

添加剂浓度对微弧氧化陶瓷层结构及耐蚀性的影响

骆海贺, 蔡启舟, 魏伯康, 余 博, 何 剑, 李定骏

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 在 Na_2SiO_3 -KOH 电解液体系中添加不同浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$, 采用微弧氧化(MAO)技术在 AZ91D 镁合金表面原位制备含 MgO 、 Mg_2SiO_4 、 MgAl_2O_4 和非晶相的陶瓷层。通过环境扫描电镜(ESEM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDAX)和电化学分析等方法研究 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度对微弧氧化陶瓷层组成、结构及耐腐蚀性能的影响。结果表明, 随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的提高, 膜层的厚度、表面粗糙度近似线性增加, 膜层的结构发生较大变化, 膜层中 MgO 和 Mg_2SiO_4 含量先增加后减少, 而 MgAl_2O_4 含量逐渐减少; 当 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的加入量为 5 g/L 时, 膜层的耐蚀性最好, 其自腐蚀电流密度较之基体降低了 3 个数量级, 自腐蚀电位正移 233.7 mV; 继续提高 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度, 膜层的耐蚀性又逐渐下降。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; $(\text{NaPO}_3)_6$; 耐蚀性

中图分类号: TG 146.2; TG 174.4 **文献标识码:** A

Effects of additive concentration on microstructure and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on AZ91D Mg alloy

LUO Hai-he, CAI Qi-zhou, WEI Bo-kang, YU Bo, HE Jian, LI Ding-jun

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: $(\text{NaPO}_3)_6$ with various concentrations was added to Na_2SiO_3 -KOH electrolyte system, the ceramic coatings that were composed of MgO , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4 and amorphous phase were prepared by micro-arc oxidation (MAO) technique on AZ91D magnesium alloy. Effects of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentration on chemical composition, microstructure and corrosion resistance of the MAO ceramic coatings were studied by using environmental scanning electron microscopy (ESEM), X-ray diffractometer (XRD), energy dispersive analysis of X-rays (EDAX) and electrochemical method. The results show that with the increase of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations, the thickness and surface roughness of coatings appropriately linearly increase; the microstructures of the coatings change a lot; the contents of MgO and Mg_2SiO_4 increase at first and then decrease, while MgAl_2O_4 content gradually decreases. When the dosage of $(\text{NaPO}_3)_6$ is 5 g/L, the coating obtained has the best corrosion resistance, whose corrosion current density is reduced by over 3 orders of magnitudes compared with the substrate and the corrosion potential increases 233.7 mV in positive direction. However, the corrosion resistance of the MAO coatings decreases with $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations further increasing.

Key words: AZ91D magnesium alloy; micro-arc oxidation; $(\text{NaPO}_3)_6$; corrosion resistance

镁及其合金具有许多优异的性能, 因而在汽车、计算机、航天、通讯、建筑等领域应用广泛^[1]。然而, 镁的标准电极电位低(-2.36 V), 表面自然形成的氧化

膜(MgO)不能对基体形成有效的保护, 导致其耐腐蚀性能较差^[2], 从而极大地限制了其应用范围。

微弧氧化, 又称为等离子体电解氧化, 是利用微

弧区瞬间高温烧结作用直接在Al、Mg、Ti等阀金属及其合金表面原位生成陶瓷层,从而提高其耐蚀、耐磨等性能的一种新型表面处理技术^[3]。研究表明^[4]:微弧氧化陶瓷层的性能主要受电解液成分、电压、电流密度,处理时间等工艺参数的影响。其中电解液成分的影响最大,因为电解液中的组分直接参与了膜层的形成,膜层的组成、结构和性能等均可通过改变电解液的组分而进行调节^[5]。目前,硅酸盐电解液体系的应用较为广泛。然而,单一电解液体系中形成的陶瓷层厚度较薄,致密性较差,对基体的保护有限,很难满足实际的需求。因此,一些添加剂,如磷酸盐,氟化物和硼酸盐等^[6-7]得到了一定的应用,其中以磷酸盐,尤其是多聚磷酸盐的应用最为广泛。 $(\text{NaPO}_3)_6$ 是一种常见的多聚磷酸盐,易溶于水,在水中能电离生成带负电、具有强吸附活性的磷酸根阴离子,可络合除碱金属以外的所有金属阳离子^[8],因此常用作微弧氧化电解液的添加成分^[9-10]。然而,目前关于 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层组成、结构及耐蚀性的综合影响的研究还较少,这一定程度上阻碍了它的进一步应用。

