

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.05.010

镁锂合金微弧氧化的研究进展

吴 畏*, 陈腊梅, 张丹丹, 夏彦朋, 黄 鑫

(江西洪都航空工业集团有限责任公司, 江西 南昌 330024)

摘要: 结合镁锂合金微弧氧化的最新研究成果, 介绍了基材、电解液、添加剂、电参数和后封孔技术对镁锂合金微弧氧化膜层结构和性能的影响, 概述了镁锂合金微弧氧化功能膜的研究现状, 并对今后的研究方向进行了展望。

关键词: 镁锂合金; 微弧氧化; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Research progress of micro-arc oxidation on Mg-Li alloys

Wu Wei*, Chen Lamei, Zhang Dandan, Xia Yanpeng, Huang Xin

(AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co. Ltd., Nanchang 330024, China)

Abstract: Combined with the latest research results of micro-arc oxidation (MAO) on Mg-Li alloys, the effects of substrate, electrolyte, additives, electrical parameters and post-sealing processing on the structure and performance of the MAO coatings on Mg-Li alloys were introduced. The research status of the MAO functional coatings on Mg-Li alloys were described, and the future development direction was prospected.

Keywords: Mg-Li alloys; micro-arc oxidation(MAO); corrosion resistant

镁锂合金是目前最轻的金属结构材料, 密度一般为 $1.35 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$, 具有比强度高、比刚度高、易加工、减震性好、电磁屏蔽性能优、生物相容性好等特点, 在汽车、航空航天、电子通信、生物医疗等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。然而镁锂合金表面自发形成的氧化膜疏松多孔, 且合金内部的第二相或其它杂质元素都会引起微电偶腐蚀, 因此镁锂合金耐腐蚀性较差, 严重影响其大规模工程应用^[4]。为提高镁锂合金的防腐蚀能力, 现在常采用的表面防护方法主要有阳极氧化、化学转化、电镀/化学镀、涂层涂覆、等离子喷涂等^[5]。

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO), 又称等离子体电解氧化或阳极火花沉积, 通过将镁、铝、钛、锆等阀金属或其合金置于电解液中作为阳极, 以不

锈钢作为阴极, 通过施以高压大电流, 在热化学、电化学和等离子体化学的共同作用下, 直接在基体表面原位生成以金属氧化物为主的陶瓷膜层, 其原理如图 1 所示^[6]。作为一种在阳极氧化基础上发展起来的材料表面处理方法, 微弧氧化技术工艺流程简单、生产效率高、材料适用范围广, 制备的膜层致密, 与基体结合牢固, 提高了基体的耐蚀、耐磨、电绝缘等性能, 是当前表面防护领域的研究热点^[7]。徐用军等^[8]、景晓燕等^[9]最先开展了对镁锂合金的微弧氧化技术研究, 在随后的十余年里国内外在镁锂合金陶瓷膜性能、工艺优化、应用探索等方面取得了较多的研究成果。本文将从镁锂合金微弧氧化膜层性能的影响因素、镁锂合金微弧氧化膜层封孔技术研究、镁锂合金微弧氧化功能膜研究、总结与展望等方面

收稿日期: 2023-02-03

修回日期: 2023-03-03

作者简介: 吴畏(1987—), 男, 硕士, 工程师, email: wuwei0822@163.com

进行综述, 以期为相关研究人员提供参考。

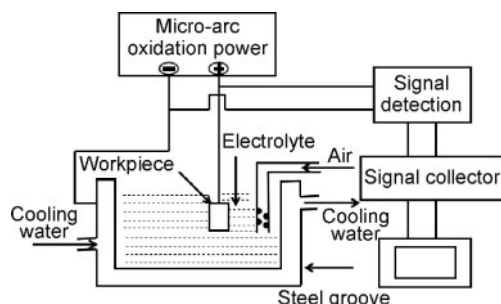


图1 微弧氧化原理示意图^[6]

Fig.1 Schematic diagram of the principle of MAO^[6]

1 镁锂合金微弧氧化膜层性能的影响因素

微弧氧化工艺的成膜过程比较复杂, 影响因素较多, 如基材、电解液、添加剂、电源模式、电压、电流密度、频率和占空比等均会对微弧氧化膜层的性能产生影响。

1.1 基材

镁锂合金通常由锂加入到镁熔体中制得, 随锂含量不同, 合金表现出不同的相结构: 锂质量分数低于 5.7% 时, 合金由锂固溶于镁的 α -Mg 相组成; 锂质量分数大于 10.3% 时, 合金由镁固溶于锂的 β -Li 相组成; 锂质量分数为 5.7%~10.3% 时, 合金为典型的 α -Mg+ β -Li 双相结构^[10]。基材会参与微弧氧化成膜, 因此不同相结构的镁锂合金会对微弧氧化的行为和膜层的组织结构产生显著影响。王丽萍等^[11]研究了在 Na_2SiO_3 溶液中 α 相、 α + β 双相、 β 相镁锂合金的微弧氧化成膜特点。结果发现, α 相合金击穿电压最小, 终电压最大, 所制备的微弧氧化膜层最厚; α + β 相膜层最均匀且孔洞最少, β 相膜层表面最粗糙且伴有大量孔洞; α 相膜层由 MgO 组成, α + β 相、 β 相膜层由 MgO 和 Mg_2SiO_4 两相组成。

