

纯镁表面等离子体电解渗硼与微弧氧化复合膜的制备及耐蚀性

孙乐, 马颖, 李奇辉, 王晟, 王占营

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

摘要: **目的** 在纯镁表面制备新型复合膜, 以提高其耐蚀性。**方法** 先在硼砂系电解液中对纯镁进行等离子体电解渗硼 (PEB) 处理, 预制表面改性层, 然后在硅酸盐系电解液中对其进行微弧氧化 (MAO) 处理, 从而获得 PEB+MAO 新型复合膜。分别使用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜层的微观结构、元素分布及物相组成, 膜层的耐蚀性则通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 来表征。**结果** 纯镁的等离子体电解渗硼过程经历了电离、置换、吸附和扩散四个阶段, 获得的 PEB 表面改性层由氧化层和扩散层组成。在 PEB+MAO 复合膜的生长过程中, 膜层在其厚度方向存在重叠的现象, 而不是逐层的简单堆积。等离子体电解渗透时, 硼元素渗入后所形成的渗层区域降低了纯镁基体表面的化学活性, 改善了其微观组织结构, 进而使 PEB+MAO 复合膜的腐蚀电流密度较基体、单一 PEB 改性层和单一微弧氧化膜层分别降低了 3、2、1 个数量级。同时, EIS 研究也表明, PEB+MAO 复合膜可以提供相对较长时间的抗蚀保护。另外, 分析了 PEB 表面改性层的生成机理以及 PEB+MAO 复合膜的形成过程, 并建立了物理模型。**结论** PEB 预处理会显著影响 PEB+MAO 复合膜的厚度、致密性及成分, 继而明显提高纯镁的耐蚀性。该新型的复合膜制备方法有望进一步推广到镁合金上, 以提高其耐蚀性和承载能力。

关键词: 镁; 等离子体电解渗硼; 微弧氧化; 表面改性; 复合膜; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0064-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.006

Fabrication and Corrosion Resistance of Hybrid Coatings on Pure Magnesium by Combining Plasma Electrolytic Boronizing with Micro-arc Oxidation

SUN Le, MA Ying, LI Qi-hui, WANG Sheng, WANG Zhan-ying

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

收稿日期: 2021-04-08; 修订日期: 2021-06-09

Received: 2021-04-08; Revised: 2021-06-09

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划 (1111RJDA011)

Fund: Supported by the Creative Research Group Fund Grant of Gansu Province (1111RJDA011)

作者简介: 孙乐 (1986—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为镁合金的表面改性。

Biography: SUN Le (1986—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface modification of magnesium alloys.

通讯作者: 马颖 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为轻金属的表面改性与防护。邮箱: maying@lut.edu.cn

Corresponding author: MA Ying (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification and protection of light metals.
E-mail: maying@lut.edu.cn

引文格式: 孙乐, 马颖, 李奇辉, 等. 纯镁表面等离子体电解渗硼与微弧氧化复合膜的制备及耐蚀性[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 64-76.

SUN Le, MA Ying, LI Qi-hui, et al. Fabrication and corrosion resistance of hybrid coatings on pure magnesium by combining plasma electrolytic boronizing with micro-arc oxidation[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 64-76.

ABSTRACT: The aim of the research is to prepare a novel hybrid coating on the surface of pure magnesium to improve its corrosion resistance. Pure magnesium was pretreated by plasma electrolytic boronizing (PEB) in borax aqueous solution to obtain the surface modified layer, and then it was processed by micro-arc oxidation (MAO) in silicate-based aqueous solution to fabricate the PEB+MAO novel hybrid coating. The microstructure, element distribution and phase composition of the coatings were analyzed by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The anti-corrosion resistance of the coatings was characterized by potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the PEB process of pure magnesium involves four stages, namely ionization, replacement, adsorption and diffusion. The obtained PEB surface modified layer consists of the oxide layer and the diffusion layer. During the growth of the PEB+MAO hybrid coating, instead of simple stacking of layers, overlapping is observed in its thickness direction. In the process of plasma electrolytic saturation, B element infiltrates and forms a layer that reduces the surface chemical activity of pure magnesium substrate but improves its microstructure, thus bringing the corrosion current density of the PEB+MAO hybrid coating down by 3, 2 and 1 orders of magnitude compared with the substrate, single PEB modified layer and single MAO coating, respectively. Meanwhile, according to EIS analysis, the PEB+MAO hybrid coating can provide relatively longer corrosion protection. In addition, the mechanism of formation of PEB surface modified layer and the PEB+MAO hybrid coating is also analyzed, and the physical models are built. In summary, PEB pretreatment has a dramatic effect on the thickness, compactness and chemical composition of the PEB+MAO hybrid coating, thus significantly enhancing the corrosion resistance of pure magnesium. This method for fabrication of the novel hybrid coating is expected to be further applied to magnesium alloys to improve its anti-corrosion ability and bearing capacity.

KEY WORDS: magnesium; plasma electrolytic boronizing; micro-arc oxidation; surface modification; hybrid coating; corrosion resistance

镁及镁合金是一种颇具发展和应用潜力的超轻结构材料,且因具有轻质、高比强度等优点而备受青睐,目前主要应用在航空、交通、3C 产品和生物医学工程等领域^[1-3]。然而,由于金属镁的化学活性强,电极电位低 (-2.37 V),导致镁及镁合金的耐蚀性较差^[4-6],这严重限制了它们的广泛应用,因此在投入使用之前,有必要对其进行适当的表面防护处理。

等离子体电解渗硼 (Plasma electrolytic boronizing, PEB) 是一种新型的表面改性技术。该技术有两个典型特征——液态电解液环境和等离子体放电。液态电解液环境使工件在完成渗透的同时可直接淬火,而均匀、稳定的等离子体放电是快速渗透的关键^[7-8]。与固体渗硼、盐浴渗硼及粉末渗硼等方法相比,PEB 技术因设备要求低、效率高、能耗小、操作简单、绿色环保而备受青睐^[7-9]。目前,PEB 技术主要应用在黑色金属领域,硼在黑色金属中的溶解度小,其存在形式主要是硼化物,如 FeB 、 Fe_2B 、 MnB_2 等,这有利于提高金属的综合性能(硬度、耐磨性和耐蚀性)。渗硼工件的耐磨性优于渗碳和渗氮,且具有较好的热稳定性和耐蚀性^[9-14]。

对有色金属而言,只有少量科技工作者关注了纯钛及钛合金的 PEB 研究^[15-17]。Aliev 等^[15]研究了频率和占空比对纯钛 PEB 过程的影响,结果表明,当频率和占空比分别为 1000 Hz 和 10% 时,制备的渗硼层腐蚀电流密度明显比基体小。Aliofkhazraei 等^[16]研究指出,高电压、低占空比条件下,在纯钛表面制备的

PEB 改性层综合性能更好。文献[17]的研究发现,频率、时间和占空比等工艺参数会对钛合金的 PEB 过程产生显著影响。然而,目前有关镁及镁合金 PEB 研究的报道却鲜少。

微弧氧化 (Micro-arc oxidation, MAO) 又称等离子体电解氧化 (Plasma electrolytic oxidation, PEO), 该技术因工艺简单、成本低廉、绿色环保和膜层性能较好而得到广泛应用^[18-23]。MAO 技术的工作原理为:通常在碱性电解液中,通过施加高电压使镁、铝、钛及合金^[18-23]表面发生击穿微弧放电,进而在这些金属及合金表面原位生成一层相对较厚、相对致密且与基体冶金结合的陶瓷膜。这种陶瓷膜抗腐蚀性能好,可以提供良好的耐蚀性。

近年来,镁及镁合金表面复合膜的研究备受关注。目前,复合膜的制备方法主要有两类:一类是两次微弧氧化制备复合膜^[24-26],另一类是将无机硅烷^[27-28]、溶胶-凝胶^[29-30]、激光表面熔覆^[31]、磁控溅射^[32]、电化学沉积^[33]、电镀^[34]、化学镀^[35]、多弧离子镀^[36]等方法与微弧氧化结合制备复合膜。所得复合膜均能不同程度提高镁及镁合金的耐蚀性。特别是,还有部分学者^[37-38]在镁合金表面制备了三层膜来进一步提高耐蚀性。Toorani 等^[37]在 AZ31B 镁合金表面制备了微弧氧化/无机硅烷/环氧树脂三层膜,结果表明,表面有三层保护膜的试样在 $3.5\%\text{ NaCl}$ 溶液中呈现出了良好的耐蚀性。刘静等^[38]采用化学镀工艺,在 AZ91D 镁合金表面成功制备了 Ni-W-P 三层化学镀层,结果

表明,与基体相比,该三层化学镀层的阻抗值明显增大。

迄今为止,关于同时将等离子体电解渗硼(PEB)和微弧氧化(MAO)两者结合起来在镁及镁合金表面制备复合膜的研究并不多见。基于此,本文将这两种表面改性技术结合起来,以纯镁为研究对象,先在硼砂电解液中进行等离子体电解渗硼(PEB)处理,制备表面改性层,接着将 PEB 试样放在硅酸盐电解液中进行微弧氧化(MAO)处理,制备 PEB+MAO 复合膜。对比分析了单一 PEB 表面改性层、单一微弧氧化膜和 PEB+MAO 复合膜三者的耐蚀性,并分别研究了 PEB 表面改性层及 PEB+MAO 复合膜的形成机理,以期探索出一种未来可以应用在镁合金上的新型复合膜制备方法,进一步提高镁合金的耐蚀性。

