

Research Progress of Micro-Arc Oxidation Ceramic Coating on Titanium Alloy

Zhaofeng Zhang, Benkui Gong*, Cuiling Fan, Rui Feng, Xiaowen Wang

School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo Shandong
Email: zzfeng625@163.com, *gongben69@163.com

Received: Jul. 17th, 2019; accepted: Aug. 1st, 2019; published: Aug. 8th, 2019

Abstract

Micro-arc oxidation is a kind of surface strengthening technique for *in-situ* formation of ceramic coating on the surface of Al, Mg, Ti and other valve metals and their alloys. Ti alloy micro-arc oxidation coating can improve the hardness, wear resistance, corrosion resistance and insulation properties of Ti alloy. This paper introduces the basic principle of micro-arc oxidation technology. The effects of electrolyte additives, voltage, frequency, current density, duty ratio, temperature, oxidation time and ultrasonic-assisted on microstructure, phase composition, coating thickness, hardness, corrosion resistance and wear resistance of Ti alloy micro-arc oxidation coating were reviewed. Finally, the development of micro-arc oxidation technology is prospected.

Keywords

Micro-Arc Oxidation, Titanium Alloy, Ceramic Coating, Current Density

钛合金微弧氧化陶瓷膜层的研究进展

张兆峰, 宫本奎*, 范翠玲, 冯 锐, 王晓文

山东理工大学, 材料科学与工程学院, 山东 淄博
Email: zzfeng625@163.com, *gongben69@163.com

收稿日期: 2019年7月17日; 录用日期: 2019年8月1日; 发布日期: 2019年8月8日

摘 要

微弧氧化是一种在铝、镁、钛等阀金属及其合金表面原位生成陶瓷膜的表面强化技术。钛合金微弧氧化膜层能提高钛合金的硬度、耐磨、耐蚀以及绝缘等性能。本文介绍了微弧氧化技术的基本原理, 综述了电解液及添加剂、电压、频率、电流密度、占空比、温度、氧化时间和超声辅助等对钛合金微弧氧化膜层的微观结构、物相组成、膜厚、硬度和耐蚀、耐磨性能的影响, 最后对微弧氧化技术的发展提出了展望。

*通讯作者。

关键词

微弧氧化, 钛合金, 陶瓷膜层, 电流密度

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钛合金具有熔点高、耐腐蚀、比强度高突出优点, 在航空航天、海洋开发、人工植入体等领域具有广泛的应用前景。但也有自身的不足, 如耐磨性差、硬度低等缺点。因此, 需要对其表面进行强化处理, 微弧氧化技术(Micro-arc Oxidation, MAO)可在钛合金表面原位生长出致密的氧化物陶瓷膜层, 其抗磨损性、耐腐蚀性优异, 使钛合金的应用得到了广泛推广。目前国内外对钛合金微弧氧化工艺的研究主要集中于电解液配方、电解液温度和电参数变化等对膜层厚度、硬度、耐磨和耐蚀等性能的影响。

2. 钛合金微弧氧化机理

微弧氧化过程中同时存在化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化等, 因此微弧氧化膜的形成过程较为复杂。微弧氧化机理主要围绕氧化膜的电击穿和氧化膜微孔内气体放电两部分展开, 并提出了热作用[1]、机械作用[2]和电子雪崩[3]等机理。目前电子雪崩机理最被认同, 认为微弧氧化过程中, 电子在电场的作用下被加速运动, 从电解液中高速射入基体表面的氧化膜, 与其他的原子发生碰撞后电离出电子, 这些电子以同样的方式电离出更多的电子, 便形成了电子雪崩, 产生电击穿现象。其主要模型有 Ikonopisov [4]、连续雪崩和杂质中心放电[5] [6]等模型。

钛合金微弧氧化工艺流程分为四个阶段。第一阶段: 普通阳极氧化, 选取适当的工艺参数接通电源后, 钛合金表面析出大量氧气微泡, 并生成一层绝缘钝化氧化膜; 第二阶段: 微区弧光放电, 在强电场作用下钝化氧化膜被击穿形成等离子体, 钛合金表面出现微小的火花点; 第三阶段: 微弧氧化[7] [8], 随着电压升高, 火花点逐渐变大, 密度逐渐增加, 钛合金表面呈现均匀的微弧放电点, 并伴有很强的爆鸣声, 微弧点密度逐渐减少, 强度逐渐增加; 第四阶段: 熄弧, 钛合金表面微弧点及爆鸣声逐渐稀疏直至消失。

