化着色膜制备所用的着色盐主要有钨酸盐、硫酸盐、钛酸盐、铬酸盐、钴盐等,着色剂有偏矾酸胺、高锰酸钾等。如在硅酸盐溶液中添加高锰酸钾可以制备颜色均匀、致密的黄色陶瓷膜,以重铬酸钾为着色盐制备的陶瓷膜为浅绿色^[26]。Zhan^[28]在电解液中加入醋酸镍制备棕色陶瓷膜,加快了陶瓷膜的生长速度,使陶瓷膜的孔隙率减小,耐蚀性显著提高。镁合金微弧氧化着色膜的研究目的主要是提高陶瓷膜的表面性

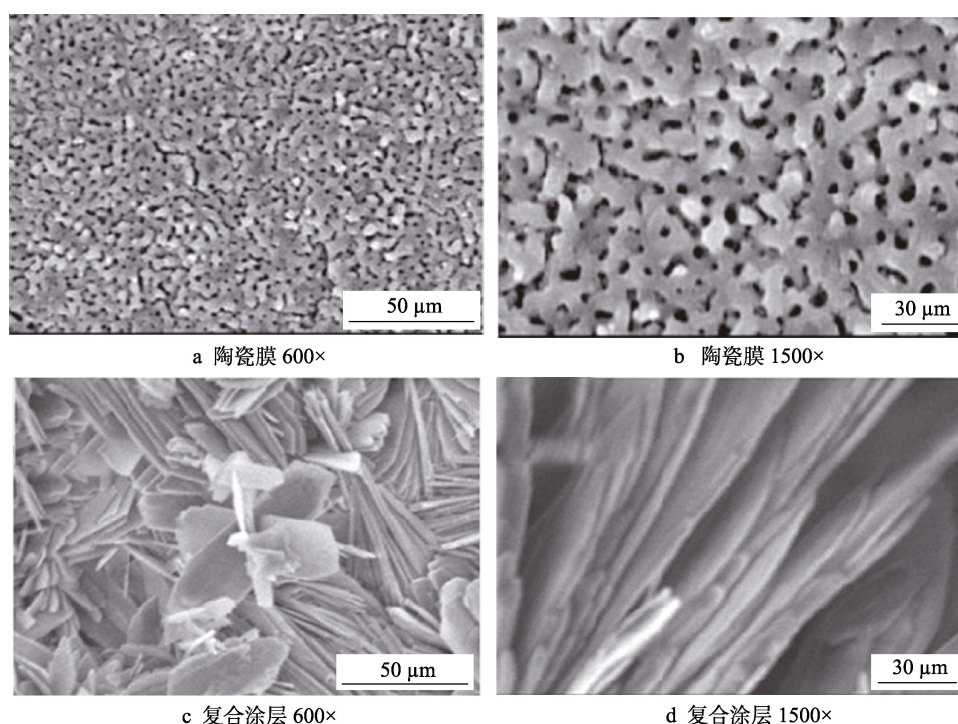


图 2 AZ31B 镁合金微弧氧化陶瓷膜和经电化学沉积处理的复合涂层表面形貌
Fig.2 SEM micrographs of the surfaces of MAO coatings (a, b) prepared on AZ31B magnesium alloys, composite coatings (c, d) treated with ECD

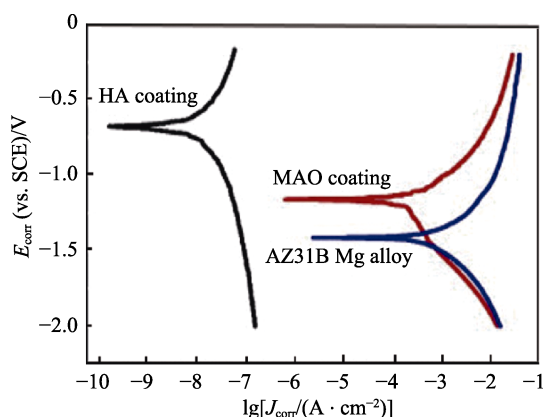


图3 AZ31B 镁合金和含有 HA 陶瓷膜的极化曲线^[21]
Fig.3 Polarization curves of the MAO coatings on AZ31B magnesium alloy and HA coatings^[21]

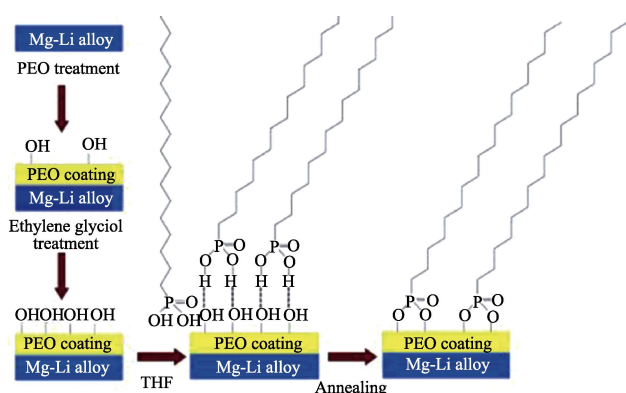


图4 镁锂合金超疏水复合涂层制备工艺
Fig.4 Fabrication process of super-hydrophobic composite coating on Mg-Li alloy

能和产品的美观性,微弧氧化着色的原理是着色剂参与电化学反应,生成化合物,并沉积在镁合金表面,改变了陶瓷膜的化学成分,从而调整陶瓷膜的颜色,提高材料的性能。

3 陶瓷膜耐蚀性的研究

为了解决镁合金力学强度差的缺点,可以在金属镁中添加高强度、高模量的纤维类、颗粒类和晶须类增强体,构成高比强度、高模量的镁基复合材料。由于增强相的作用,使得镁基复合材料组织不均匀,增强相与基体形成的化合物会造成应力集中,为腐蚀破坏创造条件。另外,镁基复合材料中各类金属的不同电极电位,极易造成电偶腐蚀,使得镁基复合材料的耐蚀性较差^[29]。通过微弧氧化可以提高镁基复合材料的耐蚀性。宫伟兴^[31]研究了 $\text{SiC}_p/\text{AZ91}$ 镁基复合材料中 SiC 颗粒作为增强相对微弧氧化陶瓷膜生长和耐蚀性的影响,发现 SiC 颗粒在复合材料表面微弧氧化过程中,对阻挡层的形成具有延缓和阻碍作用,使得起弧电压升高,起弧时间延长。这是由于 SiC 颗粒是陶瓷相,属于半导体,具有一定的导电性,破坏了阻挡层的电绝缘性,延缓了陶瓷膜的生长。一旦阻挡层形成, SiC 颗粒就会被氧化,而使其对阻挡层的影响消失,微弧氧化得以进行。Arrabal R^[32]发现由于 SiC_p 在一定程度上阻碍了陶瓷膜的生长, $\text{AZ92}/\text{SiC}_p$ 复合材料的表面比 AZ92 合金更为粗糙。从图 5b、d 可以看出, $\text{AZ92}/\text{SiC}_p$ 复合材料的蚀坑内存在残余腐蚀产

