

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.011

## 镁合金微弧氧化膜致密化技术研究进展

吴瑜<sup>1\*</sup>, 李月樵<sup>1</sup>, 洪伟<sup>1</sup>, 沈一洲<sup>2\*</sup>, 杜钢<sup>1</sup>, 沈智聪<sup>2</sup>

(1. 金华市计量质量科学研究院, 浙江 金华, 321016; 2. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

**摘要:** 镁合金作为轻质结构材料, 在装备轻量化领域展示了巨大的应用潜力。由于镁合金的化学活性较高, 表面生成的氧化膜疏松多孔, 严苛的服役环境对其长效稳定性构成严重威胁。采用表面防护技术有效提升镁合金的耐蚀性, 延长其使用寿命。在镁合金表面改性防护技术中, 微弧氧化技术具有显著的技术特征, 被认为是最有前景的镁合金表面防护技术之一。然而镁合金微弧氧化膜存在本质的多孔结构特征, 影响膜的防护效果。为扩大镁合金的应用领域, 需要对微弧氧化膜进行致密化处理。本文综述了镁合金微弧氧化膜致密化技术的发展概况, 总结了微弧氧化膜致密化技术的主要策略, 以期的高致密镁合金微弧氧化膜的设计提供理论指导。最后, 对镁合金微弧氧化膜致密化技术的未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 镁合金; 微弧氧化; 致密化; 前处理; 后处理

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

## Research advance in densification for micro-arc oxidation film on magnesium alloy

Wu Yu<sup>1\*</sup>, Li Yueqiao<sup>1</sup>, Hong Wei<sup>1</sup>, Shen Yizhou<sup>2\*</sup>, Du Gang<sup>1</sup>, Shen Zhicong<sup>2</sup>

(1. Jinhua Academy of Metrology and Quality Science, Jinhua 321016, China; 2. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** Magnesium alloy, as a lightweight structural material, has shown great potential for application in the field of equipment lightweight. While Mg alloy has high chemical activity, and the generated oxide film of surface has loose pores, harsh service environment poses a serious threat to their long-term stability. Surface protection technology effectively enhances the corrosion resistance of magnesium alloy and extends their service life. In the surface modification and protection technology of magnesium alloy, micro-arc oxidation technology has significant technical characteristics and is considered as one of the most promising surface protection technologies for Mg alloy. However, the micro-arc oxidation film on Mg alloy has inherent porous structure, which affects protective effect of film. To expand the application of Mg alloy, it is necessary to densify micro-arc oxidation film. This article provided an overview of the development of densification for micro-arc oxidation film on Mg alloy, and summarized the main strategies for densification, aiming to provide theoretical guidance for designing densified micro-arc oxidation film on Mg alloy. Finally, the future development direction of densification for

收稿日期: 2024-01-27

修回日期: 2024-02-18

作者简介: 吴瑜(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属材料分析和表面改性研究, email: 395016693@qq.com

\*通信作者: 吴瑜, email: 395016693@qq.com; 沈一洲, 教授, 主要研究方向: 材料表面工程, email: shenyizhou@nuaa.edu.cn

基金项目: 金华市公益性技术应用研究项目(2022-4-073)

micro-arc oxidation film on Mg alloy was discussed.

**Keywords:** magnesium alloy; micro-arc oxidation; densification; pretreatment; post-treatment

镁合金是结构材料中最轻的金属,以密度低、比刚度和比强度高、减震性能和电磁屏蔽性能好等诸多优点,在航空航天、汽车和电子等工业领域具有广阔的应用前景,被誉为“21 世纪绿色工程材料”<sup>[1-3]</sup>。但镁合金耐蚀性较差,服役期间遭空气、水汽等介质的侵蚀,尤其是在海洋环境中,表面易发生严重腐蚀,这在很大程度上制约了镁合金工程化应用。微弧氧化(Micro-arc Oxidation, MAO)是通过高温、高压、电化学、热化学和等离子体等共同作用,在镁、铝等阀金属表面原位生成陶瓷膜<sup>[4-6]</sup>。该技术具有工艺简单、电解液环保,制备的膜层绝缘性较好、与基底结合力好等优点,在镁合金表面处理方面展示了显著的技术优势。

微弧氧化技术虽然优点众多,但是也存在技术短板。在高压放电的工作过程,阀金属表面的放电通道冷却凝固后形成微孔,决定了微弧氧化膜表面的多微孔结构。膜层表面的微孔为腐蚀介质向基体渗透提供了通道,也成为裂纹扩展的起点,这就限制着微弧氧化技术在苛刻环境下的防护应用<sup>[7-9]</sup>。缩小或消除放电通道,改善膜层致密性(致密化技术),是镁合金微弧氧化技术走向工业化应用必须突破的瓶颈。迄今为止,国内外科研人员进行了大量富有学术价值的探索和研究<sup>[10-13]</sup>。

基于前人的研究,本文对镁合金微弧氧化膜致密化技术的研究进展进行了梳理和总结,并指出了致密化技术的发展方向,这也为设计高致密镁合金微弧氧化膜提供理论指导和思路。

## 1 前处理致密化技术

金属基体在微弧氧化过程参与反应,通过表面纳米化,增加基体的化学活性,可以促进表面形核和膜层生长,减少膜生长所需的能量<sup>[14]</sup>。马保吉等<sup>[15]</sup>在镁合金微弧氧化前进行超声滚压(Ultrasonic Rolling Pretreatment, UIRP)处理,发现所得微弧氧化膜(UIRP+MAO)表面大尺寸微孔数量显著减少,孔隙率大幅降低,膜层结构致密。UIRP+MAO 的腐蚀电位正移 0.117 V,腐蚀电流密度下降 1 个数量级,阻抗也随之增大,电化学性能测试结果表明了超声滚压有效提高镁合金微弧氧化膜的耐蚀性。