1 实验

1.1 材料与膜层制备

材料选用工业纯镁(99.89%),试样规格为 30 mm×20 mm×12 mm。实验之前,先用 SiC 砂纸(300#、500#、

1200#、1800#和 3000#)打磨试样,再用无水乙醇超声处理,紧接着用冷风吹干,备用。然后,将纯镁试样分为 3 部分:第一部分只制备单一的 PEB 表面改性层,第二部分只制备单一的微弧氧化膜,第三部分先进行 PEB 预处理,然后进行微弧氧化处理制备 PEB+MAO 复合膜。

PEB 和 MAO 两种工艺均采用自制的专用电源。PEB 预处理过程中,阴极和阳极分别为纯镁与不锈钢片,采用直流模式,恒压 180 V,处理 30 min,电解液用去离子水配制,成分为硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化钠,其中硼砂为包含欲渗 B 元素的来源,氢氧化钠为导电剂。MAO 过程中,不锈钢片为阴极,渗硼试样为阳极,采用交流模式,恒压 400 V,处理 10 min,频率、占空比分别为 700 Hz 和 20%,选用硅酸盐体系电解液。制备 PEB+MAO 复合膜时,纯镁试样先进行 PEB 预处理,再将渗硼试样进行微弧氧化处理,图 1 为 PEB+MAO 复合膜的制备过程。需要说明的是,在制备单一的 MAO 膜层和 PEB+MAO 复合膜这两个过程中,微弧氧化工艺始终保持一致。

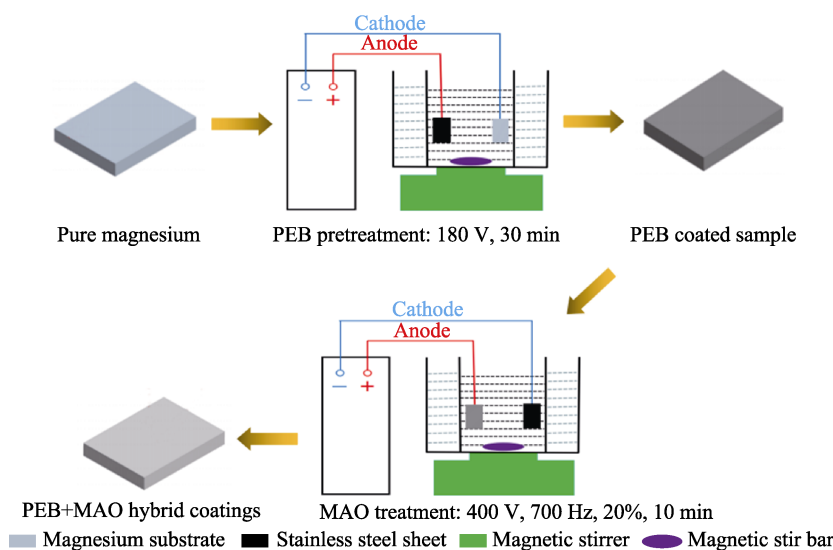


图 1 PEB+MAO 复合膜的制备过程

Fig.1 Diagram of the preparation process of the PEB+MAO hybrid coating

1.2 微观结构表征

膜层的微观形貌通过 QUANTA-450FEG 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。膜层表面微孔的分布、孔径、孔隙率及膜层厚度采用 Image J 通用图像分析软件进行测试。膜层的截面元素分布通过能谱仪(EDS)进行分析,膜层的物相使用日本理光的 D9-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行检测,阳极选用铜靶,电子加速电压为 45 kV,电流为 65 mA,入射角为 3°,扫描范围和步长分别为 10°~90°和 0.02°。

1.3 耐蚀性表征

膜层的耐蚀性通过动电位极化曲线与电化学阻

抗谱(EIS)来表征,两者都在 CHI760C 电化学工作站上测试,采用标准三电极体系,试样作为工作电极(测试面积为 1 cm²),饱和甘汞电极作为参比电极(SCE),铂电极作为辅助电极。动电位极化曲线测试前,先把试样放在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 30 min,测试范围为-1900~1400 mV,扫描速率为 10 mV/s。另外,按浸泡时间分别为 0.5、2、4、8、20、36、60 h,对试样依次进行电化学阻抗谱(EIS)测试,检测过程中的初始电位为开路电位,频率范围为 10 mHz~100 kHz,振幅为 10 mV,并通过 ZSimpWin3.2 软件拟合 EIS 数据。为了保证结果的可靠性,耐蚀性测试过程中,每个试样至少测 4 个位置。

2 结果与讨论

2.1 膜层的表面形貌和微孔分布

图 2 为不同工艺制备的膜层的表面形貌。从图 2a 可以看出, PEB 改性层表面有明显的“干水泥”状特征且较为粗糙, 这与 PEB 过程中强烈的等离子体刻蚀作用及纯镁表面局部熔融有关^[7]。由图 2b 可见, 微弧氧化膜表面分布着类似“火山堆”状的微孔结构, 每个“火山堆”中心都有小孔, 它们是微弧氧化过程中各种成膜物质的交换通道。小孔的形成与微弧氧化机理密切相关, 即 MAO 过程中的放电通道在电

解液的淬火作用下快速冷却, 逐渐形成小孔。另外, 从图 2c、d 中可以发现, 尽管 PEB+MAO 复合膜表面也有多孔特征, 但与单一的 MAO 膜层相比, PEB+MAO 复合膜表面存在两种不同结构, 即局部少孔、无孔区(图 2c 中的椭圆形区域)和成膜物质烧结封孔区(图 2d)。这两种特殊结构分别可以减少微孔数量和减小微孔尺寸, 有利于提高 PEB+MAO 复合膜的致密性。

图 3 为 MAO 膜及 PEB+MAO 复合膜的表面微孔分布, 图 4 为对应的微孔尺寸和表面孔隙率。从图 3 和图 4 中可以看出, PEB+MAO 复合膜中, 小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微孔比例为 68.54%, 比微弧氧化膜 (56.35%) 高

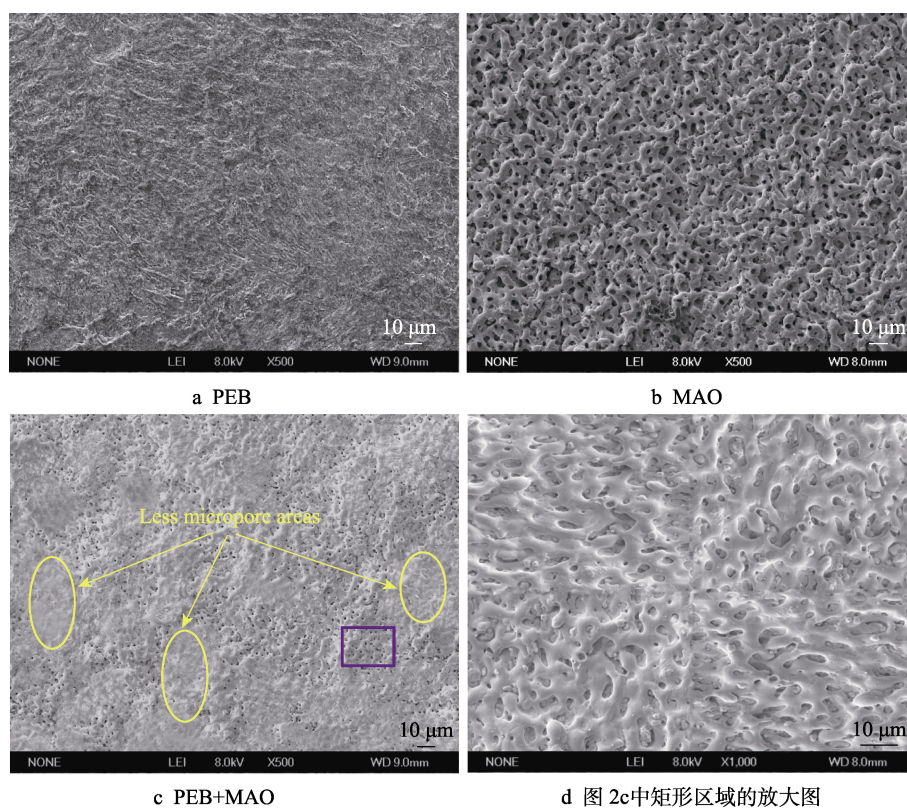


图 2 不同工艺制备的膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the coatings prepared by different processes: d) magnification image of the rectangle region in Fig.2c