除锂含量外, 合金中的第二相、其它金属元素也会影响微弧氧化膜层的生长过程和性能。Ding 等^[12]研究了 Mg_2Ca 第二相对 Mg -1Li-1Ca 合金微弧氧化膜层生长和耐蚀性能的影响, 发现膜层优先开始在贫钙区的 α -Mg 相生长, 其生长速度明显快于 Mg_2Ca 第二相和晶界处, 并蔓延生长至后者表面; 制备的微弧氧化膜层在 Hank's 溶液中浸泡时, Mg_2Ca 第二相处的膜层优先被破坏, 并最终导致膜层的局部破坏和失效。Ma 等^[13]采用微弧氧化技术处理

Mg-14Li、Mg-14Li-3Al 和 Mg-14Li-3Al-1Y 三种镁锂合金, 发现与 Mg-14Li 合金相比, Al 和 Y 元素的加入会使合金晶粒更加细化, 并形成了 AlLi 和 Al_3Y 第二相, 通过影响等离子放电的形成和扩散增加了微弧氧化膜层的厚度、致密度和表面光滑度, 其中以 Mg-14Li-3Al-1Y 合金膜层的硬度、耐蚀性和耐摩擦性能最佳。

1.2 电解液

在微弧氧化过程中, 电解液中的阴离子会参与反应, 改变膜层的成分和微观结构, 因此电解液在很大程度上决定了微弧氧化膜层的结构和性能。出于环保考虑, 酸性电解液已较少使用, 目前常见的碱性电解液主要有硅酸盐体系、磷酸盐体系、铝酸盐体系等。其中, 硅酸盐体系能在较宽的电解液温度和氧化电流范围内成膜, 且 SiO_3^{2-} 最易被微弧氧化膜层吸附, 因此其应用最为广泛^[14]。为充分利用单一电解液体系的优点, 有时还会使用复合电解液来实现各体系间的优势互补。

施玲玲等^[15]以 Mg-5Li 合金为基材, 对比研究了硅酸盐、磷酸盐、硅酸盐-磷酸盐电解液体系下的陶瓷膜层性能, 结果发现: 硅酸盐体系下制备的膜层耐点蚀能力最强; 磷酸盐体系下制备的膜层最厚, 但致密度最差, 表面存在大量裂纹, 耐蚀性最差; 硅酸盐-磷酸盐体系下制备的膜层尽管最薄, 但致密度最好, 耐均匀腐蚀能力最强。Li 等^[16]在硅酸盐、硅酸盐-钨酸盐电解液体系下进行了 LA141 镁锂合金的微弧氧化试验, 发现相比于单一的硅酸盐体系, 复合体系制备的陶瓷膜引入了 WO_3 相, 膜层厚度和致密度明显增加, 耐腐蚀能力更强。Li 等^[17]分别采用硅酸盐-铝酸盐、硅酸盐-钼酸盐体系, 在 Mg-5.6Li 合金表面制备了微弧氧化膜层, 结果表明: 硅酸盐-铝酸盐体系制得的膜层表面微裂纹等缺陷较多, 孔径分布较宽 (1~10 μm), 相组成主要包括 MgO 、 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 ; 硅酸盐-钼酸盐体系得到的膜层孔径分布相对均匀 (6~9 μm), 相组成除了 MgO 和 Mg_2SiO_4 外, 还主要有热力学稳定的 MoO_3 和 MgMoO_4 , 膜层更密实, 耐腐蚀性能因而更加优异。

1.3 添加剂

为优化膜层的组织和性能, 研究人员还会向电解液中加入添加剂。按添加剂在电解液中的存在状态, 其可分为离子型添加剂和非离子型添加剂。

1.3.1 离子型添加剂

常见的离子型添加剂主要包括碱、可溶性盐等,这类添加剂可以增加溶液电导率,促进微弧放电和膜层生长,改变膜层的厚度和微观结构,有的还能参与微弧氧化成膜,引入新物相,提高膜层的性能。曹雅心等^[18]研究了 KOH 对 LA103Z 镁锂合金微弧氧化的影响,发现 KOH 浓度变化主要影响火花放电阶段的膜层形貌,从而影响其最终形貌;随 KOH 浓度增加,起弧电压降低,微弧氧化膜层孔径和厚度增加,孔数目减少, KOH 浓度为 4 g/L 时膜层结构致密,耐蚀性最好。Shi 等^[19]向硅酸盐-磷酸盐复合电解液中添加 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,发现 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的加入并不会改变 Mg-5Li 合金微弧氧化陶瓷膜的相组成,但能使膜层更厚、更致密,提高了膜层的耐点蚀能力。Song 等^[20]以 Mg-8.5Li-1Al 合金为基材,向多聚磷酸盐电解液中添加 K_2TiF_6 ,制备了外部致密层、内部致密层和密封/半密封孔中间层的混合膜层结构(图 2),其相组成主要为 MgF_2 、 Ti_3O_5 、 Ti_6O_{11} 和 MgO ,膜层耐腐蚀性能显著提高(图 3)。Li 等^[21]采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 添加剂在 Mg-5.6Li 合金表面制备微弧氧化膜,发现稀土盐的加入能使膜层更平整密实,孔径更小,并引入了热力学稳定的 CeO_2 、 Ce_2O_3 新相,增强了膜层的耐蚀耐磨性能。Li 等^[22]向硅酸盐体系中加入 $(\text{NaPO}_3)_x$ 对 Mg-8.5Li 合金进行微弧氧化处理,结果发现该添加剂可以提高膜层的致密度、微观硬度和浸润性,降低膜层中的 $\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 摩尔比,3.5 wt.% 的 NaCl 溶液浸泡试验表明膜层具备 300 h 的长效耐腐蚀能力。

