

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.009

## 稀土盐 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂对纯镁微弧氧化膜层耐磨性的影响

司志伟\*, 尹正宇, 刘月, 郭建福, 迟尚吉

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154000)

**摘要:** 针对纯镁耐磨性较差这一问题, 通过微弧氧化(MAO)技术在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$  电解液中对纯镁进行表面改性处理, 旨在提高镁的耐磨性。在电解液中添加不同量的稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , 研究  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  添加量对纯镁微弧氧化膜层的相组成、微观结构、显微硬度、临界载荷以及摩擦系数的影响。结果表明, 电解液中未添加  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  时, 膜层中主要有  $\text{Mg}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{MgF}_2$  相; 电解液中添加  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  后, 膜层中检测到  $\text{Er}_2\text{O}_3$  相。电解液中添加稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  后, 膜层表面的孔洞直径减小, 当稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  的添加量超过 2.85 g/L 时, 膜层表面出现明显的裂纹。在电解液中添加稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  后, 经 MAO 处理得到膜层的显微硬度均高于未添加稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , 当稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  的添加量为 2.85 g/L 时, 膜层的显微硬度值最大, 约为  $185.8 \pm 7.1$  HV。膜层的临界载荷及摩擦系数随稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  添加量的增加呈现先增加后减小的趋势, 在稀土盐  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  的添加量为 2.85 g/L 时, 膜层的临界载荷及摩擦系数分别约为  $12.2 \pm 0.5$  N 和 0.15。

**关键词:** 纯镁; 微弧氧化; 稀土盐; 耐磨性

**中图分类号:** TQ153.6      **文献标识码:** A

## Effect of $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ addition on wear resistance of pure magnesium micro-arc oxide film layer

Si Zhiwei\*, Yin Zhengyu, Liu Yue, Guo Jianfu, Chi Shangji

(School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154000, China)

**Abstract:** In view of the poor wear resistance of pure magnesium, the surface modification of pure magnesium in  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$  electrolyte by micro-arc oxidation (MAO) technology is carried out to improve the wear resistance of pure magnesium. Different amounts of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  were added to the electrolyte to study the effects of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  addition on the phase composition, micro-structure, microhardness, critical load and friction coefficient of pure magnesium microarc oxide layer. The results showed that when  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  was not added to the electrolyte, there were mainly  $\text{Mg}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{MgF}_2$  phases in the film layer, and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  phases were detected in the film layer after  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  was added to the electrolyte. After the addition of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  to the electrolyte, the diameter of the pores on the surface of the film layer decreased, and when the amount of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  added exceeded 2.85 g/L, obvious cracks appeared on the surface of the film layer. After adding rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  to the electrolyte, the microhardness of the film layer obtained by MAO treatment was higher than that of the rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , and when the amount of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  was 2.85 g/L, the microhardness value of the film layer was the largest, about  $185.8 \pm 7.1$  HV. The critical load and friction coefficient of the film layer increased first and then decreased with the increase of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , and when the addition of rare earth salt  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  was 2.85 g/L,

收稿日期: 2023-10-08

修回日期: 2023-10-29

作者简介: 司志伟(2001—), 男, 本科, 主要从事电化学方面研究, email: jmsdxsizhiwei@163.com

the critical load and friction coefficient of the film layer were about  $12.2 \pm 0.5$  N and 0.15.

**Keywords:** pure magnesium; micro-arc oxidation; rare earth salt; abrasion resistance

生物医用植入材料主要用于替代、修复或治疗人体受损伤的组织部位,并进一步增强人体受损伤部位的机能。骨植入材料是生物医用植入材料的重要组成部分,约70%~80%是生物医用合金<sup>[1-2]</sup>。目前,最具有代表性的生物医用合金主要有钴铬合金、不锈钢、钛及钛合金等<sup>[3-5]</sup>,这些生物医用合金在植入人体后具有良好的力学和生物学性能。然而在人体骨骼愈合后,需要通过二次手术来移除上述植入材料,增加了患者的经济负担和手术带来的痛苦。基于此,具有生物可降解的镁及镁合金在生物医学领域逐渐受到广泛关注。镁不仅有与人骨相近的力学性能(密度为  $1.74 \text{ g/cm}^3$ 、弹性模量为  $41 \sim 45 \text{ GPa}$ ),还具有良好的生物相容性。镁是人体保持健康所必须的元素之一,可以增强细胞对生物材料的粘附、协助成骨细胞分化、生物矿化和促进骨骼生长<sup>[6]</sup>。此外,镁及镁合金在生理环境中容易被腐蚀,与其它金属植入材料相比,镁及镁合金腐蚀产物已经被证明是无毒的,可以通过人体代谢排出体外<sup>[7]</sup>。

