

镁合金微弧氧化技术的研究进展

董凯辉^{1,2}, 宋影伟¹, 单大勇¹, 孙硕², 韩恩厚¹

(1. 中国科学院金属研究所 国家金属腐蚀控制工程技术研究中心, 沈阳 110016;

2. 沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870)

摘要: 结合国内外微弧氧化技术的研究成果, 综述了成膜过程火花放电机理及陶瓷层的生长过程, 总结了电解液组成、电源类型、工作模式、电参数以及基体材料等对微弧氧化膜性能的影响。根据近年来微弧氧化技术用于镁合金表面处理的发展状况, 介绍并分析了几种封孔处理的优化方法, 重点介绍了工艺更为简单的原位封孔技术。同时也对镁合金微弧氧化技术的发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词: 微弧氧化; 镁合金; 耐蚀性; 氧化工艺; 成膜机理; 原位封孔

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)03-0074-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.013

Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys

DONG Kai-hui^{1,2}, SONG Ying-wei¹, SHAN Da-yong¹, SUN Shuo², HAN En-hou¹

(1. National Engineering Center for Corrosion Control, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

ABSTRACT: Combined with the research results of micro-arc oxidation (MAO) at home and abroad, the spark discharge mechanism and the growth process of the ceramic coatings were summarized, and the effects of electrolyte solution composition, power types, operating modes, electrical parameters and substrate materials on the performance of the MAO coatings were introduced. According to the recent development status of application of the MAO technology in surface treatment of magnesium alloys, the optimization methods by pore sealing techniques were introduced and analyzed. Especially, the in-situ pore sealing technique was emphasized for its simpler process. In the meantime, the development trend and application prospect of MAO technology on magnesium alloys were presented.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; magnesium alloy; corrosion resistance; oxidation technology; film formation mechanism; in-situ pore sealing

收稿日期: 2014-11-02; 修订日期: 2015-01-28

Received: 2014-11-02; Revised: 2015-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51171198); 国家重点基础研究发展计划项目(973计划, 2013CB632205)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171198) and National Key Basic Research Program of China (2013CB632205)

作者简介: 董凯辉(1989—), 男, 辽宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Biography: DONG Kai-hui (1989—), Male, from Liaoning, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

通讯作者: 宋影伟(1977—), 女, 辽宁人, 博士, 研究员, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Corresponding author: SONG Ying-wei (1977—), Female, from Liaoning, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

微弧氧化(MAO)又称等离子体氧化(PEO),它突破了传统阳极氧化技术的限制,将工作电压引入到几百伏的高压放电区,能在材料表面原位生长一层陶瓷结构的氧化膜。与普通阳极氧化及化学转化等表面处理技术相比,微弧氧化技术在诸多方面具有明显的优势,采用该技术制得的膜层具有厚度可控性,同时耐蚀性和耐磨性也更加优异,被公认为最有前途的镁合金表面处理技术。微弧氧化膜制备需要大功率电源,能源消耗量较大,成本略高,在处理面积较大、结构复杂的工件上存在一定的局限性。目前,微弧氧化技术在航天、航空、机械及电子等领域具有广泛的应用前景。

早在19世纪80年代,前苏联科学家 Sluginov 就记录了高电压条件下,浸在溶液中的金属表面发生的火花放电现象,但这一现象并没有引起学术界和工业界的广泛关注^[1]。20世纪30年代,德国科学家 Guntherschulze 首次对这一现象进行了研究,但他们认为这种火花对膜层具有一定的破坏作用,在阳极氧化过程中,应严格控制外加电压的大小,以避免此现象的发生^[2-3]。直到20世纪中后期,随着科学水平的进一步提高,学者们对这种火花放电现象有了新的认识,他们发现可以利用这种现象制得性能较好的陶瓷膜层,并先后应用到镁、铝、钛合金上^[4-6]。前苏联科学家 Markov 在20世纪70年代把这种通过微电弧氧化获得陶瓷膜层的过程命名为微弧氧化^[7]。进入20世纪80年代后,微弧氧化技术已经成为美、德、俄等国家研究的热点^[8-10]。我国对该技术的研究起步相对较晚,直到20世纪90年代,镁、铝合金微弧氧化的相关研究才逐步开始展开^[11-12]。随着工业的快速发展,我国在微弧氧化技术领域已经具备一定实力,现阶段开展该技术研究的单位和机构已经有50多家^[13]。随着微弧氧化技术的日趋成熟,该技术所涉及的工业领域范围一定会越来越广。