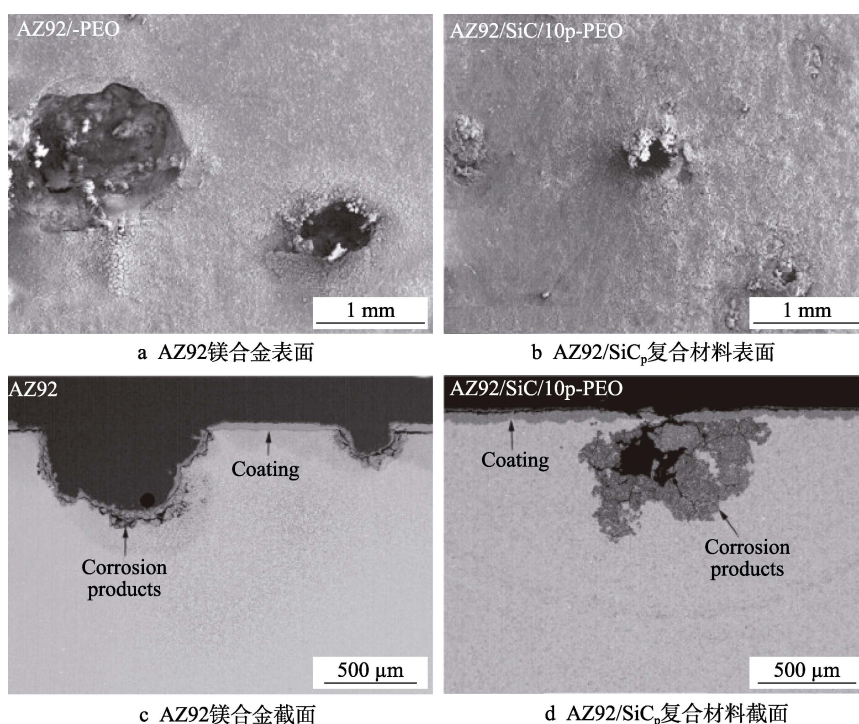


图5 AZ92 镁合金、 $\text{AZ92}/\text{SiC}_p$ 复合材料经微弧氧化处理后在 3.5% NaCl 中浸泡 10 天后表面和截面的扫描电镜图
Fig.5 Scanning electron micrographs of surface and cross-sections of (a, c) AZ92 magnesium alloys and (b, d) $\text{AZ92}/\text{SiC}_p$ materials after PEO treatment and immersion in 3.5% NaCl for 10 days^[32]

物, 且蚀坑直径较小, 这表明添加 SiC 颗粒制备的 AZ92 镁合金陶瓷膜更致密。可见, 虽然添加 SiC 颗粒增强相会改善镁合金的耐蚀性, 但由于 SiC_p 具有导电性, 破坏了阻挡层, 阻碍了陶瓷膜的生长, 所以寻求不具有导电性、具备阀金属特性的增强相是镁基复合材料的主要选择。

4 基体合金元素的研究

合金元素对镁合金的耐蚀性有着重要的影响, 镁合金中最常用的合金元素是铝。其他合金元素中, 铁、镍、铜和钴等元素即使在很低的浓度下, 也会加快镁合金的腐蚀速率, 银、钙、锌对镁合金的腐蚀影响较小, 而铝、锡、镉、锰、硅和钠在镁合金中的质量分数低于 5% 时, 几乎对腐蚀速率没有影响^[33]。在镁合金中添加钙元素有利于细化镁合金晶粒, 提高其硬度、拉伸强度和屈服强度。窦金河^[34]选择对人体生物相容性良好的钙元素作为合金化元素, 制备了 Mg-Zn-Ca 三元镁合金, 在其表面制备了具有可降解的 Ca-P-Si 复合涂层。该涂层具有更高的膜层厚度和更小的孔径, 陶瓷膜中含有磷酸钙和硅酸镁等具有生物活性的物相,

能够有效降低腐蚀速率, 并具有优良的生物矿化能力。

稀土元素以固溶和金属间化合物两种形式存在于镁合金中, 生成的稀土金属间化合物可以作为腐蚀过程中钝化的阴极。宋雨来^[35]研究了稀土元素钕对微弧氧化陶瓷膜的影响, 发现钕可以减小微弧氧化陶瓷膜的孔径和裂纹尺寸, 提高微弧氧化陶瓷膜的致密性。AZ91 镁合金中 α -Mg 相和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相表面微弧氧化陶瓷膜的截面形貌如图 6a 所示, 其陶瓷膜与基体结合紧密, α -Mg 相表面陶瓷膜较为致密, 只有少量细小封闭的孔洞, 而 β -Mg₁₇Al₁₂ 相表面的陶瓷膜组织松散, 存在贯穿的孔洞。AZ91Nd4 镁合金中, α -Mg 和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相表面微弧氧化陶瓷膜的截面形貌如图 6b 所示, 可以看出, 陶瓷膜厚度均匀, 组织致密, β -Mg₁₇Al₁₂ 相表面的陶瓷膜不存在贯穿的孔洞。AZ91Nd4 镁合金中, Al₂Nd 金属间化合物表面微弧氧化陶瓷膜的截面形貌如图 6c 所示, 颗粒状 Al₂Nd 被陶瓷膜完全覆盖, 表面形成致密、完整的陶瓷膜, 不存在贯穿的孔洞。可见, 稀土元素可以细化镁合金微弧氧化陶瓷膜中对结构不利的 β 相, 减少陶瓷膜的局部缺陷, 提高陶瓷膜的致密度, 最终提高镁合金微弧氧化陶瓷膜的抗腐蚀性能。

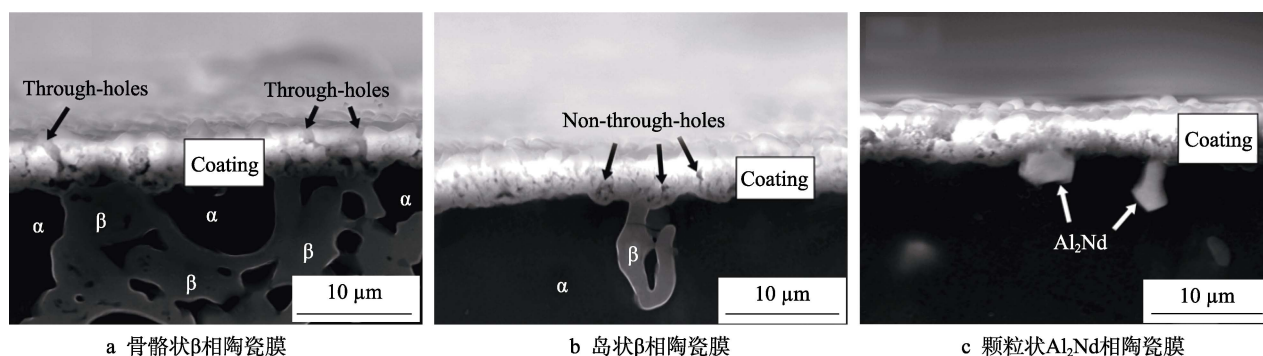


图 6 AZ91 和 AZ91Nd 镁合金微弧氧化陶瓷膜截面 SEM 形貌

Fig.6 SEM cross-section morphologies of MAO coatings on AZ91 and AZ91Nd4 magnesium alloys: a) Ceramic coating on surface of block-like β phase; b) Ceramic coating on surface of island-like β phase; c) Ceramic coating on surface of Al₂Nd particles