基于以上原因,本文作者选取 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ 为初始电解液,分别添加不同浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$,研究在含有0、3、5、7和10 g/L $(\text{NaPO}_3)_6$ 的不同电解液体系中的微弧氧化陶瓷层的厚度、表面粗糙度、结构、化学组成及耐腐蚀性能,以探索 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层的综合影响。

1 实验

1.1 试样的制备及前处理

实验选用金属型铸造AZ91D镁合金,其化学成分(质量分数,%)为:Al 9.1, Zn 0.85, Mn 0.27, Fe \leq 0.02, 其它 \leq 0.01,余量为Mg。试样加工成10 mm \times 10 mm \times 10 mm的正方体,用丙酮清洗油渍,用1500号SiC砂纸打磨,用无水乙醇清洗后干燥待用。用于电化学试验的试样暴露1 cm²的工作面,其余面用环氧树脂密封。

1.2 微弧氧化陶瓷层的制备

实验采用自行研制的 $\mu\text{Arc-I}$ 型双极性脉冲微弧氧化装置对AZ91D镁合金进行表面陶瓷化处理。装置主要由高压脉冲电源,电解槽,搅拌系统,冷却系统和排气系统组成。初始电解液体系为:(10~15) g/L $\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}+(4\sim 6)$ g/L KOH (pH=12~13),分别在该体系中添加0, 3, 5, 7和10 g/L的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 以制备微弧氧化陶瓷层,并将陶瓷层依次命名为0, 3, 5, 7和

10 g/L。微弧氧化的工艺参数为:电压:恒定400 V,电源频率:700 Hz,占空比:30%,电解液温度:25~40 °C,处理时间:10 min。

1.3 测试方法

用LH-900J(Kett)型涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷层的厚度;用MC020-2206B型表面粗糙度仪测量陶瓷层的表面粗糙度;利用Quanta 200 (FEI)型环境扫描电镜(ESEM)观察膜层的微观形貌;利用X'Pert PRO型X射线衍射仪(Cu靶)和EDAX分析膜层的化学组成。

电化学测试采用标准三电极体系,即试样为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。采用Solartron SI1287恒电位仪测定了微弧氧化陶瓷层在3.5 NaCl(pH=7)水溶液中的动电位极化曲线,扫描电位:-0.2~0.2 V vs SCE,扫描速率:1 mV/s。极化曲线采用CorrView软件分析,并用非线性最小二乘法(NLLS)进行拟合。所有实验均在室温下完成。

2 实验结果

2.1 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层的厚度和表面粗糙度的影响

在电解液中添加的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度不同,制备的微弧氧化陶瓷层的厚度和表面粗糙度也不同。它们之间的关系如图1所示。

由图1可知,随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度的提高,微弧氧化陶瓷层的厚度和表面粗糙度近似线性增加。陶瓷层的厚度在各个浓度区间内的增加速率不同,当 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度较低时(0~3 g/L),膜层厚度增加较慢;当浓度在3~7 g/L范围时,膜层的厚度增加较快,继续增加到10 g/L时,膜厚的增加速率又略有下降,但总的趋势是近似线性增加的。当 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度在0~7 g/L的范围内时,膜层的表面粗糙度增加比较缓慢,而在7~10 g/L区间内,粗糙度增加明显加快,此外,由膜厚的数据分散度不断加大,也可看出膜层的表面粗糙度是不断增加的。

2.2 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层结构的影响

图2所示为在不同电解液体系中得到的微弧氧化陶瓷层的截面形貌。由图2所示可知,微弧氧化陶瓷层大致可分为两层:外部多孔层和内部致密层,这与XUE^[11]和GUO等^[12]的研究结果一致。随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的提高,膜层的厚度逐渐增加,这与图1的结论一