1 微弧氧化技术

1.1 微弧氧化机理

火花放电是微弧氧化所特有的现象,当氧化电压达到击穿电压以上时,金属表面就会形成不同形态的微弧。很多学者针对这一现象提出了多种假设和模型,其中最为人们所接受的是1967年 Wood 等人提出的“雪崩击穿”模型^[14]。这个模型认为:在较高电场

的影响下,溶液中的电子或阴离子进入氧化膜,与膜层中其他原子发生碰撞后,电离产生新的电子,膜层中电子电流密度随之不断增加并引起火花放电。20世纪70年代初,这一理论也得到 Vijn 等人的支持^[15]。随后不久,Ikonopisov 提出了电子“Schottky 隧道”模型,推测了电子被注入到氧化膜导电带中的过程,以及引起火花放电的原因,从而解释引起“雪崩”电子的来源。同时,他首次引入了击穿电压的概念,指出了影响击穿电压的主要原因,并建立了击穿电压与金属种类、溶液组成和电导率之间的函数关系^[16]。20世纪80年代中期,Albella 对“Schottky 隧道”模型进行了进一步完善,提出了击穿电压与电解质浓度、膜层厚度与电压之间的关系^[17]。以上的模型理论一直延续至今,近期的不少学者也都以这一理论作为依据而进行补充。王燕华通过实验的手段证明了升压方式及电流密度的变化对击穿电压影响不大^[18]。Veys-Renaux 等人提出氧化过程中初始形成钝化膜的成分不同,就会改变界面层的阻抗值,进而影响了击穿电压^[19]。WANG 等认为击穿电压越低,微弧氧化越容易在基体上进行,同时膜层的厚度与击穿放电的电压范围有关,范围越大,膜层越厚^[20]。

微弧氧化膜的生长是一个“成膜—击穿—熔化—烧结—再成膜”的多次循环过程^[21]。当前的研究指出,随着氧化电压的升高,膜层的生长是向基体内部和外部同时进行的,不同时期内外方向的生长速率不同^[22]。氧化初期,基体表面形成一层较薄的阳极氧化膜,此时的成膜速度较慢。当电压达到击穿电压时,膜层击穿过程产生大量气体,气体溢出过程中造成放电通道不能及时冷却、完全愈合,从而造成表面呈现多孔的状态,该阶段膜层的生长速率较快,厚度明显增加。氧化的最后阶段,火花放电将以深层导电通道放电为主,放电弧斑更大、更少,并伴随较大比例的重熔。同时膜层厚度的增加导致基体与膜层间阻抗值增加,向外生长的成膜效率开始降低,此阶段膜层主要向基体内部生长^[23-25]。最终形成的膜层主要分为过渡层、致密层、疏松层等3层。

1.2 电解液的影响

微弧氧化电解液体系的种类对成膜过程有重要的影响。目前镁合金微弧氧化较为常见的有硅酸盐、磷酸盐、偏铝酸盐、硼酸盐、复合电解液等多种溶液体系^[26-27]。这些传统体系下所制得的膜层主要成分为 Pilling-Bedworth 系数小于1的 MgO,因此膜层均呈现

多孔结构^[28—30]。近期氟锆酸盐成为比较热门的电解液体系,因为溶液中的锆离子可以参与成膜,最终在膜层外层形成稳定性较好的 $t\text{-ZrO}_2$,有效地提高了膜层的致密性^[31—33]。

Song 等人利用电解液中金属复盐在高温时发生分解参与成膜的原理,发展了一种新型氟钛酸盐电解液体系。该体系下所形成的膜层组分凝固点不同,膜中的微孔在成膜过程被自动封闭(如图 1 所示),无需封孔后处理。膜层组分除了含氧化镁外,还含有大量化学稳定性更高的钛氧化物,耐蚀性比普通微弧氧化膜提高 5~6 倍,表面无需涂覆有机涂层就可以为镁基体提供良好的防护^[34—35]。对自封孔微弧氧化膜的腐蚀过程研究发现,腐蚀介质首先从封孔处进行破坏,封孔物质优先溶解,膜的内层和外层共同起到保护镁基体的作用,提高了封孔物质的化学稳定性及致密性,是进一步改善氧化膜耐蚀性的关键。