与其它金属植入材料相比,镁及镁合金相对较软,如何提高镁及镁合金的耐磨性是促进其在生物医学领域广泛应用的关键问题。近年来,为了改善镁及镁合金的耐磨性,表面改性技术应运而生。表面改性通过在基体表面制备保护涂层或改变基体表面特征来调整基体的微观结构和提高性能。通过各种表面改性工艺,镁及镁合金的耐磨性得到显著的改善。目前,镁及镁合金表面改性技术主要有电镀、化学镀、阳极氧化、化学气相沉积、转化涂层、溶胶-凝胶和微弧氧化(简称MAO)等<sup>[8-14]</sup>。MAO技术通过电化学过程在阀门金属锆、铝、钛、镁及合金等表面原位生长氧化陶瓷膜,从而提高基体金属的耐蚀性、耐磨性和高温抗氧化性<sup>[15-16]</sup>。目前关于电压、频率、氧化时间和电流密度及硅酸盐体系、磷酸盐体系和铝酸盐体系对镁及镁合金MAO膜层性能影响的研究较多。王占营等人<sup>[17]</sup>采用单纯形重心设计的思想,对 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 和 $\text{KF}$ 组分进行搭配,通过微弧氧化技术在纯镁表面制备MAO膜层。研究表明,单一的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 电解液与较高浓度 $\text{NaOH}$ 相搭配时,得到的纯镁微MAO膜层比纯镁的腐蚀电

流密度低了两个数量级。

影响MAO膜层性能的主要因素有电参数、电解质和添加剂,添加剂被认为是影响MAO膜层的关键因素<sup>[18-20]</sup>。研究表明,在MAO电解液中加入稀土氧化物或稀土盐可以改善MAO膜层的表面特性和防腐性能,如 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 颗粒、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 等<sup>[21-22]</sup>。Mondal等<sup>[23]</sup>采用化学沉淀法制备了掺Er羟基磷灰石纳米颗粒,通过体外生物活性测试证明了所合成掺Er羟基磷灰石纳米颗粒对人骨肉瘤细胞系无毒性。据报道,掺Er氧化铈纳米颗粒能够减少人痰和伤口中埃希氏菌的生长,而且Er无毒<sup>[24]</sup>。另外,将稀土硝酸盐 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加到MAO电解液中研究MAO膜层耐磨性的相关报道较少。因此,本文在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ 电解液中添加 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ,以在纯镁基体表面制备MAO膜层,并研究 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加量对纯镁MAO膜层耐磨性的影响。

## 1 实验

### 1.1 试样预处理

通过电火花线切割技术将纯镁基材切割成尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。在MAO实验开始之前,将纯镁试样依次通过400#、800#、1200#和1500#的碳化硅砂纸进行打磨抛光处理。纯镁打磨抛光后分别在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声波清洗12 min。将清洗后的纯镁试样在温度为 $50^\circ\text{C}$ 的烘干箱中进行干燥处理20 min,纯镁试样表面保持干燥状态后备用。

### 1.2 微弧氧化

采用哈尔滨工业大学开发的双极性脉冲电源作为MAO电源。将预处理之后的纯镁试样与电源的正极相连接,不锈钢电解槽与电源的负极相连接,通过流动水使电解液的温度保持在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。以氧化电压、氧化时间、脉冲频率和占空比作为MAO试验参数,通过前期预实验,本实验最终选取的氧化电压、氧化时间、脉冲频率和占空比分别为385 V、7.5 min、500 Hz和20%。以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、乙二胺四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ )、 $\text{NaOH}$ 和 $\text{KF}$ 作为电解液的主要成分。通过电子天平称量61.0 g的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、