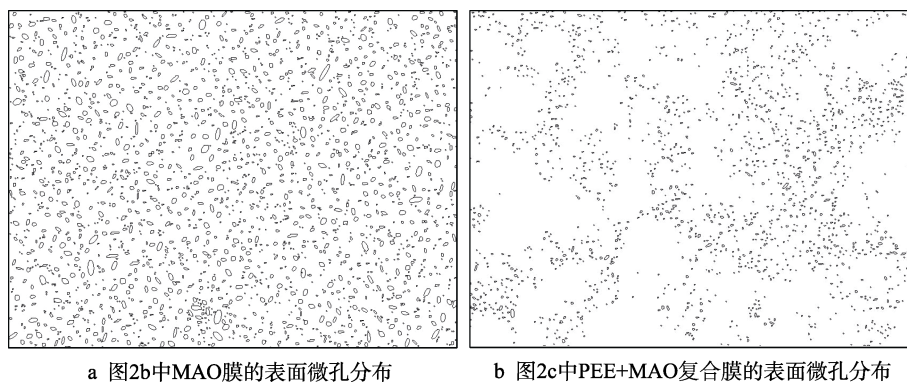


图 3 MAO 膜及 PEB+MAO 复合膜的表面微孔分布

Fig.3 Distribution characteristics of surface micropores of MAO coating and the PEB+MAO hybrid coating: a) MAO corresponding to Fig.2b; b) PEB+MAO corresponding to Fig.2c

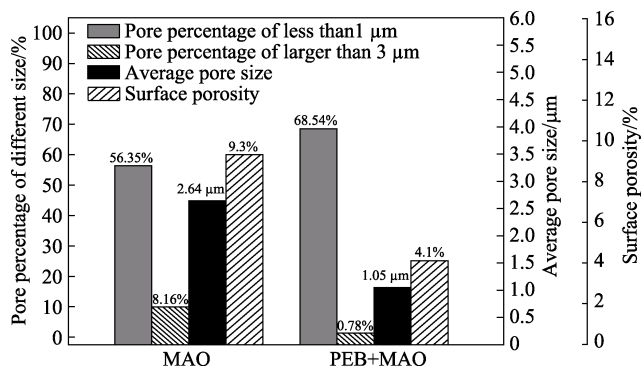


图4 不同工艺制备的膜层微孔尺寸和表面孔隙率

Fig.4 Pore size and surface porosity of the coatings prepared by different processes

12.19%; PEB+MAO 复合膜中, 大于 3 μm 的微孔占 0.78%, 仅为微弧氧化膜的 1/11。同时, PEB+MAO 复合膜的平均微孔尺寸仅为 1.05 μm, 比微弧氧化膜 (2.64 μm) 小 1.59 μm; 另外, PEB+MAO 复合膜的表面孔隙率为 4.1%, 比微弧氧化膜 (9.3%) 低 5.2%。

2.2 膜层的截面形貌及元素分布

图 5 为不同工艺制备的膜层截面形貌及对应的 EDS 线扫描结果。从图 5a 中可以看出, PEB 改性层的厚度约为 21 μm, 且截面上有较明显的扩散区 (阴影部分)。由图 5c 可见, 微弧氧化膜截面上存在一些微小凹坑和大小不一的小孔, 这说明微弧氧化膜的致密

性稍差。从图 5e 中可以发现, 尽管 PEB+MAO 复合膜截面上也有一些微孔, 但相比微弧氧化膜, PEB+MAO 复合膜的致密性更好, 且 PEB+MAO 复合膜的厚度约为 28 μm, 高于微弧氧化膜 (约为 23 μm)。

由图 5b 可见, PEB 改性层中检测到了 Mg、O、B 三种元素, 由于纯镁基体不含 B 元素, 故可以确定 PEB 改性层中的 B 元素一定来自电解液中的硼砂, 这说明渗硼成功。从 O 元素和 B 元素的分布特点可以看出, PEB 改性层由氧化层及扩散层两部分组成, 且氧化层及扩散层的厚度分别约为 6 μm 和 15 μm。很明显, O 元素主要集中在氧化层, 而 B 元素主要分布在扩散层, 且扩散层外部的 B 含量略高, 越往基体内部, B 含量呈斜坡下降趋势。因为在等离子体电解渗硼过程中, 活性硼原子是从基体表面往基体内部扩散, 但越往基体内部, 温度越低, 扩散速度减慢; 另外, 越往基体内部, 扩散激活能增大, 扩散系数减小^[39]; 再者, 活性硼原子在基体内部迁移时, 需要克服的能垒增大^[39]。所以, 越往基体内部, 扩散越困难, 硼元素含量越低。

从图 5d 中可以发现, MAO 膜层中检测到了 Mg、O、Si、F 四种元素。从 EDS 线扫描的结果来看, 微弧氧化膜外部的 O、Si 含量均比内部高, 而 F 元素的分布特点恰好相反, 即膜层内部的 F 含量明显高于外部。这是由于 F 的半径 (0.126 nm) 比 O^{2-} (0.141 nm)、 OH^- (0.152 nm) 和 SiO_3^{2-} (0.195 nm) 都要小^[40], 所

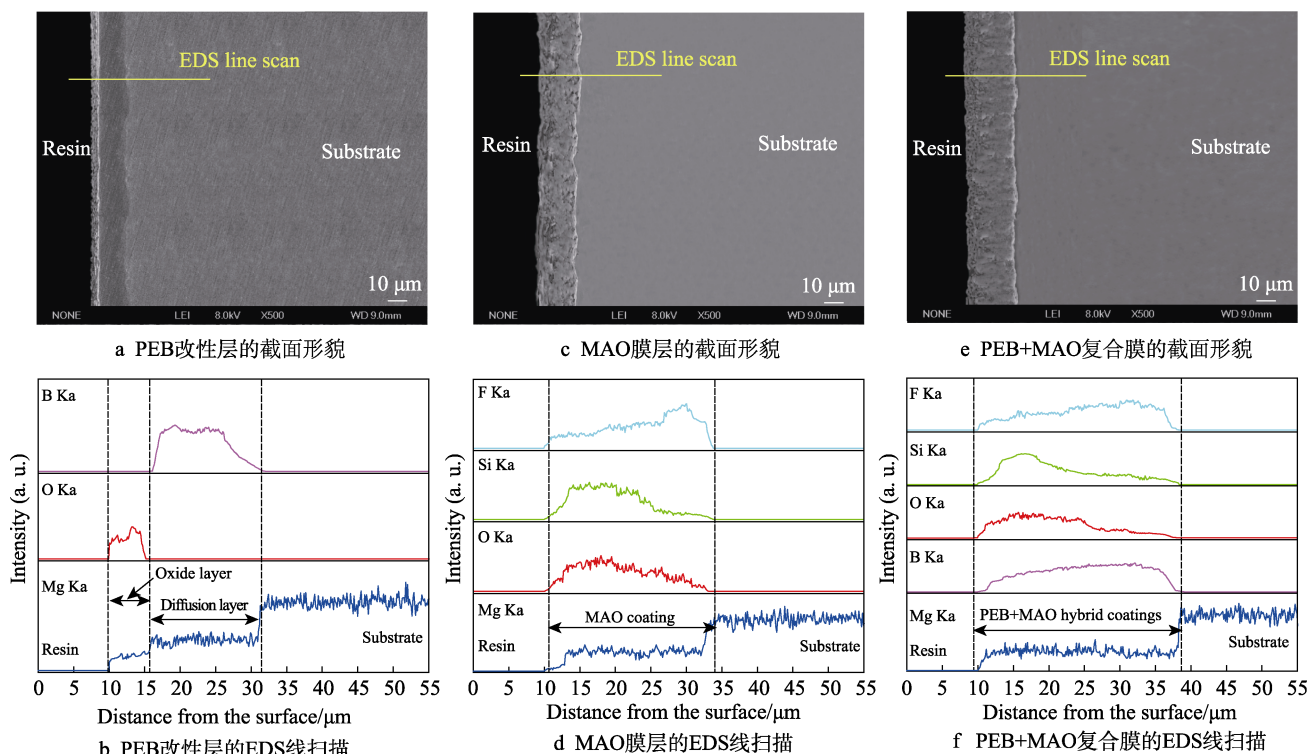


图5 不同工艺制备的膜层截面形貌及元素分布

Fig.5 Cross-section morphologies and the corresponding EDS line scan of the coatings prepared by different processes: a) cross-section morphology of PEB surface modified layer; b) EDS line scan of PEB surface modified layer; c) cross-section morphology of MAO coating; d) EDS line scan of MAO coating; e) cross-section morphology of the PEB+MAO hybrid coating; f) EDS line scan of the PEB+MAO hybrid coating

以在同等条件下, F^- 更容易运动, 更有竞争优势, 它们凭借较小的离子半径, 在电场的作用下, 会快速迁移进入放电通道内部, 并优先与 Mg^{2+} 结合生成 MgF_2 , 沉积在微弧氧化膜内部; 另外, 随着反应时间的延长, 放电通道内的熔融态成膜物质逐渐增多, 这也会阻碍半径较大的 O^{2-} 、 OH^- 和 SiO_3^{2-} 运动, 导致其迁移速率变慢。在以上因素的综合作用下, 使 O、Si 两元素主要分布在微弧氧化膜的外部, 而 F 元素则更靠近膜基界面。

