

Mg-Zn-Ca 表面微弧氧化涂层的制备及耐蚀性能研究

田溪梅, 李猛, 徐志成, 陈民芳, 马玉春

(天津理工大学, 天津 300384)

摘要: 目的 提高 Mg-Zn-Ca 的耐腐蚀性能。方法 在 Na_2HPO_4 、 NaOH 和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 溶液中, 采用微弧氧化 (MAO) 技术在 Mg-Zn-Ca 表面通过调节电参数中正向占空比的大小 (20%、30% 和 40%) 制备耐蚀性能涂层。利用 XRD 和 SEM 表征涂层的物相和形貌。采用光学显微镜测量涂层厚度。采用划痕仪测试涂层与基体的结合力。采用电化学工作站测试涂层的耐腐蚀性能。结果 XRD 结果表明, 涂层物相主要为 MgO 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnO 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。随正向占空比的增加, 当 2θ 角为 32.4° 、 37.2° 、 43.1° 、 62.8° 时, 同一物相对应的衍射峰强度越来越低。SEM 结果显示, 随正占空比的增加, 涂层孔径增大, 表面颗粒状涂层产物直径变大。正占空比为 20% 时, 涂层的致密性最好。划痕仪测试结果显示, 正占空比为 20% 时, 涂层与基体的结合强度最大, 为 61.70 MPa。涂层厚度测试表明, 正占空比为 40% 时, 涂层最厚, 为 15.89 μm 。电化学测试结果表明, 正占空比为 30% 时, 涂层的阻抗值最大 (490.41 Ω), 腐蚀电位最高 (-1.16 V), 腐蚀电流较小 ($4.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)。Mg-Zn-Ca 涂层材料在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化形式以电化学极化为主。结论 采用微弧氧化方法在 Mg-Zn-Ca 表面制备了耐蚀涂层, 当电参数中正向占空比由 20% 增加到 30% 时, 涂层的耐蚀性能提高, 但占空比继续增大到 40% 时会导致涂层孔径和孔隙率过大, 材料的耐蚀性能反而降低。

关键词: Mg-Zn-Ca; 耐蚀涂层; 制备; 性能; 微弧氧化; 正向占空比

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)04-0328-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.034

Study on Preparation and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating on Mg-Zn-Ca

TIAN Xi-mei, LI Meng, XU Zhi-cheng, CHEN Min-fang, MA Yu-chun

(Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

ABSTRACT: To improve the corrosion resistance of Mg-Zn-Ca, Micro-arc Oxidation (MAO) technology was used to prepare corrosion-resistant coating on Mg-Zn-Ca by adjusting the positive duty cycle (20%, 30% and 40%) in Na_2HPO_4 , NaOH and $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ solutions. The phase composition, surface morphology, coating thickness, bonding force and corrosion resistance were characterized by XRD, SEM, optical microscope, scratch tester and electrochemical workstation. XRD results show that the

收稿日期: 2020-01-05; 修订日期: 2020-05-09

Received: 2020-01-05; Revised: 2020-05-09

基金项目: 联合基金项目 (U1764254); 大学生创新创业训练计划项目 (201910060030)

Fund: Supported by the Joint Fund Project (U1764254); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (201910060030)

通讯作者: 马玉春 (1969—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: ma_yuchun@163.com

Corresponding author: MA Yu-chun (1969—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection. E-mail: ma_yuchun@163.com

引文格式: 田溪梅, 李猛, 徐志成, 等. Mg-Zn-Ca 表面微弧氧化涂层的制备及耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 328-334.

TIAN Xi-mei, LI Meng, XU Zhi-cheng, et al. Study on preparation and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-Zn-Ca [J]. Surface technology, 2021, 50(4): 328-334.

coating phases are mainly MgO, Mg₃(PO₄)₂, ZnO and Zn₃(PO₄)₂; the intensity of the diffraction peak of the same object is getting lower and lower with the increasing of positive duty cycle when the 2θ angle is 32.4°, 37.2°, 43.1° and 62.8°; SEM results show that the coating pore size and the diameter of granular coating become larger with the increase of the positive duty cycle, the coating is dense when the positive duty cycle is 20%. The scratch tester results show that the maximum bonding strength is 61.70 MPa when the positive duty cycle is 20%. The coating thickness test results show that the maximum thickness of the coating is 15.89 μm when the positive duty cycle is 40%. Electrochemical test results show that the maximum resistance of the coating is 490.41 Ω, the largest corrosion potential is -1.16 V and the smaller corrosion current is 4. 89×10⁻⁵ A/cm² when the positive duty cycle is 30%. The polarization form of the Mg-Zn-Ca in 3.5%NaCl solution is mainly electrochemical polarization. In summary, when the positive duty cycle is increased from 20% to 30%, it can alleviate corrosion resistance, but when the positive duty cycle continues to be increased to 40%, it will lead to excessive coating pore size and porosity, while corrosion resistance of the material is reduced.