根据镁合金微弧氧化机理,基材中的基体元素和部分合金元素参与微弧氧化过程,因此基体材料的特性,如不同的化学组成、物相组织等,对微弧氧化成膜行为具有重要的影响<sup>[16-17]</sup>。马颖等<sup>[18]</sup>通过固溶处理改变基材中的物相分布,分析了固溶处理对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的影响。研究发现,固溶处理促进镁合金成分均匀化,保证了微弧氧化反应均匀发生。相比于铸态镁合金微弧氧化膜,固溶态镁合金微弧氧化膜表面的裂纹浅而短,且数量较少。激光重熔不仅可以促进物相均匀分布,还能细化晶粒。为此,张春燕等<sup>[19]</sup>将激光重熔和微弧氧化相结合,在 WE43 镁合金表面制备了致密的微弧氧化膜。经过激光重熔处理的微弧氧化膜孔隙率下降了 54%,致密度显著提高,表现出更优异的耐蚀性。

镁合金表面的化学组成与微弧氧化膜中的物相组成有密切的关系,也影响着膜层的微观形貌和结

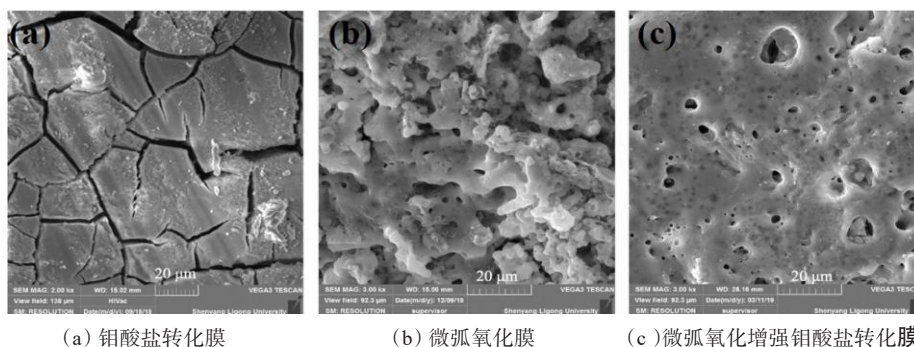


图 1 不同膜层的微观形貌<sup>[20]</sup>

Fig.1 Morphology of different films<sup>[20]</sup>

构。管秀荣等<sup>[20]</sup>采用化学转化法结合微弧氧化工艺制备了微弧氧化增强钼酸盐转化膜,并评价了其微观结构和耐蚀性(图1)。相比于微弧氧化膜,微弧氧化增强钼酸盐转化膜具有更低粗糙度、更高的致密度(如图1)和更优异的耐蚀性,腐蚀电流密度降低了1个数量级,腐蚀电位正移0.419 V。类似的,刘峰等<sup>[21]</sup>以稀土盐浸泡作为微弧氧化的预处理方式,制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ 复合微弧氧化膜。虽然复合微弧氧化膜的厚度小于未预处理所得的微弧氧化膜,但其致密性更好,表现出更优异的耐蚀性和耐热冲击性。

## 2 微弧氧化致密化技术

### 2.1 设计电解液

电解液中的溶质离子直接参与微弧氧化,电解液的成分不仅决定着微弧氧化膜物相,而且通过改变起弧、放电行为,从而影响成膜过程<sup>[22]</sup>。对于电解液的成分优化研究较多,例如,郭洁等<sup>[23]</sup>比较了三种基础电解液所得镁合金微弧氧化膜的性能,发现相比于磷酸盐膜层和偏铝酸盐,硅酸盐膜层表面微孔和裂纹较少,所得膜层最致密。李红龙等<sup>[24]</sup>考察了氟离子对微弧氧化膜表面形貌和质量的影响规律,结果表明,适当增加电解液中氟离子的浓度,促进表

面成膜,制备的微弧氧化膜致密均匀,但过高的氟离子浓度会增加膜表面缺陷,降低膜层的表面质量。

提高微弧氧化膜的致密度的手段除了上述优化基础电解液成分,促进成膜,还有引入新物相封闭微孔。通过在电解液中添加 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、石墨烯等不溶颗粒或稀土盐、无机盐等可溶成分,在微弧氧化过程中形成新的物相,改变微弧氧化膜的化学成分和微观结构。孟令飞等<sup>[25]</sup>通过在电解液中添加 $\text{ZrO}_2$ 纳米颗粒,实现镁合金微弧氧化膜致密化。微弧氧化过程中, $\text{ZrO}_2$ 通过放电通道进入,填充膜层中的微孔或微裂纹,降低了膜层的孔隙率。但过量的 $\text{ZrO}_2$ 会增大膜内的残余应力,导致裂纹增多。Song等<sup>[26]</sup>基于一种新型含Ti电解液,在AM60镁合金表面制备出了具有自封孔结构的微弧氧化膜。相比于传统微弧氧化膜,这种自封孔结构有效改善微弧氧化膜表面多孔的状况,生成的氟化物封堵了放电通道形成的微孔,缩小了腐蚀介质的入侵通道,对微弧氧化膜起到良好的防护。Laleh等<sup>[27]</sup>在基础碱性电解液中添加稀土盐 $\text{CeCl}_3$ ,降低了微弧氧化的击穿电压,在AZ91D镁合金上制备了致密的微弧氧化膜(如图2所示)。电化学测试结果显示,含 $\text{CeCl}_3$ 电解液中制备的微弧氧化膜具有更小的腐蚀电流密度,计算得到的表面孔隙率远低于基础电解液制备的膜层。