3. 钛合金微弧氧化的影响因素

微弧氧化作为一种表面改性技术, 受电解液体系、电压、频率、电流密度、占空比、温度和氧化时间等因素的影响, 可以通过控制和调整这些影响因素, 得到质量较好的陶瓷膜层。

3.1. 电解液

电解液成分是成膜的关键, 电解液分为酸性电解液和碱性电解液, 因为酸性电解液对环境危害大, 所以被摒弃, 而碱性电解液被广泛使用。常用的微弧氧化电解液配方有硅酸盐体系、铝酸盐体系、磷酸盐体系及复合体系。

陈泉志等[9]研究了相同浓度的 Na_2SiO_3 、 Na_3PO_4 、 NaAlO_2 作为电解液主盐分别对 TC4 钛合金进行微弧氧化处理, 获得的陶瓷膜样品经过 $750^\circ\text{C}/30\text{h}$ 恒温氧化试验后氧化增重符合抛物线规律, 结果表明: 在 Na_3PO_4 溶液中形成的膜层有较好的抗氧化性, NaAlO_2 中的次之; 经过 100 次 650°C 水冷至 28°C 的循环热震试验后, 3 种电解液中获得的氧化膜破坏程度不同, Na_3PO_4 溶液中形成的氧化膜无剥落, NaAlO_2 、

Na_2SiO_3 溶液中形成的氧化膜都出现剥落现象, 其中以 Na_2SiO_3 溶液中形成的氧化膜剥落最严重; 涂层的抗氧化性及抗热震能力与陶瓷层的表面形貌、厚度及相组成密切相关。马维红等[10]研究了电解液中乙酸钙、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)质量浓度对陶瓷膜层中 Ca、P 含量及 Ca、P 原子比的影响, 采用微弧氧化技术在钛合金表面制备了羟基磷灰石陶瓷膜。结果表明, 随着电解液中乙酸钙浓度的提高, 膜层中 Ca 含量提高, P 含量降低, Ca、P 原子比增大, 膜层孔隙率基本无变化。随着电解液中乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)质量浓度的提高, 膜层中 Ca 含量提高明显, P 含量略微提高, Ca、P 原子比增大, 膜层孔隙率先增大后减小。

王永东等[11]在硅酸盐体系碱性溶液中, 采用交流微弧氧化法在 TC4 钛合金基体上制备出氧化膜, 用 HIT-2 型球-盘摩擦磨损试验机对其耐磨性能进行了测试。结果表明, 微弧氧化陶瓷膜层同 GCr15 对磨钢球干摩擦时的摩擦系数仅为 0.09 左右, 表面的磨损痕迹较轻微, 磨损量较少, 其磨损机制主要是磨粒磨损与黏着磨损; 且由于在磨损过程中对磨材料转移到微弧氧化陶瓷层表面, 在磨损后期呈现钢-钢对磨的规律; 微弧氧化技术能够改善 TC4 钛合金基体的表面耐磨性。林修洲等[12]在磷酸钠-硅酸钠体系电解液中, 采用恒电流法在 TC4 钛合金表面获得质量和性能较好的微弧氧化陶瓷膜层。结果表明, 膜层主要由金红石相和锐钛矿相 TiO_2 组成, 表面粗糙, 为典型的高硬度多孔陶瓷结构。钛合金微弧氧化膜层的微动磨损稳态摩擦系数在部分滑移区, 随位移幅值增大而增大。与 TC4 基材相比, 微弧氧化膜层的微动磨损耐磨性大大提高。郝国栋[13]研究了双脉冲铝酸盐体系微弧氧化膜层表层的 XRD 相组成分析。制备膜层的主晶相为 Al_2TiO_5 , 同时有金红石相 TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。双脉冲硅酸盐体系微弧氧化膜层表层 XRD 相组成分析, 制备的膜层的主晶相为 TiO_2 。单脉冲铝酸盐体系微弧氧化膜层表层的 XRD 相组成分析。膜层主要由 Al_2TiO_5 组成, 并有非晶相的存在。乔丽萍等[14]在含 15 g/L 食品添加剂植酸的基本溶液中, 分别加入不同种类的钙盐和氢氧化钾, 研究钙盐种类和氢氧化钾浓度对钛合金微弧氧化膜表面形貌的影响。结果表明, 钙盐和氢氧化钾均能增大微弧氧化复合陶瓷层表面的微孔孔径, 孔隙率增大。