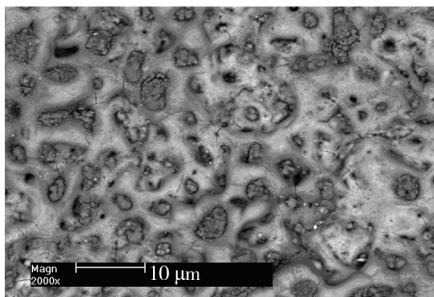


图 1 镁合金自封孔微弧氧化膜表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of self-sealing MAO coatings on magnesium alloy

针对不同的电解液体系,还可向其中加入一定量的添加剂以提高膜层的性能。在磷酸盐体系中添加氢氧化钾可减少微孔数量,提高膜层生长速率^[36];在硼酸盐体系中添加苯甲酸钠或邻苯二甲酸氢钾所制得的膜层更加致密、光滑,耐蚀性得到提高^[37];在锆酸盐体系中添加有机胺可有效降低膜层的微孔尺寸^[38—39]。目前学者们更关注研究加入添加剂后成膜机理的改变。Li 等人发现在铝酸盐电解液中添加一定量的 Al_2O_3 颗粒后,其成膜过程并不是简单的物理沉积,而是参与了膜层表面的成膜反应,形成一定量的 Mg, Al 共溶体,减少了膜层中 MgO 的含量,从而改善了膜层的致密度^[40]。Wang 等在硅酸盐电解液中添加一定含量的 SiC 纳米颗粒,发现在火化放电前,部分半导体 SiC 被氧化成非导电的 SiO_2 ,进而促进了火化放电和膜层生长^[20]。

除了电解液种类外,电解液的浓度、电导率、温度

对成膜都有一定影响。在稀溶液中氧化,电流的大部分能量以热量的形式释放出去,只有少量作用于氧化膜的生长,因此膜层较薄,且氧化时间相同的条件下电解液温度上升较快;反之浓溶液中的氧化效率较高,膜层较厚^[41]。电解液的浓度也不是越高越好,应控制在一个合适的范围内,较高的浓度会加速氧化膜的溶解。其次,电解液的温度是一定要严格控制的条件。温度过高,容易造成氧化膜裂纹加重,甚至发生过烧现象^[42],绝大多数氧化的操作温度都应控制在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。同时,温度对电导率的影响较大,有研究指出,温度每升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$,电解液电导率增加 12% 左右^[43]。电导率的增加会影响膜层的起弧电压,从而改变膜层的生长速率。因此,电解液的浓度、电导率、温度等三者之间具有一定的函数关系^[16]。对于电解液的 pH 值,可以是碱性或中性,也可以为弱酸性。在弱酸性或中性的电解液中,需要添加缓蚀剂或钝化剂,以保证电解液对合金具有较好的钝化性能。另外,所有电解液都有其使用寿命。主成膜剂的消耗、成膜反应后 pH 值的改变、微弧氧化过程中氧化膜以胶体沉淀的形式溶解到电解液中、以及阴极不锈钢溶解到电解液中生成的氢氧化铁胶体等都会一定程度上改变电解液的状态,导致电导率变化,最终造成电解液失效^[44]。

1.3 电源类型

目前微弧氧化电源的脉冲形式主要分为单极性、双极性以及带放电回路的形式,而新型的电源多采用后两种。俄罗斯学者 Gnednikov 分别采用单、双极性两种脉冲形式对 Mg-Mn 系镁合金进行微弧氧化处理,最终发现通过双极性形式所制得的膜层在显微硬度和耐腐蚀能力上都有显著的提升^[45]。Zhang 等人则发现带放电回路的脉冲形式能有效地消除负载电容的影响,使氧化过程更稳定,膜层更光滑^[46—47]。

1.4 工作模式

恒流、恒压模式是最为普遍的操作形式,恒压模式可以有效地解决恒流模式中电解液对基体钝化性能差的问题,但对电源功率的要求较高,且所制得的膜层较薄。最近有研究指出,在恒压模式下加负相电压可以起到强化正向电压的作用,从而有利于膜层的增厚,同时外加负电压还有利于膜层表面低温相和表面疏松物质的溶解,制备更致密的膜层^[48—49]。不久前 Jiang 等人比较了恒流、恒压、恒功率等 3 种工作模