KEY WORDS: Mg-Zn-Ca; corrosion resistant coating; preparation; properties; micro-arc oxidation (MAO); positive duty cycle

镁及镁合金具有许多的优势，如电极电位低、力学性能好、良好的生物相容性、成本低廉、资源丰富等^[1-5]，但还是存在一些镁合金材料不适宜应用于人体、在体内腐蚀速度过快等问题。可以通过表面改性技术对镁合金进行处理，以增加其耐蚀性能，得到可以应用于人体内的医用镁合金材料。微弧氧化技术（MAO）不仅可以提高镁合金的耐磨耐蚀性能，还可以提高涂层与基体的结合力，且环境污染小^[6-13]。

微弧氧化技术中电参数（包括电压、电流、频率和占空比等）是影响膜层生长速率和组织、性能的重要因素之一。国内外学者关于电参数对镁合金微弧氧化膜层微观结构和性能的影响进行了研究，并取得一定的成果^[14-22]。TANG 等^[23]采用不同电压在 AZ31 镁合金表面制备含羟基磷灰石的涂层，随着施加电压的增加，涂层的厚度、粗糙度和孔隙率增加。PAN 等^[24]发现在恒压模式下施加负向电压，能中和绝缘膜层上的电荷积累，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，从而提高膜层的防腐性能。YANG 等^[25]在具有不同电流密度的电解质溶液中，在镁合金上制备微弧氧化涂层，结果表明，表面粗糙度随着电流密度的增加而降低，在电流密度为 5 A/cm² 的硅酸盐电解质中产生的 MgO 涂层具有最佳的耐腐蚀性。张先锋等人^[26]研究，在恒流微弧氧化下，通过调节频率观察膜厚的变化，发现当频率在一定范围内不断升高时，氧化膜的耐腐蚀性呈现出逐渐增加的趋势，其厚度几乎不变。VAKILIA^[27]研究表明，相对于电流密度、频率、电压等，占空比对涂层的防腐性能影响较小。随占空比的增大，涂层孔径增大，涂层的防腐性能降低。

本研究采用改变占空比的大小对 Mg-Zn-Ca 试样进行微弧氧化表面处理，利用弧光放电时所产生的高温高压使阳极上发生的反应增强，从而原位生长出以基体氧化膜为主的陶瓷涂层来提高镁合金的耐蚀性能。对 Mg-Zn-Ca-Si 和 Mg-Zn-Ca-Mn 的微弧氧化研究相关文献已有报道^[28-29]，但均没有对电参数中占空

比的大小对涂层性能的影响进行研究。

1 试验

1.1 材料及药品

试验材料选用直径为 φ8 mm 的 Mg-Zn-Ca 合金线材，经过线切割处理成 φ8 mm×3 mm 的微弧氧化试样，其成分（质量分数）为：3%Zn，0.2%Ca，其余为 Mg。试验药品及用量如表 1 所示。

表 1 微弧氧化所需药品及浓度
Tab.1 Drugs and concentrations required for MAO

Drug	Concentration
Na ₂ HPO ₄	12 g/L
NaOH	6 g/L
C ₃ H ₈ O ₃	0.5 mL/L

1.2 微弧氧化电参数

微弧氧化试验所采用的电参数如表 2 所示。

表 2 微弧氧化电参数
Tab.2 Electrical parameters of MAO

Electrical parameters	Value
Forward voltage/V	400
Negative voltage/V	30
Negative duty cycle/%	10
Time/min	15
Frequency/Hz	1000
Positive duty cycle/%	20, 30, 40