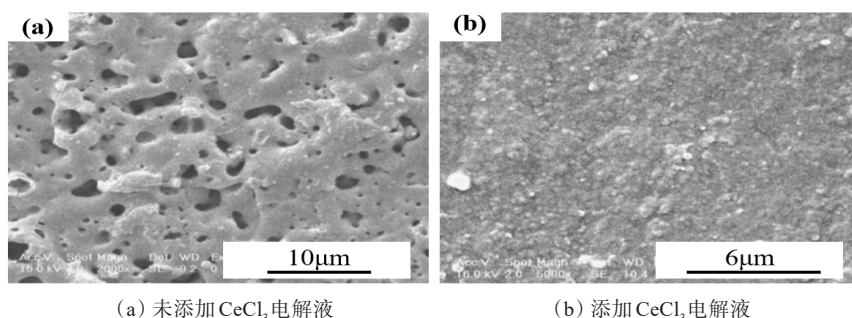


图2 AZ91D镁合金微弧氧化膜微观形貌<sup>[27]</sup>

Fig.2 Morphology of MAO films on AZ91D magnesium alloy<sup>[27]</sup>

### 2.2 优化电参数

电能为微弧氧化反应提供驱动力,电参数的变化将直接影响微弧氧化过程、以及成膜行为,从而决定了膜层性能<sup>[28-29]</sup>。张荣发等<sup>[30]</sup>研究了电流模式对镁合金微弧氧化膜的影响。结果显示,双脉冲电流制备的微弧氧化膜表面微孔数量最少,分布最均匀,双脉冲电流模式有助于提高镁合金的耐蚀性。Cui等<sup>[31]</sup>考察了三种工作模式下,频率和占空比对镁合金微弧氧化膜微观结构和耐蚀性的影响。如图3所

示,在恒流和恒功率模式下,获得微孔较少的致密微弧氧化膜,膜层具有良好的耐蚀性和较高的硬度。

简单的优化电参数可以实现微弧氧化膜表面微孔孔径和分布的调控,在此基础上发展形成的多步微弧氧化模式,通过微弧氧化对前一步微弧氧化形成的微孔进行封闭,进一步提升了封孔效果。陈宏等<sup>[32]</sup>巧妙地采用二次降压法对AZ91D镁合金微弧氧化膜进行封孔处理,并研究了二次电压对微弧氧化膜的表面孔径和孔隙率的影响规律。研究发现,



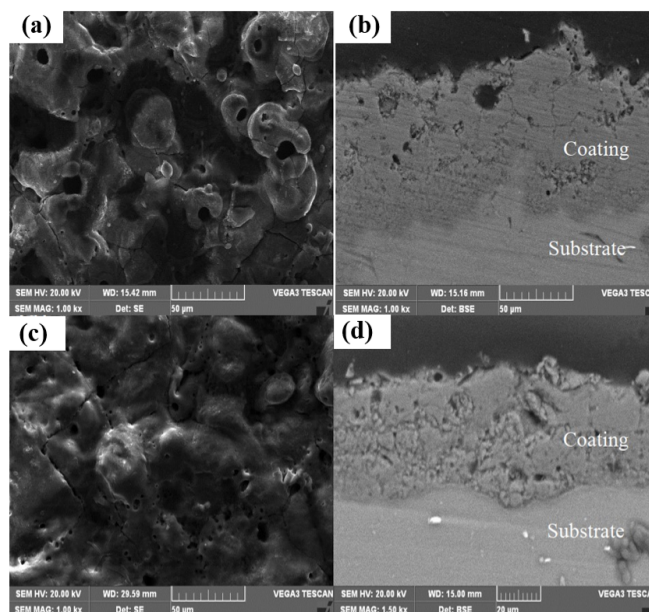


图3 不同工作模式下所得AZ91D镁合金微弧氧化膜微观形貌:(a)、(b)恒流模式;(c)、(d)恒功率模式<sup>[31]</sup>

Fig.3 Morphology of MAO films prepared under different working modes: (a), (b) mode of constant current; (c), (d) mode of constant power<sup>[31]</sup>

随着二次电压升高,膜层表面的孔径先减小后增大,表面孔隙率表现出相类似的变化规律,其中二次电压为 160 V 时,孔径缩小为 1.43  $\mu\text{m}$ ,孔隙率达到 0.5%,此时的封孔效果最佳。卢笙等<sup>[33]</sup>通过降低镁合金微弧氧化后期的电流,减少了表面缺陷产生,改善了膜层的致密性,得到了兼具优异耐蚀性和较高硬度的微弧氧化膜。相比于恒流法,这种两步降流

法提升膜层性能的同时降低了能耗,不仅对制备高性能镁合金微弧氧化膜具有重要的启发意义,也为开发节能型微弧氧化工艺提供了可行方案。

### 2.3 调控实验条件

微弧氧化的成膜过程中,放电微区的瞬间温度可达  $10^3 \sim 10^4 \text{ K}$ ,所释放的能量部分被电解液吸收,导致电解液温度显著上升,因此电解液温度是影响微弧氧化成膜的一个重要因素<sup>[34]</sup>。翟彦博等<sup>[35]</sup>研究了电解液温度与微弧氧化膜组织和性能的关系,发现电解液温度升高,反应驱动力增加,氧化膜生长速率增大,使得膜层变得疏松多孔,不利于镁合金防护。适当降低电解液温度,可以促进镁合金微弧氧化膜致密化,提高氧化膜的显微硬度和耐蚀性。李思振等<sup>[36]</sup>采用正交试验研究了电解温度等参数与AZ40M镁合金微弧氧化膜表面质量和结合力关系,优化出综合性能优异的膜层。为进一步探索电解液温度对AZ31B镁合金微弧氧化膜的形成过程和膜层物化性能的影响规律,李文芳等<sup>[37]</sup>使用含  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的碱性电解液制备黑色镁合金微弧氧化膜。随着电解液温度升高,膜层中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  含量减少,导致黑度值和色差逐渐增大。而膜层的微孔直径和致密性表现出不一样的变化规律,如图4所示。随着电解液温度从 5  $^{\circ}\text{C}$  升高至 25  $^{\circ}\text{C}$ ,膜层表面的微孔逐渐减小,膜层更加光滑致密;电解液温度继续升至 35  $^{\circ}\text{C}$ ,膜层发生溶解,导致膜层厚度和致密性下降,综合来看,电解液温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ ,膜层表面的微孔孔径最小,膜层致密性最佳。