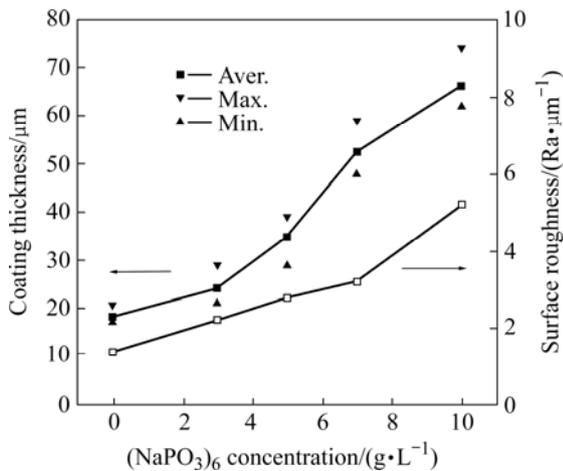


图1 微弧氧化陶瓷层的厚度和表面粗糙度与 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的关系

Fig.1 Relationship between thickness and surface roughness of MAO ceramic coatings and $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations

致。当 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的浓度在0~5 g/L(图2(a)~(c))范围内增加时,膜层的结构得到改善,膜层与基体的结合较为紧密,致密性不断增加;当浓度继续增加到7 g/L和10 g/L(图2(d)~(e))时,膜层中的孔洞直径增大,缺陷增多,膜层的结构变差,与基体结合不紧密,致密性又逐渐下降。

2.3 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层化学组成的影响

图3所示为AZ91D镁合金和不同电解体系中微弧氧化陶瓷层的XRD谱。图4所示为3 g/L陶瓷层截面形

貌(a)和元素分布(b)。

由图3可知, AZ91D镁合金由Mg和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 组成,而微弧氧化陶瓷层主要由 MgO 、 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 组成。图中所有Mg的衍射峰均来自于基体。如图所示,随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的增加, MgO 和 Mg_2SiO_4 的含量分别在0~3 g/L和0~7 g/L浓度范围内增加,然后在3~10 g/L和7~10 g/L浓度范围内减少;而 MgAl_2O_4 含量逐渐减少,直至消失(7 g/L和10 g/L)。由EDAX分析(图4)可知,陶瓷层的主要元素组成为: P、Si、Al、Mg和O。其中, P、Si和O来自电解液, Al和Mg来自基体镁合金。此外,在图3中没有发现与磷相关的衍射峰,而图4则表明,即使加入较低浓度(3 g/L)的 $(\text{NaPO}_3)_6$,陶瓷层中仍含有磷元素,由此可以推断出磷以非晶态形式存在,这与文献[13~14]报道的结果一致。

2.4 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度对微弧氧化陶瓷层耐腐蚀性能的影响

图5所示为AZ91D镁合金和不同电解体系中微弧氧化陶瓷层的动电位极化曲线。对各极化曲线进行Tafel最小二乘拟合,得出:阳极Tafel斜率(b_a),阴极Tafel斜率(b_c),自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(i_{corr})。极化阻抗(R_p)可由下式得出。各拟合参数见表1。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (1)$$

由图5和表1可知,与AZ91D镁合金基体相比,经微弧氧化处理的试样,其自腐蚀电位更高,自腐蚀电流更小,极化阻抗更大。随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的增加,