式,提出了恒功率的条件下可以获得表面粗糙度最低、致密性最好的微弧氧化膜层,该膜层还具有最佳的耐点蚀能力^[50]。目前关于恒功率模式的微弧氧化还需进一步研究。

1.5 电参数的影响

微弧氧化的电参数主要包括电流密度(恒流模式)、氧化电压(恒压模式)、频率、占空比等,不同电参数下所制备的膜层厚度、表面状态、耐蚀性能等均有所不同^[51-52]。不同电解液类型的最佳工艺条件存在一定差异,并没有统一的结论。目前,电流密度参数主要集中在 $0.2 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 之间,较低的电流密度不利于成膜物质的生成,较高则容易造成膜层的破坏。在耐蚀性达到标准的前提下,小电流密度的氧化工艺具有更高的工业化前景。因为在电源功率一定的情况下,较小的电流密度更有利于较大面积试样的表面处理,而这种条件的实现既依赖于氧化设备的研发,也依赖于电解液的创新^[53]。电压值的大小对膜层的表面状态、厚度及阻抗值等都有较大的影响,可以根据要求标准的不同,设定相应的电压值。相比之下,频率和占空比的变化对膜层的耐蚀性能影响较小,而对表面状态的影响稍大^[54-55]。

1.6 基体材料的影响

镁合金的微弧氧化过程中,基体元素会参与成膜反应,因此不同基体材料对膜层的组分、性能等有直接的影响。AZ、AM系列的铝元素在电解液中参与反应都可以形成镁铝尖晶石,而AZ系列镁合金表面涂层的致密性、结合强度以及表面均匀性均优于AM系列^[41,56]。合金元素中加入稀土Ce元素后,表面有新相生成,且组织结构得到细化,微弧氧化后膜层成分变化,结构更加均匀致密,耐蚀性提高^[57]。Zhang等人对纯镁、Mg-Li合金及AZ91HP合金在相同电参数的条件下所形成微弧氧化膜层的致密度、厚度、成分等方面进行了比较,并通过离子传递速度的不同,以及不同成膜物质 Pilling-Bedworth Ratios 的差异解释了锂及铝元素对膜层性能的影响^[58]。

1.7 镁合金微弧氧化后处理

镁合金微弧氧化膜层的腐蚀过程分为2个阶段:第一阶段为氧化膜层的溶解脱落,第二阶段为点蚀出现后,膜下基体的局部腐蚀过程。疏松多孔的外层结构更容易导致腐蚀介质的入侵,加速膜层的腐蚀^[59]。

改变电参数以及在电解液中加入添加剂等方法可以有效地降低膜层的孔隙率,但微孔的存在无法完全避免^[60-61]。目前较为常见的封孔手段包括沸水处理法、空气喷涂复合膜法、电泳成膜等^[62-64]。最近 Fan 等人研究出在微弧氧化膜层的表面进行氢氟酸活化处理,再进行化学镀镍的方法可以有效地实现微孔的填充^[65-66],膜层耐蚀性能显著提升。Seyfoori 等人则发现一种通过溶胶-凝胶纳米粉与微弧氧化合成的方法可实现膜层的封孔^[67]。这些方法都增加了操作工序,使得微弧氧化工艺复杂化。前面提到 Song 等人^[34-35]采用新型氟钛酸盐电解液体系对镁合金进行微弧氧化处理,所制备膜层中的微孔在成膜过程被自动封闭,无需后续的封孔后处理,其耐蚀性与传统微弧氧化膜相比有大幅提高。

2 展望

近期微弧氧化技术的发展较为迅速,新型氧化工艺不断涌现^[68]。小电流密度氧化工艺的完善更有利于微弧氧化在工业化应用领域的拓展,如何通过工艺的改善解决膜层疏松多孔的问题是学者们研究的热点,系统深入地研究成膜过程和腐蚀机理仍是提高微弧氧化膜层性能的突破口。相信这种环保、工艺简单的表面处理技术会发展的越来越好。

参考文献

- [1] GUNTHERSCHULZE A, BETZ H. Electrolytkondensatoren [M]. Berlin: Krayn, 1937.
- [2] GUNTHERSCHULZE A, BETZ H. Neue Untersuchungen Über Die Electrolytische Ventilwirkung[J]. Z Phys, 1932, 78: 196—210.
- [3] GUNTHERSCHULZE A, BETZ H. Die Elektronenstromung in Siolatoren bei Extremen Feldstärken [J]. Z Phys, 1934, 91: 70—96.
- [4] GUAN Y J, XIA Y, LI G. Growth Mechanism and Corrosion Behavior of Ceramic Coatings on Aluminum Produced by Autocontrol AC Pulse PEO[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 402—4612.
- [5] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚. 一种环保型镁合金微弧氧化电解液及微弧氧化方法: 中国, ZL 200410100411. 4 [P]. 2004-12-20.
- ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou. A Kind of Environmentally Friendly Micro-arc Oxidation Electrolyte on Magnesium Alloys and Micro-arc Oxidation Method: China,