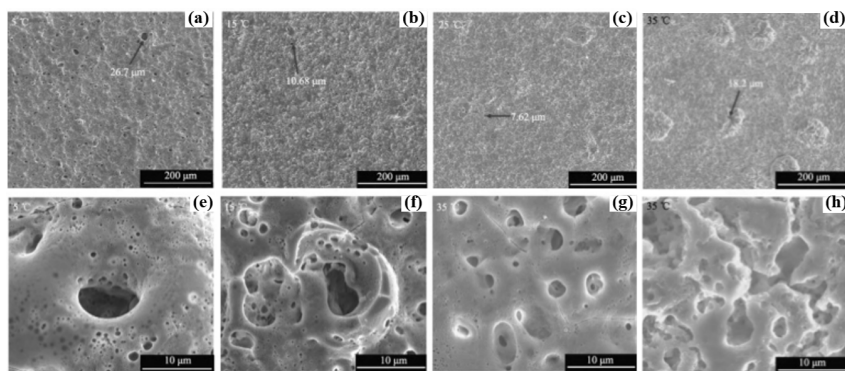


图4 不同电解温度下所得微弧氧化膜的微观形貌:(a)、(e) 5  $^{\circ}\text{C}$ ; (b)、(f) 15  $^{\circ}\text{C}$ ; (c)、(g) 25  $^{\circ}\text{C}$ ; (d)、(h) 35  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[37]</sup>

Fig.4 Morphology of MAO films prepared at different temperatures: (a), (e) 5  $^{\circ}\text{C}$ ; (b), (f) 15  $^{\circ}\text{C}$ ; (c), (g) 25  $^{\circ}\text{C}$ ; (d), (h) 35  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[37]</sup>

超声波具有共振效应和空化效应,可粉碎固体微粒,提高微粒在溶液中的分散性,使其均匀弥散于溶液中,改善微粒团聚现象。鉴于这些优良特性,超声波被引入到微弧氧化中以提高微弧氧化膜的致密性<sup>[38-39]</sup>。丁兆勇等<sup>[40]</sup>采用超声波辅助微弧氧化技术在WE54镁合金表面制备微弧氧化膜,发现在一定功率范围内,超声波功率提高促进电解液产生更多的强氧化自由基,有助于膜层生长。但过高功率的超声波将通过机械振动的形式破坏膜层结构,阻碍了膜层致密化过程,故表现出硬度下降。与普通微

弧氧化膜相比,超声波辅助微弧氧化工艺制备的膜孔径小且均匀。类似的,田海林等<sup>[41]</sup>选用含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加剂的电解液,应用超声波辅助微弧氧化工艺,制备出致密的AZ31B镁合金微弧氧化膜。如图5所示,随着超声波功率比增加,膜层微孔数量减少,孔径减小,但在高功率下制备的膜层表面出现裂纹,表面致密度下降。极化曲线结果表明,随着超声功率的增加,腐蚀电流和腐蚀速率呈现先降后升的趋势,这与表面的微观结构结果一致。

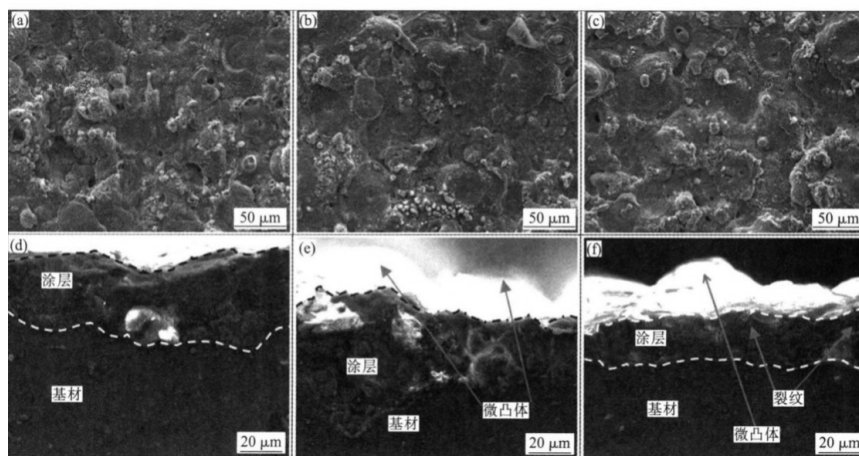


图5 不同超声功率比下超声辅助微弧氧化所得膜层的微观形貌: (a)、(d) 30%; (b)、(e) 60%; (c)、(f) 90%<sup>[41]</sup>

Fig.5 Morphology of MAO films obtained by ultrasound assisted MAO under different ultrasound power ratios: (a), (d) 30%; (b), (e) 60%; (c), (f) 90%<sup>[41]</sup>

磁场可以影响粒子在复合物中的分布和浓度,被广泛应用于电化学过程<sup>[42]</sup>。赵君等<sup>[43]</sup>研究了磁场对ZM5镁合金微弧氧化膜的微观形貌和耐蚀性的影响规律,发现磁场作用微弧氧化膜良好生长,在磁场作用下制备的膜层具有较低孔隙率,更加致密和平整,如图6所示。相关的测试表明,磁场作用下制备的氧化膜展现出最佳的防腐性能,更低和更稳定的摩擦系数,这与膜层的孔隙低、表面平整密切相关。

微弧氧化过程中,正负级之间将建立电场,驱动溶质离子的移动。电场的强度、分布等对微弧氧化放电行为和微弧氧化膜的成膜行为都有重要的影响。王晟等<sup>[44]</sup>在硅酸盐体系电解液中制备AZ31B镁合金微弧氧化膜,发现阴阳极间距为200 mm,所得膜层表面平整且缺陷较少,膜层的耐蚀性最佳。如图7所示,电极间距从200 mm增加至400 mm,尽