1.3 涂层制备和表征测试

将预处理试样依次经 200 #、400#、600#、800 # 的 SiC 砂纸打磨，去除表面的氧化皮，然后将试样放

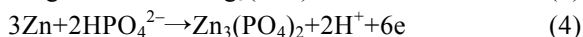
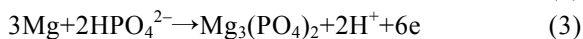
入丙酮中超声清洗 10 min, 去除试样表面的油污及细小的颗粒, 用无水乙醇清洗 10 min, 并用冷风吹干, 将其放入真空干燥箱中以待 MAO 处理。将预处理后的 Mg-Zn-Ca 合金试样, 按表 1 和表 2 中的相关参数进行微弧氧化试验, 每个条件做 3 个平行试样。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab 9 KW) 对样品物相进行分析, 扫描角度为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速率为 $8^{\circ}/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜 (JOEL6700F) 对样品形貌进行观察, 加载电压为 10 kV, 观察前试样需喷金处理。把微弧氧化后试样的一侧进行打磨, 然后在金相镶嵌机中立式镶样, 取出后打磨光滑, 在光学显微镜 (OA) 下测量涂层厚度。使用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪对膜层与基体的结合力进行测量, 金刚石压头尖端半径为 0.2 mm, 动态载荷加载范围为 0~80 N, 加载速率为 10 N/min, 划痕长度为 3 mm, 每种试样重复 3 次, 取平均值。采用电化学 (CHI660C) 工作站测量试样的耐蚀性能, 测试采用三电极体系, 石墨电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 测试介质为 3.5%NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为原始试样和 20%、30%、40% 正向占空比条件下制备微弧氧化涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知, 在 2θ 为 32.4° 、 37.2° 、 43.1° 、 58.0° 、 62.8° 处均出现了衍射强度较高的峰值, 每个峰对应的物相如图 1 所示。Mg-Zn-Ca 阳极溶解生成的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} , 与电解液中的 O^{2-} , 沿电场力方向进行双向扩散, 穿过涂层中的放电通道, 在氧化膜/电解液界面相遇生成 MgO、ZnO。 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 是 Na_2HPO_4 与基体中 Mg、Zn 发生反应的结果。由此推测, 在微弧氧化过程中可能发生了式(1)~(4)的电化学反应。



由图 1 可看出, Mg-Zn-Ca 合金的物相为 Mg 和 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, 原始试样中没有出现 Zn 和 Ca 的衍射峰, 这是因为 Zn 和 Ca 的添加量较小, 分别为 3% 和 0.2%, 并且 Zn 是以 Mg-Zn 中间合金的形式添加。微弧氧化处理后, 涂层的物相主要为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、MgO 和 ZnO。随着占空比的增大, 在 2θ 为 32.4° 、 37.2° 、 43.1° 、 62.8° 处所对应的相的衍射强度越来越低。这是因为随占空比的增大, 正向沉积时间延长, 涂层增厚, 导致基体中 Mg 峰衍射强度越来越低, 而涂层物相 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、MgO、ZnO 的结晶性降低, 涂层更加疏松多孔, 晶体结构排列的

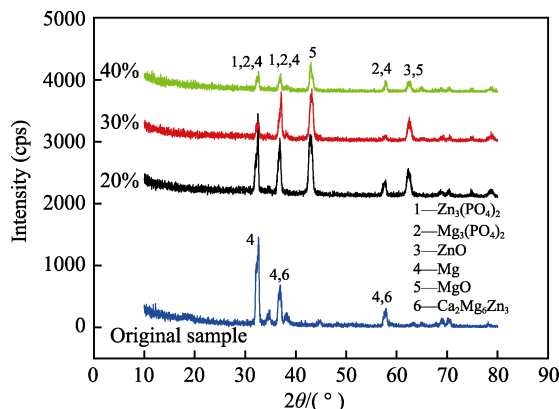


图 1 原始试样和不同正占空比条件下制备涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the prepared coatings of original sample and positive duty cycle of 20%, 30%, and 40%

规整性下降, 所以其衍射强度随占空比的增加越来越低。但当占空比为 40%、 2θ 为 58.0° 时又出现了 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰, 导致其衍射强度增加, 这可能是涂层中 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量增加的缘故。