- ZL 200410100411.4 [P]. 2004-12-20.
- [6] ZHONG Y S, SHI L P, LI M W, et al. Characterization and Thermal Shock Behavior of Composite Ceramic Coating Doped with ZrO_2 Particles on TC_4 by Micro-arc Oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 158—163.
- [7] NIKOLAEV A V, MARKOV G A, PESHCHEVITSKII B I. A New Phenomenon in Electrolysis [J]. *Lzv Sib Otd Akad Nauk SSSR, Kllim Nauk*, 1977, 5(12): 32—36.
- [8] KURZE P. Magnesium Legierungen Electrochemisch Beschichten[J]. *Metalloberflach*, 1994, 48(2): 104—105.
- [9] JACQUES B. Oxidizing Electrolysis Method for Obtaining a Ceramic Coating at the surface of a Metal; US, 6808613 [P]. 2004-10-26.
- [10] DIRRTICH K H, KRYSMANN W, KURZE P, et al. Structure and Properties of ANOF Layers [J]. *Crystal Research and Technology*, 1984, 19(1): 93—99.
- [11] 邓志威, 薛文彬, 汪新福, 等. 铝合金表面微弧氧化技术 [J]. *材料保护*, 1996, 29(2): 15—16.
- DENG Zhi-wei, XUE Wen-bin, WANG Xin-fu, et al. Surface Treatment for the Technology of Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloys [J]. *Materials Protection*, 1996, 29(2): 15—16.
- [12] 蒋百灵, 吴国建. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究 [J]. *材料热处理学报*, 1998, 23(1): 5—7.
- JIANG Bai-ling, WU Guo-jian. Research of Micro-arc Oxidation Ceramic Coating Growth Process and the Micro Structure on Magnesium Alloys [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 1998, 23(1): 5—7.
- [13] 潘明强, 迟关心, 韦东波, 等. 我国铝/镁合金微弧氧化技术的研究及应用现状 [J]. *材料保护*, 2010, 43(4): 10—14.
- PAN Ming-qiang, CHI Guan-xin, WEI Dong-bo, et al. Research and Applied Status of Micro-arc Oxidation Technology on Aluminum/Magnesium Alloys [J]. *Materials Protection*, 2010, 43(4): 10—14.
- [14] WOOD G C, PEARSO C. Dielectric Breakdown of Anodic Films on Value Metals [J]. *Corrosion Science*, 1967(7): 119—125.
- [15] VIJH A K. Sparking Voltages and Side Reactions during Anodization of Valve Metals in Terms of Electron Tunneling [J]. *Corrosion Science*, 1971, 11: 411—417.
- [16] IKONOPISOV S. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films [J]. *Electrochimica Acta*, 1972, 22: 1077—1082.
- [17] ALBELLA J M, MONTREO I, MAETINEZ-DUART J M. A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic Oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(2): 255—258.
- [18] 王燕华. 镁合金微弧氧化膜的形成过程及腐蚀行为研究 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2005.
- WANG Yan-hua. Studies on the Growth Process and Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coatings on Magnesium Alloys [D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [19] VEYS-RENAUX D, ROCCA E, MARTIN J, et al. Initial Stages of AZ91 Mg Alloy Micro-arc Anodizing: Growth Mechanisms and Effect on the Corrosion Resistance [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124: 36—45.
- [20] WANG Y Q, WANG X J, GONG W X, et al. Effect of SiC Particles on Microarc Oxidation Process of Magnesium Matrix Composites [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 906—913.
- [21] OSCAR K, DANNY W, JOSEPH Y. Anodizing of Pure Magnesium in KOH-Aluminate Solutions under Sparking [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146: 1757—1761.
- [22] CHANG L M. Growth Regularity of Ceramic Coating on Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468(1): 462—465.
- [23] GUAN Y J, XIA Y, LI G. Growth Mechanism and Corrosion Behavior of Ceramic Coatings on Aluminum Produced by Autocontrol AC Pulse PEO [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202: 4602—4612.
- [24] XUE W B, DENG Z W, CHEN R Y, et al. Growth Regularity of Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Al-Cu-Mg Alloy [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 114—117.
- [25] DUAN H P, YAN C W, WANG F H. Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D in Silicate Solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 5002—5009.
- [26] ZHANG R F, SHAN D Y, HAN E H, et al. Development of Microarc Oxidation Process to Improve Corrosion Resistance on AZ91HP Magnesium Alloy [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: S685—S688.
- [27] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚. 一种耐蚀性镁合金微弧氧化电解液及微弧氧化方法: 中国, ZL 200410100410. x [P]. 2004-12-20.
- ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou. A Kind of Corrosion Resistant Micro-arc Oxidation Electrolyte on Magnesium Alloys and Micro-arc Oxidation Method; China, ZL 200410100410. x [P]. 2004-12-20.
- [28] HAN X G, ZHU F, ZHU X P, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Modified MAO Film on Magnesium Alloy AZ31 Irradiated by High-intensity Pulsed Ion Beam [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: S164—S170.
- [29] XIA H Y, ZHANG B P, LU C X, et al. Improving the Corrosion Resistance of Mg-4.0Zn-0.2Ca Alloy by Micro-arc Ox-