3.2. 电压与频率

工作电压能够影响微弧氧化陶瓷膜层中相组成的比例, 电压过低, 基体表面只发生阳极氧化; 电压过高, 又会导致膜层局部烧蚀。同时, 工作频率过小, 致使膜层孔径变大, 致密性降低; 工作频率过大, 膜层孔径变小, 数量增多, 膜层生长速率变慢[15]。因此, 合理设置工作电压和工作频率, 能提高膜层的厚度和致密性。

毕四福等[16]研究了电压对微弧氧化陶瓷涂层生长的影响, 利用微弧氧化技术在 Ti75 钛合金的表面制备了微弧氧化膜。结果表明, 随着氧化电压升高, 膜层厚度增加, 同时, 钛合金的硬度、耐蚀性能和高温抗氧化性能均得到了明显改善。李淑华等[17]研究了微弧氧化过程中电压对微弧氧化陶瓷膜的影响, 结果表明, 电压是影响微弧氧化的重要因素, 随着电压的增加, 膜层厚度增加。申恒梅等[18]研究了氧化电压对 Ti75 钛合金表面微弧氧化膜的相组成、形貌、膜厚、显微硬度等性能的影响。结果表明, 微弧氧化膜层主要由锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 组成, 并且随着氧化电压的增加, 锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转化, 膜层变得致密, 膜厚增加, 显微硬度增加。王亚明等[19]研究了微弧氧化电压与频率对陶瓷膜的生长速率、组织形貌和相组成的影响。结果表明, 随电压的升高和频率的减小, 膜层的生长速率增大, 但膜层的表面质量变得粗糙。电压与频率电参数影响膜层的相组成, 随电压的升高和频率的减小, 膜层中锐钛矿相 TiO_2 的相对含量减小, 金红石相 TiO_2 的相对含量增加, 并成为主晶相。于晶等[20]采用微弧氧化工艺在钛合金表面制备出了微弧氧化陶瓷层, 研究了脉冲频率对医用钛合金微弧氧化膜层微观结构和性能的影响。结果表明, 随着脉冲频率的升高, 陶瓷膜表面孔隙率先增大后减小, 平均孔径先减小后增大, 膜层致密度增大, 提高了膜层的耐蚀性。

3.3. 电流密度

微弧氧化过程中,在一定范围内增加电流密度,微弧氧化陶瓷膜的厚度和硬度都有明显提高,电流密度越大,膜层的生长速度越快。

杨喜臻等[21]研究了电流对钛合金微弧氧化陶瓷膜的物相组成的影响,结果表明,在一定的时间范围内,电流的增加有利于钛基体表面生长微弧氧化陶瓷膜层。宫伟兴等[22]研究了 SiC/AZ91 镁基复合材料的微弧氧化行为,在一定范围内,随着电流密度的增加,微弧氧化膜层厚度增加,耐蚀性增加,但电流密度过大,膜层产生微裂纹,耐蚀性下降。李明哲等[23]研究了恒流和梯度电流两种模式对 TC4 钛合金微弧氧化膜的表面形貌、膜厚、粗糙度、显微硬度等性能的影响。结果表明,恒流模式下,随着电流密度增大,氧化膜层终止电压、膜厚和粗糙度逐渐增大,显微硬度先增大后减小;梯度电流模式下,所得氧化膜层较厚,粗糙度较低,显微硬度高,表面孔径较小,且梯度电流模式下制备的氧化膜的综合性能优于恒流模式下制备的氧化膜。