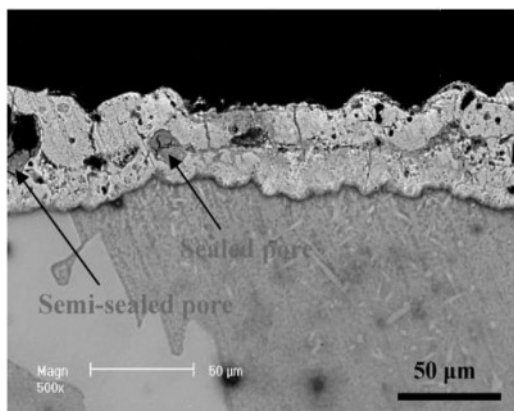


图 2 添加 K_2TiF_6 的 MAO 膜层的截面形貌^[20]

Fig.2 Cross-section morphology of MAO coating with the addition of K_2TiF_6 ^[20]

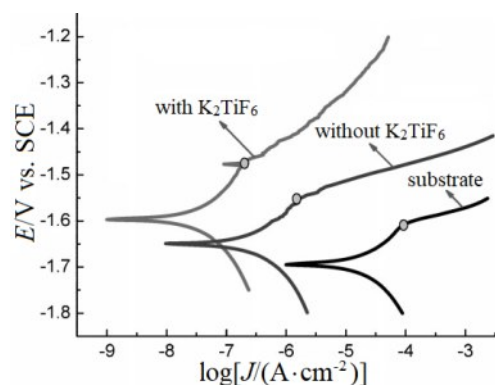


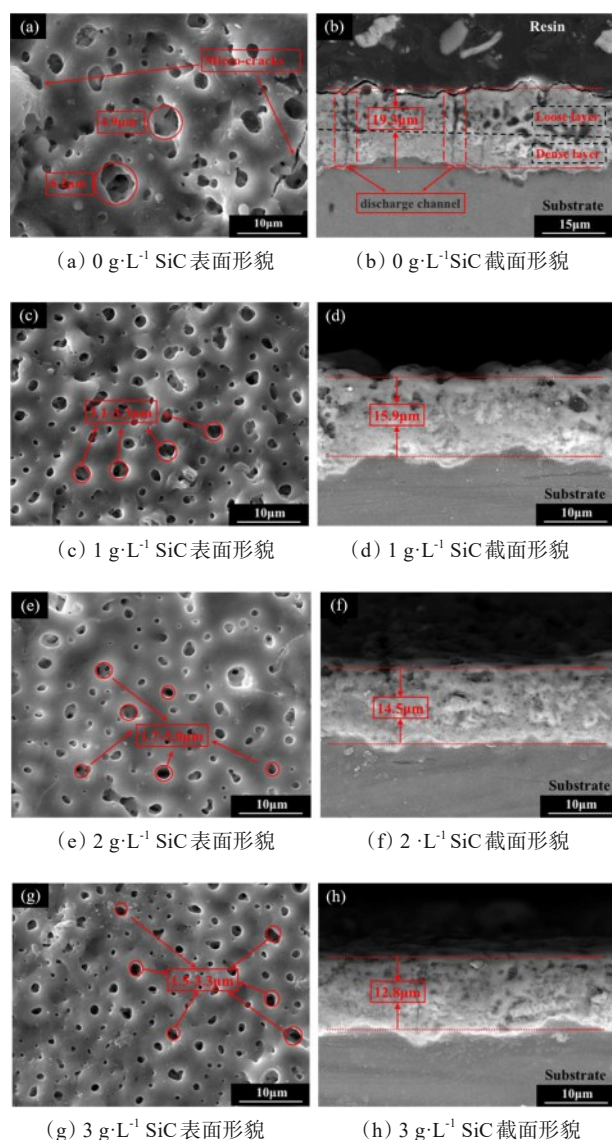
图 3 镁锂合金及添加和不添加 K_2TiF_6 时 MAO 膜层的极化曲线^[20]

Fig.3 Polarization curves of Mg-Li alloy and MAO coatings with and without the addition of K_2TiF_6 ^[20]

1.3.2 非离子型添加剂

非离子型添加剂主要包括有机物添加剂和微纳米颗粒添加剂,有机物添加剂主要通过改变溶液电导率和火花放电强度影响微弧氧化过程,获取致密、均一的膜层结构,进而改善膜层的耐蚀性。王丽萍等^[23]在铝酸盐体系下进行 Mg-8Li 合金的微弧氧化时发现,植酸添加剂会降低溶液电导率,参与微弧氧化成膜并使膜层厚度增加,当植酸浓度为 4 g/L 时制得的膜层均匀致密、耐腐蚀性能最佳。Shi 等^[19]研究发现 EDTA(乙二胺四乙酸)添加剂会降低 Mg-5Li 合金微弧氧化过程中的击穿电压和终电压,抑制膜层生长,使其变薄、变均匀,与未添加时制备的膜层相比,腐蚀电流密度下降 2 个数量级,提高了膜层的耐全面腐蚀能力。