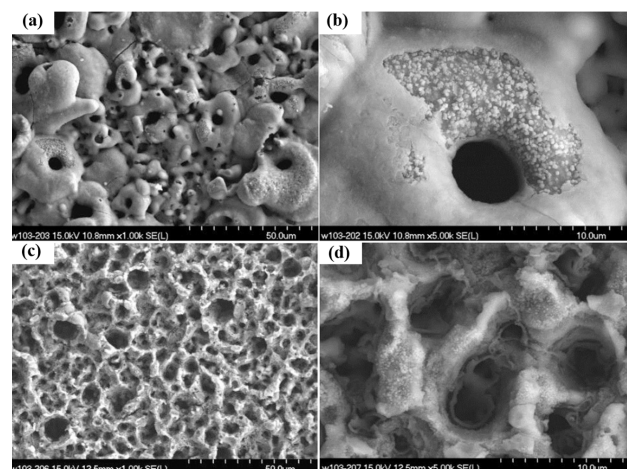


图6 镁合金微弧氧化膜微观形貌: (a)、(b)磁场作用; (c)、(d)无磁场作用<sup>[43]</sup>

Fig.6 Morphology of MAO films on magnesium alloy: (a), (b) with magnetic field; (c), (d) without magnetic field<sup>[43]</sup>



管表面孔隙率逐渐下降至 19%,但是表面微孔数量逐增至约 800 个,这为腐蚀介质提供了更多的通道,因此膜层的耐蚀性下降;电极间距小于 200 mm,随电极间距增加,膜层表面微孔数量逐渐减小,表面孔

隙率逐渐降低,为膜层阻挡腐蚀介质渗入镁合金基体提供有利条件。另外,电极距离变化对微弧氧化膜的物相组成几乎没有影响。

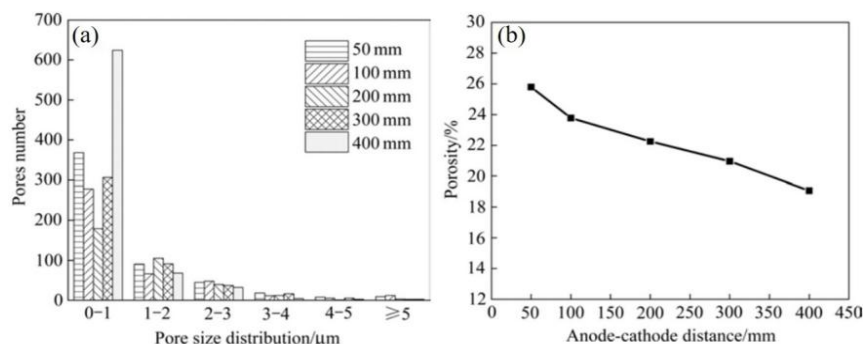


图 7 不同阴阳极间距下微弧氧化膜的表面微孔数量(a)和孔隙率(b)<sup>[44]</sup>

Fig.7 Number of surface micropores (a) and surface porosity (b) of MAO films under different distances between anode and cathode<sup>[44]</sup>

### 3 后处理致密化技术

改进前处理工艺、设计电解液、优化电参数以及调控实验条件等手段,在一定程度上可以缩小镁合金微弧氧化膜表面微孔尺寸,降低表面的孔隙率,实现微弧氧化膜致密化。但由于镁形成氧化镁后体积缩小,即镁的氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(Pilling-Bedworth ratio, PBR)小于 1,形成的氧化膜中不可避免存在孔隙<sup>[45-47]</sup>。为进一步提升致密化效果,拓宽镁合金微弧氧化技术的应用领域,亟需结合其它后处理工艺对微弧氧化膜进行致密化控制,填补微弧氧化膜表面孔隙,实现镁合金微弧氧化膜耐蚀性大幅提升,最大化满足镁合金防护需求。

后处理工艺中,以浸渍法、一锅法、自组装法等为代表的技术,对设备要求低,通过简单的操作,即可获得良好的封孔效果。Guo 等<sup>[48]</sup>采用浸渍法对 WE42 镁合金微弧氧化膜的孔隙进行封闭,并研究了封孔前后微弧氧化膜的电化学性能(图 8)。结果表明,相比于未封孔的微弧氧化膜,聚左旋乳酸(PLLA)复合微弧氧化膜具有更正的腐蚀电压和更小的腐蚀电流密度,展示出更优异的耐蚀性。分析认为,提升的耐蚀性能主要归功于 PLLA 渗透封堵微孔和裂缝,减少表面缺陷,如图 8 所示。通过浸渍达到致密化效果,方法简便,但由于 PLLA 与微弧氧化膜是通过物理互锁连接,PLLA 与微弧氧化膜的结合力不高,易造成 PLLA 发生脱落。

Chen 等<sup>[49]</sup>以简单的一锅法在 AZ31 镁合金微弧氧化膜表面原位生长金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs),制备了 MAO/ZIF-67 (Co-MOFs)复合膜。研究发现,所得复合膜的腐蚀电流密度下降了 3 个数量级,稳定性较好的 ZIF-67 在微弧氧化膜表面均匀生长,填补了表面的孔隙(如图 9),显著提高镁合金微弧氧化膜的耐腐蚀性能。

蒋世权等<sup>[50]</sup>采用自组装法对 AZ91 镁合金微弧氧化膜进行后处理,制备了微弧氧化/十六烷基三甲氧基硅烷(hexadecyltrimethoxysilane, HTDMS)自组装复合膜。自组装膜封闭了微弧氧化膜表面的微孔和微裂纹,降低表面孔隙率,同时具有低表面能的 HTDMS 赋予复合膜较好的疏水性。相比于微弧氧化膜,复合膜的耐蚀性显著提高,复合膜的腐蚀电流密度降低 2 个数量级,电荷转移电阻增大 2 个数量级,经 120 h 盐雾试验,复合膜表面未发生明显腐蚀。

上述后处理工艺存在膜层强度不高或者与微弧氧化膜的结合力较差等问题,为减少后处理工艺对膜层性能带来负面影响,韩晓光等<sup>[51]</sup>以大面积强流脉冲离子束(high-intensity pulsed ion beam, HIPB)对 AZ31 镁合金微弧氧化膜进行原位表面改性处理,并研究了辐照次数对微弧氧化膜的微观形貌和耐蚀性的影响。发现辐照后的微弧氧化膜发生重熔,当辐照次数增加到 5 次时,重熔区周围的微孔在离子束的作用下全部消失,膜层更加致密,此时腐蚀