2.2 SEM 分析

图 2 为 20%、30%、40% 占空比条件下制备样品的 SEM 图像。从图 2 可以看到, 随占空比的增加, 涂层表面均匀性变差, 粗糙度增加, 微孔结构明显。这是因为微弧等离子放电的产生总是发生在涂层最薄弱处, 已有涂层被击穿, 导致此处产物优先长大, 涂层表面因等离子体放电本质所决定的多孔微结构缺陷导致涂层致密性变差。这些微孔也可能是由于在反应过程中生成气体逸出时的通道, 亦有可能是击穿放电通道随放电减弱逐渐冷凝造成的残余现象。利用 Image-Pro 软件分析 SEM 形貌可知, 随占空比的增加, 涂层孔隙率增加, 孔径增大, 当占空比为 40% 时, 孔径最大约为 $3\text{ }\mu\text{m}$, 表面颗粒状涂层产物直径变大, 最大达 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。这是因为随占空比的增大, 会使得单脉冲放电能量加大, 使涂层局部发生强烈放电, 在放电区, 涂层的熔融量增大, 熔融物在快速凝固时形成较大气孔。因此, 20% 占空比时涂层相对比较均匀平整, 涂层的致密性较好, 所以与基体的结合力也更好, 这点在涂层与基体结合力试验中得到验证。

2.3 微弧氧化涂层厚度的分析

图 3 为涂层厚度测试结果的图片。由图 3 可看出, 当占空比分别为 20%、30% 和 40% 时, 涂层厚度分别为 12.44、15.41、15.89 μm 。这是因为随占空比的增加, 反应时间延长, 涂层厚度不断增加。只是当占空比从 30% 增到 40% 时, 涂层厚度的增加速度放缓。这可能是随占空比的增加, 造成微弧氧化反应过程中微弧放电充分, 反应剧烈, 粗糙度加大, 不利于反应产物的堆积, 造成涂层厚度的增速放缓。

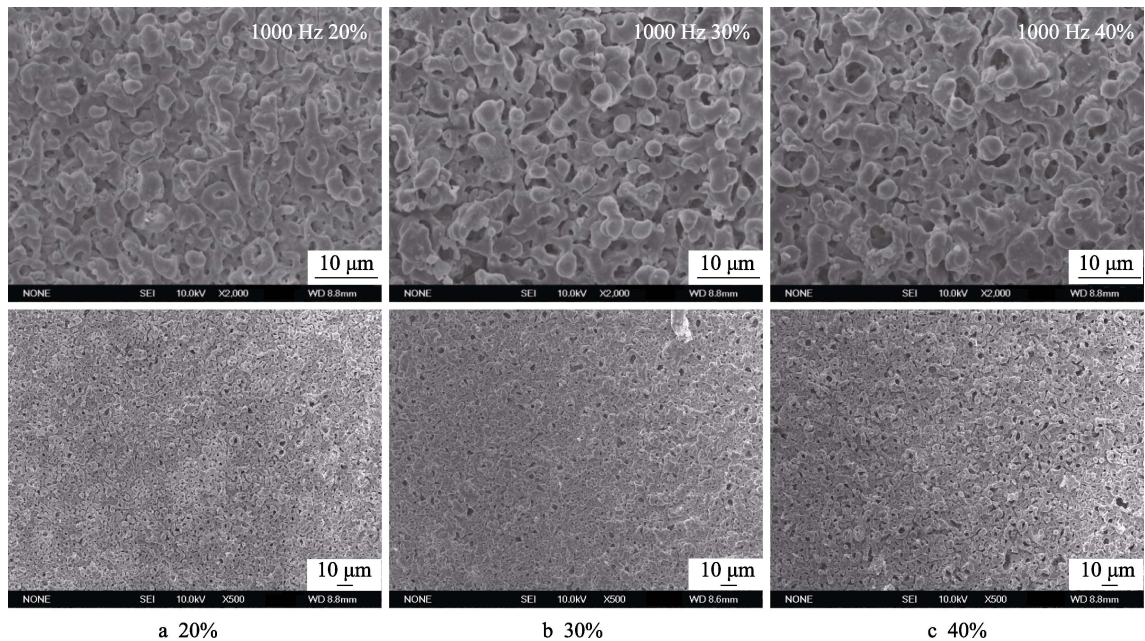


图 2 不同占空比条件下制备样品的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of samples prepared under different duty cycles