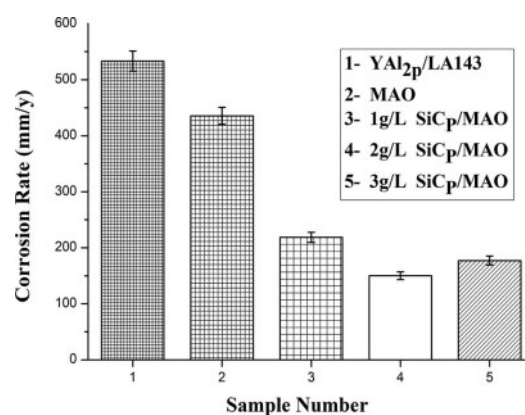
微纳米颗粒与微弧氧化膜层的结合机制主要有两种,一种是惰性掺入,通过填充微孔,提高膜层的致密度;另一种是反应性掺入,通过与基体、电解质反应,丰富了膜层的物相组成,两者均可达到增强膜层耐蚀耐磨性能的目的。于方^[24]在 Mg-5Li 合金微弧氧化复合磷酸盐溶液中加入 TiO_2 纳米颗粒,明显提高了膜层的耐蚀性并使膜层呈现蓝色。Chen 等^[25]将 SiC 纳米颗粒添加到 $\text{YAl}_3\text{p/LA143}$ 镁锂基复合材料的硅酸盐-钨酸盐混合电解液中,发现 SiC 颗粒会吸附、沉积、镶嵌在微孔和微裂纹中,使膜层更加均匀、致密、平滑,膜层的厚度和微孔尺寸减小(图 4),其耐蚀性在 SiC 颗粒添加量为 2 g/L 时达到最佳(图 5)。Li 等^[26]对比了石墨粉(40 nm、40~400 nm、

图4 不同含量SiC纳米添加剂的MAO膜层的微观形貌^[25]Fig.4 Microscopic morphologies of MAO coatings with different content of nano SiC additives^[25]

20 μm)、片状石墨(5 μm)、 WS_2 (2 μm)和 MoS_2 (2 μm)处理Mg-8Li合金的添加效果,指出 WS_2 添加剂制得的微弧氧化膜层具备最优的结合强度、表观硬度和长期耐腐蚀性能,膜层摩擦系数仅为0.11,表现出较好的抗磨损性能。Ma等^[27]在硅酸盐电解液中添加 B_4C 和层状碳基颗粒,研究了它们对Mg-14Li合金微弧氧化膜层结构和性能的影响。结果发现, B_4C 颗粒会部分填充微孔,而碳基颗粒倾向于在膜层表面形成凸起;两者作为复合添加剂使用时,能够增加膜层厚度,降低孔隙率,显著提高膜层的摩

擦磨损性能,但对耐蚀性的影响并不明显。

除常规颗粒外,溶胶形式的颗粒也常作为添加剂加入到镁锂合金的微弧氧化电解液中,如铝溶胶^[28]、硅溶胶^[29]、钛溶胶^[30]等。21世纪以来,石墨烯材料因其独特的理化特性,在微弧氧化添加剂领域备受关注^[31]。张玉林等^[32-33]研究发现,石墨烯的加入可以显著降低镁锂合金微弧氧化陶瓷层的微孔尺寸(约0.5 μm),消除微裂纹,部分石墨烯还会被包覆在微孔中,有效增强了膜层的耐蚀性能;另一方面,石墨烯添加剂能促进 MgO 和 SiO_2 高硬度物相的生成,且大量石墨烯被凝固在膜层表面的熔融态氧化物包覆,起到了良好的耐磨减磨作用。张志莲等^[34]发现氧化石墨烯同样能够封堵镁锂合金微弧氧化陶瓷层表面的部分微孔,提高膜层致密性,阻碍腐蚀性离子的渗入。

图5 不同试样在3.5 wt.%NaCl溶液中浸泡72 h的腐蚀速率^[25]Fig.5 Corrosion rate of different samples immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 72 h^[25]

1.4 电参数

1.4.1 电源模式

电源是微弧氧化工艺的核心设备,直接影响微弧氧化膜层的性能,其模式主要包括直流、交流、单向脉冲、双向脉冲等。其中,双向脉冲电源可以通过调节正负向电压、电流、占空比等来控制微弧氧化过程,得到厚度均一、结构致密、性能良好的膜层,同时还能有效节约能源,因此其运用最广。Lee等^[35]对比了单向脉冲和双向脉冲电流模式下LZ91镁锂合金微弧氧化膜层的微观结构,发现与单向脉冲模式制备的膜层相比,双向脉冲模式引入了负向脉冲,降低了微弧氧化过程中的击穿电压和终电压,弱化了火花放电强度,避免了火花在同一位置处反复放电,

使得膜层更薄更均匀,表面也更加光滑。

1.4.2 电压

电压是微弧氧化发生的必要条件,电压过低,钝化膜无法被击穿,微弧氧化难以进行;电压过高,膜层表面容易出现烧蚀和裂纹,表面粗糙度也会显著增大。Qian等^[36]以Mg-8Li-2Ca合金为基体研究了电压对微弧氧化膜层的影响,发现电压从375 V升高至475 V时,膜层的厚度和孔径增加,孔数量减少,膜层的耐蚀耐磨性能明显提高。张菊梅等^[37]的研究表明,电压偏高时微弧放电比较剧烈,膜层孔径较大,裂纹较多,耐蚀性反而降低。在双极性脉冲电源模式下,方云鹏等^[38]发现当正向电压保持不变时,提高负向电压能促进LA91镁锂合金微弧氧化膜生长,使膜层增厚,但负向电压不宜过高,否则会导致膜层结构疏松、缺陷增多,耐蚀性下降。