3.4. 占空比

在微弧氧化过程中,脉冲占空比是影响陶瓷膜层质量的重要电化学参量。正脉冲直接影响陶瓷膜内的传质过程,促使陶瓷膜持续生长;负脉冲抑制陶瓷膜在电解液中的溶解作用,使陶瓷膜表面均匀一致[24]。

徐双钱[25]研究了占空比变化对钛合金微弧氧化陶瓷膜层的影响。结果表明,随着占空比的增大,陶瓷膜层中的锐钛矿型二氧化钛向金红石型二氧化钛转化,且陶瓷膜层的表面孔径、粗糙度和膜层厚度也相应增加。蒋成勇等[26]研究了占空比对钛合金微弧氧化生物膜层性能的影响,利用微弧氧化工艺对钛合金表面制备了含钙磷的生物膜层。结果表明,恒压模式下,随着占空比的增大,膜层中钙磷成分含量增加,且生物膜层表面粗糙度和膜厚也呈增加趋势。

3.5. 氧化时间

随着微弧氧化时间的延长,陶瓷膜层厚度增加,但膜层生长速率非线性增加。微弧氧化时间过短,陶瓷膜层太薄;微弧氧化时间过长,容易造成氧化电压过高,烧蚀陶瓷膜层,膜层微孔呈粗大状。微弧氧化时间过短和过长制备的陶瓷膜的性能都达不到保护基体的效果,因此,要得到质量较好的陶瓷膜,必须设置合理的微弧氧化时间。

王伟[27]研究了氧化时间对微弧氧化膜层表面形貌、复合膜厚度、复合膜粗糙度的影响,制备出含有 BN 和 ZrO_2 颗粒的微弧氧化陶瓷膜层。结果表明,随着氧化时间的延长,膜层增厚,膜层生长速率减小,表面微孔数目减小,孔径增大,膜层表面粗糙度增加。项博等[28]在恒定电流下,研究了微弧氧化时间对二氧化钛薄膜微观结构的影响,结果表明,随着氧化时间的增加, TiO_2 陶瓷涂层微孔孔径变大,微孔数量减少,陶瓷涂层粗糙度变大,膜厚增加。朱瑞福等[29]在纯钛表面微弧氧化制备了含 Ca-P 的多孔复合氧化膜,研究了氧化时间对氧化膜形貌、厚度、成分、结构的影响,结果表明,随着氧化时间的增加,微孔的孔径增大,数量增多,氧化膜膜厚增加。氧化膜中锐钛矿相 TiO_2 相对减少,金红石相 TiO_2 相对增多。

3.6. 温度

微弧氧化电解液温度对膜层生长及膜层的力学性能有很大的影响,电解液温度低,微弧氧化起弧电压高,膜层生长速度慢;合适的电解液温度,带电粒子向基体的扩散的速度加快,膜层生长速度加快,膜层微孔孔径减小,孔隙率增大;电解液温度过高,膜层粗糙度增加且加速膜层溶解[30]。因此,在微弧氧化实验过程中,对电解液进行搅拌和增加冷却装置来保证电解液温度适中。

张云霞等[31]研究了温度对锆盐电解液体系中制备的微弧氧化膜层的性能影响,通过动态热机械分析仪研究了 TC4 钛合金表面的微弧氧化膜层与基体结构的热-机耦合载荷失效行为。结果表明,温度对 TC4 钛合金微弧氧化膜层服役失效有重要影响。当升温到 300℃时,膜层与基体开始出现热膨胀系数不稳定而产生热错配残余应力;当温度到达 500℃时,膜层内部出现明显的裂纹,且膜层也在一定程度上与基体发生剥落行为。

3.7. 超声辅助

王凤彪等[32]为了提高钛合金表面微弧氧化(MAO)生物膜层的断裂力学性能,将超声波引入微弧氧化工艺。结果表明,与无超声辅助试样相比,超声辅助的微弧氧化试样膜层致密,膜层厚度增厚,膜层断裂韧性更优。顾艳红等[33]为了提高生物医用钛合金的耐磨性,利用超声波冷锻技术(UCFT)作为预处理,采用微弧氧化技术制备出具有生物活性的微弧氧化膜层。结果表明,超声波冷锻后的钛合金表面晶粒得到细化,平均表面粗糙度仅为 36.98 nm,涂层的显微硬度提高。超声波冷锻技术作为预处理,显著提高了钛合金微弧氧化涂层的耐磨性能。