5 电解液的研究

5.1 对陶瓷膜结构和性能的影响

镁合金微弧氧化电解液体系对陶瓷膜的结构和性能有重要的影响。按照主成膜元素的不同, 主要包括磷酸盐体系、硅酸盐体系、铝酸盐体系、锆盐体系, 其中磷酸盐电解液污染环境, 而铝酸盐、硅酸盐体系更易成膜^[36]。镁合金微弧氧化电解液一般呈酸性或者碱性。酸性电解液对环境存在一定的污染, 且易对陶瓷膜造成腐蚀, 所以很少使用。弱碱性电解液因为对环境友好, 成了近年的主要研究对象。磷酸盐电解液体系中的氧离子可与 Mg²⁺ 吸附, 沉积于镁合金表面, 形成致密的保护膜, 增大阴极极化, 抑制腐蚀电极的阴极反应, 从而减缓镁合金的腐蚀破坏, 有利于陶瓷

膜的生长。硅酸盐体系可在较宽的电解液温度和氧化电流范围内工作, 促进镁合金表面钝化, 形成性能较佳的陶瓷膜。与磷酸盐体系相比, 硅酸盐体系成膜速率较高, 陶瓷膜的耐磨性能优异, 但是耐蚀性能稍差。铝酸盐体系适用于化学性质活泼的镁合金进行微弧氧化陶瓷膜的制备, 它可以降低电解液对镁合金基体的腐蚀作用, 促进微弧氧化陶瓷膜的生长。在锆盐体系下制备的镁合金微弧氧化陶瓷膜具有横向延展纹理, 可以阻止腐蚀介质进入, 从而使陶瓷膜的耐蚀性得到提高。

在碱性硅酸盐电解液和酸性锆酸盐电解液中制备的陶瓷膜的表面形貌分别如图 7a、b 所示, 可以看到, 在碱性硅酸盐中制备的陶瓷膜微孔更多, 而在酸性锆酸盐中制备的陶瓷膜微孔较少, 并且有许多微粒在陶瓷膜的表面。图 7c 是依次使用碱性硅酸盐电解

液、酸性锆酸盐电解液制备的复合陶瓷膜,发现复合陶瓷膜表面几乎没有微孔,但是有较多的裂纹。电化学测试结果如图8所示,复合陶瓷膜的腐蚀电流密度较其他两者更低,所以其耐蚀性更好^[38]。任朋军^[39]利用自封闭型锆盐体系电解液在AZ91D镁合金表面制备出自封闭型陶瓷膜,封闭物质和膜层成分均匀一致,实现了膜层生长和微孔封闭一次性完成,从而提高陶瓷膜的耐蚀性。以硅酸钠作为主盐的电解液电导

率高,镁合金的起弧电压较低,氧化膜更易被击穿,镁合金表面生成连续完整的微弧氧化陶瓷膜,同时提高了陶瓷膜的致密度,使得陶瓷膜的耐蚀性明显提高。由于镁合金微弧氧化陶瓷膜具有多孔结构,耐蚀性较差,可以通过在不同电解液中采用两步法制备复合陶瓷膜,或在自封闭型锆盐体系中制备具有自封闭型的陶瓷膜,以及提高溶液电导率,降低起弧电压,提高陶瓷膜致密度等方法来提高陶瓷膜的耐蚀性。

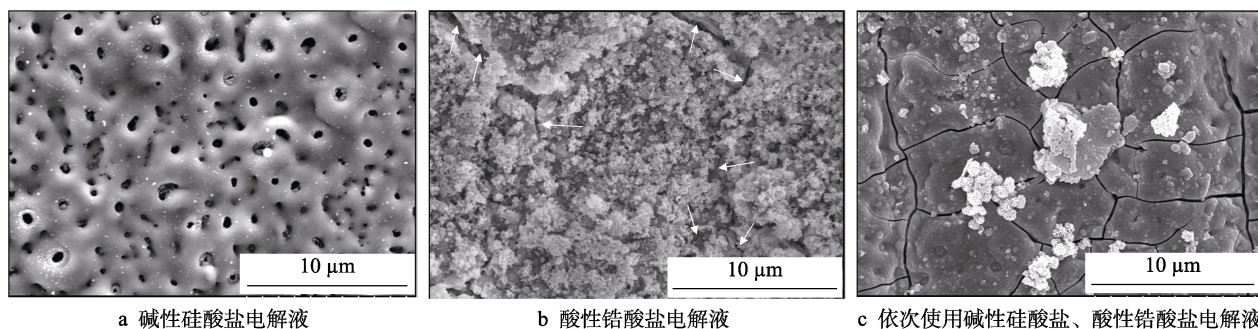


图7 在各种电解液中制备的陶瓷膜表面形貌

Fig.7 Surface morphology of the MAO coating deposited in different electrolytes: a) Alkaline silicate electrolyte; b) Acidic zirconate electrolyte; c) Alkaline silicate electrolyte in the first stage followed by the acidic zirconate electrolyte in the second stage

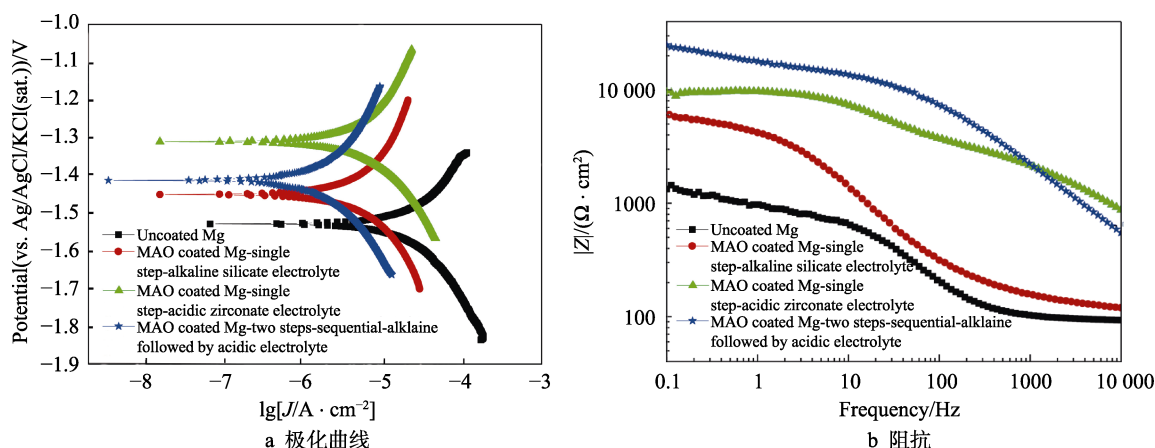


图8 在各种电解液中制备的陶瓷膜的极化曲线和阻抗谱图

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves a) and Bode impedance plots b) of ceramic coatings prepared in different electrolytes