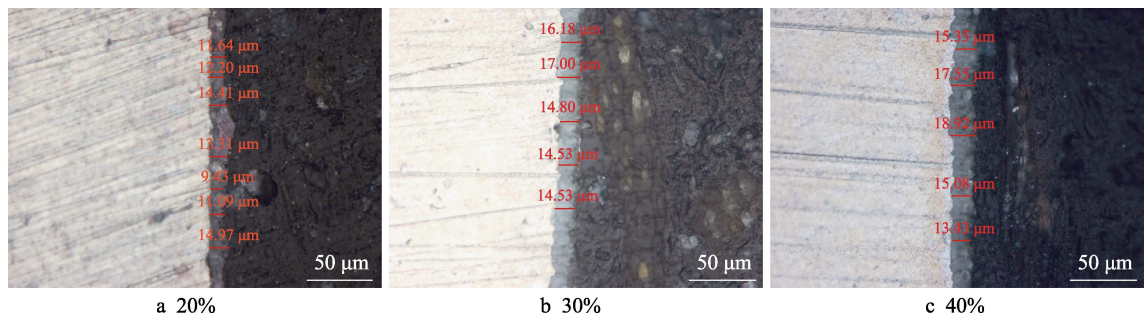


图 3 微弧氧化涂层厚度的测试结果
Fig.3 Coating thickness of micro-arc oxidation

2.4 涂层与基体结合力分析

图 4 为不同占空比时涂层与基体结合力测试曲线。图 5 为用平行试样计算出的不同占空比条件下涂层与基体的结合强度柱状图。由图 5 可以看出，3 种占空比条件下涂层与基体的结合强度都大于 14 MPa，

均满足作为植入材料的要求。当占空比为 20% 时，结合强度最大，为 61.70 MPa；当占空比为 30% 与 40% 时，结合强度差距不大；当占空比由 20% 增加到 30% 时，涂层与基体的结合强度明显下降。这是因为影响结合强度大小的因素主要为涂层物相的结晶性和致密性。随占空比的增加，涂层物相的结晶性下降，涂

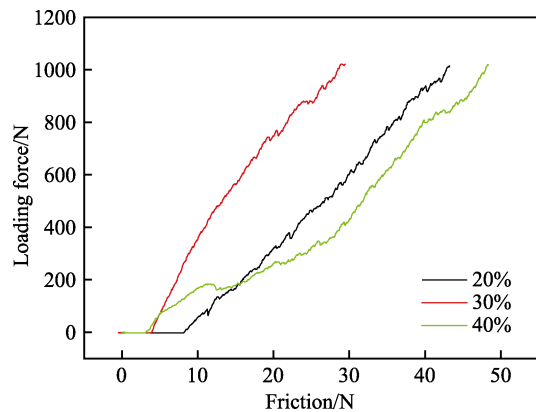


图 4 涂层与基体的结合力测试曲线
Fig.4 Bonding force between coating and substrate

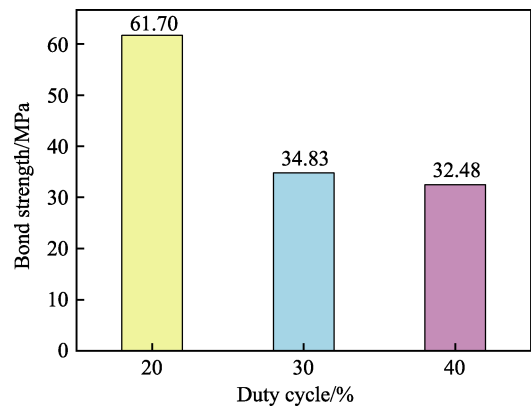


图 5 不同占空比时平均结合强度柱状图
Fig.5 Average bonding strength with different duty cycles

层的致密性也下降,这两者导致涂层与基体的结合强度降低。

2.5 电化学试验分析

图 6 为占空比为 20%、30%、40%的微弧氧化试样和原始试样极化曲线。表 3 为占空比为 20%、30%、40%的微弧氧化试样和原始试样的腐蚀电位与腐蚀电流测试结果。由图 6 和表 3 可以明显看出,微弧氧化后,样品的腐蚀电位均比原始试样的腐蚀电位大,所以微弧氧化处理可以提高 Mg-Zn-Ca 材料的耐蚀性能。随着占空比的增加,腐蚀电位先升高再降低。一般来讲,腐蚀电位越高,耐蚀性能越好。所以,占空比为 30%时,试样的耐蚀性最佳。随着占空比的增加,腐蚀电流呈现上升的趋势,可以看出当正占空比为 20%时,电流密度最小,为 $6.02 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,这是 20%占空比时涂层致密性最好的缘故。由于腐蚀电流可以用来表征腐蚀速度,腐蚀电流越小,腐蚀速度越慢。综合来讲,占空比为 30%时制备的试样最耐蚀。这是因为试样的耐蚀性能主要由涂层的致密性和厚度共同决定。涂层厚度越大、致密性越好,涂层的耐腐蚀性能越佳。随占空比的增加,涂层致密性下降,孔隙率和孔径增加,涂层厚度增加,综合这两个因素,涂层耐蚀性最佳的占空比为 30%。