1.4.3 电流密度

电流密度对膜层的性能有着重要影响,提高电流密度可以加速起弧,有利于膜层生长;但电流密度过大时会对膜层造成破坏,降低膜层致密度和耐蚀性。张菊梅等^[39]发现,随电流密度增加,LA103Z镁锂合金微弧氧化膜的厚度近似线性增长,在高电流密度条件下,因火花放电强度较大,膜层表面呈现更大的“火山堆”形貌,膜层的粗糙度和微孔孔径显著增大,表面出现大量裂纹。Li等^[40]分别使用3、5、8 A/dm²的电流密度对Mg-5.6Li合金进行微弧氧化处理,发现随电流密度增大,微弧氧化反应更加剧烈,膜层中的 α -Mg₂SiO₄相会向 γ -Mg₂SiO₄相转变;当电流密度为5 A/dm²时,膜层均一致密,微孔数目和缺陷较少,耐蚀性最好。

1.4.4 占空比和频率

占空比和频率是脉冲电源的两个重要参数。占空比是指在一个脉冲周期内通电时间占总时间的比例;频率是指单位时间内脉冲的次数。在占空比保持不变时,改变频率实际上是改变单脉冲内的工作时间。因此,在其它条件一定的情况下,改变占空比或频率都能有效调节微弧氧化过程中单脉冲的能量,进而对微弧氧化膜层的微观形貌、物相组成和性能产生直接影响。张菊梅等^[41]对LA103Z镁锂合金进行微弧氧化处理时发现,占空比越大,单脉冲的能量越高,膜层的厚度和电绝缘性增加,粗糙度降低,微孔孔径先减小后增大,微裂纹先减少后增多,在占空比为10%时膜层微观形貌最佳。Yao等^[42]研究了

脉冲频率对Mg-4Li合金微弧氧化膜层的影响,发现脉冲频率由50 Hz升高到500 Hz时,因单脉冲的能量更低,膜层的孔径和粗糙度减小,孔数量增多;50 Hz频率制得的膜层相组成为晶态MgO和晶态Mg₃(PO₄)₂,而500 Hz下的相组成为晶态MgO和无定形态Mg₃(PO₄)₂,这是因为Mg₃(PO₄)₂熔点相对较低,高频时产生的熔融态Mg₃(PO₄)₂较少,电解液的冷淬效果更显著;在氧化时间相同的情况下,500 Hz制备的膜层耐蚀性更好。

2 镁锂合金微弧氧化膜层封孔技术研究

由于微弧氧化技术的工艺特性,镁锂合金微弧氧化膜层表面存在大量微孔和微裂纹,它们可以作为腐蚀介质进入膜层内部侵蚀基体的通道,降低了膜层对基体的保护作用,利用后处理方法对膜层的微孔和裂纹进行封闭,可有效提高膜层的耐蚀性^[43]。目前常用的封孔技术有溶胶-凝胶、化学转化、电化学沉积、自组装、热处理等。

Li等^[44]在Mg-5Li合金微弧氧化膜层表面采用浸渍提拉法制备了钛溶胶-凝胶膜层,相比于单一微弧氧化膜层,复合膜层的腐蚀电流密度下降1个数量级,极化电阻为前者的4.5倍,3.5 wt.%的NaCl溶液浸泡试验表明该复合膜层可提供超过800 h的腐蚀防护能力。Sun等^[45]对Mg-5.6Li合金微弧氧化膜层使用钼酸盐进行化学转化处理,制备的复合膜层表面堆积了大量尺寸均一的球状颗粒,显著提高了膜层的耐蚀性。Li等^[46]对比了硝酸铈-硝酸镧、锡酸盐对Mg-5.6Li合金微弧氧化膜层的化学转化处理效果,发现锡酸盐处理的耐蚀性更好,且表现出更强的长效耐蚀能力。Zhang等^[47]进一步研究发现,这种长效耐蚀性来源于锡酸盐转化膜的自修复能力。侯文婷等^[48]、Cui等^[49]利用镁锂合金微弧氧化膜层表面的微纳结构,使用电化学沉积法进行有机疏水改性,有效提高了镁锂合金的耐蚀性能。Li等^[50]采用自组装方法在Mg-5.6Li合金微弧氧化膜层表面吸附了具有良好憎水性和抗降解性的十八烷基膦酸分子,随后表面退火使其与金属氧化物缩合反应形成共价结合,制备了接触角可达163±2°的超疏水耐蚀复合膜,其在空气中放置4个月后耐蚀性保持良好,接触角仍大于150°。张菊梅等^[51-52]通过水热法在LA103Z镁锂合金微弧氧化膜层表面原位生长了层状双金属氢氧化物(LDH)膜层,该LDH膜层能够

密封原膜层表面的微孔和微裂纹(图6),同时,LDH膜层具备的离子交换特性还能捕获 Cl^- ,抑制其向膜基结合界面渗透,提高了膜层的耐蚀性。

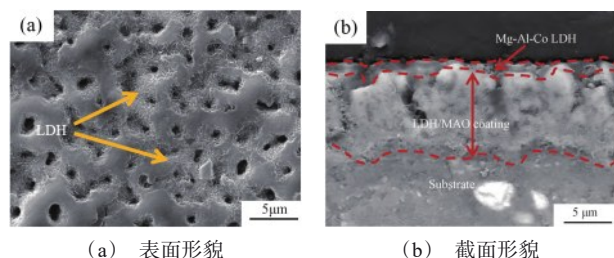


图6 LA103Z合金表面LDH/MAO复合膜层的微观形貌^[52]