12.8 g 的  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ 、15.0 g 的 NaOH 和 25.0 g 的 KF, 并将其倒入 2 L 的蒸馏水中, 采用磁力搅拌器将电解液搅拌均匀, 配制相同成分的 6 组 2 L 电解液, 通过磁力搅拌将电解液搅拌均匀。在 6 组电解液中分别掺杂 0.00 g/L、0.95 g/L、1.90 g/L、2.85 g/L、3.80 g/L、4.75 g/L 稀土硝酸盐  $Er(NO_3)_3$ , 并将其制备得到的试样分别命名为 A0、A1、A2、A3、A4 和 A5, 未添加  $Er(NO_3)_3$  的试样 A0 作为对比样。

### 1.3 试样的表征

采用德国生产的 X 射线衍射仪 (Bruker D-8 型) 测试试样 A0~A5 膜层的物相组成, 管电压、管电流、衍射角和扫描速度设置为 40 kV、4 mA、 $20\sim 90^\circ$  和  $10^\circ/\text{min}$ 。采用 JSM-6360LV 型 SEM 观察试样 A0~A5 膜层的微观形貌。采用 HXD-1000TMC 型显微硬度测试并计算试样 A0~A5 膜层的显微硬度, 在测试过程中施加载荷为 9.8 N, 保压时间 15 s, 分别在试样 A0~A5 上测试 5 个点, 取其平均值作为试样 A0~A5 的显微硬度值。通过 SFT-2M 销盘式摩擦磨损试验机测试样品的摩擦系数, 在试样 A0~A5 上施加的加载力和加载时间分别为 220 N 和 10 min, 选择 3 mm 的不锈钢球作为对磨副, 旋转半径和运行速度分别为 3 mm 和 300 r/min。采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪对试样 A0~A5 膜层进行结合力测试, 选取的测量方式、运行方式和往复方式分别为摩擦力、动载和单往复, 加载载荷、划痕长度、恒载长度和往复次数分别为 30 N、3 mm、3 mm 和 1 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜层的物相组成

图 1 为纯镁在不同稀土硝酸盐  $Er(NO_3)_3$  含量下所得膜层的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。Er 在有机溶剂、水或湿溶剂中都是活跃的一类金属离子之一。在 MAO 过程中 Er 盐在电解液中产生  $Er^{3+}$  与  $O^{2-}$  相结合生成  $Er_2O_3$ 。由图 1 可知, 试样 A0 中未检测到  $Er_2O_3$  相, 试样 A1~A5 中主要有 Mg、MgO、 $Mg_2SiO_3$ 、 $Er_2O_3$  和  $MgF_2$  相。试样 A0~A5 的膜层受到 X 射线的轰击, X 射线很容易轰击到基体 Mg, 所以在图 1 中基体 Mg 是主要的衍射峰, 所有试样都发生击穿放电现象, 故而在 MAO 膜层中检测到 MgO。MAO 电解液中的成分会改变微弧氧化膜层的相组成, 在电解液中加入的  $Na_2SiO_3$  会通过反应生成  $Mg_2SiO_3$  相。 $MgF_2$  衍射峰的出现主要是由于电解液中有 KF, 电