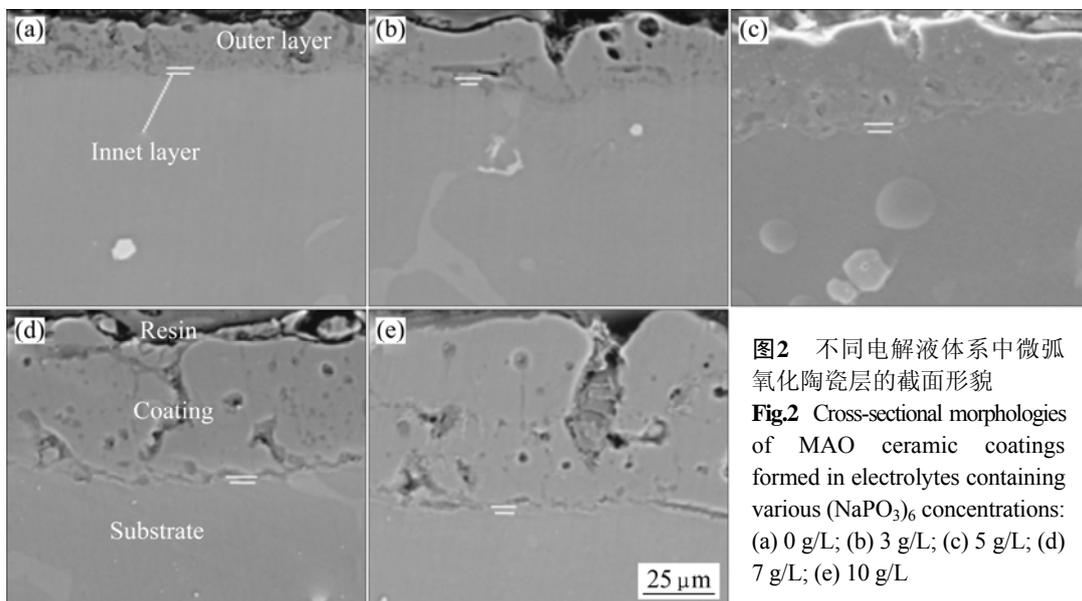


图2 不同电解体系中微弧氧化陶瓷层的截面形貌
Fig.2 Cross-sectional morphologies of MAO ceramic coatings formed in electrolytes containing various $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations: (a) 0 g/L; (b) 3 g/L; (c) 5 g/L; (d) 7 g/L; (e) 10 g/L

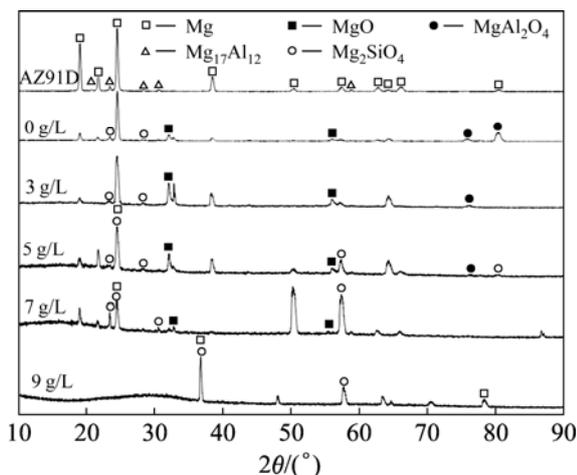


图 3 AZ91D 镁合金和不同电解液体系中微弧氧化陶瓷层的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of AZ91D magnesium alloy and MAO ceramic coatings formed in electrolytes containing various $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations

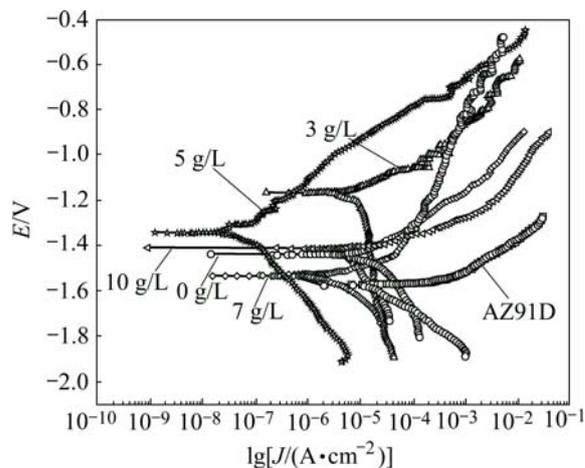


图 5 AZ91D 镁合金和不同电解液体系中微弧氧化陶瓷层的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of AZ91D magnesium alloy and MAO ceramic coatings formed in electrolytes containing various $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations

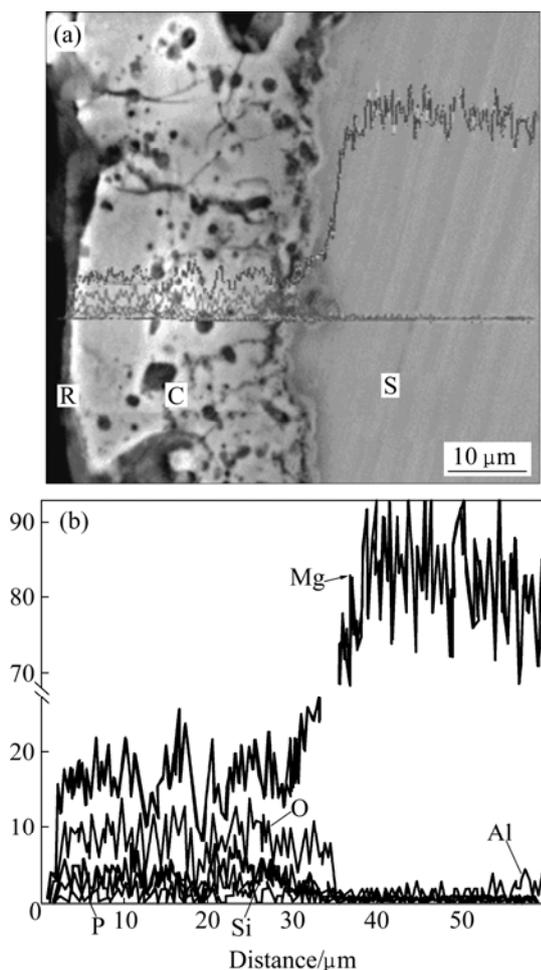


图 4 3 g/L 微弧氧化陶瓷层的截面形貌和元素分布
Fig.4 Cross-sectional morphology (a) and elements profiles (b) of 3 g/L MAO ceramic coating

陶瓷层的耐腐蚀能力先增加后减小, 各试样的耐腐蚀能力由强到弱依次为: 5 g/L > 7 g/L > 10 g/L > 3 g/L > 0 g/L > AZ91D。当 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度为 5 g/L 时, 膜层的耐蚀性最好, 与 AZ91D 镁合金基体相比, 其自腐蚀电位正移 223.7 mV, 自腐蚀电流降低了 3 个数量级, 极化阻抗提高了 3 个数量级, 耐腐蚀性能显著提高。

3 讨论

在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ 电解液体系中添加不同浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 后, 电解液浓度不断提高, 溶液的电导率不断增大^[15]。对于微弧氧化这样一个闭环体系, 由于溶液电导率与电阻成反比, 所以电导率越大, 电阻越小。若将溶液与陶瓷层看作是串联在该电路中的两个负载, 那么在恒压条件下, 电导率越大, 作用在负载上的电流密度越大, 因此, 分配到试样上的电压也越大。镁合金微弧氧化过程的进行主要依赖于分配在试样上的瞬间脉冲端电压峰值 V_{ps} 是否超过已生成的陶瓷层在溶液中的击穿电压^[16]。溶液的电导率越大, 则分配在试样上的 V_{ps} 越大, 陶瓷层的生长速度加快, 从而膜厚表现出近似线性增长趋势。此外, 随电导率的增大, 陶瓷层厚度不断增加, 击穿越来越困难, 此时, 试样表面的微弧数量逐渐减小, 单个微弧的能量逐渐增加, 等离子放电区的温度迅速升高, 氧化物的熔融量增加。大量的熔融物从放电通道内喷涌出来, 遇到相对较冷

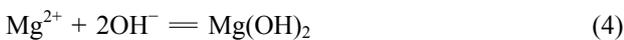
表1 AZ91D镁合金和不同电解液体系中微弧氧化陶瓷层的动电位极化曲线参数值

Table 1 Parameter values of potentiodynamic polarization curves of AZ91D magnesium alloy and MAO ceramic coatings formed in electrolytes containing various $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations

$(\text{NaPO}_3)_6$ concentration/(g·L ⁻¹)	b_a/V	b_c/V	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
AZ91D	0.064 9	0.239 3	-1.574 0	$2.864 4\times 10^{-5}$	$7.739 3\times 10^2$
0 g/L	0.203 2	0.373 6	-1.439 1	$2.422 5\times 10^{-5}$	$2.359 1\times 10^3$
3 g/L	0.144 5	1.130 3	-1.167 5	$1.243 1\times 10^{-5}$	$4.475 3\times 10^3$
5 g/L	0.175 0	0.191 7	-1.340 3	$5.028 3\times 10^{-8}$	$7.900 1\times 10^5$
7 g/L	0.109 9	0.267 4	-1.532 2	$1.222 3\times 10^{-6}$	$2.766 9\times 10^4$
10 g/L	0.064 8	0.817 6	-1.412 5	$7.489 3\times 10^{-6}$	$3.481 1\times 10^3$