5.2 添加剂对陶瓷膜表面形貌和性能的影响

电解液中的添加剂主要分为无机添加剂、陶瓷颗粒、有机化合物等,其主要作用是提高电解液的稳定性和电导率。电解液稳定性好,可以抑制大弧放电,防止烧蚀陶瓷膜;电解液电导率高,可以促进微弧放电。此外,对陶瓷膜的表面形貌也有影响,添加剂可以减小陶瓷膜的孔隙率和孔径,使表面粗糙度降低。在硅酸盐电解液体系中,添加适量 KOH,可以提高电解液的电导率,得到较低微弧等离子体击穿电压。在碱性硅酸钠电解液中,添加 KF 后,起弧电压明显降低,微弧氧化反应变得剧烈,试样表面火花较大,陶瓷膜的生长速率显著提高,且陶瓷膜厚度明显增大^[40]。

在大气中,铝合金表面会生成一层致密的氧化物薄膜,这种氧化物薄膜可以起到抗腐蚀的作用。与铝合金不同的是,镁合金由于 P-B 比小于 1,表面生成的氧化物薄膜不能覆盖整个表面,所以其抗腐蚀性能较差。通过在微弧氧化电解液中添加颗粒添加剂,可以提高陶瓷膜的致密性,改善镁合金的耐蚀性。颗粒作为镁合金微弧氧化添加剂的主要作用是提高镁合金的耐蚀性和耐磨性。Zhang^[41]通过在碱性硅酸盐电解液中添加 WC 颗粒制备了含碳化钨颗粒的微弧氧化陶瓷膜,如图 9b 所示,该微弧氧化陶瓷膜与没加 WC 颗粒的陶瓷膜(见图 9a)相比,孔径小,裂纹减少。经电化学测试(见图 10)发现,含有 WC 颗粒陶瓷膜的腐蚀电流密度更低,耐蚀性更好。此外, Lu^[42]研究发现,在碱性磷酸盐电解液中添加 SiO₂ 颗

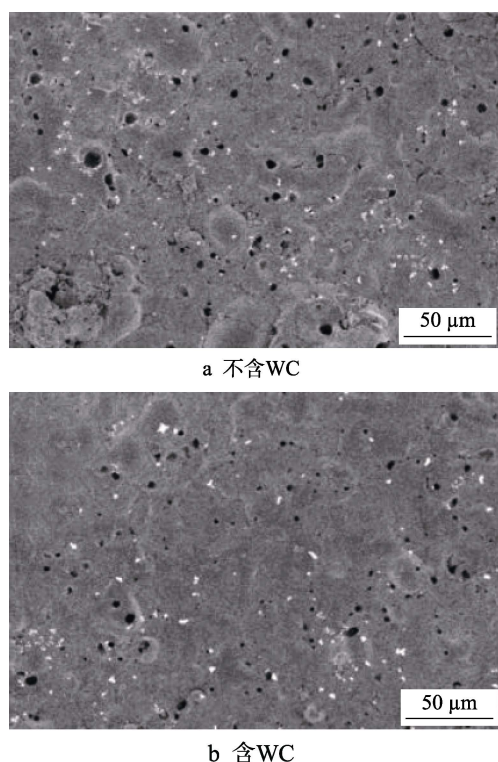


图 9 在不含和含有 WC 的电解液中形成的陶瓷膜 SEM 图像
Fig.9 SEM micrographs of PEO coatings formed in the electrolyte without a) and with b) WC particles

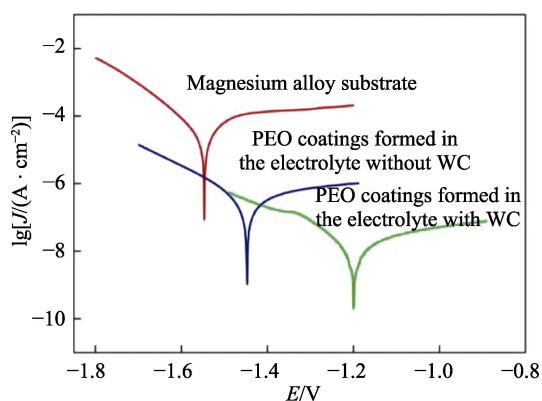


图 10 镁合金基体及在不含和含有 WC 的电解液中制备的微弧氧化陶瓷膜的极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy substrate and PEO coatings formed in the electrolyte without and with WC particles

粒, 可以提高陶瓷膜的耐磨性。目前, 以石墨烯作为添加剂的研究较少。Vatan^[43]在磷酸盐电解液中加入石墨烯, 在微弧氧化反应过程中, 由于石墨烯在电场的作用下吸附在陶瓷膜的孔隙中, 与熔融的氧化镁混合进入陶瓷膜中, 使陶瓷膜的孔径、孔隙率减小, 粗糙度降低, 石墨烯较好的润滑性使得陶瓷膜的耐磨性提高。Tu^[44]在碱性电解液中加入 Al_2O_3 溶胶, 发现在一定的化学反应条件下, Al_2O_3 溶胶会生成 MgAl_2O_4 相, 提高镁合金的耐蚀性。在微弧氧化反应过程中, 氧化铝溶胶进入陶瓷膜的裂纹和孔隙, 使得陶瓷膜的

摩擦系数降低, 有较高的显微硬度和良好的耐蚀性。在电解液中添加陶瓷颗粒, 对陶瓷膜的结构、成分具有重要影响, 能够使陶瓷膜的孔径、孔隙率减小, 生成的化合物有利于提高陶瓷膜的耐蚀性、耐磨性。