从图 5f 中可以看出, PEB+MAO 复合膜中的元素主要为 Mg、B、O、Si、F。总体而言, O、Si、F 三种元素的分布规律与微弧氧化膜基本一致; B 元素的分布特点与 PEB 改性层却略有差别, 整个 PEB+MAO 复合膜中都有 B 元素, 且靠近膜基界面位置处, B 含量呈缓坡上升趋势。在 PEB 预处理阶段, B 原子渗透进入镁晶格之后, 接着进行 MAO 处理, 而 MAO 阶段的等离子体放电区又提供了一个局部高温环境, 即 MAO 阶段的局部高温效应及反应时间的延长, 进一步促进了 B 原子的扩散, 这有利于提高 PEB+MAO 复合膜中的 B 元素含量, 从而在 PEB+MAO 复合膜中形成更多优质物相 SiB_6 (后文图 6), 进而提高 PEB+MAO 复合膜的耐蚀性。

2.3 膜层的物相

图 6 为不同工艺制备的膜层 XRD 谱图。从图 6 中可以看出, PEB 改性层中检测到了 MgO 和 MgB_2 物相, MgB_2 的出现再一次证实了硼元素确实渗透进入了纯镁基体中。此外, 需要注意的是, 阴极 (纯镁) 表面检测到了 MgO 物相。一般来说, 在等离子体电解渗透过程中, 阴极表面生成氧化物, 甚至是氧化层, 确实比较少见, 但这种现象又是客观事实。Aliofk-hazraei 等^[41]研究了纯钛表面的阴极等离子体电解碳氮共渗 (PEC/N), XRD 结果表明, PEC/N 改性层中出现了 TiO_2 物相。孙乐等^[42]采用阴极等离子体电解氮碳共渗 (PEN/C) 技术在 AZ91D 镁合金表面制备了改性层, 最后不但在 PEN/C 改性层中检测到了 MgO 和 Al_2O_3 物相, 而且还在 PEN/C 改性层的外部发现了氧化层。对黑色金属而言, 许多研究表明^[43-47], 工件经阴极 PEC/N 技术处理后, 改性层中均能检测到 FeO 、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 等氧化物, 特别在文献^[44]中发现, 45#钢的 PEC/N 改性层外部也形成了氧化层。对本研究而言, 纯镁进行阴极 PEB 预处理时, 在等离子体放电区的局部高温条件下, 镁会和阴极周围的水蒸气反应, 生成氢氧化镁 (式 1), 然后氢氧化镁又在局部高温环境中脱水生成氧化镁 (式 2), 随着反应时间的延长, 上述过程循环往复, 最后就在 PEB 改性层的外部形成了氧化层。

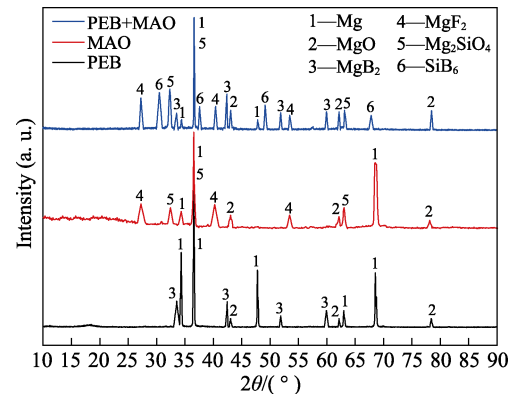
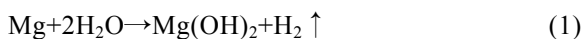
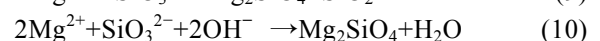
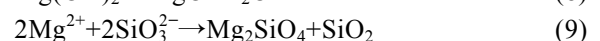
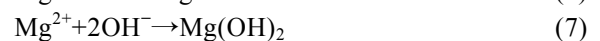
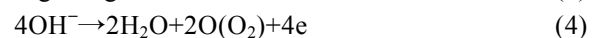


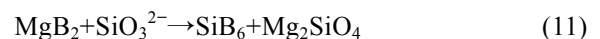
图 6 不同工艺制备的膜层 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of the coatings prepared by different processes

由图 6 可知, 微弧氧化膜和 PEB+MAO 复合膜中均检测到了 MgO 、 MgF_2 和 Mg_2SiO_4 物相。在 MAO 处理过程中, 阳极 (纯镁) 表面会源源不断产生 Mg^{2+} (式 3), 接着在强电场的作用下, Mg^{2+} 与电解液中的 F^- 、 O^{2-} 、 OH^- 和 SiO_3^{2-} 等阴离子会快速迁移, 进入放电通道, 然后这些阴阳离子在放电通道中发生化学反应, 陆续生成 MgO 、 MgF_2 和 Mg_2SiO_4 (式 5—式 10)^[25]。



另外, 从图 6 中还可以发现, PEB+MAO 复合膜中还检测到了 MgB_2 和 SiB_6 物相。纯镁经 PEB 预处理之后, 表面改性层中形成了 MgB_2 物相, 然而 MgB_2 具有高温化学不稳定性, 在微弧氧化阶段, 有一部分 MgB_2 会在等离子体放电区的局部高温、高压、强电场作用下, 分解形成活性[B]原子, 最后这些活性[B]原子与电解液中的 SiO_3^{2-} 相互作用, 生成 SiB_6 物相 (式 11)。



2.4 PEB 改性层和 PEB+MAO 复合膜的形成机理

图 7 为 PEB 改性层的形成机理示意图。从图 7 可以看出, 纯镁的等离子体电解渗硼过程经历了电离、置换、吸附和扩散 4 个阶段。在 PEB 预处理过程中, 当电压逐渐增大时, 溶液的温度也随之升高, 此时溶液中的硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 和氢氧化钠会快速电离, 得到钠离子 (Na^+)、硼酸根离子 ($B_4O_7^{2-}$) 和氢氧根离子 (OH^-) (式 12、13)。接下来在电场的

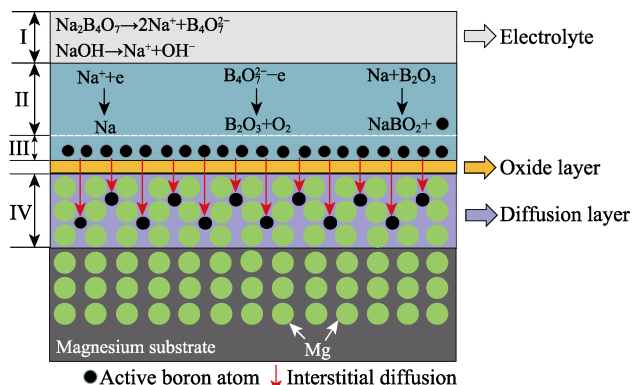


图7 PEB改性层的形成机理示意图: I 电离、II 置换、III 吸附、IV 扩散

Fig.7 Schematic illustration of the formation mechanism of PEB surface modified layer: I ionization, II replacement, III adsorption, IV diffusion

作用下, Na^+ 迁移到阴极表面得电子, 形成钠单质 (式 14), $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 则迁移到阳极表面, 失电子形成 B_2O_3 (式 15), 然后金属钠和 B_2O_3 发生置换反应, 生成偏硼酸钠 (NaBO_2) 和活性硼原子 $[\text{B}]$ (式 16) [48-49]。紧接着, 这些活性硼原子通过物理吸附, 聚集在阴极 (纯镁) 表面, 并在局部高温作用下, 通过间隙扩散的方式, 渗透进入镁晶格。然后在化学吸附的作用下, 活性硼原子 $[\text{B}]$ 与镁原子结合形成 MgB_2 (式 17), 随着渗透时间的延长, 在纯镁基体中就逐渐形成了扩散层。



图8为 PEB+MAO 复合膜的形成过程示意图。

由图 5a、b 可知, 纯镁经 PEB 预处理后, 得到了由氧化层和扩散层组成的 PEB 改性层。接着对 PEB 预处理后的试样进行微弧氧化处理, 获得 PEB+MAO 复合膜。董海荣等 [50] 采用三种不同的方法, 研究了 AZ91D 镁合金上微弧氧化膜的生长方式, 结果表明, 微弧氧化膜会同时向内、向外生长。在这种情况下,

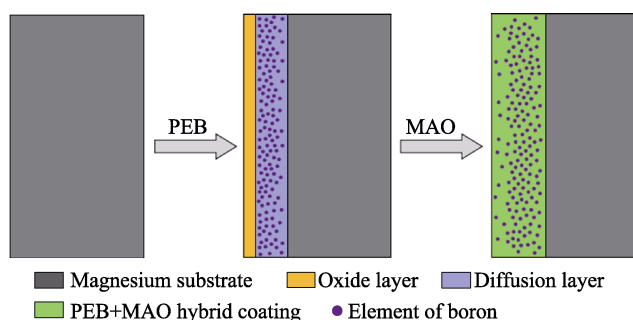


图8 PEB+MAO 复合膜的形成过程示意图

Fig.8 Schematic illustration of the formation process of the PEB+MAO hybrid coating

本研究中外向生长的那一部分微弧氧化膜将与扩散层重叠, 而向外生长的那一部分微弧氧化膜会把 PEB 预处理阶段形成的较薄的氧化层完全覆盖。由此可见, 在 PEB+MAO 复合膜的制备过程中, 存在膜层厚度方向重叠的现象, 而不是一层一层的简单堆积。