的电解液,便迅速凝固下来,在试样表面形成严重堆积,使得膜层的表面粗糙度增加。另外,随着电导率的增大,陶瓷层表面由于击穿放电形成的微孔孔径增大,裂纹增多,也是造成表面粗糙度增加的一个重要原因。

在微弧氧化过程中,氧以含氧根离子和溶解氧的形式快速扩散至微弧区熔融镁合金附近,在等离子体放电的高温高压($p \approx 10^2 \text{ GPa}$, $t \approx 2 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$)^[17]作用下与基体镁合金发生反应,形成MgO或其他形式的氧化物。而溶液中带负电的 SiO_3^{2-} 、 PO_3^- 离子在电场作用下则依靠电泳方式到达基体表面,随新生氧化物的熔化及凝固进入膜层中^[18]。当添加不同浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 到 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ 电解液中时,电解液中可能发生如下反应^[19-20]:



因此,微弧氧化陶瓷层含有MgO、 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 相(图3)。由于熔融氧化物遇到相对较冷的电解液时,冷却速度可达 10^8 K/s ^[17],所以容易形成一些高温相和非平衡物质。因此,陶瓷层中的磷很可能以非晶态形式存在。当然,关于磷的实际存在形式仍需深入研究。

膜层的厚度,致密性,相组成是影响其耐腐蚀性

的3个主要因素^[21]。本研究中,0 g/L陶瓷层较薄且MgO、 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 含量很少,虽然有一定致密性,但是很难有效阻止腐蚀介质穿透膜层进而与基体发生反应,所以耐蚀性很差;3 g/L陶瓷层的化学组成与0 g/L陶瓷层相似,但是其膜层厚度更大,因此耐蚀性好于后者;7 g/L陶瓷层和10 g/L陶瓷层都存在较大的孔洞,缺陷较多,虽然前者比后者的膜层要薄一些,但是其 Mg_2SiO_4 含量较大,膜层致密性更好,所以耐蚀性好于后者。对于5 g/L陶瓷层来说,尽管厚度不是最厚的,但是它含有大量的MgO和 Mg_2SiO_4 ,均匀的微弧放电和相对较高的生长速率又使得膜层结构致密,裂纹和缺陷较少,致密的陶瓷层不仅能有效阻挡腐蚀性介质的扩散和渗透,而且能降低试样的施主浓度和阴离子(Cl^-)的吸附^[22],从而抑制了电极中 Cl^- 的吸附反应,因而其耐蚀性最好(如图5和表1所示)。可见,通过添加适量浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 添加剂,可以有效地增加微弧氧化膜层的厚度,改善膜层的化学组成及结构,进而提高膜层的耐腐蚀性能。

4 结论

1) 随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的提高,微弧氧化陶瓷层生长速率加快,膜层厚度增加,但膜层中的微孔孔径和膜层的表面粗糙度也相应增加。

2) 微弧氧化陶瓷层主要由MgO、 Mg_2SiO_4 、 MgAl_2O_4 和非晶相组成。随着 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的提高,MgO和 Mg_2SiO_4 含量分别在0~3 g/L和0~7 g/L浓度范围内增加,在3~10 g/L和7~10 g/L浓度范围内减少;而 MgAl_2O_4 含量逐渐减少。

3) 添加适量浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 添加剂,可有效地增

加陶瓷层的厚度, 改善陶瓷层的化学组成及结构, 提高其耐腐蚀性能; 但 $(\text{NaPO}_3)_6$ 浓度的过高时, 形成的陶瓷层孔洞较大, 致密性变差, 耐腐蚀能力又逐渐下降。