近年来, 学者们对在电解液中添加有机化合物展开研究, 发现有机添加剂的加入对陶瓷膜的相组成影响不大, 但对陶瓷膜的厚度和微观结构有一定的影响。有机添加剂中含有许多强极性羟基, 它们的介电常数高, 在阳极/电解质界面具有较好的活性。这些有机添加剂的羟基可以吸附在镁合金表面, 使镁合金表面与电解质隔离, 增加陶瓷膜的电阻, 有利于微弧氧化过程中陶瓷膜的生长^[45]。Pak^[47]研究了有机化合物 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、甘油、三乙醇胺对镁合金微弧氧化陶瓷膜性能的影响, 发现其对陶瓷膜相组成影响不大。三乙醇胺和甘油有三个羟基官能团可以降低硅酸根离子的表面张力, 使得离子之间的排斥力减小, 因此高电场作用下, 硅酸根离子在阳极和电解液界面的吸附力增大, 得到更小的微弧放电能量, 减小热应力, 陶瓷膜裂纹、孔径变小。加入 3-氨基丙基三甲氧基硅烷后, 可以水解为烷基链, 它与羟基的功能相似, 可以使硅酸根离子的表面张力变得更小, 所以得到的陶瓷膜裂纹更少, 孔径更小, 耐蚀性更好。此外, 有机添加剂还可以提高电解液的稳定性, 抑制大弧放电的出现, 得到的陶瓷膜致密度高, 孔隙率低, 提高了陶瓷膜的耐蚀性。

在电解液中添加适当的添加剂可以改变陶瓷膜的表面形貌, 提高电解液的导电性和稳定性, 进而改善陶瓷膜的结构和性能。目前关于镁合金微弧氧化添加剂的研究中, 对镁合金电解液中添加纳米颗粒的研究较少。在工程应用中若发现陶瓷膜结构、性能等未达到要求时, 可根据实际情况, 在电解液中选择性地加入添加剂, 来提高陶瓷膜综合性能。

6 电源类型和电参数的研究

6.1 电源类型对微弧氧化陶瓷膜的影响

电源作为镁合金微弧氧化工艺的关键设备, 直接影响到陶瓷膜的性能。镁合金微弧氧化通常采用脉冲电源, 主要脉冲类型包括单脉冲、正负脉冲模式。田明辉^[48]研制了能实现直流、单极性脉冲、正负脉冲、带放电回路脉冲和交流方波等 5 种输出方式的微弧氧化电源, 直流模式仅可用于镁合金的阳极氧化, 单极性脉冲的效果与直流方式相近。相比单极性脉冲, 双极型脉冲的微弧氧化放电过程稳定性更好, 大弧放电现象降低。采用带放电回路脉冲方式进行镁合金微弧氧化, 反应过程稳定, 可控性好。欧阳珂宁等人^[49]研究了镁合金微弧氧化过程中 Y_2O_3 颗粒掺杂与电源模式的关系, 发现颗粒掺杂受电场力的影响。在单极脉冲模式下, 电解液中颗粒易吸附在镁合金表面, 参

与微弧氧化陶瓷膜的形成；在正负脉冲电源模式下，因为电场的交替变化，颗粒难以在镁合金表面聚集，颗粒的掺杂只能通过随机熔融包覆进行，因而参与到微弧氧化过程中的颗粒数量较少。不同的脉冲类型对颗粒添加剂有一定的影响，单极脉冲有利于颗粒添加剂吸附在镁合金表面，而正负脉冲不利于颗粒添加剂的吸附。微弧氧化电源自身的特点直接影响着微弧氧化的各个电参数，因此，在很大程度上对陶瓷膜的结构和性能也有影响。

目前，微弧氧化电源主要存在电源多以单片机为核心、缺乏智能算法、电参数控制精度不高、无法实时准确掌握电参数的变化、不支持网络通信、系统响应能力差等问题。为了更好地控制微弧氧化过程，需要解决的问题是微弧氧化电源的控制系统、人机交互的复杂问题，使得操作人员能够实时控制微弧氧化的电参数。

6.2 电参数对陶瓷膜性能的影响

镁合金微弧氧化的电参数对陶瓷膜的生长过程和性能起着决定性的作用。电参数主要包括电压、频率、占空比、电流密度等，不同参数下制备的陶瓷膜厚度、表面形貌和性能均有所不同。在镁合金微弧氧化过程中，升高微弧氧化电压，可以提高微弧氧化反应的电场强度，使微弧氧化反应的驱动力增大。Dou^[50]在硅酸盐电解液和钙磷电解液中制备了Si-CaP复合陶瓷膜，研究了在相同的时间下二次电压对陶瓷膜耐蚀性的影响。图11中极化曲线C1、C2、C3、C4分别是二次电压为0、400、450、500 V时，镁合金微弧氧化陶瓷膜在模拟体液中的极化曲线。由实验结果发现，在二次电压为450 V时，陶瓷膜的腐蚀电流密度最小，耐蚀性最好。

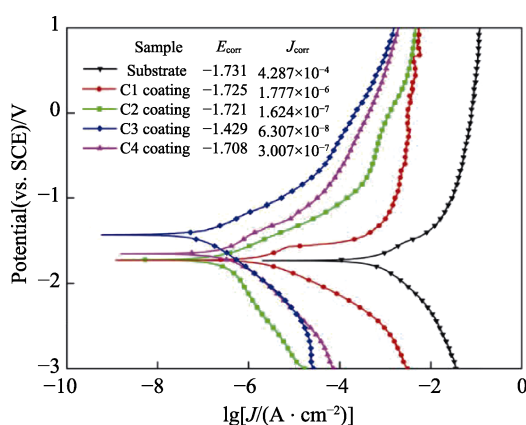


图11 试样在模拟体液中的极化曲线

Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of the samples in SBF solution

不同的外加电压对镁合金生物陶瓷膜的组织和耐蚀性有较大的影响。Xu^[51]发现外加电压为350 V下制备的ZK60镁合金微弧氧化陶瓷膜组织致密均匀，在模拟体液中的耐蚀性是所有样品中最好的。此

外，外加电压对其相成分没有影响。在镁合金微弧氧化过程中，调节脉冲宽度可以改变占空比，从而可以改变微弧氧化工作时间和冷却时间，微弧氧化电弧的放电特性也会改变，因此可以改变陶瓷膜的生长过程和性能。贾金龙^[52]研究发现，带放电回路的微弧氧化电源脉冲宽度增大，镁合金陶瓷膜表面孔隙率降低，孔径增大，成膜效率增大，表面粗糙度增加。除了电压、占空比对镁合金微弧氧化陶瓷膜性能有影响外，镁合金微弧氧化的电流密度越大，参与微弧氧化反应的能量越高，越易产生大弧放电，陶瓷膜的孔径越大，微裂纹越多。相反，较低的电流密度会形成均匀、致密的陶瓷膜，耐蚀性更好^[53]。

电压与添加剂的交互作用对镁合金微弧氧化陶瓷膜有很大的影响。An^[54]研究了在碱性磷酸盐溶液中添加 K_2ZrF_6 、EDTA-Na 与电压的交互作用对陶瓷膜性能的影响，发现高浓度的 K_2ZrF_6 、EDTA-Na 与高电压的结合，得到的陶瓷膜呈现出最佳的综合性能。在恒流模式下制备的镁合金微弧氧化陶瓷膜更均匀致密。恒压下增大占空比，陶瓷膜厚度增加更快；脉冲宽度增大，陶瓷膜表面粗糙度增加；低电流密度会形成均匀、致密的陶瓷膜。