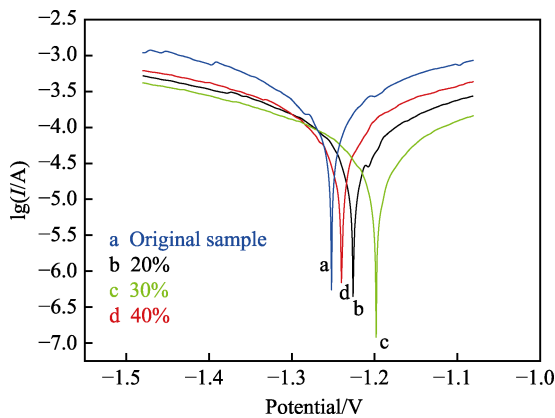


图 6 制备试样的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of prepared samples

表 3 试样的腐蚀电位与腐蚀电流
Tab.3 Corrosion potential and current of samples

Duty cycles	E_{corr}/V	$\lg[J/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})]$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
20%	-1.23	-6.222	6.02
30%	-1.20	-6.051	8.91
40%	-1.24	-5.568	27.1
OA	-1.26	-4.449	356

图 7 和图 8 分别为不同占空比条件下制备试样的交流阻抗谱图和根据交流阻抗谱图拟合的等效电路。表 4 为等效电路动力学参数。由图 7 可以看出,溶液阻抗 R_{sol} 基本相同,约为 28Ω ;电荷转移电阻 R_t 相

差不大,基本在 30Ω 左右;涂层阻抗值 R_a 相差较大,占空比为 30%时数值最大,达到 490.41Ω ,其次是 20%,阻抗值为 282.10Ω ,40%占空比时阻抗值为 187.42Ω ,最小的为原始试样,阻抗值为 125.38Ω 。可见微弧氧化表面处理提高了 Mg-Zn-Ca 的耐蚀性能。随占空比的增加,涂层交流阻抗值呈现一个先增大后减小的趋势,当占空比为 40%时,交流阻抗值下降可能是因为正向脉冲电流所占整体脉冲电流的时间增加,单次脉冲加载的能量增大,从而使微弧氧化反应加剧,增加了涂层的孔隙率且孔径增大,从而使交流阻抗数值减小。对图 7 的交流阻抗数据进行拟合,可知该交流阻抗谱属于忽略浓差极化的电荷传递控制体系的电化学阻抗谱,在不同占空比条件下,试样的电化学腐蚀反应机理为活化极化控制。综合极化曲线和交流阻抗数据,得到:当占空比为 30%时,试样腐蚀电位最高,交流阻抗数值最大,此时涂层的耐蚀性最好。

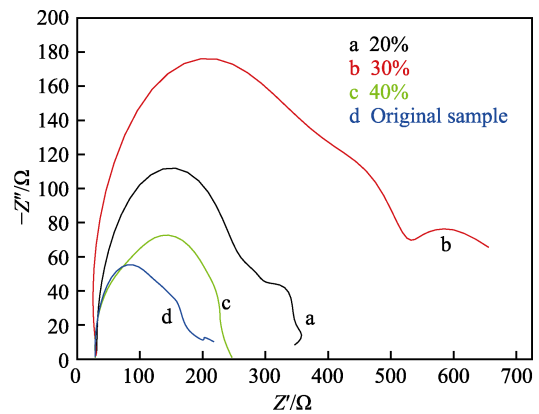


图 7 Mg-Zn-Ca 试样的交流阻抗
Fig.7 EIS of prepared Mg-Zn-Ca samples

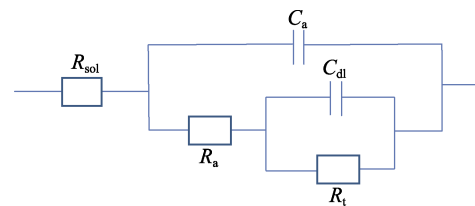


图 8 Mg-Zn-Ca 试样在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀过程的两个时间常数的等效电路模型