- idation[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33: 5044—5050.
- [30] SONG L W, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Product/Metal Ratio(PMR): A Novel Criterion for the Evaluation of Electrolytes on Micro-arc Oxidation (MAO) of Mg and Its Alloys[J]. *Science China Technological Sciences*, 2011, 154(10): 2795—2801.
- [31] MU W Y, HAN Y. Characterization on Properties of the $\text{MgF}_2/\text{ZrO}_2$ Composite Coatings on Magnesium Prepared by Micro-arc Oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202: 4278—4284.
- [32] LIU F, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Formation Process of Composite Plasma Electrolytic Oxidation Coating Containing Zirconium Oxides on AM50 Magnesium Alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, 21: 943—948.
- [33] 刘锋, 单大勇, 宋影伟, 等. 镁合金表面微弧氧化制备高耐蚀性陶瓷涂层溶液及其应用: 中国, ZL 200910013246. 1 [P]. 2009-08-19.
- LIU Feng, SHAN Da-yong, SONG Ying-wei, et al. Preparation and Application on Solution of High Corrosion Resistance Surface Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on Magnesium Alloys: China, ZL 200910013246. 1 [P]. 2009-08-19.
- [34] SONG Y W, DONG K H, SHAN D Y, et al. Investigation of a Novel Self-sealing Pore Micro-arc Oxidation Film on AM60 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloy*, 2013(1): 82—87.
- [35] SONG Y W, DONG K H, SHAN D Y, et al. Study of the Formation Process of Titanium Oxides Containing Microarc Oxidation Film on Mg Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 888—895.
- [36] 王晓波, 全风美, 姜云波, 等. KOH 对镁合金微弧氧化过程及膜层耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42(4): 43—46.
- WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, JIANG Yun-bo, et al. Effect of KOH on MAO Process and Corrosion Resistance of MAO Coatings on Magnesium Alloys[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(4): 43—46.
- [37] 刘妍. AZ91D 镁合金微弧氧化工艺及成膜机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- LIU Yan. Study on Micro-arc Oxidation Process and Film Formation Behavior of AZ91D Magnesium Alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [38] 刘峰. 镁合金表面新型微弧氧化涂层制备及性能表征研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2012.
- LIU Feng. Preparation and Properties of Novel Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium Alloys[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [39] LIU F, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Effect of Additives on the Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AM50 Magnesium Alloy in Electrolytes Containing K_2ZrF_6 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206: 455—463.
- [40] LI X J, LUAN B L. Discovery of Al_2O_3 Particles Incorporation Mechanism in Plasma Electrolytic Oxidation of AM50B Magnesium Alloy[J]. *Materials Letters*, 2012, 86: 88—91.
- [41] 李玲玲. AZ91, AZ31 和 AM60 镁合金微弧氧化工艺及膜层性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 1998.
- LI Ling-ling. A Study on a Micro-arc Oxidation Process for AZ91, AZ31 and AM60 Magnesium Alloys and Properties of Micro-arc Oxidized Films[D]. Changsha: Hunan University, 1998.
- [42] 李春旭, 赵介勇, 陈克选, 等. 大面积镁合金件的微弧氧化工艺研究[J]. *材料保护*, 2006, 39(10): 67—70.
- LI Chun-xu, ZHAO Jie-yong, CHEN Ke-xuan, et al. Study on Large Area of Micro-arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys[J]. *Materials Protection*, 2006, 39(10): 67—70.
- [43] 阎峰云, 林华, 马颖, 等. 镁合金微弧氧化电解液电导率的研究[J]. *轻合金加工技术*, 2007, 35(5): 28—31.
- YAN Feng-yun, LIN Hua, MA Ying, et al. Study on Conductivity of Micro-arc Oxidation Electrolyte on Magnesium Alloys[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2007, 35(5): 28—31.
- [44] 袁亚. AZ91D 镁合金微弧氧化电解液寿命的研究[D]. 甘肃: 兰州理工大学, 2009.
- YUAN Ya. Study on Service Life of Electrolyte for Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloys [D]. Gansu: Lanzhou University of Technology, 2009.
- [45] GNEDENKOV S V, KHRISANFOVA O A, ZAVIDNAYA A G, et al. PEO Coatings Obtained on an Mg-Mn Type Alloy under Unipolar and Bipolar Modes in Silicate-containing Electrolytes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204: 2316—2323.
- [46] ZHANG R F, SHAN D Y, HAN E H, et al. Effects of Current Mode on Properties of Anodic Coatings of Magnesium Alloys [J]. *Rare Materials and Engineering*, 2006, 35: 1392—1395.
- [47] ZHANG R F, SHAN D Y, HAN E H. Comparison of Coating Properties by Two Pulse Modes on Magnesium Alloy [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546: 585—588.
- [48] 刘忠德, 付华, 孙茂坚, 等. 负向电压对镁合金微弧氧化膜层的影响[J]. *轻金属*, 2009(4): 45—48.
- LIU Zhong-de, FU Hua, SUN Mao-jian, et al. Influence of Negative Voltage on Coatings of Magnesium Alloy Micro-arc