7 封孔技术的研究

镁合金微弧氧化陶瓷膜表面由于孔隙的存在，加速了镁合金的腐蚀，而后处理技术具有封孔的作用，有效地提高了镁合金微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性。常用的后处理封孔技术有水热处理、溶胶-凝胶技术、化学镀、离子镀和有机涂覆技术等^[55]。经水热处理后，在陶瓷膜上形成了一层二水磷酸氢钙涂层，与未处理的镁合金相比，试样的耐腐蚀性提高了40倍左右^[56]。溶胶-凝胶技术是一种常用的密封技术，溶胶-凝胶/MAO复合涂层具有比微弧氧化陶瓷膜更好的耐腐蚀性能。如图12所示，溶胶-凝胶涂层封闭了微弧氧化过程中产生的孔隙^[57]。Chen^[58]等人采用化学镀在AZ31镁合金聚合物陶瓷膜上镀了一层镍磷合金，可以提高其耐蚀性。Yang Wei^[59]采用无机可溶性玻璃密封镁合金陶瓷膜的微孔，之后通过CO₂固化复合陶瓷膜来提高镁合金的耐蚀性。Zhao^[60]采用电化学沉积技术在镁合金Ca-P陶瓷膜上沉积了一层羟基磷灰石陶瓷膜，提高了陶瓷膜的耐蚀性和生物活性。Cui^[61]采用离子镀在微弧氧化陶瓷膜上制备了MAO/TiN复合涂层，发现涂层的硬度和耐蚀性得到了提高。

此外，调节电压或者外加电场也可以实现镁合金陶瓷膜封孔。陈宏^[62]通过改变电压研究了二次电压对封孔的影响，发现随着二次电压升高，镁合金陶瓷膜孔径先减小后增大，孔隙率先降低后升高。与没有二次电压相比，施加二次电压的腐蚀电流密度降低2~3个数量级，极化电阻升高1~2个数量级，陶瓷膜耐蚀性明显提高。通过外加电场可以使带负电的Zr(OH)₄

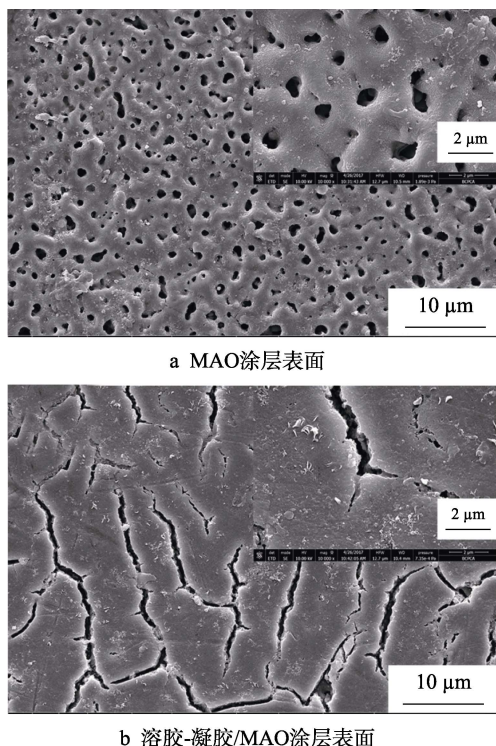


图 12 涂层样品的 SEM 图像

Fig.12 SEM images of the coating samples: a) MAO coating surface; b) Sol-gel/MAO coating surface

胶体粒子在电场力的作用下向镁合金表面移动, 胶体粒子迁移到孔内聚沉, 实现对陶瓷膜的封孔作用^[63]。

水热处理、溶胶-凝胶技术、化学镀、离子镀等这些后处理封孔技术的共同特点是: 在陶瓷膜上制备复合涂层, 减小陶瓷膜的孔隙率和裂纹, 提高镁合金耐蚀性。此外, 还可以通过调节电参数, 如调节电压、外加电场来提高陶瓷膜耐蚀性。

8 展望

近年来, 镁合金微弧氧化技术得到了快速发展, 镁合金经过微弧氧化处理后各方面的性能都有显著提高, 制备的可降解生物涂层、热控涂层、热防护涂层在医疗、航空航天、汽车等领域中得到广泛的应用^[64]。但仍然有很多问题没有解决, 如微弧氧化成膜机理, 电源的高能耗, 工艺参数优化等问题。

未来, 镁合金微弧氧化技术的研究可以从以下几个方面细化:

1) 微弧氧化机理是目前研究的热点, 很多学者对机理进行了大量的研究, 但是没有整理出系统的理论体系支持微弧氧化的成膜机理。在今后的研究中, 可以从参与微弧氧化反应的离子和电参数之间的关系对陶瓷膜结构性能的影响展开研究。

2) 电解液添加剂方面的研究主要集中在陶瓷颗粒和有机添加剂, 但是对纳米颗粒的研究较少, 所以电解液中加入纳米颗粒能否解决陶瓷膜疏松多孔的

问题值得探讨。

3) 微弧氧化电源直接影响着电参数的稳定性, 电源主要存在的问题还是控制系统和人机交互界面, 设计具有环保节能、网络智能化的多功能微弧氧化电源是未来研究的主要方向。

4) 配制合适的微弧氧化电解液是制备性能、结构优良陶瓷膜的关键, 如何快速精确计算出电解液的配比, 以及对配制好的电解液进行浓度的监控是微弧氧化在工业领域推广的关键, 未来可以利用人工智能技术优化微弧氧化电解液的配比和实时监控电解液浓度。

5) 微弧氧化陶瓷膜由于疏松多孔的原因导致其耐蚀性较差, 结合新型表面处理技术提高镁合金微弧氧化陶瓷膜的性能, 如增材制造技术、超声技术与微弧氧化结合等, 可以解决这方面的问题。

随着微弧氧化研究的不断深入发展, 镁合金的性能会得到不断的提高, 使其在更多领域中得到广泛的应用。

参考文献:

- [57] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 北京科学出版社, 2007.
DING Wen-jiang. Magnesium alloy science and technology[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2007.
- [58] KULEKCI M K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2008, 39(9-10): 851-865.
- [59] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [60] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications-potential[J]. Materials science and engineering: A, 2001, 302(1): 37-45.
- [61] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium[J]. International materials reviews, 1993, 38(3): 138-153.
- [62] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys—A critical review[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [63] WALSH F C, LOW C T J, WOOD R J K, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys[J]. Transactions of the IMF, 2009, 87(3): 122-135.
- [64] VEYS-RENAUX D, ROCCA E, HENRION G, et al. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study[J]. Electrochemistry communications, 2013, 31: 42-45.
- [65] CHEN F, ZHOU H, YAO B, et al. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through micro-arc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(9): 4905-4908.
- [66] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. An inves-

- tigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 112: 111-119.
- [67] 董海荣. AZ91D 镁合金微弧氧化膜生长过程及机理的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
- DONG Hai-rong. Growth and mechanism of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2015.
- [68] 周永峰. 铝合金微弧氧化膜生长机制及性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- ZHOU Yong-feng. Aluminum alloy micro-arc oxide film growth mechanism and performance research[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016.
- [69] 张淑芬, 张先锋, 蒋百灵. 镁合金微弧氧化陶瓷层形成及生长过程的研究[J]. *中国表面工程*, 2004, 17(1): 35-38.
- ZHANG Shu-fen, ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. The study on mechanism of formation and growth of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on magnesium alloy[J]. *China surface engineering*, 2004, 17(1): 35-38.
- [70] CHEN Z M, LU P, XU J Z, et al. The development and mechanism of micro-arc oxidation process in magnesium surface[J]. *Applied mechanics and materials*, 2012, 190-191: 599-602.
- [71] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, NIE X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process[J]. *Journal of vacuum science & technology A*, 2010, 28(4): 766-773.
- [72] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. *Materials chemistry and physics*, 2012, 134(1): 484-492.
- [73] LIU R, WENG N, XUE W, et al. Analyses of reinforcement phases during plasma electrolytic oxidation on magnesium matrix composites[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 269: 212-219.
- [74] 夏琦兴. 镁锂合金微弧氧化涂层制备及热控性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- XIA Qi-xing. Preparation and thermal control performance of MAO coatings on magnesium lithium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [75] PAN M Q, WANG Y J, CHEN T, et al. Study about formation mechanism of red spark discharge of micro-arc oxidation[J]. *Advanced materials research*, 2013, 764: 21-25.
- [76] 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.
- [77] ZHAO Q, GUO X, DANG X, et al. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy[J]. *Colloids and surfaces B: Bio-interfaces*, 2013, 102: 321-326.
- [78] TANG H, GAO Y. Preparation and characterization of hydroxyapatite containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 688: 699-708.
- [79] YU W, SUN R, GUO Z, et al. Novel fluoridated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application[J]. *Applied surface science*, 2019, 464: 708-715.
- [80] LI H, LU S, WU X, et al. Influence of Zr^{4+} ions on solar absorbance and emissivity of coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 269: 220-227.
- [81] LI Z, YUAN Y. Preparation and characterization of super-hydrophobic composite coatings on a magnesium-lithium alloy[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(93): 90587-90596.
- [82] 黄然然, 徐晋勇, 高成. 微弧氧化彩色陶瓷膜的显色着色机理研究进展[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(12): 38-43.
- HUANG Ran-ran, XU Jin-yong, GAO Cheng. Research status of color shading mechanism of micro-arc oxidation color ceramic membrane layer[J]. *Hot working technology*, 2017, 46(12): 38-43.
- [83] 袁烁, 林乃明, 邹娟娟. 镁合金和钛合金表面着色工艺研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(10): 185-193.
- YUAN Shuo, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan. Surface coloring process for magnesium alloy and titanium alloy surfaces[J]. *Surface technology*, 2017, 46(10): 185-193.
- [84] ZHAN W, TIAN F, OU-YANG G, et al. Effects of nickel additive on micro-arc oxidation coating of AZ63B magnesium alloy[J]. *International journal of precision engineering and manufacturing*, 2018, 19(7): 1081-1087.
- [85] WANG Y Q, WANG X J, GONGW X, et al. Effect of SiC particles on microarc oxidation process of magnesium matrix composites[J]. *Applied surface science*, 2013, 283: 906-913.
- [86] 唐仕光, 陈泉志, 李少波. 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. Research progress of micro-arc oxidation on metal composite[J]. *Surface technology*, 2016, 45(11): 23-31.
- [87] 宫伟兴. 镁合金与镁基复合材料微弧氧化涂层的制备及其耐蚀性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- GONG Wei-xing. Research on preparation and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings of magnesium alloy and magnesium matrix composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [88] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Corrosion behavior of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(11): 3738-3749.
- [89] MAKAR G L, KRUGER J, SIERADZKI K. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys[J]. *Corrosion science*, 1993, 34(8): 1311-1323, 1325-1342.
- [90] 窦金河. 医用镁合金表面可降解复合膜层的制备及其