Fig.8 Equivalent circuit model of Mg-Zn-Ca corrosion process in 3.5%NaCl solution for two time constants

表 4 等效电路动力学参数
Tab.4 Dynamics parameters of equivalent circuit

Duty cycles	$R_{\text{sol}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{\text{dl}}/(\times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^2)$	$C_a/(\times 10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^2)$
20%	28.32	31.50	282.10	36.40	111
30%	28.56	29.17	490.41	3.166	1.465
40%	28.49	29.61	187.42	230.3	449.7
OA	28.26	30.08	125.38	1864	235.7

3 结论

1) 采用微弧氧化方法在 Mg-Zn-Ca 试样表面制备了主要含有 MgO、ZnO、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 物相的涂层。

2) 随占空比的增加, 涂层的致密性降低, 涂层中的微孔增大, 涂层与基体的结合强度降低。

3) 当占空比为 30% 时, 膜层厚度为 15.41 μm , 且腐蚀电位最高, 腐蚀电流较小, 阻抗值也最大, 所以 30% 时涂层的耐蚀性能最好。

参考文献:

- [1] 程竑. 浅谈医用镁及镁合金的应用特性及其表面改性[J]. 口腔材料器械杂志, 2018, 27(4): 181-184.
CHENG Hong. A brief talk on the properties and surface modification of magnesium and its alloys for medical application[J]. Journal of dental materials and devices, 2018, 27(4): 181-184.
- [2] 刘茗贺. 可降解生物医用镁合金材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(8): 95-96.
LIU Ming-he. Research progress of degradable biomedical magnesium alloy materials[J]. Chemical intermediate, 2018(8): 95-96.
- [3] 苗波, 吕岩, 刘苗, 等. 纯镁超声微弧氧化生物涂层植入体内 4 周的降解行为[J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 45-50.
MIAO Bo, LYU Yan, LIU Miao, et al. Degradation behavior of ultrasound micro-arc oxidation coating on pure magnesium after implanted four weeks[J]. China surface engineering, 2013, 26(3): 45-50.
- [4] 王淑琴, 殷淑娟, 许建霞, 等. 纯镁在不同腐蚀体系中的降解行为研究[J]. 药物分析杂志, 2013, 27(4): 701-705.
WANG Shu-qin, YIN Shu-juan, XU Jian-xia, et al. Degradation behavior of pure magnesium immersed in different corrosive media[J]. Journal of pharmaceutical analysis, 2013, 27(4): 701-705.
- [5] LI R W, KIRKLAND N T, TRUONG J, et al. The influence of biodegradable magnesium alloys on the osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2015, 102(12): 4346-4357.
- [6] 袁广银, 牛佳林. 可降解医用镁合金在骨修复应用中的研究进展[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1168-1180.
YUAN Guang-yin, NIU Jia-lin. Research progress of biodegradable magnesium alloys for orthopedic applications[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 53(10): 1168-1180.
- [7] YAN T, TAN L, ZHANG B, et al. Fluoride conversion coating on biodegradable AZ31B magnesium alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2014, 30(7): 666-674.
- [8] 郝建民, 李敬学. AZ91D 镁合金微弧氧化电解液的失效过程研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(14): 241-244.
HAO Jian-min, LI Jing-xue. Study on electrolyte failure process of micro-arc oxidation for AZ91D alloy[J]. Hot working technology, 2015, 44(14): 241-244.
- [9] 葛延峰, 蒋百灵, 王聪捷, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层形成及生长过程[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(12): 190-194.
GE Yan-feng, JIANG Bai-ling, WANG Cong-jie, et al. Research on formation and growth process of ceramic coatings on magnesium alloys by micro-arc oxidation[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(12): 190-194.
- [10] 刘斌, 张普亮, 王金清, 等. AZ91D 镁合金在不同电解液体系中的微弧氧化行为[J]. 上海交通大学学报, 2010, 44(1): 16-19.
LIU Bin, ZHANG Pu-liang, WANG Jin-qing, et al. Micro-arc oxidation behaviors of AZ91D magnesium alloy in different electrolytes[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2010, 44(1): 16-19.
- [11] 马颖, 詹华, 马跃洲, 等. 电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1467-1473.
MA Ying, ZHAN Hua, MA Yue-zhou, et al. Effect of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2010, 20(8): 1467-1473.
- [12] WANG S Y, XIA Y P, LIU L, et al. Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte[J]. Ceramics international, 2014, 40: 93-99.
- [13] MEHMET Y, ALIEMRE G, MEVLUT G, et al. Biodegradability and antibacterial properties of MAO coatings formed on Mg-Sr-Ca alloys in an electrolyte containing Ag doped hydroxyapatite[J]. Thin solid film, 2017, 644: 92-98.
- [14] 姚美意, 周邦新, 王均安. 电压对镁合金微弧氧化膜组织及耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2005, 36(6): 7-10.
YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, WANG Jun-an. Effect of working voltage on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on MB5 magnesium alloy[J]. Materials protection, 2005, 36(6): 7-10.
- [15] 王燕华, 王佳, 张际标. 镁合金微弧氧化过程中不同电压下获得膜层的性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 267-270.
WANG Yan-hua, WANG Jia, ZHANG Ji-biao. Properties of anodic coatings on AZ91D mg alloys during micro-arc oxidation process[J]. Journal of Chinese Society for

- Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 267-270.
- [16] 赵晴, 章志友, 陈宁. 终止电压对 MB8 镁合金微弧氧化耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 4-6.
ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you, CHEN Ning. Effect of final voltage on corrosion resistance of MB8 Mg alloys by micro-arc oxidation[J]. Surface technology, 2007, 36(4): 4-6.
- [17] 吴振东, 李超楠, 夏琦兴, 等. 电解液体系对镁合金热控涂层结构性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1731-1736.
WU Zhen-dong, LI Chao-nan, XIA Qi-xing, et al. Influence of different electrolyte systems on structure and property of thermal control coatings on mg alloy[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(12): 1731-1736.
- [18] ZOU B, LYU G H, ZHANG G L, et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals society of China, 2015, 25: 1500-1505.
- [19] LIANG J, HU L T, HAO J C. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters[J]. Applied surface science, 2007, 253: 6939-6945.
- [20] 陆雨桐, 李涛, 商晓盼, 等. 不同电压对镁合金微弧氧化膜理化性能及生物活性的影响[J]. 中国医学物理学杂志, 2017, 34(5): 502-508.
LU Yu-tong, LI Tao, SHANG Xiao-pan, et al. Effects of different voltages on physicochemical properties and biocompatibility of micro-arc oxidation coating on mg alloy [J]. Chinese journal of medical physics, 2017, 34(5): 502-508.
- [21] 宾远红, 刘英, 李培芬. 频率和占空比对镁合金微弧氧化的影响[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(31): 7640-7643.
BIN Yuan-hong, LIU Ying, LI Pei-fen. The effects of magnesium alloy MAO coatings with different frequency and duty ratio[J]. Science technology and engineering, 2011, 11(31): 7640-7643.
- [22] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘, 等. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1555-1557.
GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, XU Shen, et al. Effect of current density on mechanism of micro-arc oxidization and property of ceramic coating formed on magnesium alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2005, 34(10): 1555-1557.
- [23] TANG H, HAN Y, WU T, et al. Synthesis and properties of hydroxyapatite containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Applied surface science, 2016, 400: 391-404.
- [24] PAN Y K, WANG D G, CHEN C Z. Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy[J]. Materials letter, 2014, 56: 119-127.
- [25] YANG Y, WU H. Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 578.
- [26] 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 141-143.
ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. Effect of energy parameters on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. Corrosion science and protection technology, 2005, 17(3): 141-143.
- [27] VAKILI A, MOJTAB A, FATTAH A. Effects of duty cycle, current frequency and current density on corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy in artificial seawater[J]. Metallurgical and materials transactions A: Physical metallurgy and materials science, 2017, 48(10): 4681-4692.
- [28] 潘尧坤. 生物医用可降解 Mg-Zn-Ca-Si 合金制备及其表面微弧氧化改性[D]. 济南: 山东大学, 2015.
PAN Yao-kun. Preparation and micro-arc oxidation of biodegradable Mg-Zn-Ca-Si magnesium alloy for biomedical applications[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [29] 尤琼雅. 生物医用 Mg-Zn-Ca-Mn 合金及其表面微弧氧化膜层的组织结构与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
YOU Qiong-ya. Microstructure and properties of Mg-Zn-Ca-Mn alloys and micro-arc oxidation coatings for biomedical application[D]. Jinan: Shandong University, 2015.