- Oxidation[J]. Light Metals, 2009(4):45—48.
- [49] 李颂. 镁合金微弧氧化膜的制备、表征及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- LI Song. Investigation on Preparation, Characterization and Performances of Micro-arc Oxidation Coating on Magnesium Alloys[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [50] JIANG Y L, YU Z X, XIA Q X, et al. Structure and Corrosion Resistance of PEO Ceramic Coatings on AZ91D Mg Alloy under Three Kinds of Power Modes[J]. Applied Ceramic Technology, 2013, 10(S1): E310—E317.
- [51] CHEN J, WANG Z X, LU S. Effects of Electric Parameters on Microstructure and Properties of MAO Coating Fabricated on ZK60 Mg Alloy in Dual Electrolyte[J]. Rare Metals, 2012, 31(2): 172—177.
- [52] SRINIVASAN P B, LIANG J, BLAWERT C, et al. Effect of Current Density on the Microstructure and Corrosion Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Treated AM50 Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4212—4218.
- [53] 阎峰云. 镁合金微弧氧化表面处理技术与设备[J]. 工艺材料, 2007(6): 34—35.
- YAN Feng-yun. Micro-arc Oxidation Surface Treatment and Equipment for Magnesium Alloys[J]. Process Materials, 2007(6): 34—35.
- [54] ZHANG R F, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Effects of Electric Parameters on Properties of Anodic Coatings Formed on Magnesium Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107: 356—363.
- [55] 董凯辉, 孙硕, 宋影伟, 等. 镁合金新型氟钛酸盐电解液体系微弧氧化电参数的优化[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2221—2227.
- DONG Kai-hui, SUN Shuo, SONG Ying-wei, et al. Optimization of Electrical Parameters of Micro-arc Oxidation Using Novel Fluotitanate Electrolyte on Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2221—2227.
- [56] ÇAKMAK E, TEKİN K C, MALAYOĞLU U, et al. The Effect of Substrate Composition on the Electrochemical and Mechanical Properties of PEO Coatings on Mg Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8): 1305—1313.
- [57] 蔡景顺. 稀土 Ce 对镁合金微弧氧化及其腐蚀行为的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- CAI Jing-shun. Influence of Rare Earth Ce to Micro-arc Oxidation and Corrosion Behavior on Magnesium Alloys[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [58] ZHANG R F, SHAN D Y, HAN E H. The effect of Substrates on Properties of Anodic Coatings Formed on Mg and Mg Alloys[J]. Key Engineering Materials, 2008, 373: 248—251.
- [59] LIU F, SHAN D Y, SONG Y W, et al. Corrosion Behavior of the Composite Ceramic Coating Containing Zirconium Oxides on AM30 Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3845—3852.
- [60] BAI A, CHEN Z J. Effect of Electrolyte Additives on Anti-corrosion Ability of Micro-arc Oxide Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203: 1956—1963.
- [61] SRINIVASAN P B, LIANG J, BLAWERT C, et al. Effect of Current Density on the Microstructure and Corrosion Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Treated AM50 Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4212—4218.
- [62] 张培, 赵旭辉, 唐聿明. 铝合金氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 45—51.
- ZHANG Pei, ZHAO Xu-hui, TANG Yu-ming. Influence of Microstructure and Water Sealing on Microhardness of the Anodic Film on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 45—51.
- [63] 张亚军, 姚忠平, 夏琦兴, 等. 镁合金微弧氧化/空气喷涂复合膜层的耐盐雾腐蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(6): 25—27.
- ZHANG Ya-jun, YAO Zhong-ping, XIA Qi-xing, et al. Salt Spray Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation/Air Spraying Composite Coatings on Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2011, 44(6): 25—27.
- [64] 蒋永锋, 杨华山, 包晔峰, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面的电泳成膜机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1562—1568.
- JIANG Yong-feng, YANG Hua-shan, BAO Ye-feng, et al. Formation Mechanism of Electrophoretically Deposited Organic Layer on PEO Film of Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1562—1568.
- [65] FAN Xi-zhi, WANG Ying, ZOU Bing-lin, et al. Preparation and Corrosion Resistance of MAO/Ni-P Composite Coat on Mg Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 277: 272—280.
- [66] 刘向艳, 郭锋, 李鹏飞, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面化学镀镍研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 8—11.
- LIU Xiang-yan, GUO Feng, LI Peng-fei, et al. Study on Electroless Nickel Plating on Micro-arc Oxidation Ceramic Layer of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 8—11.