Fig.6 Microscopic morphology of LDH/MAO composite coating on LA103Z alloy surface^[52]

3 镁锂合金微弧氧化功能膜研究

随着社会的发展,镁锂合金面临更加多样化的应用需求,制备镁锂合金微弧氧化功能膜已成为重要的研究方向,当前常见的功能膜有生物可降解膜层、热控膜层和着色膜层等。作为新一代的生物医用植入材料,包括镁锂合金在内的镁合金在生理环境中腐蚀降解过快是临床使用面临的关键性难题^[3],研究者将微弧氧化技术和其它处理技术相结合,来制备耐蚀性良好、具有一定生物活性的复合膜层。Zeng等^[53]采用浸泡、冷冻干燥法在Mg-Li-Ca合金微弧氧化膜表面制备了聚乳酸膜层,有效降低了合金的腐蚀速率;在Hank's溶液中浸泡时,该复合膜层能使溶液pH值在140 h内维持在7.3~7.9,其细胞相容性和血液相容性优良,且膜层上生长的细胞与之结合牢固(图7),满足骨组织再生工程材料的要求。Yu等^[54]在Mg-4Li-1Ca合金微弧氧化表面浸渍壳聚糖制备复合膜层,在提高耐蚀性的同时,还对金黄色葡萄球菌表现出较强的抑菌效果。

航天器在轨飞行时,由于向阳面和背阳面温差巨大,为保证电子元器件的正常工作,必须将环境温度控制在相对稳定的范围,热控涂层可通过自身的太阳吸收和发射特性来调控温度,是航天器热控的主要手段之一。微弧氧化技术制备的陶瓷膜其组成和微观结构可调,与基体结合力强,比表面积大,已成为铝、镁、钛等阀金属合金表面制备热控涂层的重

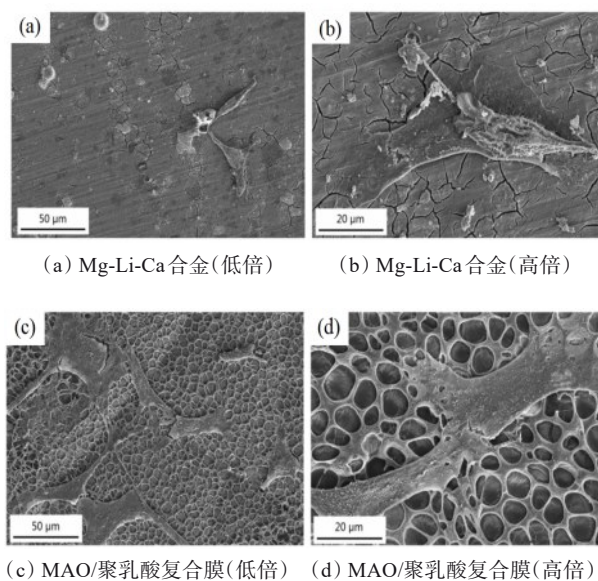


图7 培养于不同样品上24 h后的小鼠胚胎成骨细胞前体细胞电镜照片^[53]

Fig.7 SEM morphologies of MC3T3-E1 cells cultured on different samples for 24 h^[53]

要技术方法^[55]。Yao等^[56-57]以Mg-4Li合金为基材,利用微弧氧化技术制备了低吸收高发射的热控陶瓷膜,研究了电流密度、频率、反应时间和电解质浓度对膜层微观结构和热控性能的影响,并指出膜层的热控性能主要取决于膜层的厚度和表面粗糙度。Li等^[58]以 NH_4VO_3 为添加剂,通过调节反应时间和添加剂浓度,在Mg-9Li合金表面制备了吸收率0.964、发射率0.951的微弧氧化热控陶瓷膜。

通过向电解液中添加钒酸盐、钨酸盐、铬酸盐、钛酸盐、铜盐等着色剂,可制备微弧氧化着色膜层,满足人们对镁、铝等合金表面的装饰性要求^[59]。Lee等^[60]向电解液中加入 Cu_3PO_4 ,在LZ91镁锂合金表面制备了棕色的微弧氧化陶瓷膜,随着着色剂浓度增加,膜层的颜色加深,但该着色剂的加入会造成膜层耐蚀性下降。Wu等^[61]以 CuSO_4 作为着色剂,在LA81镁锂合金表面制备了深绿色的微弧氧化陶瓷膜,其表面粗糙度 R_a 达到0.8,耐盐雾等级达到GB/T 10125—2012中的9级标准。

4 总结与展望

通过微弧氧化技术,镁锂合金的耐蚀耐磨性能可得到明显提高;以镁锂合金微弧氧化膜层为基底,

结合其它表面处理手段对膜层多孔表面进行封闭,可进一步增强膜层的耐蚀性;生物、热控、着色等功能膜的开发,使镁锂合金在生物医学、航天、装饰等领域有着广阔的应用前景。未来,镁锂合金的微弧氧化技术研究还可以从以下几个方面开展:

(1)电解液是制备综合性能优良陶瓷膜的关键,合理的配方设计还能有效降低能耗^[62],因此开发绿色、低能耗、可循环使用的标准电解液配方并对电解液成分进行实时监控是镁锂合金微弧氧化技术工业化推广的重要课题。

(2)针对不同牌号的镁锂合金,探索和优化工艺参数,建立微弧氧化工艺技术数据库,完善其陶瓷膜性能评价体系,促进镁锂合金微弧氧化技术的发展及其在工业中的大规模应用。

(3)通过调控工艺参数,使用添加剂及后续复合处理技术,设计制备催化、隐身等新型功能陶瓷膜,进一步拓宽镁锂合金的应用范围。

(4)作为高压放电过程,微弧氧化工艺能耗巨大,在不牺牲膜层质量的前提下节能降耗,开发新型智能微弧氧化电源等,以满足工业低碳发展的要求。

参考文献

- [1] 张密林. 超轻镁锂合金设计、制备与表面技术[J]. 黑龙江冶金, 2014, 34(1): 1-6, 9.
- [2] 王军武, 刘旭贺, 王飞超, 等. 航空航天用高性能超轻镁锂合金[J]. 军民两用技术与产品, 2013(6): 21-24.
- [3] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1215-1235.
- [4] 张奇, 马勤. 镁锂合金表面处理技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 41-49.
- [5] 高晓辉, 李玉峰, 祝晶晶, 等. 镁锂合金的腐蚀机理及表面防护方法研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3373-3379.
- [6] 宋仁国. 微弧氧化技术的发展及其应用[J]. 材料工程, 2019, 47(3): 50-62.
- [7] 贾秋荣, 崔红卫, 张甜甜, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究概况[J]. 材料保护, 2018, 51(8): 108-113.
- [8] 徐用军, 李康, 姜兆华, 等. 镁锂合金表面陶瓷膜的制备工艺及耐蚀性能[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(1): 133-136.
- [9] 景晓燕, 袁艺, 于方, 等. 镁锂合金表面耐蚀微弧氧化膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1154-1157.
- [10] 王祝堂. 镁-锂合金的性能与应用[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(8): 1-7.
- [11] 王丽萍, 姚忠平, 徐用军, 等. 不同相Mg-Li合金微弧氧化的成膜特征[J]. 材料保护, 2012, 45(9): 9-11, 20.
- [12] Ding Z Y, Cui L Y, Chen X B, et al. *In vitro* corrosion of micro-arc oxidation coating on Mg-1Li-1Ca alloy-the influence of intermetallic compound Mg₂Ca[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 250-260.
- [13] Ma X C, Jin S Y, Wu R Z, et al. Influence alloying elements of Al and Y in Mg-Li alloy on the corrosion behavior and wear resistance of microarc oxidation coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2022, 432: 128042.
- [14] 姜迅, 徐晋勇, 高成, 等. 镁合金微弧氧化技术研究概况[J]. 热加工工艺, 2015, 44(18): 9-13.
- [15] 施玲玲, 徐用军, 李康, 等. Mg-Li合金微弧氧化陶瓷膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2009, 23(2): 220-224.
- [16] Li Z J, Yuan Y, Sun P P, et al. Ceramic coatings of LA141 alloy formed by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(9): 3682-3690.
- [17] Li Z J, Yuan Y, Jing X Y. Comparison of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy formed in molybdate/silicate and aluminate/silicate composite electrolytes[J]. Materials & Corrosion, 2014, 65(5): 493-501.
- [18] 曹雅心, 王梦杰, 周凡, 等. KOH浓度对LA103Z镁锂合金微弧氧化成膜过程及膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 348-355.
- [19] Shi L L, Xu Y J, Li K, et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-Li alloy by micro-arc oxidation[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(3): 719-723.
- [20] Song L, Kou Y, Song Y, et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidation (MAO) coatings on Mg-Li alloy in alkaline polyphosphate electrolytes without and with the addition of K₂TiF₆[J]. Materials & Corrosion, 2011, 62(12): 1124-1132.
- [21] Li Z J, Kuang Q, Dong X L, et al. Characteristics of high-performance anti-corrosion/anti-wear ceramic coatings on magnesium-lithium alloy by plasma electrolytic oxidation surface engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 375: 600-607.
- [22] Li Z J, Ren Q H, Wang X X, et al. Effect of phosphate additive on the morphology and anti-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings on