综上可知, PEB 预处理可以提供良好的微观组织结构, 从而增大 PEB+MAO 复合膜的厚度 (图 5e)。同时, 由于硼原子的半径 (0.087 nm) 比镁原子的半径 (0.16 nm) 小, 故在 PEB 预处理过程中, 硼原子将渗透进入镁晶格, 形成过饱和固溶体和化合物 MgB_2 (图 6), 且在过饱和固溶体的形成过程中, 镁晶格会发生畸变, 这有利于提高 PEB+MAO 复合膜的致密性 (图 2—图 5)。另外, PEB 过程还可以提供预先设计化学成分的预处理基体表面, 可在 PEB+MAO 复合膜中获得性能优异的 SiB_6 新物相。由此可见, PEB 预处理会显著影响 PEB+MAO 复合膜的厚度、致密性及成分。

2.5 膜层的耐蚀性

不同工艺制备的膜层的动电位极化曲线如图 9 所示, 表 1 为对应的拟合结果, 其中, 极化电阻 R_p 值由斯特恩公式 [51] (式 18) 求得。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{J_{\text{corr}}} \quad (18)$$

从图 9 和表 1 中可以看出, 不同工艺制备的膜层腐蚀电位从大到小排序为: PEB+MAO 复合膜 (-1.62 V) > 微弧氧化膜 (-1.64 V) > PEB 改性层 (-1.68 V) > 基体 (-1.69 V)。对应的腐蚀电流密度从小到大的顺序为: PEB+MAO 复合膜 ($0.342 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < 微弧氧化膜 ($2.63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < PEB 改性层 ($71.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) < 基体 ($128 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。这些结果表明, 单一 PEB 改性层、单一微弧氧化膜和 PEB+MAO 复合膜均能不同程度地提高纯镁的耐蚀性, 特别是与单一 PEB 改性层及单一微弧氧化膜相比, PEB+MAO 复合膜的耐蚀性相对更好。

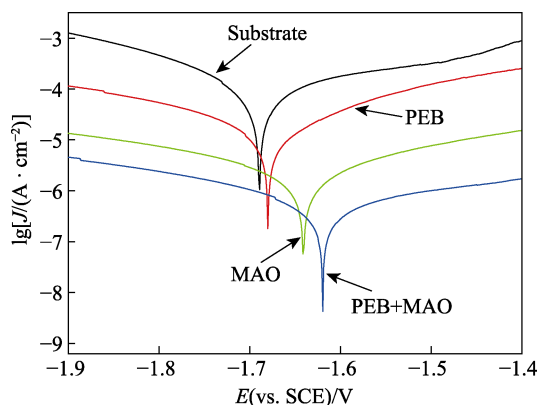


图9 不同工艺制备的膜层动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of the coatings prepared by different processes

表 1 不同工艺制备的膜层动电位极化曲线拟合结果

Tab.1 Fitted results of potentiodynamic polarization curves of the coatings prepared by different processes

Sample	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Substrate	-1.69	1.28×10^{-4}	1.46	0.92	3.55×10^2
PEB	-1.68	7.16×10^{-5}	1.44	0.88	6.38×10^3
MAO	-1.64	2.63×10^{-6}	1.18	0.96	8.75×10^4
PEB+MAO	-1.62	3.42×10^{-7}	1.05	1.11	7.63×10^5

图 10 为 PEB 改性层浸泡不同时间后的 EIS 曲线，图 11 为对应的等效电路，表 2 为拟合结果。另外，为作对比，图 10 及后文图 12 和图 14 中均有基体浸泡 0.5 h 的 EIS 曲线，表 3 为基体 EIS 数据的拟合结果。

EIS 中，常用容抗弧半径和阻抗模值来表征膜层的耐蚀性，且容抗弧半径越大、阻抗模值越大，膜层的耐蚀性就越好^[52]。从图 10 和表 2 中可以看出，浸泡 0.5 h 后，PEB 改性层的容抗弧半径和阻抗模值均

较大，表明在浸泡初期，PEB 改性层的耐蚀性较好，这与图 9 中极化曲线的结果一致。当浸泡时间从 0.5 h 延长至 4 h 时，PEB 改性层的容抗弧半径和阻抗模值逐渐减小，说明随着腐蚀介质的渗透，PEB 改性层在逐渐恶化。在 8~20 h 浸泡期间，PEB 改性层的低频相位角为正值（图 10c），对应的 Nyquist 图中出现了低频感抗弧（图 10a），表明 PEB 改性层的腐蚀损坏在进一步加剧，腐蚀介质在慢慢地侵蚀基体。浸泡

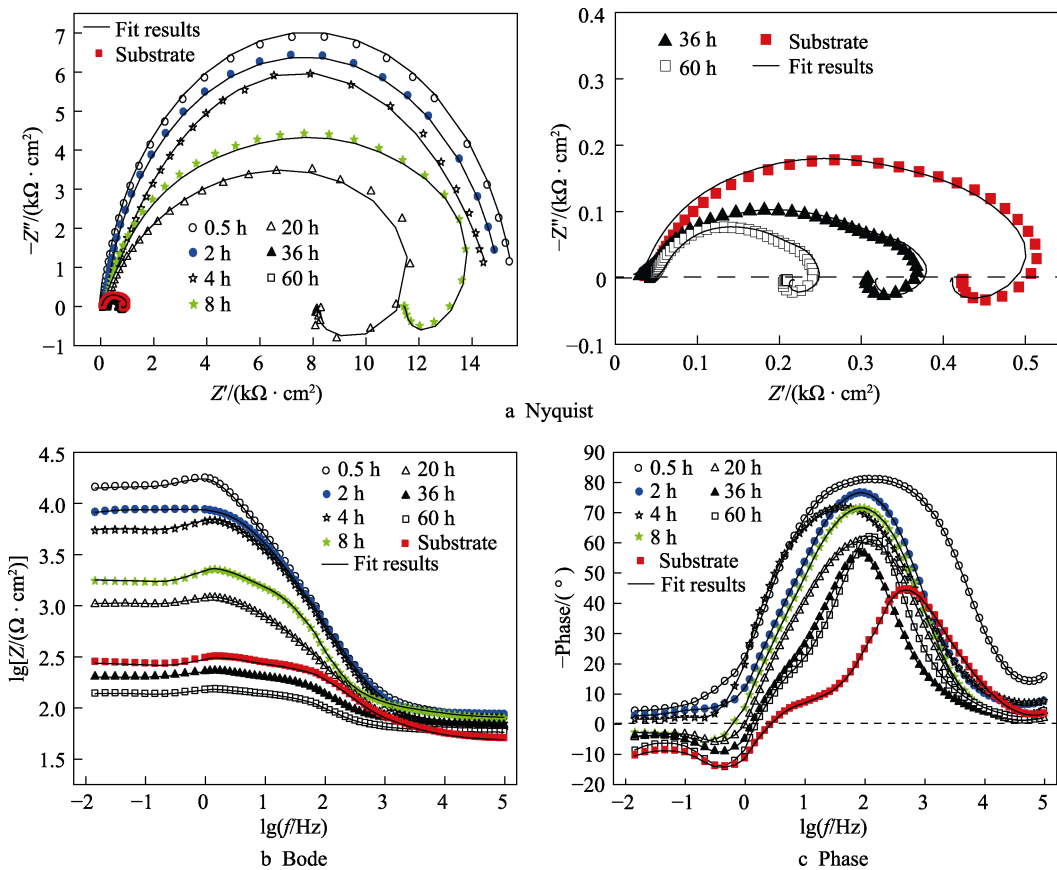


图 10 PEB 改性层浸泡不同时间的 EIS 曲线

Fig.10 EIS diagrams of PEB surface modified layer at different immersion duration

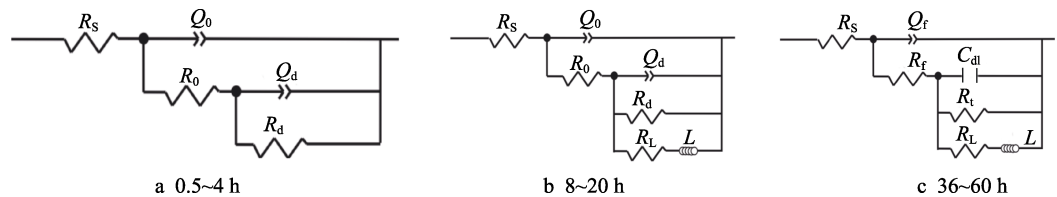


图 11 PEB 改性层浸泡不同时间的等效电路

Fig.11 Equivalent circuits of PEB surface modified layer at different immersion duration

表 2 PEB 改性层浸泡不同时间的 EIS 拟合结果
Tab.2 Fitting results of EIS data of PEB surface modified layer at different immersion duration