4. 钛合金微弧氧化膜的基本特性

4.1. 膜基结合性能

朱型广等[34]采用溶胶凝胶工艺在经过微弧氧化预处理的钛基体表面制备出了二氧化钛(TiO_2)-含氟羟基磷灰石(FHA)-羟基磷灰石(HA)梯度结构的生物陶瓷层,采用划痕法测定了膜层与基体的结合力。结果表明,引入梯度结构显著提高了膜层与钛合金基体的结合强度。李健学等[35]研究了钛合金经微弧氧化处理后对氧化瓷层结合强度的影响,结果表明,钛合金经微弧氧化处理后,氧化瓷层与基体结合紧密,膜基结合强度显著提高。Feng C 等[36]将钛合金微弧氧化处理后,再在膜层表面化学沉积 Ni-P-ZrO₂。结果表明,利用微弧氧化陶瓷层多孔结构的机械锁和效应,显著提高了镀层与基体的结合力。冯长杰等[37]在 TC4 钛合金上制备微弧氧化陶瓷膜,然后在膜层上进行化学镀 Ni-P 镀层,利用涂层附着力自动划痕仪和热震试验,研究不同微弧氧化膜层结构对钛合金化学镀 Ni-P 镀层结合性能的影响。结果表明,随着氧化时间的增加,化学镀 Ni-P 镀层与微弧氧化膜的结合性能也随之提高。

4.2. 耐磨性

微弧氧化陶瓷膜层的致密性、厚度和相组成是影响膜层耐磨性的重要因素。

Gaoqiang Xu 等[38]研究了二氧化硅纳米粒子加入电解液对钛微弧氧化膜层机械强度和耐磨性的影响。结果表明,球形二氧化硅纳米粒子均匀地沉积在钛基体表面,显著提高了膜层的机械强度和耐磨性。杜楠等[39]研究了在硅酸钠-六偏磷酸钠体系中添加 1.5 g/L Cr_2O_3 微粒,对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜性能的影响。结果表明,陶瓷膜的表层孔隙中填满了微小的 Cr_2O_3 颗粒,表面微孔数量少;膜层中除了金红石相 TiO_2 、锐钛矿相 TiO_2 和 Al_2TiO_5 相外,还出现了大量的 Cr_2O_3 相。在相同的摩擦磨损条件下,微弧氧化 Cr_2O_3 复合膜的摩擦系数更小、磨损量更低、耐磨性也更好。 Cr_2O_3 颗粒主要通过微弧氧化膜孔隙的填充作用、载荷转移作用及弥散强化作用,来降低复合膜的摩擦系数和表面磨损量,提高其耐磨性。赵晴等[40]研究了在硅酸钠-六偏磷酸钠-钨酸钠电解液中添加 1.5 g/L 六方氮化硼(hBN)微粒,对 TC4 钛合金微弧氧化 hBN 复合膜性能的影响。结果表明,在微弧氧化 hBN 复合膜的表层弥散有 hBN 颗粒,膜层表面只有少量的微孔。添加六方氮化硼(hBN)微粒制备的复合膜提高了膜层的致密性,而且添加六方氮化硼(hBN)微粒降低了摩擦系数,提高了膜层的耐磨性。李玉海等[41]研究了在电解液中分别加入 SiC 和 SiO_2 颗粒,对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜性能的影响。结果表明,在电