- magnesium-lithium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 295-304.
- [23] 王丽萍, 徐用军, 姚忠平. 植酸对镁锂合金微弧氧化膜的影响[J]. *材料导报*, 2012, 26(增2): 357-359, 370.
- [24] 于方. 镁锂合金表面微弧氧化膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- [25] Chen Z H, Bao C G, Jian Y X, et al. Microstructure and corrosion resistance of SiC nanoparticles reinforced ceramic composite coating on Mg-Li based composite by micro-arc oxidation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15): C571-C579.
- [26] Li Z J, Wang X X, Dong X L, et al. Creating high-performance bi-functional composite coatings on magnesium-8lithium alloy through electrochemical surface engineering with highly enhanced corrosion and wear protection [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 153341.
- [27] Ma X C, Jin S Y, Wu R Z, et al. Influence of combined B₄C/C particles on the properties of microarc oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 438: 128399.
- [28] 贾鸣燕, 王振文, 刘颖, 等. 铝溶胶对镁-锂合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. *电镀与环保*, 2014, 34(4): 42-46.
- [29] 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 & Corrosion*, 2009, 60(11): 865-870.
- [30] Ma C X, Lu Y, Sun P P, et al. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(2-3): 287-294.
- [31] 宋巍, 李占明, 邱骥, 等. 石墨烯添加剂在微弧氧化层中作用机理[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(3): 16-24.
- [32] 张玉林, 于佩航, 冯作菊, 等. 石墨烯添加剂对微弧氧化陶瓷层耐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(2): 158-163.
- [33] 张玉林, 朱鑫彬, 于佩航, 等. 镁锂合金表面含碳陶瓷层的摩擦性能[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(5): 605-611.
- [34] 张志莲, 张玉林, 陈飞. 氧化石墨烯对Mg-Li合金微弧氧化陶瓷层微观结构及耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(6): 306-313, 345.
- [35] Lee S J, Do L H T, Lee J L, et al. Effects of pulsed unipolar and bipolar current regimes on the characteristics of micro-arc oxidation coating on LZ91 magnesium-lithium alloy[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(3): 2705-2717.
- [36] Qian B Y, Miao W, Qiu M, et al. Influence of voltage on the corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-8Li-2Ca alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 2019, 32(2): 194-204.
- [37] 张菊梅, 王凯, 段鑫, 等. LA103Z镁锂合金微弧氧化膜层微观组织及腐蚀行为[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(5): 474-480.
- [38] 方云鹏, 杜克勤, 郭泉忠, 等. 负向电压对LA91镁锂合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. *电镀与精饰*, 2021, 43(3): 21-26.
- [39] 张菊梅, 张阳, 王凯, 等. LA103Z镁锂合金微弧氧化膜层微观组织及耐蚀性[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(10): 1050-1054.
- [40] Li Z J, Yuan Y, Jing X Y. Effect of current density on the structure, composition and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541: 380-391.
- [41] 张菊梅, 张阳, 王凯, 等. 占空比对LA103Z镁锂合金微弧氧化膜的生长特性及微观形貌的影响[J]. *热加工工艺*, 2020, 49(14): 87-91.
- [42] Yao Z P, Xia Q X, Wei H, et al. Study on coating growth characteristics during the electrolytic oxidation of a magnesium-lithium alloy by optical emission spectroscopy analysis[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68806-68814.
- [43] 张慧杰, 向午渊, 杨胜, 等. 有色金属表面微弧氧化膜层封孔技术研究进展[J]. *材料保护*, 2021, 54(1): 154-161.
- [44] Li Z J, Jing X Y, Yuan Y, et al. Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 358-366.
- [45] Sun P P, Lu Y, Yuan Y, et al. Preparation and characterization of duplex PEO/MoC coatings on Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4500-4506.
- [46] Li Z J, Yuan Y, Jing X Y. Composite coatings prepared by combined plasma electrolytic oxidation and chemical conversion routes on magnesium-lithium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 419-429.
- [47] Zhang M L, Chen R R, Liu X M, et al. Anticorrosion study of phytic acid ligand binding with exceptional self-sealing functionality[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 818: 152875.
- [48] 侯文婷, 康志新. Mg-Li合金表面浅绿色超疏水复合膜层的制备及耐蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(4): 306-310.
- [49] Cui L Y, Liu H P, Zhang W L, et al. Corrosion resistance

- of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(11): 1263-1271.
- [50] Li Z J, Yuan Y. Preparation and characterization of superhydrophobic composite coatings on magnesium-lithium alloy[J]. RSC Advances, 2016, 6(93): 90587-90596.
- [51] 张菊梅, 段鑫, 王凯, 等. 水热反应温度对 LA103Z 镁锂合金表面 MAO/LDH 复合膜层微观组织及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 261-268, 280.
- [52] 张菊梅, 李嘉诚, 侯安荣, 等. LA103Z 镁锂合金表面 Mg-Al-Co LDH/MAO 复合膜层的组织及性能[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(2): 135-142.
- [53] Zeng R C, Cui L Y, Jiang K, et al. In vitro corrosion and cytocompatibility of a microarc oxidation coating and poly(L-lactic acid) composite coating on Mg-1Li-1Ca alloy for orthopaedic implants[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(15): 10014-10028.
- [54] Yu C, Cui L Y, Zhou Y F, et al. Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 344: 1-11.
- [55] 李响, 姚忠平, 李雪健, 等. 微弧氧化技术在热控涂层中的应用[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 24-36, 60.
- [56] Yao Z P, Xia Q X, Ju P F, et al. Investigation of absorbance and emissivity of thermal control coatings on Mg-Li alloys and OES analysis during PEO process[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 29563.
- [57] Yao Z P, Ju P F, Xia Q X, et al. Preparation of thermal control coatings on Mg-Li alloys by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 1236-1240.
- [58] Li X, Xia Q X, Chen C J, et al. Preparation of high absorbance and high emissivity coatings on Mg-Li alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 106428.
- [59] 黄然然, 徐晋勇, 高成, 等. 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.
- [60] Lee S J, Toan D L H. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 781-789.
- [61] Wu G Q, Zhao D C, Lin X, et al. Investigation of an environmentally friendly coloring coating for magnesium-lithium alloy micro-arc oxidation[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 20: 100513.
- [62] 田昊阅, 窦铮, 金雨佳, 等. 镁锂合金低能耗等离子电解氧化膜层的制备与耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 37-84.