解液中 NaOH 对 MAO 膜层的相结构没有影响。

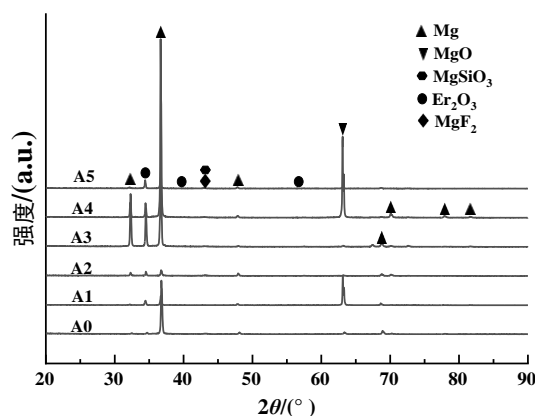


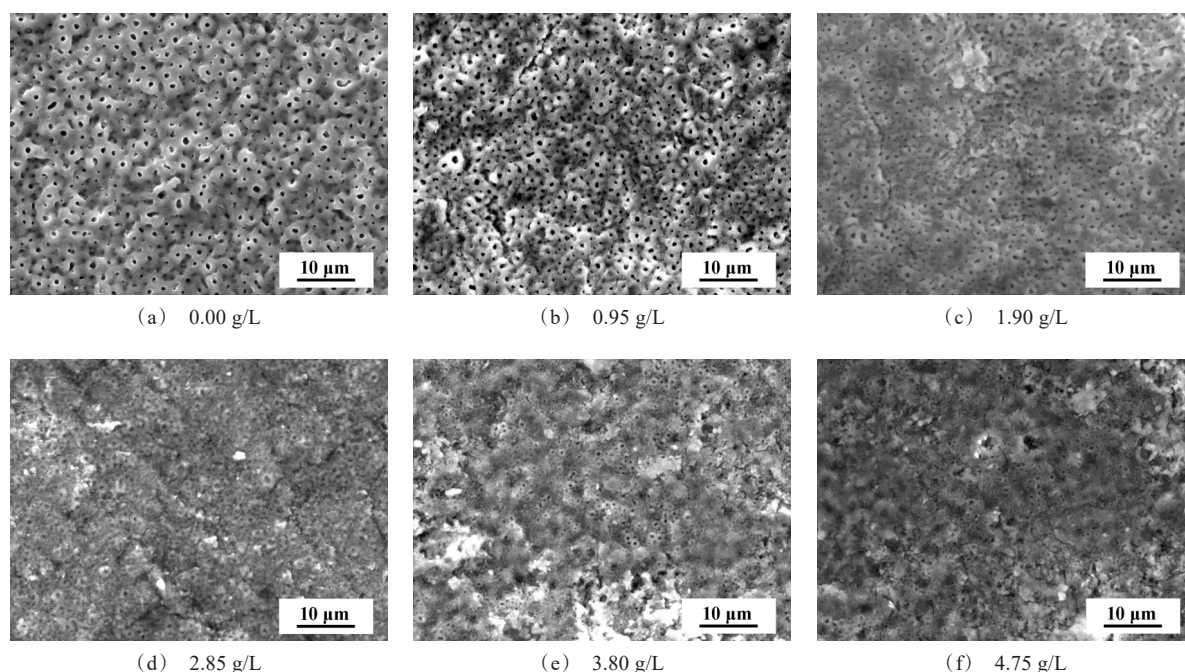
图 1 不同  $Er(NO_3)_3$  含量下 A0~A5 膜层 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of A0 - A5 films with different contents of  $Er(NO_3)_3$

### 2.2 膜层的微观形貌

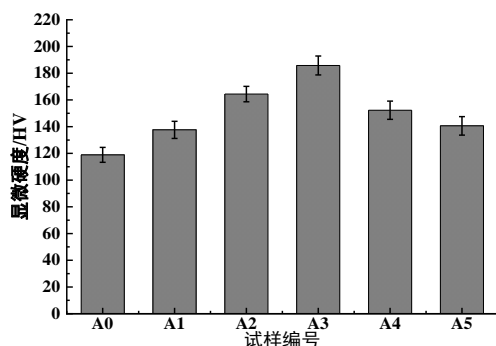
在未添加稀土盐的  $Na_2SiO_3$ - $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  电解液体系中, 纯镁 MAO 膜层的微观表面形貌为典型的火山口多孔结构。图 2 为  $Er(NO_3)_3$  不同含量下试样 A0~A5 膜层的微观形貌, 试样 A0 与 MAO 电解液相接触的面在 385 V 电压作用下被击穿, 通过高压放电在电解液中生成的物质活性较强, 同时还生成大量的放电等离子体, 处于激发状态的活性较强的物质与 MAO 电解液中的成分发生化学反应。由于 MAO 实验是一个瞬时高压高温的过程, 造成生成的氧化物从等离子放电通道内喷射出来, 便形成典型的火山口形貌。通过等离子放电通道喷射出来的氧化物及熔融物在 MAO 电解液的冷却下凝结产生陶瓷膜层, 覆盖在火山口的周围。在  $Na_2SiO_3$ - $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  电解液体系中添加  $Er(NO_3)_3$ , 可提高等离子放电的均匀性。同时, 在 MAO 过程中, 熔融物填充部分膜层微孔, 减小膜层的微孔直径, 提高了膜层表面的致密性 (图 2(b)~(d))。然而, 当  $Na_2SiO_3$ - $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  电解液中  $Er(NO_3)_3$  的添加量为 3.80 g/L 时, 在膜层表面上形成裂纹 (图 2(e)), 当  $Er(NO_3)_3$  的添加量进一步增加为 4.75 g/L 时, 膜层表面的裂纹的数量和长度增加 (图 2(f))。这是由于  $Er(NO_3)_3$  的过量添加引起的, MAO 电弧放电过程中, 附着在膜层表面的大量溶质转化为熔化的附着物, 与膜层的膨胀系数不一致, 在电解液淬火的作用下, 膜层表面产生许多裂纹。同时, 熔融的附着物会堵塞放电微孔, 使氧化离子的传递效率降低。