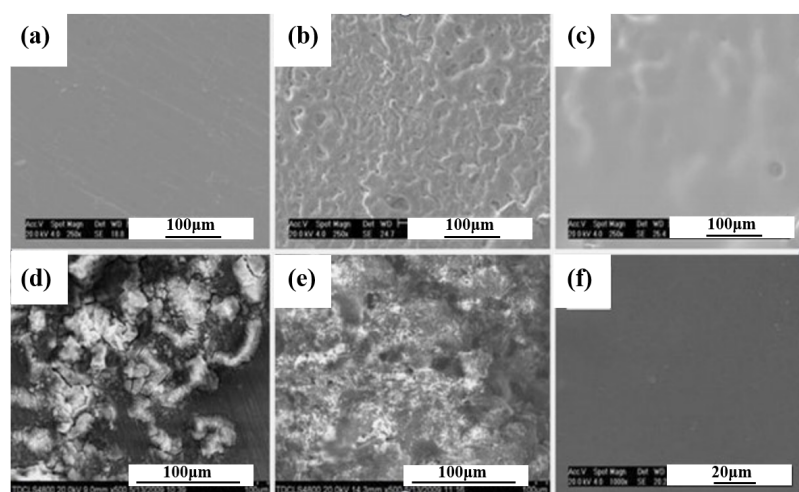


图8 渍前后表面的微观形貌:浸渍前 WE42 (a)、MAO (b)、MAO/PLLA (c);浸渍后 WE42 (d)、MAO (e)、MAO/PLLA (f) [48]

Fig.8 Morphology of different surfaces: before dipping of WE42 (a), MAO (b), MAO/PLLA (c); after dipping of WE42 (d), MAO (e), MAO/PLL (f) A [48]

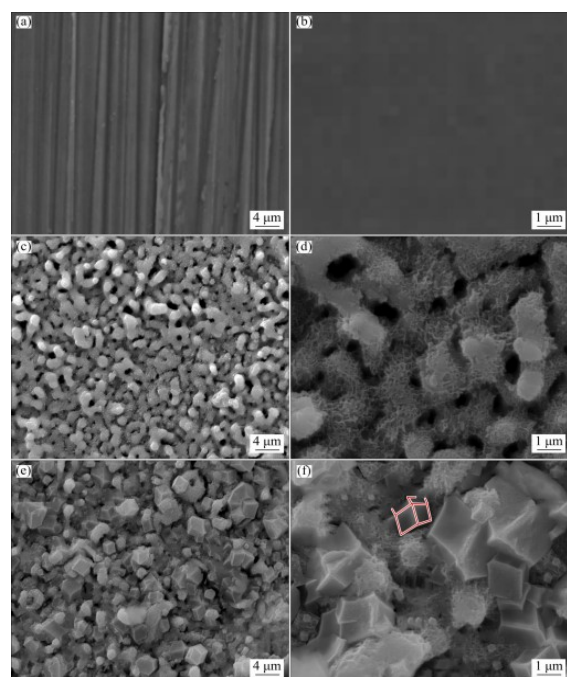


图9 表面微观形貌: (a)、(b)、AZ31; (c)、(d)、MAO; (e)、(f)、MAO/ZIF-67 [49]

Fig.9 Morphology of different surfaces: (a), (b) AZ31; (c), (d) MAO; (e), (f) MAO/ZIF-67 [49]

电流密度最小,腐蚀电压最大。继续增加辐照次数,膜层致密度和耐蚀性均下降。Yang等<sup>[52]</sup>以图10所示的制备流程,采用水热法在AZ31B镁合金微弧氧化膜表面原位生长 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜,通过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成的球形结构封堵微弧氧

化膜表面的微孔和微裂纹,提高了膜层的致密度。电化学测试和浸渍试验结果显示,与微弧氧化膜相比,水热处理18 h所得的复合膜浸渍3.5 wt.% NaCl溶液72 h后仍具有防护作用,电流密度降低2个数量级,腐蚀电压正移0.15 V,表明其防腐性能显著提高。此外,复合膜与基体之间具有良好的结合力,达到ASTM D3359—09标准中的5B级。

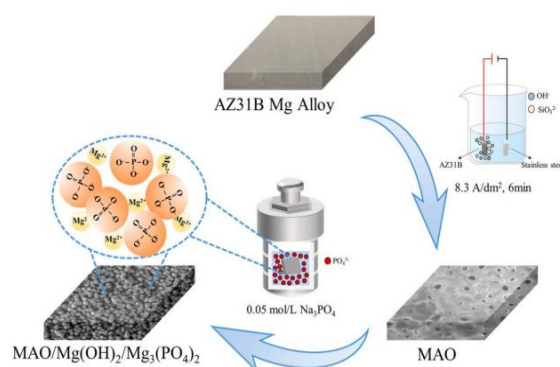


图10 MAO/Mg(OH)<sub>2</sub>/Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>复合膜合成示意图<sup>[52]</sup>

Fig.10 Schematic illustration of the preparation process of MAO/Mg(OH)<sub>2</sub>/Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composite coating<sup>[52]</sup>

后处理不仅可以显著降低微弧氧化膜的孔隙率,提高膜表面的致密度,而且在微弧氧化膜表面引入的膜层赋予复合膜新的性能,进一步拓宽微弧氧化膜的应用领域。蒋百灵团队<sup>[53]</sup>利用微弧氧化膜的多孔特征,以微弧氧化结合电泳复合工艺,在

AZ31B 镁合金表面制备微弧电泳复合膜。在电场的作用下,电泳层嵌入微弧氧化膜的微孔中形成机械咬合,增加了复合膜的结合力,同时降低了表面的孔隙率,进一步改善微弧氧化膜的耐蚀性。通过调制电泳漆,可获得多种颜色、不同功能的膜层,极大地丰富了镁合金表面的功能和色彩。