解液中添加 SiC 和 SiO₂ 颗粒制备的陶瓷膜层平整而致密,膜厚明显增加。膜层的摩擦系数降低, SiC 和 SiO₂ 颗粒能够明显提高膜层的耐磨性能。

4.3. 耐蚀性

钛合金微弧氧化陶瓷膜层的耐腐蚀性能与其致密层有密切关系[42]。膜层分为过渡层、致密层和疏松层, TiO₂ 致密层阻止钛基体被腐蚀,提高膜层和基体结合强度。

周慧等[43]研究了微弧氧化膜层的组织形态,微弧氧化膜分为3层:过渡层、致密层、疏松层。过渡层与基体凹凸结合,结合牢固;致密层由结合紧密的细小等轴晶构成,没有孔洞和裂纹存在,与过渡层结合良好;疏松层表面起伏不平,与致密层之间存在明显的孔隙,疏松层内虽然存在一些较大的孔洞和细小的裂纹,但这些孔洞和裂纹并没有贯穿整个疏松层。因而微弧氧化陶瓷层对钛合金基体具有良好的保护作用。憨勇的研究认为[44],锐钛矿型的 TiO₂ 更有利于吸附 OH⁻ 和 PO₃⁴⁻,因此,锐钛矿型 TiO₂ 的减少对微弧氧化膜的耐腐蚀性能有显著影响。唐婉霞等[45]研究了磷酸盐浓度对微弧氧化陶瓷膜耐腐蚀性能的影响,结果表明,随电解液浓度升高,氧化膜中 Ca、P 元素含量增多,厚度增厚,羟基磷灰石含量增大,使得表面孔隙率也增大,锐钛矿相 TiO₂ 含量相应降低,表面疏松层比例升高,降低了膜层的耐腐蚀性能。

4.4. 抗高温氧化性

TC4 钛合金基材对 700℃ 以上的高温环境无抵抗力,而微弧氧化处理后的 TC4 钛合金在 700℃~900℃ 范围内抗高温氧化性能提高了 4 倍以上。

郝建民等[46]为提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能,采用微弧氧化技术对 TiAl 合金表面生成的微弧氧化陶瓷层在高温循环氧化条件下的氧化动力学进行了研究。结果表明,经过微弧氧化处理试样的高温氧化动力学曲线呈抛物线规律,其表面的陶瓷氧化膜具有保护性;微弧氧化后 TiAl 合金的使用温度可提高到 1000℃;微弧氧化陶瓷层中的 SiO₂ 能有效抑制 Al₂TiO₅ 在高温下的分解,从而改善了 TiAl 合金的抗高温氧化性。解念锁等[47]研究了微弧氧化对 TC4 钛合金高温抗氧化性能的影响。结果表明,经微弧氧化的 TC4 钛合金高温抗氧化性能明显优于 TC4 钛合金。而且随着微弧氧化时间延长和电压的增大,微弧氧化 TC4 钛合金的高温抗氧化性能也增强。

5. 展望

钛合金微弧氧化陶瓷涂层兼备了阳极氧化膜和陶瓷涂层两者的优点。通过对钛合金进行微弧氧化处理,提高了钛合金表面性能,延长了其使用寿命。但是目前研究深度还存在许多欠缺。为了使微弧氧化技术得到更加广泛应用,还需要在以下几个方面进行深入研究:

1) 加强机理研究。目前,微弧氧化机理尚存争议,科研工作者应进一步做相关理论研究,而且金属复合材料和单质金属材料的微弧氧化过程存在差异,应加强机理研究,明确各自的反应机理,为工艺优化和实际应用提供理论指导。