Time/h	0.5	2	4	8	20	36	60
$Q_o/(F \cdot cm^{-2})$	2.75×10^{-7}	3.45×10^{-6}	7.12×10^{-6}	4.68×10^{-5}	8.92×10^{-5}	—	—
n_o	0.78	0.83	0.79	0.87	0.94	—	—
$R_o/(\Omega \cdot cm^2)$	8.97×10^2	7.86×10^2	6.45×10^2	4.69×10^2	2.05×10^2	—	—
$Q_d/(F \cdot cm^{-2})$	6.07×10^{-7}	6.98×10^{-7}	7.65×10^{-7}	8.25×10^{-6}	8.94×10^{-6}	—	—
n_d	0.86	0.81	0.93	0.95	0.96	—	—
$R_d/(\Omega \cdot cm^2)$	2.15×10^4	8.97×10^3	7.84×10^3	3.76×10^3	1.12×10^3	—	—
$R_L/(\Omega \cdot cm^2)$	—	—	—	7.76×10^3	1.48×10^3	1.06×10^2	0.95×10^2
$L/(H \cdot cm^2)$	—	—	—	2.67×10^3	1.52×10^3	1.12×10^2	0.79×10^2
$Q_f/(F \cdot cm^{-2})$	—	—	—	—	—	7.89×10^{-5}	5.78×10^{-4}
n_f	—	—	—	—	—	0.94	0.97
$R_f/(\Omega \cdot cm^2)$	—	—	—	—	—	0.33×10^2	0.27×10^2
$C_{dl}/(F \cdot cm^{-2})$	—	—	—	—	—	7.14×10^{-6}	8.47×10^{-5}
$R_l/(\Omega \cdot cm^2)$	—	—	—	—	—	2.57×10^2	2.23×10^2

表 3 基体浸泡 0.5 h 的 EIS 拟合结果
Tab.3 Fitting results of EIS data of substrate after 0.5 h of immersion

Time/h	$Q_f/(F \cdot cm^{-2})$	n_f	$R_f/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl}/(F \cdot cm^{-2})$	$R_l/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_L/(\Omega \cdot cm^2)$	$L/(H \cdot cm^2)$
0.5	7.72×10^{-5}	0.78	0.35×10^2	4.56×10^{-6}	2.71×10^2	1.08×10^2	1.13×10^2

36 h 后, PEB 改性层的容抗弧半径和阻抗模值均迅速减小, 且比基体的还小, 说明此时 PEB 改性层已完全失效, 丧失了对基体的保护功能。

图 12 为微弧氧化膜浸泡不同时间的 EIS 曲线, 图 13 为相应的等效电路, 表 4 为拟合结果。在图 13 所示的等效电路中, R_m 为微弧氧化膜的电阻, R_i 为膜基界面的电阻, Q_m 与 Q_i 为常相位元件。从图 12 和表 4 中可以看出, 浸泡 0.5 h 后, 微弧氧化膜的容抗弧半径和阻抗模值均较大, 表明此时微弧氧化膜可以有效地阻挡腐蚀介质的渗透。浸泡 2 h 后, 微弧氧化膜的容抗弧半径和阻抗模值均逐渐减小, 说明腐蚀液中的 Cl^- 已经开始侵蚀膜层, 使微弧氧化膜的耐蚀性逐渐变差。当浸泡时间从 2 h 延长至 20 h 时, 容抗弧半径和阻抗模值依然减小, 表明微弧氧化膜进一步恶化, 耐蚀性进一步变差。当浸泡时间超过 36 h 时,

微弧氧化膜的低频相位角为正值 (图 12c), 对应的 Nyquist 图中出现了低频感抗弧 (图 12a), 说明腐蚀介质已经渗透至膜基界面并逐渐侵蚀基体。但值得注意的是, 浸泡 60 h 后, 微弧氧化膜的容抗弧半径和阻抗模值依然比基体大 (图 12a、b), 说明此时微弧氧化膜并未完全失效, 仍对基体具有一定的保护作用。

图 14 为 PEB+MAO 复合膜浸泡不同时间的 EIS 曲线, 图 15 和表 5 分别为对应的等效电路及拟合结果。在图 15 所示的等效电路中, R_h 为 PEB+MAO 复合膜的电阻, R_i 为膜基界面的电阻, Q_h 与 Q_i 为常相位元件。从图 14 和表 5 中可以看出, 当浸泡时间从 0.5 h 延长到 60 h 时, 虽然 PEB+MAO 复合膜的容抗弧半径和阻抗模值均逐渐减小, 但数值波动性较小, 说明 PEB+MAO 复合膜的稳定性比其他两种保护膜

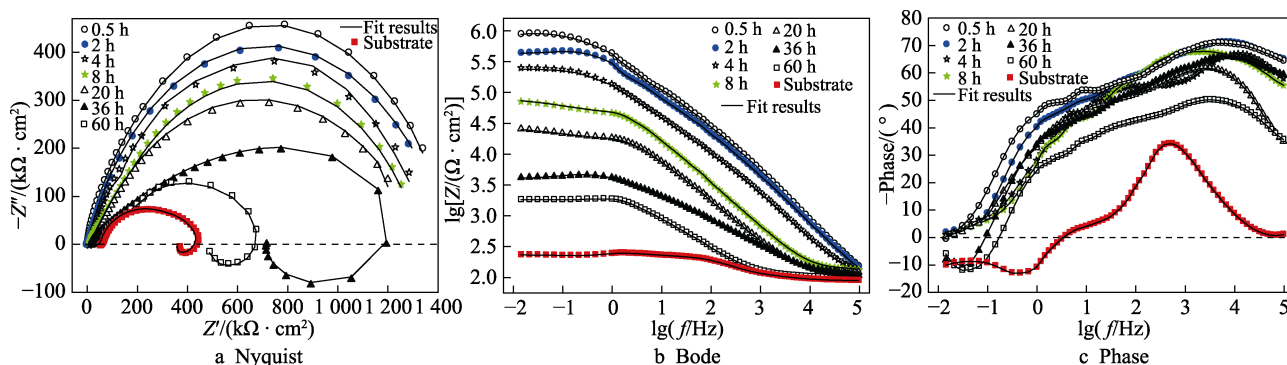


图 12 微弧氧化膜浸泡不同时间的 EIS 曲线

Fig.12 EIS diagrams of MAO coating at different immersion duration

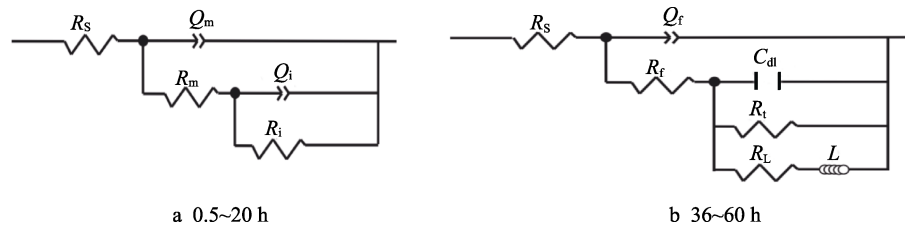


图 13 微弧氧化膜浸泡不同时间的等效电路
Fig.13 Equivalent circuits of MAO coating at different immersion duration

表 4 微弧氧化膜浸泡不同时间的 EIS 拟合结果
Tab.4 Fitting results of EIS data of MAO coating at different immersion duration

Time/h	0.5	2	4	8	20	36	60
$Q_m/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	3.28×10^{-7}	5.46×10^{-7}	7.85×10^{-7}	8.94×10^{-7}	7.83×10^{-6}	—	—
n_m	0.75	0.78	0.82	0.85	0.91	—	—
$R_m/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	4.74×10^5	8.85×10^4	6.57×10^4	4.98×10^4	3.08×10^4	—	—
$Q_i/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.97×10^{-7}	3.13×10^{-7}	6.25×10^{-7}	8.58×10^{-7}	3.65×10^{-6}	—	—
n_i	0.68	0.73	0.79	0.85	0.88	—	—
$R_i/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	8.97×10^5	6.34×10^5	2.15×10^5	5.73×10^4	3.82×10^4	—	—
$R_L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	5.93×10^3	3.15×10^3
$L/(\text{H}\cdot\text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	3.37×10^3	2.05×10^3
$Q_f/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	—	—	—	—	—	8.12×10^{-6}	9.03×10^{-6}
n_f	—	—	—	—	—	0.94	0.97
$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	3.53×10^3	2.25×10^3
$C_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	—	—	—	—	—	8.87×10^{-6}	9.53×10^{-6}
$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	6.58×10^3	5.24×10^3