图2 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量膜层的微观形貌Fig. 2 Microscopic morphology of films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 

### 2.3 膜层的显微硬度与临界载荷

图3为不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量下试样A0~A5膜层的显微硬度柱状图。

图3 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量下A0~A5膜层的显微硬度柱状图Fig. 3 Histogram of microhardness of A0~A5 films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 

由图3可知,试样A0~A5的显微硬度分别为 $118.9 \pm 5.6$  HV、 $137.6 \pm 6.4$  HV、 $164.4 \pm 5.8$  HV、 $185.8 \pm 7.1$  HV、 $152.3 \pm 6.8$  HV和 $140.6 \pm 6.9$  HV。随着 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加量的增加,膜层的显微硬度呈现先增加后减小的趋势。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的掺杂量为2.85 g/L时,膜层的显微硬度达到 $185.8 \pm 7.1$  HV。随着Er

( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>添加量的增加,在基体表面形成 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜层以及在外层和内层产生致密的微观结构量增加,当电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加量超过2.85 g/L时,电解液的导电性下降, $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{O}^{2-}$ 的结合变弱,产生的 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜层减小,膜层表面产生明显的裂纹,导致试样A0~A5的显微硬度呈现先增加后减小的趋势。电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加量过多时,在MAO过程中使纯镁表面产生不对称的微活性电极,影响MAO等离子放电过程,降低MAO膜层的致密度,降低MAO膜层的显微硬度。

图4为不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量下试样A0~A5膜层的划痕曲线图。由图4可知,MAO膜层的摩擦力与加载载荷变化的具体情况,试样A0~A5膜层表面划痕曲线的上升趋势变化比较一致,没有出现突变的情况。这表明微弧氧化膜层表面相对均匀,没有太多的缺陷。当电解液中未掺杂 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 时,A0膜层摩擦力与载荷曲线变化波动较大,产生这种情况的原因是A0膜层的表面粗糙度较大,导致金刚石压头在划动的进程中遇到的阻力大小不一。膜层划痕试验的过程中,摩擦力保持稳定的状态时表明金刚石压头并没有划破膜层,当摩擦力发生突变时表面金刚石压头划破膜层,在划破膜层时瞬间的载荷为临

界载荷。可以通过膜层划破时的临界载荷强度来判断膜层附着力的大小。

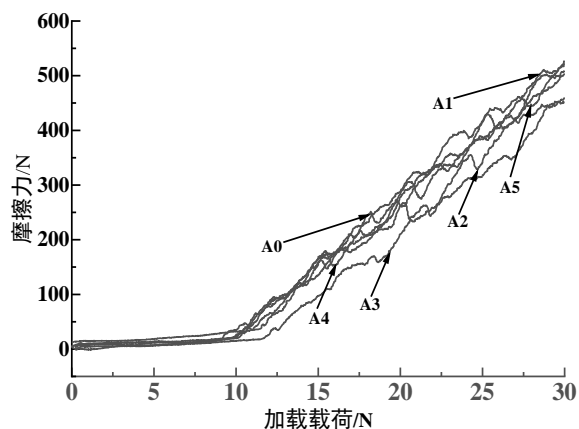


图4 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量下A0~A5膜层的划痕曲线图

Fig. 4 Scratch curve of A0 – A5 films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$

图5所示为 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 不同含量下试样A0~A5膜层的临界载荷强度柱状图。