- 题[J]. 油气储运, 2005, 24(4): 36—39.
- LIAO Yu-ping, LI Zhi-yong. Problem and Application on External Coating of Long-distance Pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2005, 24(4): 36—39.
- [6] RADHAKRISHNAN S, SONAWANE NARENDRA, SIJU C R. Epoxy Powder Coatings Containing Polyaniline for Enhanced Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64: 383—386.
- [7] OGUZIE E E, AGOCHUKWU I B, ONUCHUKWU A I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(1): 1—6.
- [8] LOPEZ E, OSELLA A, MARTINO L. Controlled Experiments to Study Corrosion Effects Due to External Varying Fields in Embedded Pipelines[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 389—403.
- [9] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 94—97.
- ZHAO Mai-qun, LEI A-li. Metal Corrosion and Protection[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 94—97.
- [10] 董超芳, 李晓刚, 武俊伟, 等. 土壤腐蚀的实验研究与数据处理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 154—160.
- DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, WU Jun-wei, et al. Review in Experimentation and Data Processing of Soil Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(3): 154—160.
- [11] 刘文霞, 孙成. 土壤中阴离子对碳钢腐蚀的影响[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(6): 10—13.
- LIU Wen-xia, SUN Cheng. Effects of Different Cathodic Ions on the Corrosion of Carbon Steel in Soils[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(6): 10—13.
- [12] GUILLAUMIN V, LANDOIT D. Effect of Dispersion Agent on Paint on Steel Studied by Scanning Acoustic Microscopy and the Degradation of a Water Borne Impedance[J]. Corrosion Science, 2002, 44(1): 179—189.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科技出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qin. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [14] JAGTAP S D, TAMBE S P, CHOUDHARI R N. Mechanical and Anticorrosive Properties of Non Toxic Coal-tar Epoxy-alternative Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2014(77): 395—402.
- [15] 李玮, 左禹, 熊金平, 等. 不同表面处理条件下复合涂层体系失效过程的EIS特征[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 420—425.
- LI Wei, ZUO Yu, XIONG Jin-ping, et al. EIS Study of Multi-layer Organic Coatings on Steel with Different Surface Pretreatments[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(2): 420—425.
- [16] 黄钰, 程西云, 彭美华, 等. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35—39.
- HUANG Yu, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua, et al. Corrosion Resistance of Arc Sprayed Zn-Al Pseudo-alloy Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—39.

(上接第80页)

- [67] SEYFOORI A, MIRDAMADI S, SEYEDRAOUFI Z S, et al. Synthesis of Biphasic Calcium Phosphate Containing Nano-structured Films by Micro Arc Oxidation on Magnesium Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142: 87—94.
- [68] 宋影伟, 单大勇, 韩恩厚. 一种实现镁合金表面微弧氧化膜原位封孔的溶液及制备微弧氧化膜的方法: 中国, 201310223968. 6[P]. 2013-06-04.
- SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, HAN En-hou. An Implementation of Magnesium Alloy Surface Micro-arc Oxide Film in Situ Sealing Solution and Preparation Method of Micro-arc Oxidation Film: China, 201310223968. 6[P]. 2013-06-04.