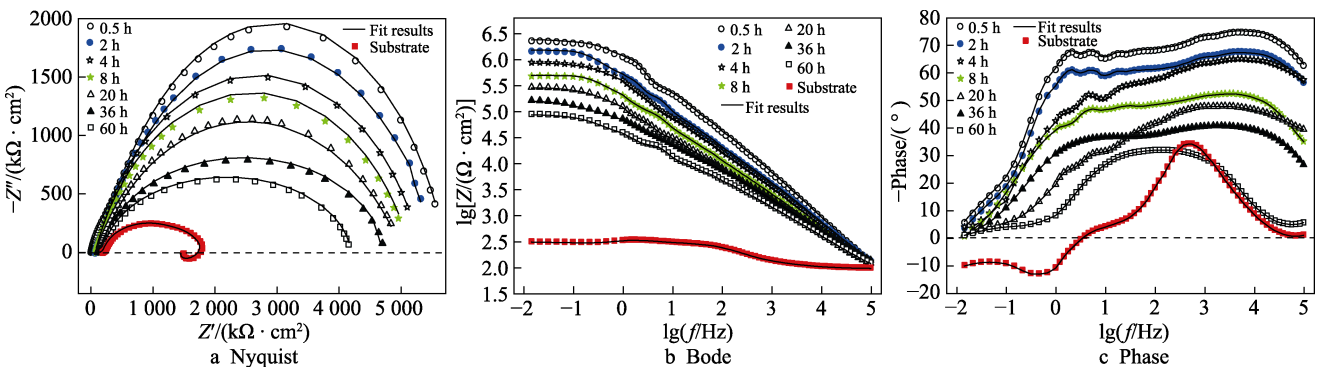


图 14 PEB+MAO 复合膜浸泡不同时间的 EIS 曲线
Fig.14 EIS diagrams of the PEB+MAO hybrid coating at different immersion duration

表 5 PEB+MAO 复合膜浸泡不同时间的 EIS 拟合结果
Tab.5 Fitting results of EIS data of the PEB+MAO hybrid coating at different immersion duration

Time/h	$Q_h/(\times10^{-6}\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_h	$R_h/(\times10^4\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_i/(\times10^{-7}\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_i	$R_i/(\times10^5\Omega\cdot\text{cm}^2)$
0.5	0.478	0.71	89.8	2.25	0.65	42.7
2	4.67	0.77	78.6	3.54	0.72	23.1
4	5.15	0.74	69.1	4.17	0.81	10.5
8	6.24	0.87	5.84	5.48	0.84	5.42
20	7.03	0.89	4.65	6.51	0.77	3.65
36	8.19	0.92	3.79	7.62	0.89	2.78
60	8.92	0.97	3.07	8.79	0.93	1.17

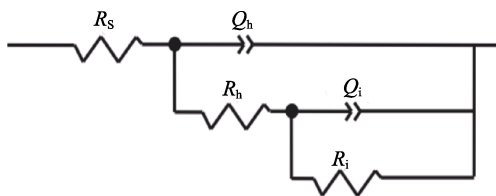


图 15 PEB+MAO 复合膜浸泡不同时间的等效电路

Fig.15 Equivalent circuit of the PEB+MAO hybrid coating at different immersion duration

要好。特别是在浸泡 60 h 后, PEB+MAO 复合膜的 Nyquist 图中没有出现低频感抗弧(图 14a), 表明 PEB+MAO 复合膜在整个浸泡过程中呈现出较弱的腐蚀倾向。

从以上 EIS 结果可看出, 三种保护膜中, PEB 改性层只能在短时间内保护基体, 使其免受侵蚀; 与 PEB 改性层相比, 微弧氧化膜的耐蚀性相对更好; 而 PEB+MAO 复合膜可以提供相对较长时间的耐蚀性保护。很明显, PEB+MAO 复合膜的耐蚀性比单一 PEB 改性层和单一微弧氧化膜都要好, 这也和极化曲线的结果吻合。同时, 还可以发现, 这三种保护膜的腐蚀失效过程不同: PEB 改性层的腐蚀失效过程主要经历了 3 个阶段, 即腐蚀介质逐渐渗入 PEB 改性层、腐蚀介质侵蚀基体和 PEB 改性层完全失效; 微弧氧化膜的腐蚀失效过程可划分为 2 个阶段, 即腐蚀介质逐渐渗入膜层, 以及腐蚀介质渗透膜层到达膜基界面侵蚀基体, 但在第二阶段, 微弧氧化膜并未完全失效, 仍对基体有一定的保护作用; PEB+MAO 复合膜在整个浸泡过程中, 呈现出较弱的腐蚀倾向和良好的耐蚀性。

研究表明^[53-54], 膜层的耐蚀性主要受膜层的厚度、膜层的致密度(孔径、孔隙率及孔的形态)、膜层的化学成分及物相、膜层的表面缺陷(大孔和微裂纹)等微观组织结构特征参量的共同影响。本研究中, 由图 5 可知, 相比单一 PEB 改性层和单一微弧氧化膜, PEB+MAO 复合膜的厚度更大, 而较大的厚度使膜层可以作为良好的物理屏障, 抑制腐蚀介质的渗透。并且, 从图 2—图 5 也可以看出, PEB+MAO 复合膜的致密性较其他两种保护膜要好, 由于致密的膜层中难以形成腐蚀路径, 故这种膜层可以有效地阻止 Cl^- 侵蚀基体。同时, 对比分析图 5b 和图 5f 中 B 元素的分布规律可以发现, MAO 阶段的局部高温效应及时间累积效应可以进一步促进 B 原子的扩散, 这就提高了 PEB+MAO 复合膜中的 B 元素含量, 从而可以在 PEB+MAO 复合膜中形成更多 SiB_6 优质物相(图 6), 进而提高 PEB+MAO 复合膜的耐蚀性。另外, PEB+MAO 复合膜表面也不存在明显的缺陷(图 2c、d)。再者, 纯镁经 PEB 预处理后, 获得的表面改性层的耐蚀性有所提高, PEB+MAO 复合膜又是在 PEB 改性层的基础上进行微弧氧化处理而得, 也就是说, PEB 改性层的出现对进一步提高 PEB+MAO 复合膜的耐蚀性是有利的。因此, 在上述微观组织结构

特征参量的共同影响下, PEB+MAO 复合膜的耐蚀性整体优于单一 PEB 改性层和单一微弧氧化膜。

3 结论

1) 结合等离子体电解渗硼和微弧氧化技术, 成功在纯镁表面制备得到了 PEB+MAO 复合膜, 探索出一种未来有望应用在镁合金上的新型复合膜制备方法, 以进一步提高镁合金的耐蚀性和承载能力。

2) PEB 预处理既可以提供良好的微观组织结构, 以增大 PEB+MAO 复合膜的厚度, 提高其致密性, 又可以提供预先设计化学成分的预处理表面, 以在 PEB+MAO 复合膜中获得性能优异的 SiB_6 新物相。PEB 预处理会显著影响 PEB+MAO 复合膜的厚度、致密性及成分。

3) PEB+MAO 复合膜的耐蚀性整体优于单一 PEB 改性层和单一微弧氧化膜, 特别是, PEB+MAO 复合膜可以为纯镁基体提供相对较长时间的耐蚀性保护。

4) 建立了反映 PEB 表面改性层的生成机理以及 PEB+MAO 复合膜的形成过程的物理模型。

5) PEB 表面改性层和 PEB+MAO 复合膜的制备均使用同一台设备, 方便控制, 操作简单, 且均在液相环境下处理, 对复杂工件友好, 易于实现工业应用。

参考文献:

- [1] SONG Jiang-feng, SHE Jia, CHEN Dao-lun, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. Journal of magnesium and alloys, 2020, 8(1): 1-41.
- [2] 郭兴伍, 郭嘉成, 章志诚, 等. 镁合金材料表面处理技术研究新动态[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 53-65.
GUO Xing-wu, GUO Jia-cheng, ZHANG Zhi-cheng, et al. New development trend of surface treatment technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 53-65.
- [3] AN Ling-yun, MA Ying, SUN Le, et al. Investigation of mutual effects among additives in electrolyte for plasma electrolytic oxidation on magnesium alloys[J]. Journal of magnesium and alloys, 2020, 8(2): 523-536.
- [4] SONG Guang-ling, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. Advanced engineering materials, 1999, 1(1): 10-33.
- [5] BARATI DARBAND G H, 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.
- [6] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与服役性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.
WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al.

- Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. *China surface engineering*, 2018, 31(4): 20-45.
- [7] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 122(2): 73-93.
- [8] BELKIN P N, PASINKOVSKIY E A. Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solutions[J]. *Metals science heat treatment*, 1989, 31: 331-337.
- [9] 王彬, 薛文斌, 金小越, 等. 金属表面液相等离子体电解渗硼技术[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 37-48.
WANG Bin, XUE Wen-bin, JIN Xiao-yue, et al. Plasma electrolytic boriding technology on surface of metals[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 37-48.
- [10] TAVAKOLI H, MOUSAVI KHOIE S M, RASOOLI F, et al. Electrochemical and physical characteristics of the steel treated by plasma-electrolysis boronizing[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 276: 529-533.
- [11] JIANG Yong-feng, BAO Ye-feng, WANG Min. Kinetic analysis of additive on plasma electrolytic boriding[J]. *Coatings*, 2017, 7(5): 1-9.
- [12] TAHERI P, DEGHANIAN C, ALIOFKHAZRAEI M, et al. Evaluation of nanocrystalline microstructure, abrasion, and corrosion properties of carbon steel treated by plasma electrolytic boriding[J]. *Plasma processes and polymers*, 2007, 4(1): 711-716.
- [13] ALAVI S H, DEGHANIAN C, TAHERI P. Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronising technique in 3.5% NaCl aqueous solution[J]. *Surface engineering*, 2011, 27(7): 509-514.
- [14] BÉJAR M A, HENRIQUEZ R. Surface hardening of steel by plasma-electrolysis boronizing[J]. *Materials and design*, 2009, 30(5): 1726-1728.
- [15] ALIEV M K H, SABOOR A. Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic boriding as a novel method for corrosion protection of CP-Ti (Part 1: different frequency and duty cycle)[J]. *Bulletin of materials science*, 2007, 30(6): 601-605.
- [16] ALIOFKHAZRAEI M, SABOUR ROUHAGHDAM A, HEYDARZADEH A, et al. Nanostructured layer formed on CP-Ti by plasma electrolysis (effect of voltage and duty cycle of cathodic/anodic direction)[J]. *Materials chemistry and physics*, 2009, 113(2): 607-612.
- [17] ALIOFKHAZRAEI M, HASSANZADEH-TABRIZI S A, SABOUR ROUHAGHDAM A, et al. Nanocrystalline ceramic coating on γ -TiAl by bipolar plasma electrolysis (effect of frequency, time and cathodic/anodic duty cycle)[J]. *Ceramics international*, 2009, 35(5): 2053-2059.
- [18] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 49-60.
CHEN Hong, WANG Cheng-cheng, KANG Ya-bin, et al. Research status of micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 49-60.
- [19] ZHANG Rong-fa, ZHANG Shun-fa, SHEN Yu-lin, et al. Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys[J]. *Applied surface science*, 2012, 258: 6602-6610.
- [20] AN Ling-yun, MA Ying, YAN Xiao-xu, et al. Effects of electrical parameters and their interactions on plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum substrates[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4): 883-895.
- [21] 王红美, 尹艳丽, 杜军, 等. 磷酸盐浓度对 5083 铝合金微弧氧化膜组织与耐腐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(5): 109-115.
WANG Hong-mei, YIN Yan-li, DU Jun, et al. Effects of sodium phosphate concentration on micro-structure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on 5083 aluminum alloys[J]. *China surface engineering*, 2016, 29(5): 109-115.
- [22] LIU W Y, BLAWERT C, ZHELUDKEVICH M L, et al. Effects of graphene nanosheets on the ceramic coatings formed on Ti6Al4V alloy drill pipe by plasma electrolytic oxidation[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 789: 996-1007.
- [23] 齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 81-88.
QI Yu-ming, PENG Zhen-jun, LIU Bai-xing, et al. Fabrication and wear resistance of hard micro arc oxidation coatings on Ti Alloys[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 81-88.
- [24] REHMAN Z U, KOO B H. Effect of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration on the microstructure and corrosion properties of two-step PEO coatings formed on AZ91 alloy [J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 317: 117-124.
- [25] REHMAN Z U, SHIN S H, HUSSAIN I, et al. Structure and corrosion properties of the two-step PEO coatings formed on AZ91D Mg alloy in K_2ZrF_6 -based electrolyte solution[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 307: 484-490.
- [26] APELFELD A, KRIT B, LUDIN V, et al. The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 322: 127-133.
- [27] LI Chang-yang, FAN Xiao-li, CUI Lan-yue, et al. Corrosion resistance and electrical conductivity of a nano ATO-doped MAO/methyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Corrosion science*, 2020, 168: 1-12.
- [28] CUI Lan-yue, GAO Shang-dong, LI Ping-ping, et al. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Corrosion science*, 2017, 118: 84-95.
- [29] MALAYOGLU U, TEKIN K C, SHRESTHA S. Influence of post-treatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 205(6): 1793-1798.
- [30] 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): 286-292.

- [31] LIU Can-can, LIANG Jun, ZHOU Jian-song, et al. Characterization of AZ31 magnesium alloys by duplex process combining laser surface melting and plasma electrolytic oxidation[J]. *Applied surface science*, 2016, 382: 47-55.
- [32] 王志虎, 白力静, 王爱玲, 等. AZ91 镁合金表面微弧氧化与磁控溅射镀铜复合处理层的微观组织与性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(8): 2561-2566.
- WANG Zhi-hu, BAI Li-jing, WANG Ai-ling, et al. Microstructure and properties of duplex coating on AZ91 magnesium alloy combined with MAO and magnetic sputtering copper[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2018, 47(8): 2561-2566.
- [33] ZHAO Quan-ming, GUO Xiong, DANG Xiao-qian, et al. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy[J]. *Colloids and surfaces B: biointerfaces*, 2013, 102: 321-326.
- [34] LU Ping, LIU Yin, GUO Mei-qing, et al. Corrosion and drug release properties of EN-plating/PLGA composite coating on MAO film[J]. *Materials science and engineering C*, 2011, 31(7): 1285-1289.
- [35] 王志虎, 张菊梅, 白力静, 等. AZ91 镁合金表面微弧氧化与化学镀铜复合处理层的微观组织与性能[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(4): 391-396.
- WANG Zhi-hu, ZHANG Ju-mei, BAI Li-jing, et al. Microstructure and property of composite coatings on AZ91 Mg-alloy prepared by micro-arc oxidation and electroless Cu-layer[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(4): 391-396.
- [36] 崔学军, 魏劲松, 宁闯明, 等. 氮气流量对 AZ31B 镁合金表面 MAO/TiN 涂层性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(2): 27-34.
- CUI Xue-jun, WEI Jing-song, NING Chuang-ming, et al. Effects of nitrogen volumetric flow rate on properties of MAO/TiN composite coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. *China surface engineering*, 2017, 30(2): 27-34.
- [37] TOORANI M, ALIOFKHAZRAEI M, MAHDAVIAN M, et al. Effective PEO/Silane pretreatment of epoxy coating applied on AZ31B Mg alloy for corrosion protection[J]. *Corrosion science*, 2020, 169: 1-15.
- [38] 刘静, 张涛, 张曰涛, 等. AZ91D 镁合金 Ni-W-P 多层化学镀层的摩擦磨损及耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(4): 53-62.
- LIU Jing, ZHANG Tao, ZHANG Yue-tao, et al. Friction, wear and corrosion resistance of multi-layer electroless Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *China surface engineering*, 2019, 32(4): 53-62.
- [39] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 17-96.
- ZENG Xiao-yan, WU Yi-ping. *Surface engineering techniques*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2001: 17-96.
- [40] LIDE D R, LIDE K S. *Handbook of chemistry and physics*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2001: 1391-1392.
- [41] ALIOFKHAZRAEI M, TAHERI P, SABOUR ROUH-AGHDAM A, et al. Study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding for CP-Ti[J]. *Materials science*, 2007, 43(6): 791-799.
- [42] SUN Le, MA Ying, WANG Jin-song, et al. Preparation and corrosion resistance of hybrid coatings formed by PEN/C plus PEO on AZ91D magnesium alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2020, 390: 1-13.
- [43] SHENG Yin-ying, ZHANG Zhi-guo, LI Wei. Effects of pulse frequency and duty cycle on the plasma discharge characteristics and surface microstructure of carbon steel by plasma electrolytic nitrocarburizing[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 330: 113-120.
- [44] ABUALI GALEDARI S, MOUSAVI KHOEI S M. Effect of pulse frequency on microstructure and surface properties of Ck45 steel treated by plasma electrolysis method[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 551: 415-421.
- [45] WU Jie, LIU Run, XUE Wen-bin, et al. Analyses of quenching process during turn-off of plasma electrolytic carburizing on carbon steel[J]. *Applied surface science*, 2014, 316: 102-107.
- [46] AFSAR KAZEROONI N, BAHROLOLOOM M E, SHARIAT M H, et al. Effect of ringer's solution on wear and friction of stainless steel 316L after plasma electrolytic nitrocarburizing at low voltages[J]. *Journal materials science technology*, 2011, 27(10): 906-912.
- [47] TSOTSOS C, YEROKHIN A L, WILSON A D, et al. Tribological evaluation of AISI 304 stainless steel duplex treated by plasma electrolytic nitrocarburizing and diamond-like carbon coating[J]. *Wear*, 2002, 253: 986-993.
- [48] HAN S H, CHUN J S. A study on the electroboronizing of steel by superimposed cyclic current[J]. *Journal of materials science*, 1980, 15(6): 1379-1386.
- [49] LIU Run, WANG Bin, WU Jie, et al. Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburing on q235 low-carbon steel[J]. *Applied surface science*, 2014, 321: 348-352.
- [50] 董海荣, 马颖, 郭惠霞, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化膜生长方式的多维探讨[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 690-696.
- DONG Hai-rong, MA Ying, GUO Hui-xia, et al. Multi-dimensional investigation on coating growth of micro arc oxidation on AZ91D magnesium alloys[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2015, 25(3): 690-696.
- [51] STERN M. Electrochemical polarization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1957, 104(1): 645-650.
- [52] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 15-87.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. *An introduction to electrochemical impedance spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 15-87.
- [53] 吕维玲. AZ91D 镁合金微弧氧化膜制备的调控及膜层表征方法的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010: 23-54.
- LYU Wei-ling. *Control principle of fabrication and characterization for micro-structure and properties of microarc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys*[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010: 23-54.
- [54] ZHANG Rong-fa, ZHANG Shun-fa, XIANG Jing-hu, et al. Influence of sodium silicate concentration on properties of micro arc oxidation coatings formed on AZ91HP magnesium alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2012, 206(24): 5072-5079.