2) 优化工艺研究[48]针对不同的金属复合材料的成分以及表层形貌和组织结构,设计合理的工艺方案和工艺参数,以提高工作效率和性能。

3) 加强开发循环可持续电解液的研究。为减少成本和电解液的浪费,应计算好反应过程中电解液成分的消耗,及时补充相应的成分。

4) 加强封孔技术研究。微弧氧化陶瓷膜表面存在微孔,应加强研究相应的封孔技术,降低表面孔隙率,使膜层更致密。研制高效节能的电源和开发便携式的小型微弧氧化设备。

参考文献

- [1] Young, C.L. (1968) Activity Coefficients of Solutions of C4-C8 Hydrocarbons in N-Tetracosane and N-Dotriacontane. *Transactions of the Faraday Society*, **64**, 1537-1546. <https://doi.org/10.1039/TF9686401537>
- [2] Yahalom, J. and Zahavi, J. (1950) Electrolytic Breakdown Crystallization of Anodic Oxide Films on Al, Ta and Ti. *Electrochimica Acta*, **15**, 1429-1435. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(70\)80064-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)80064-0)
- [3] Vijha, K. (1971) Sparking Voltages and Side Reactions during Anodization of Valve Metals in Terms of Electron Tunnelling. *Corrosion Science*, **11**, 411-417. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80125-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80125-7)
- [4] Ikonopisov, S. (1977) Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films. *Electrochimica Acta*, **22**, 1077-1082. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80042-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80042-X)
- [5] Albella, J.M., Montero, I. and Martinez-Duart, J.M. (1985) Anodization and Breakdown Model of Ta₂O₅ Films. *Thin Solid Films*, **125**, 57-62. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90395-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90395-5)
- [6] Montero, I., Albella, J.M. and Martinez-Duart, J.M. (1985) Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta₂O₅ Films. *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 814-818. <https://doi.org/10.1149/1.2113964>
- [7] 蒋百灵, 张先锋, 朱静. 铝合金镁合金微弧氧化陶瓷层的形成机理与性能[J]. 西安理工大学学报, 2003, 19(4): 297-302.
- [8] 何思宇. 铝合金表面微弧氧化膜的组织结构与性能[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2012.
- [9] 陈泉志, 唐仕光, 李少波, 黄祖江, 李伟洲, 曾建民. TC4 钛合金微弧氧化膜的高温曝露行为[J]. 材料保护, 2016, 49(8): 24-27+7.
- [10] 马维红, 吴连波, 李兴照. 电解液组成对医用钛合金微弧氧化生物陶瓷层的影响[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(19): 823-826.
- [11] 王永东, 刘万辉, 鲍爱莲. TC4 钛合金表面微弧氧化陶瓷涂层的摩擦学行为[J]. 煤矿机械, 2010, 31(11): 65-67.
- [12] 林修洲, 郑健峰, 林志君, 等. TC4 钛合金微弧氧化涂层的制备与微动磨损性能的研究[J]. 航空材料学报, 2009, 29(2): 43-47.
- [13] 郝国栋. 钛合金微弧氧化陶瓷膜层的制备及高温氧化行为[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [14] 乔丽萍, 江龙发, 黄华德, 曲彪, 张淑芳, 张荣发, 向军淮. 钙盐和氢氧化钾浓度对钛合金微弧氧化膜表面形貌及成分的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1590-1596.
- [15] 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.
- [16] 毕四富, 刘海萍, 马志强, 白清友, 曹立新, 屠振密. Ti75 钛合金微弧氧化膜的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(2): 41-44.
- [17] 李淑华, 程金生, 尹玉军, 辛文彤, 杨润泽. 微弧氧化过程中电流和电压变化规律的探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(3): 4-5+3.
- [18] 申恒梅, 毕四富, 白清友, 曹立新, 刘海萍. 氧化电压和时间对 Ti75 钛合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 36-39.
- [19] 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.
- [20] 于晶, 吴连波, 马维红. 脉冲频率对医用钛合金微弧氧化膜微观结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3): 692-696.
- [21] 杨喜臻, 于思荣. 电流对钛合金微弧氧化合成生物陶瓷膜的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2008, 38(S2): 85-88.
- [22] 宫伟兴. 镁合金与镁基复合材料微弧氧化涂层的制备及其耐腐蚀性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [23] 李明哲, 牛宗伟, 徐明玉. 电流密度对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(7): 283-286.
- [24] 辛铁柱. 铝合金表面微弧氧化陶瓷膜生成及机理的研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [25] 徐双钱. 脉冲占空比对钛合金微弧氧化膜的影响[J]. 甘肃科技, 2017, 33(3): 15-16+11.
- [26] 蒋成勇, 王凤彪, 葛研军. 电源占空比对 TC4 合金微弧氧化生物膜层性能影响[J]. 热处理技术与装备, 2014, 35(2): 15-18.
- [27] 王伟. TC4 钛合金微弧氧化/ZrO₂、BN 复合膜摩擦磨损性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2015.