王志虎等<sup>[54]</sup>采用磁控溅射镀铜,对 AZ91 镁合金微弧氧化膜表面的微孔进行封闭处理。结果表明,镀铜层与微弧氧化膜表面的微孔交错咬合,达到了良好的封孔效果,表面孔隙率从 13.2% 降低至 3%,封孔后的复合膜降低了腐蚀介质通过微孔向内渗透倾向,对镁合金起到更好的防腐作用。在微弧氧化膜表面磁控溅射镀铜,改善了微弧氧化多孔的形貌特征,同时提高了微弧氧化膜的导电性,为镁合

金微弧氧化技术在通讯装备上的应用奠定基础。

Jiang 等<sup>[55]</sup>采用微弧氧化和电沉积法相结合,在 AZ91D 镁合金表面制备了兼具优异耐蚀性和超疏水性的双功能微弧氧化复合膜,如图 11 示意图所示。镁合金原位生长的多孔微弧氧化膜不仅作为防护层,也为 8-羟基喹啉(8HQ)缓蚀剂提供储存场所。与微弧氧化膜或单功能超疏水涂层相比,双功能复合膜表现出优异的耐蚀性。超疏水复合膜可以阻止腐蚀液与微弧氧化膜的初始接触,在膜层受损后,释放的 8HQ 缓蚀剂形成不溶性  $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ ,主动修复缺陷,进一步降低了镁合金的腐蚀倾向。这种后处理技术不仅从解决微弧氧化膜多孔为切入点,赋予微弧氧化膜更优异的耐蚀性,也为制备自修复微弧氧化膜提供设计思路。

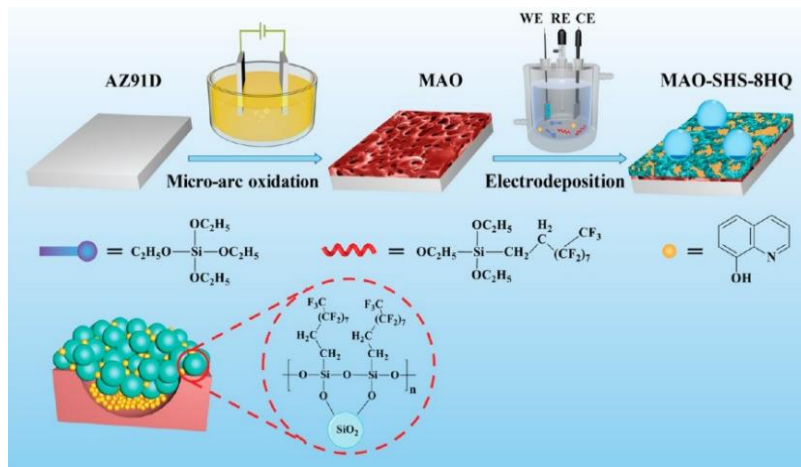


图 11 双功能微弧氧化复合膜制备示意图<sup>[55]</sup>

## 4 总结与展望

微弧氧化技术作为最有前景的镁合金表面处理技术之一,具有其突出的技术优势,也存在表面多孔的技术短板。近年来,针对改善微弧氧化膜多孔问题的致密化技术发展迅猛,综合国内外镁合金微弧氧化膜致密化技术的研究成果,致密化技术主要分为 3 个策略:(1)微弧氧化前对镁合金基材进行预处理,调节表面状态或组织结构,通过影响成膜过程来改变微弧氧化膜的微观结构,促进膜层微孔缩小;(2)在微弧氧化过程中,调控膜层物相、控制膜层生长过程,以原位的方式缩小或闭合放电通道;(3)通过多样化的后处理工艺引入封闭剂,有效封堵膜层表面的微孔,实现膜层致密化。

目前对于微弧氧化机理的研究不够深入,微弧氧化膜致密多功能化方面的研究相对欠缺。因此,今后镁合金微弧氧化膜致密化技术可以向以下 3 个方面发展:(1)从微弧氧化机理研究着手,充分揭示成膜过程,通过调控实现表面微孔最小化和均匀化;(2)从致密化技术工程化应用着手,开发兼具高效、绿色、经济的镁合金微弧氧化膜致密化技术;(3)从微弧氧化膜层多功能化着手,创新致密化技术,在实现膜层致密化的同时,赋予膜层优异的特殊功能,进一步拓宽微弧氧化技术的应用领域。

## 参考文献

- [1] Němcová A, Skeldon P, Thompson G E, et al. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance



- of AZ61 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2014, 82(5): 58-66.
- [2] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
- [3] 吴畏, 陈腊梅, 张丹丹, 等. 镁锂合金微弧氧化的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 71-79.
- [4] Tang H, Tao W, Wang C. et al. Fabrication of hydroxyapatite coatings on AZ31 Mg alloy by micro-arc oxidation coupled with sol-gel treatment[J]. RSC Advances, 2018, 8(22): 12368-12375.
- [5] 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.
- [6] 吴瑜, 陈刚, 王红杰, 等. 电解液成分对AZ80镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 热加工工艺, 2023, 52(14): 85-89.
- [7] 祝海涛, 孙金峰, 孟永强, 等.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  含量对镁合金微弧氧化膜层颜色和耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 241-249.
- [8] Cui L Y, Gao S D, Li P P, 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.
- [9] 韩东, 连勇, 张津.  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  对镁合金微弧氧化膜抗点燃性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 55-63.
- [10] Liu C C, Zhang W C, Xu T, et al. Preparation and corrosion resistance of a self-sealing hydroxyapatite-MgO coating on magnesium alloy by microarc oxidation[J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 13676-13683.
- [11] 陈明, 马跃洲, 马颖, 等. 电压增幅对镁合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 1943-1947.
- [12] 薛文斌, 陈廷芳, 李永良, 等. AZ31镁合金搅拌摩擦焊接头微弧氧化表面防护研究[J]. 材料工程, 2012, 40(12): 1-6.
- [13] Rapheal G, Kumar S, Scharnagl N, et al. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 289: 150-164.
- [14] Gheyhani M, Bagheri H R, Masiha H R, et al. Effect of SMAT preprocessing on MAO fabricated nanocomposite coating[J]. Surface Engineering, 2014(4): 244-255.
- [15] 魏征, 马保吉, 李龙, 等. 镁合金表面超声滚压预处理对微弧氧化膜耐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(1): 117-124.
- [16] Soliman H, Hamdy A S. Comparative study of micro-arc oxidation treatment for AM, AZ and MZ magnesium alloys[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, 51(4): 620-629.
- [17] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 237(12): 357-368.
- [18] 马颖, 王永欣, 张洪峰, 等. 固溶处理对AZ91D镁合金微弧氧化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1741-1747.
- [19] 张春燕, 杨武, 马超. 镁合金激光重熔后微弧氧化膜的微观组织和耐蚀性能[J]. 材料保护, 2017, 50(2): 5-9.
- [20] 管秀荣, 朱宏达, 李学田, 等. 微弧氧化增强镁合金钼酸盐转化膜层的制备[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 347-355.
- [21] Liu F, Yu J L I, Jia G U, et al. Preparation and performance of coating on rare-earth compounds-immersed magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1647-1654.
- [22] 蒋百灵, 刘东杰. 制约微弧氧化技术应用开发的几个科学问题[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2402-2407.
- [23] 郭洁, 梁军, 阎逢元, 等. 三种微弧氧化镁合金高温润滑油条件下的摩擦学性能[J]. 化学研究, 2009, 20(3): 59-63.
- [24] 李红龙, 宁成云, 劳永华, 等. 氟离子浓度对镁合金微弧氧化膜层形成影响规律[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(8): 1707-1710.
- [25] 孟令飞, 张春华, 张松, 等.  $\text{ZrO}_2$  纳米颗粒含量对AZ91D镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 航空材料学报, 2023, 43(1): 98-104.
- [26] Song Y, 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 & Alloys, 2013, 1(1): 82-87.
- [27] Laleh M, Kargar F, Rouhaghdam A S. Formation of a compact oxide layer on AZ91D magnesium alloy by microarc oxidation via addition of cerium chloride into the MAO electrolyte[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2011, 8(6): 765-771.
- [28] 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): 2220-2227.
- [29] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 541: 41-48.
- [30] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 电流模式对镁合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1392-1395.
- [31] Cui X J, Lin X Z, Liu C H, et al. Microstructure and properties of MAO coatings for AZ91D magnesium alloy in varies work mode[J]. Materials Science Forum, 2013, 747/748: 178-183.
- [32] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. 二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化封孔的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 12-16.
- [33] Wang Z X, Zhang J W, Ye F, et al. Properties of micro-arc oxidation coating fabricated on magnesium under two steps current-decreasing mode[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 1-13.
- [34] 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.
- [35] 翟彦博, 陈红兵, 马秀腾. AZ31B 镁合金微弧氧化电解液温度对膜组织与性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(4): 16-18, 22.
- [36] Li S, Bai J, Feng L, et al. Research on micro-arc oxidation coatings with thermal control on magnesium alloy[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 185-190.
- [37] 朱枝胜, 李文芳, 易爱华, 等. 电解液温度对 AZ31B 镁合金黑色微弧氧化膜的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 53-61.
- [38] 田德祥, 刘新利, 王德志. 超声波在材料工程中的应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(6): 942-958.
- [39] 杜东方, 章友谊, 李明. 超声处理对 Ti6Al4V 合金微弧氧化涂层结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 207-212.
- [40] 丁兆勇, 牛宗伟, 张超, 等. WE54 镁合金超声波辅助微弧氧化膜性能的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(3): 59-62.
- [41] 王嘉伟, 田林海, 林乃明, 等. 超声功率比对 AZ31B 镁合金微弧氧化复合陶瓷层耐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2022, 51(6): 107-110.
- [42] Wang C, Zhong Y B, Ren W L, et al. Effects of parallel magnetic field on electrocodeposition behavior of Ni/nanoparticle composite electroplating-science direct [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5649-5654.
- [43] Zhao J, Xi J J, Wang Z G, et al. The effects of magnetic field on micro-arc oxidation ceramic coating on magnesium Alloys[J]. Advanced Materials Research, 2014, 960/961: 143-147.
- [44] 王晟, 刘康康, 马颖, 等. 阴阳极距离对镁合金微弧氧化膜层性能及负载模型的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2798-2808.
- [45] Zhang L L, Wu Y Z, Zeng T, et al. Preparation and characterization of a sol-gel AHEC pore-sealing film prepared on micro arc oxidized AZ31 magnesium alloy [J]. Metals, 2021, 11(5): 784-795.
- [46] 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.
- [47] 李岩, 章晴云, 卢小鹏, 等. 微弧氧化工艺参数对镁合金表面水滑石复合膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 327-336.
- [48] Guo M, Cao L, Lu P, et al. Anticorrosion and cytocompatibility behavior of MAO/PLLA modified magnesium alloy WE42[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011, 22(7): 1735-1740.
- [49] Chen Y H, Wu L, Yao W H, et al. Synthesis of ZIF-67 film in micro-arc oxidation anticorrosion coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(9): 2631-2645.
- [50] 蒋世权, 吴方, 王媛媛, 等. 镁合金表面微弧氧化/自组装复合膜的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 294-303.
- [51] 韩晓光, 雷明凯, 朱小鹏, 等. 强流脉冲离子束辐照镁合金微弧氧化膜的耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 337-342.
- [52] Yang S K, Wang C, Li F Z, et al. One-step in situ growth of a simple and efficient pore-sealing coating on micro-arc oxidized AZ31B magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 909: 164710-164722.
- [53] 时惠英, 董利芳, 蒋百灵, 等. AZ31B 镁合金表面微弧电泳复合膜层微观结构及耐蚀性表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7): 1679-1684.
- [54] 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.
- [55] Jiang D, Xia X, Hou J, et al. Enhanced corrosion barrier of microarc-oxidized Mg alloy by self-healing superhydrophobic silica coating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 2019, 58: 165-178.