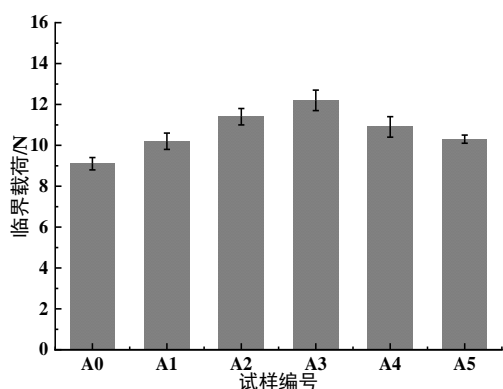


图5 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量下A0~A5膜层的临界载荷柱状图

Fig. 5 Histogram of critical load of A0–A5 films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$

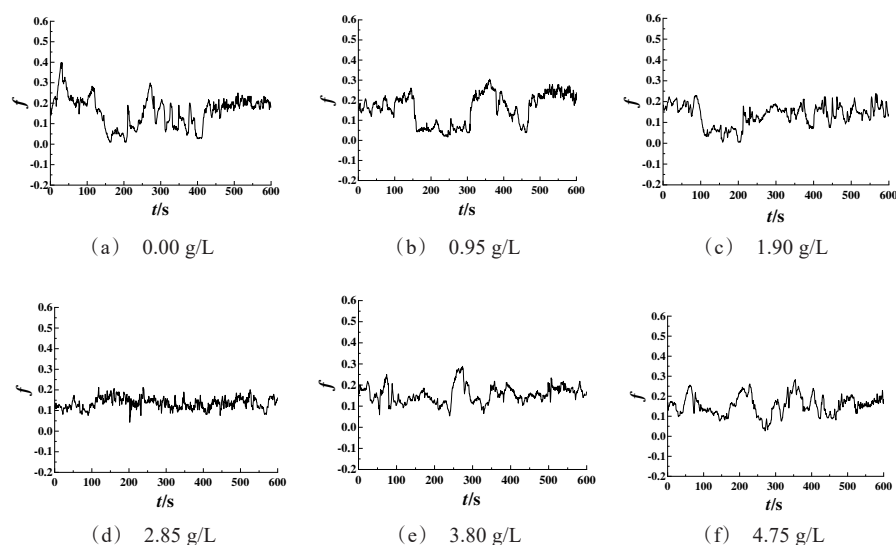
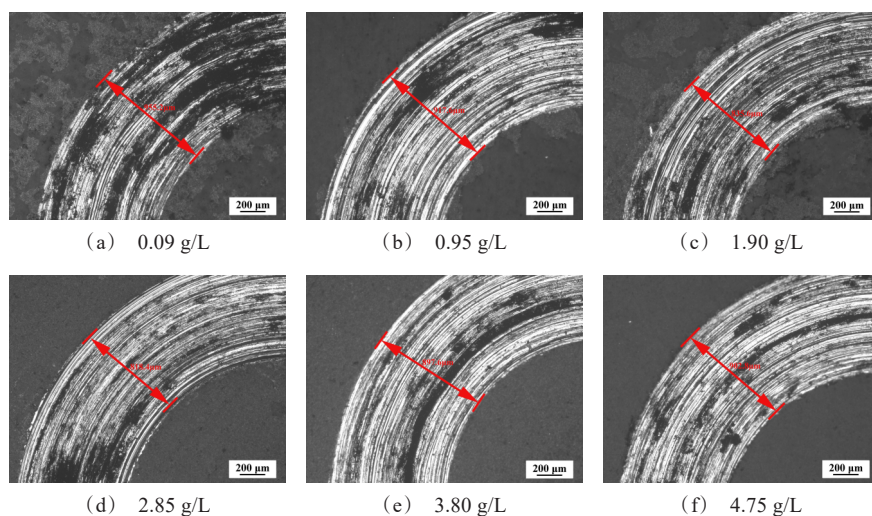
从图5可知,试样A0~A5膜层临界载荷值分别为 $9.1 \pm 0.3$  N、 $10.2 \pm 0.4$  N、 $11.4 \pm 0.4$  N、 $12.2 \pm 0.5$  N、 $10.9 \pm 0.5$  N、 $10.3 \pm 0.2$  N。试样A1~A5与对比样A0相比较,在电解液中掺杂 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 时,膜层的临界载荷强度均有所提高。当掺杂量为2.85 g/L时,膜层的临界载荷强度最大,约为12.2 N。通过前面对试样显微硬度的分析发现,当膜层的显微硬度较高时,膜层的承载性较强,压头在加载9.8 N载荷时,