- [28] 项博, 宋仁国, 李红霞, 郑晓华. 微弧氧化时间对二氧化钛薄膜微观结构与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(10): 129-132.
- [29] 朱瑞富, 王志刚, 王宏元, 肖桂勇, 吕宇鹏, 小林郁. 氧化时间对纯钛表面微弧氧化膜结构特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1825-1829.
- [30] Albosta, M.M.S. and Ma, K.J. (2014) Influence of Electrolyte Temperature on Properties and Infrared Emissivity of MAO Ceramic Coating on 6061 Aluminum Alloy. *Infrared Physics & Technology*, **67**, 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2014.07.009>
- [31] 张云霞, 郝建民, 陈永楠, 陈宏. TC4 钛合金微弧氧化膜层动态热力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(4): 146-148.
- [32] 王凤彪, 刘静凯, 李丽丽, 舒启林. 超声辅助对钛合金表面微弧氧化生物膜层的增韧作用[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(17): 911-916.
- [33] 顾艳红, 马慧娟, 陈玲玲, 杨远航, 刘琦, 刘家浚. Ti6Al4V 钛合金超声波冷锻/微弧氧化涂层的制备及耐磨性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 87-95.
- [34] 朱型广, 赵康, 罗德福, 马楚凡, 曹猛. 钛合金表面 TiO₂-FHA-HA 梯度生物陶瓷涂层的制备[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(4): 812-815.
- [35] 李健学, 张玉梅, 吴国锋, 憨勇, 马晓洁. 钛微弧氧化表面处理对钛瓷结合强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 495-498.
- [36] Feng, C., Hu, S., Jiang, Y., *et al.* (2013) Effects of Micro-Arc Oxidation of Ti₆Al₄V Alloy on Adhesion Property to Electroless Ni-P-ZrO₂, Composite Platings and Their Wear Resistance. *Rare Metal Materials & Engineering*, **42**, 2427-2432. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(14\)60032-1](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(14)60032-1)
- [37] 冯长杰, 王琦, 周雅, 赵晴, 杜楠. TC4 钛合金微弧氧化膜结构对化学镀 Ni-P 镀层结合性能的影响[J]. 航空材料学报, 2011, 31(5): 40-46.
- [38] Xu, G. and Shen, X. (2019) Fabrication of SiO₂ Nanoparticles Incorporated Coating onto Titanium Substrates by the Micro Arc Oxidation to Improve the Wear Resistance. *Surface and Coatings Technology*, **364**, 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.069>
- [39] 杜楠, 王帅星, 赵晴, 等. TC4 钛合金微弧氧化 Cr₂O₃ 复合膜的结构及摩擦磨损性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 43(3): 621-624.
- [40] 赵晴, 王伟, 王力强, 王帅星, 杜楠, 文庆杰. TC4 钛合金微弧氧化六方氮化硼复合膜的结构及摩擦学行为[J]. 材料保护, 2015, 48(6): 1-3+11+6.
- [41] 李玉海, 张勤, 刘馨, 张武. TC4 钛合金微弧氧化复合陶瓷膜制备及耐磨性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(9): 9128-9132.
- [42] 王亚明. 微弧氧化法制备氧化钛基多孔复合生物陶瓷涂层[C]//中国硅酸盐学会特种陶瓷分会. 第十三届全国高技术陶瓷学术年会摘要集. 2004: 1.
- [43] 周慧, 刘正堂, 李争显, 杜继红. 钛合金表面微弧氧化膜及抗氧化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 159-162.
- [44] 憨勇, 徐可为. 微弧氧化生成含钙磷氧化钛生物薄膜的结构[J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 951-956.
- [45] 唐婉霞, 严继康, 吴云峰, 方树铭, 杨钢, 施哲. 磷酸盐浓度对微弧氧化陶瓷膜耐腐蚀性能的影响[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2015, 40(1): 16-22.
- [46] 郝建民, 叶育德, 陈宏, 介万奇. TiAl 合金微弧氧化陶瓷层高温特性的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 24-26+71.
- [47] 解念锁, 武立志. 微弧氧化对 TC4 钛合金高温抗氧化性能的影响[J]. 铸造技术, 2012, 33(4): 416-418.
- [48] 唐仕光, 陈泉志, 李少波, 蒋智秋, 童庆, 黄祖江, 李伟洲. 金属复合材料微弧氧化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 23-31.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org