REFERENCES

- [1] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys— A critical review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336: 88–113.
- [2] 蔡启舟, 王立世, 魏伯康. 镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J]. *特种铸造及有色合金*, 2003, 3: 33–35.
CAI Qi-zhou, WANG Li-shi, WEI Bo-kang. Present research status and development tendency on corrosion resistant technologies of Mg alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2003, 3: 33–35.
- [3] 骆海贺, 蔡启舟, 魏伯康. AZ91D镁合金微弧氧化工艺参数的优化[J]. *特种铸造及有色合金*, 2007, 27(7): 554–557.
LUO Hai-he, CAI Qi-zhou, WEI Bo-kang. Optimization of processing parameters of micro-arc oxidation for AZ91D magnesium alloy in silicate solution[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2007, 27(7): 554–557.
- [4] ZHENG H Y, WANG Y K, LI B S, HAN G R. The effects of Na_2WO_4 concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 139–142.
- [5] BLAWERT C, HEITMANN V, DIETZEL W, NYKYFORCHYN H M, KLAPKIV M D. Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201: 8709–8714.
- [6] CAI Q Z, WANG L S, WEI B K, LIU Q X. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 3727–3733.
- [7] DUAN H P, YAN C W, WANG F H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3785–3793.
- [8] 胡岳华, 陈湘清, 王毓华. 磷酸盐对一水硬铝石和高岭石浮选的选择性作用[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 222–228.
HU Yue-hua, CHEN Xiang-qing, WANG Yu-hua. Influences of phosphates on diasporite and kaolinite flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 222–228.
- [9] WANG L S, CAI Q Z, WEI B K, LIU Q X. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D alloy in two group electrolytes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15(4): 777–783.
- [10] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, GUO L X. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na_2SiO_3 system solution: microstructure, mechanical and tribological properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006(201): 82–89.
- [11] XUE W B, DENG Z W, CHEN R Y, ZHANG T H. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 114–117.
- [12] GUO H F, AN M Z, XU S, HUO H B. Microarc oxidation of ceramic resistant ceramic coating on a magnesium alloy[J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1538–1541
- [13] LIANG J, GUO B G, TIAN J, LIU H W, ZHOU J F, LIU W M, XU Tao. Effects of NaAlO_2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 19: 121–126.
- [14] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 雷廷权. 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.
JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, LEI Ting-quan. Microflaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 454–457.
- [15] 蒋百灵, 张先锋. 不同电导率溶液中镁合金微弧氧化陶瓷层的生长规律及耐蚀性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(3): 393–396.
JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng. Growth rhythm of corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys in different conductivity solutions[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(3): 393–396.
- [16] 蒋百灵, 吴国建, 张淑芬, 雷廷权. 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*, 2002, 23(1): 5–7.
JIANG Bai-ling, WU Guo-jian, ZHANG Shu-fen, LEI Ting-quan. Research on micromechanism and growth procedure of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2002, 23(1): 5–7.
- [17] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A, DOWEY S J. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122: 73–93.
- [18] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 郭立新, 曹跃平. 电参数对Ti6Al4V合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(6): 1325–1330.
WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, GUO Li-xin, CAO Yue-ping. Effects of electrical parameters on the microstructure of microarc oxidation ceramic coatings on

- Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(6): 1325–1330.
- [19] MA Y, NIE X, NORTHWOOD D O, HU H. Systematic study of the electrolyte plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 494: 296–231.
- [20] WANG L S, CAI Q Z, WEI B K, LIU Q X. Characterization of oxide films formed on magnesium alloys using bipolar pulse microarc oxidation in phosphate solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15(3): 600–605.
- [21] 吴振东, 姜兆华, 姚忠平, 张雪林. 反应时间对LY12铝合金微弧氧化膜层组织及性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(3): 555–559.
- WU Zhen-dong, JIANG Zhao-hua, YAO Zhong-ping, ZHANG Xue-lin. Influence of treatment time on structure and property of ceramic coatings formed on LY12 aluminum alloy by micro-arc oxidation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(3): 555–559.
- [22] 林玉华, 杜荣归, 胡融刚, 林昌健. 不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(7): 740–745.
- LIN Yu-hua, DU Rong-gui, HU Rong-gang, LIN Chang-jian. A correlation study of corrosion resistance and semiconductor properties for the electrochemically modified passive film of stainless steel[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2005, 21(7): 740–745.

(编辑 陈爱华)