A1~A5膜层的变形程度较小。

## 2.4 膜层的耐磨性

图6为 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 不同含量下试样A0~A5膜层的摩擦系数曲线。由图6可知,试样A0的摩擦系数约为0.25,试样A3的摩擦系数约为0.15,在摩擦磨损试验中波动较小。A0膜层的摩擦系数曲线在150 s内的波动较大,A1、A4和A5膜层的摩擦系数在150~400 s内的波动较大,A2和A3膜层的摩擦系数在摩擦磨损试验中的波动较小。微弧氧化膜层包括疏松层、过渡层和致密层,摩擦磨损磨合阶段,膜层的疏松层和摩擦副相接触,在摩擦副表面粗糙度的作用下,施加载荷在A0膜层表面产生较大的摩擦力,对A0膜层的磨损程度也较大,因此A0膜层的摩擦系数在前150 s内的波动较大。A1、A4和A5膜层的摩擦系数在前150 s内的波动较小,表明A1、A4和A5膜层在前150 s内并没有被磨破,当施加时间在150~400 s内时,表明A1、A4和A5膜层被磨破,随着摩擦副旋转式摩擦,在前期摩擦过程中产生的磨屑填充膜层表面的微孔且压实,A1、A4和A5膜层会变得更加致密。微弧氧化膜层表面逐渐被磨平,摩擦副与膜层接触面积逐渐增大,压力随着曲率半径的增大而降低,试验进入稳定磨损阶段,因此A1、A4和A5膜层的摩擦因数曲线在后期波动较小。

不可再生能源消耗中摩擦消耗大约占1/3以上,机械材料消耗中磨损消耗大约占60%以上,因此减少摩擦磨损成为节约能源和降低损耗的方式之一。图7所示为 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 不同含量试样A0~A5下膜层的摩擦环的金相图。由图7可知,试样A0~A5膜层摩擦环的宽度分别为955.2  $\mu\text{m}$ 、917.6  $\mu\text{m}$ 、835.6  $\mu\text{m}$ 、818.4  $\mu\text{m}$ 、897.6  $\mu\text{m}$ 、902.8  $\mu\text{m}$ 。当电解液中未添加 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 时,试样A0膜层的摩擦环宽度相对较宽,在电解液中添加 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 时,试样A1~A5膜层的摩擦环都比未添加 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 时小。随着 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂量的增加,微弧氧化膜层摩擦环宽度先减小后增大,A0~A5膜层的耐磨性先升高后降低。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂量为2.85 g/L时,A3膜层摩擦环的宽度最小,A3膜层表面的致密度较好,因此A3膜层的显微硬度最大,耐磨性最好,摩擦系数较低。试样A0~A5膜层表面出现犁沟无黏着物,微弧氧化膜层发生的磨损机理为磨粒磨损。

图6 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量膜层的摩擦系数曲线Fig.6 Friction coefficient curve of films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 图7 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 含量膜层摩擦环金相图Fig. 7 Metallographic diagram of the friction ring of films with different contents of  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 

### 3 结语

在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ 电解液中对纯镁进行MAO表面改性处理,所得试样A1~A5中主要有 $\text{Mg}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgF}_2$ 相。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的添加量增加到2.85 g/L时,膜层表面的微孔直径明显减小。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的添加量超过2.85 g/L时,膜层表面出现明显的裂纹。MAO膜层的显微硬度及临界载荷随 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 添加量的增加呈现先减小后增加的趋势。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的添加量为2.85 g/L

时,微弧氧化膜层的显微硬度及临界载荷最大,分别为 $185.8 \pm 7.1 \text{ HV}$ 和 $12.2 \pm 0.5 \text{ N}$ 。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的添加量在2.85 g/L时,MAO膜层的摩擦系数约为0.15,摩擦环宽度为 $818.4 \mu\text{m}$ ,耐磨性最好。