- 耐腐蚀性的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- DOU Jin-he. Preparation and corrosion resistance of degradable composite coating on magnesium alloy for orthopedics[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [91] 宋雨来. 稀土改性 AZ91 镁合金组织及腐蚀性能[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- SONG Yu-lai. Microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloys modified by rare earth[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
- [92] 宋雨来, 王文琴, 刘耀辉. 镁合金微弧氧化电解液体系及其添加剂的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 29-31.
- SONG Yu-lai, WANG Wen-qin, LIU Yao-hui. Current situation and prospect of electrolyte systems and additives for micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Materials protection, 2010, 43(11): 29-31.
- [93] 陈显明. 电解液体系对镁合金微弧氧化膜的影响[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(3): 183-187.
- CHEN Xian-ming. Effects of the electrolytic solution on micro-arc oxidation coating of magnesium alloys[J]. Materials research and application, 2010, 4(3): 183-187.
- [94] NARAYANAN T S N S, LEE M H. Characteristics of micro-arc oxidation coatings deposited on magnesium using alkaline and acidic electrolytes in a single stage as well as using dual electrolytes in two stages[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 687: 720-732.
- [95] 任朋军. 锆盐体系 AZ91D 镁合金微弧氧化制备自封闭膜层研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
- REN Peng-jun. Study on the self-sealing ceramic coating preparation of micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloys in zirconium-salt solution[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [96] 董海荣, 马颖, 王晟, 等. 氟化钾对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的生长及微观结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 249-254.
- DONG Hai-rong, MA Ying, WANG Sheng, et al. Effect of potassium fluoride on growth and microstructure of MAO coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(1): 249-254.
- [97] ZHANG Y, XU Y, MIAO C, et al. Effect of tungsten carbide particles on the characteristics of PEO coatings formed on AZ31B magnesium alloy in alkaline electrolyte[J]. International journal of electrochemical science, 2018, 13: 7923-7929.
- [98] LU X, CHEN Y, BLAWERT C, et al. Influence of SiO₂ particles on the corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation-coated AM50 Mg alloy[J]. Coatings, 2018, 8(9): 306.
- [99] VATAN H N, ADABI M. Investigation of tribology behavior of ceramic graphene composite coating produced by plasma electrolytic oxidation[J]. Transactions of the Indian institute of metals, 2018, 71(7): 1643-1652.
- [100] TU X, MIAO C, ZHANG Y, et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31B in electrolyte containing Al₂O₃ sol as additives[J]. Materials, 2018, 11(9): 16-18.
- [101] WU D, LIU X, LU K, et al. Influence of C₃H₈O₃ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface[J]. Applied surface science, 2009, 255(16): 7115-7120.
- [102] QIU Z Z, ZHANG Y S, LI T M, et al. Glycerol as a leveler on ZK60 magnesium alloys during plasma electrolytic oxidation[J]. RSC advances, 2015(5): 63738-63744.
- [103] PAK S N, YAO Z, JU K S, et al. Effect of organic additives on structure and corrosion resistance of MAO coating[J]. Vacuum, 2018, 151: 8-14.
- [104] 田明辉, 马跃洲, 马颖, 等. DSC 控制的多输出方式微弧氧化电源研制[J]. 电力电子技术, 2012, 46(9): 88-90.
- TIAN Ming-hui, MA Yue-zhou, MA Ying, et al. Development of multimode output micro-arc oxidation power supply controlled with DSC[J]. Power electronics, 2012, 46(9): 88-90.
- [105] 欧阳珂宁, 赵景茂, 谢雄, 等. 镁合金微弧氧化过程中电源模式对颗粒掺杂的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 1-6.
- OUYANG Ke-ning, ZHAO Jing-mao, XIE Xiong, et al. Influence of power mode on particles-doping during magnesium alloy micro-arc oxidation process[J]. Surface technology, 2015, 44(10): 1-6.
- [106] DOU J, ZHAO Y, LU L, et al. Effect of the second-step voltages on the structural and corrosion properties of silicon-calcium-phosphate (Si-CaP) coatings on Mg-Zn-Ca alloy[J]. Royal society open science, 2018, 5(10): 172-410.
- [107] XU C, YAN X, YANG H, et al. Effect of voltage on the microstructure and corrosion properties of MAO coatings on biodegradable ZK60 Mg alloys[J]. International journal of electrochemical science, 2018, 13(4): 3555-3565.
- [108] 贾金龙, 冯毅, 龚成功, 等. 镁合金微弧氧化中电源脉冲宽度的作用[J]. 机械研究与应用, 2017, 30(3): 96-98.
- JIA Jin-long, FENG Yi, GONG Cheng-gong, et al. Effect of pulse width in micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Mechanical research and application, 2017, 30(3): 96-98.
- [109] XUE Y, PANG X, JIANG B, et al. Influence of micro-arc oxidation coatings on corrosion performances of AZ80 cast alloy[J]. International journal of electrochemical science, 2018, 13(8): 7265-7281.
- [110] AN L, MA Y, LIU Y, et al. Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys[J]. Surface and coatings technology, 2018, 354: 226-235.
- [111] 杨华山, 包晔峰, 蒋永锋, 等. 微弧氧化陶瓷层后处理技术的研究现状及展望[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(10): 783-786.
- YANG Hua-shan, BAO Ye-feng, JIANG Yong-feng, et al. Research status and prospect of post-processing technologies of ceramic layers formed by micro-arc oxidation[J]. Corrosion and protection, 2010, 31(10): 783-786.
- [112] CHANG L M, XU D D, LIU W. Preparation and charac-

- terization of CaP-containing coating on magnesium alloy by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment[J]. Advanced Materials Research, 2012, 496: 383-386.
- [113] ZHENG X, LIU Q, MA H, et al. Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy[J]. Surface and coatings technology, 2018, 347: 286-296.
- [114] CHEN M, CHENG N, OU Y, et al. Corrosion performance of electroless Ni-P on polymer coating of MAO coated AZ31 magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2013, 232: 726-733.
- [115] WEI Y, WANG A, JIANG B. Corrosion resistance of composite coating on magnesium alloy using combined micro-arc oxidation and inorganic sealing[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22: 760-763.
- [116] ZHAO Q, GUO X, DANG X, et al. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy[J]. Colloids and surfaces B: Bio-interfaces, 2013, 102: 321-326.
- [117] CUI X J, PING J, ZHANG Y J, et al. Structure and properties of newly designed MAO/TiN coating on AZ31B Mg alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 328: 319-325.
- [118] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. 二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化封孔的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 12-16.
CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. Effect of secondary voltage on micro-arc oxidation sealing of AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 12-16.
- [119] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. AZ91D 镁合金外加电场下自封孔微弧氧化膜层微观形貌及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3098-3104.
CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. Morphology and corrosion resistance of self-sealing micro-arc oxidation coatings of AZ91D magnesium alloys under external electric field[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(10): 3098-3104.
- [120] CURRAN J A, KALKANCI H, MAGUROVA Y, et al. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(21): 8683-8687.
- [121] WEN C, ZHAN X, HUANG X, et al. Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method[J]. Surface and coatings technology, 2017, 317: 125-133.
- [122] 吕振清, 李蕾蕾, 洪逗莎, 等. 汽车发动机用 AZ91 镁合金表面改性研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(4): 42-46.
LYU Zhen-qing, LI Lei-lei, HONG Dou-sha, et al. Study on surface modification of AZ91 magnesium alloy for automobile engine[J]. Electroplating & pollution control, 2018, 38(4): 42-46.

(上接第 36 页)

- [61] YAO C Z, LI Y, LI Q, et al. Preparation of broadband absorption ceramic coatings by using plasma electrolytic deposition[J]. International journal of modern physics B, 2017, 31(16-19): 1744082.
- [62] ANANDAN C, RAJAM K S. Composition, structure and morphology of oxide layers formed on austenitic stainless steel by oxygen plasma immersion ion implantation[J]. Applied surface science, 2007, 253(16): 6854-6859.
- [63] LI K, LI W, ZHANG G, et al. Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the colorizing analysis[J]. Vacuum, 2015, 111: 131-136.
- [64] LI J, CAI H, JIANG B. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(21): 8702-8708.
- [65] HWANG I J, HWANG D Y, KIM Y M, et al. Formation of uniform passive oxide layers on high Si content Al alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 504: 527-530.
- [66] 张伟清. 卫星红外辐射特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
ZHANG W Q. Research on infrared characteristics of satellite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [67] 马伟. 卫星热辐射特性及其空间辐照环境效应研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
MA W. Research on thermal radiation characteristics and effects of space exposure of satellites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [68] LIANG J, WANG P, HU L T, et al. Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 454: 164-169.
- [69] BAYATI M R, ZARGAR H R, TALIMIAN A, et al. Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nano porous solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process[J]. Surface & coatings technology, 2010, 205(7): 2483-2489.
- [70] LIU J, LU Y, JING X, et al. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol[J]. Materials and corrosion, 2009, 60(11): 865-870.
- [71] SHI P, NG W F, WONG M H, et al. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO_2 sealing[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 469(1-2): 286-2011.
- [72] DUAN H P, DU K Q, YAN C W, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica acta, 2006, 51(14): 2898-2908.