### 参考文献

- [1] Xu L, Liu X, Sun K, et al. Corrosion behavior in magnesium-based alloys for biomedical applications[J]. Materials, 2022, 15(7): 2613.
- [2] Hafeez N, Liu S, Lu E, et al. Mechanical behavior and



- phase transformation of  $\beta$ -type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy fabricated by 3D-printing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 117-126.
- [3] Du X, Xi T, Yang C, et al. Cu addition retards the static recrystallization of cold-deformed 316L biomedical stainless steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 1673-1677.
- [4] Zhang L C, Chen L Y, Wang L. Surface modification of titanium and titanium alloys: Technologies, developments, and future interests[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(5): 1901258.
- [5] Strasky J, Preisler D, Seiner H, et al. Achieving high strength and low elastic modulus in interstitial biomedical Ti-Nb-Zr-O alloys through compositional optimization[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 839: 142833.
- [6] De Baaij J H F, Hoenderop J G J, Bindels R J M. Magnesium in man: implications for health and disease[J]. *Physiological Reviews*, 2015(3): 156-165.
- [7] Wang J L, Xu J K, Hopkins C. Biodegradable magnesium-based implants in orthopedics-A general review and perspectives[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1902443.
- [8] Wu L, Zhao J, Xie Y, et al. Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous*, 2010, 20: s630-s637.
- [9] El Mahallawy N, Bakkar A, Shoeib M, et al. Electroless Ni-P coating of different magnesium alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(21): 5151-5157.
- [10] Kumar L G S, Thirumalaikumarasamy D, Karthikeyan K, et al. An overview of recent trends and challenges of post treatments on magnesium alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 78: 700-707.
- [11] Wang X M, Zhang Z Q, Li S Q, et al. Chemical conversion coatings chemical conversion coatings: Fundamentals and recent advances[J]. *Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys*, 2022, 25: 3-28.
- [12] Tabish M, Zhao J, Anjum M J, et al. Self-healing chromate-free conversion coatings[M]//*Conversion Coatings for Magnesium and its alloys*. Cham: Springer International Publishing, 2022: 299-314.
- [13] Galio A F, Lamaka S V, Zheludkevich M L, et al. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(9/10): 1479-1486.
- [14] Liu X, Zhang T C, He H, et al. A stearic acid/CeO<sub>2</sub> bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with super-hydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155210.
- [15] Yang B, Wang P, Hu J, et al. Improving structure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy with the addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *International Journal of Materials Research*, 2022, 113(8): 693-700.
- [16] Shen Y, Fang K, Xiang Y, et al. Improvement in osteogenesis, vascularization, and corrosion resistance of titanium with silicon-nitride doped micro-arc oxidation coatings[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 1023032.
- [17] 王占营, 马颖, 安守静, 等. 电解液配方对纯镁微弧氧化膜层耐蚀性的影响[J]. *材料导报*, 2023, 37(15): 173-182.
- [18] Zhao Z L, Chen L, Ren H G. Effect of pulse frequency on growth of ceramic coatings formed on 2090 Al-Li alloy[J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(6): 442-447.
- [19] Wang P, Pu J, Xiao Y T, et al. Effect of graphite additives in electrolytes on characteristics of micro-arc oxidation coatings on 7E04 aluminum alloy[J]. *Surface Review and Letters*, 2019, 26(4): 1850178.
- [20] Lv X, Cao L, Wan Y, et al. Effect of different electrolytes in micro-arc oxidation on corrosion and tribological performance of 7075 aluminum alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 086421.
- [21] Wang P, Pu J, Liu X, et al. Characterization of micro-arc oxidation coatings on cast aluminum alloy doped with different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle concentration[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(9): 096544.
- [22] Duan Y F, Liu J W, Wang P. Effect of In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> on characteristics of Al-Li alloy MAO coating[J]. *Surface Engineering*, 2022, 38(4): 440-447.
- [23] Mondal S, Park S, Choi J, et al. Bioactive, luminescent erbium-doped hydroxyapatite nanocrystals for biomedical applications[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16020-16031.
- [24] Magdalane C M, Kaviyarasu K, Raja A, et al. Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: Investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, 185: 275-282.