

铝、镁、钛基材料微弧氧化涂层摩擦学性能研究进展

周 恺, 谢发勤, 吴向清, 王少青

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 铝、镁、钛基材料作为最有代表性的阀金属具有比强度高、加工性能好、生物相容性优异等诸多特点, 被广泛应用于航空航天、汽车、电子通信、医疗等各大行业。但铝、镁、钛基材料摩擦学性能普遍较差。本文综述了利用微弧氧化技术改善铝、镁、钛基材料摩擦学性能的理论基础和应用研究现状; 总结了电解液体系、电参数和反应时间对微弧氧化涂层的表面形貌、成分、组织结构和摩擦磨损性能的影响, 重点介绍了微弧氧化直接复合技术和二次复合技术, 并对未来的应用和发展进行了展望。

关键词: 微弧氧化; 铝; 镁; 钛; 摩擦学性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3753-11

微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO or plasma electrolytic oxidation, PEO) 是一种利用高压下电解液中气体电离, 产生微弧放电, 在热化学、等离子体化学、电化学、扩散反应、高温氧化等综合作用下, 直接在电解液中的阀金属表面原位生长具有高硬度、高结合强度的氧化物陶瓷涂层的表面处理技术^[1-4]。微弧氧化涂层可以作为防护性涂层, 用来提高基体材料的耐腐蚀性能、耐摩擦磨损性能和抗高温氧化性能。越来越多的被用以实现特定的功能, 如提高生物植入材料的生物相容性^[5, 6]和抗菌性^[7, 8]、实现光催化性能^[9, 10]、顺/抗磁性^[11, 12]、亲/疏水性^[13, 14]、隔热性^[15]等。

铝、镁、钛基材料作为最有代表性的阀金属具有比强度高、加工性能好、生物相容性优异等诸多特点, 在航空航天、汽车、电子通信、医疗等各大行业得到了广泛应用。然而铝、镁、钛基材料摩擦学性能普遍较差, 主要表现在摩擦系数大, 粘着磨损严重, 具有强烈的咬合倾向以及耐磨性差, 限制了材料在摩擦学领域的应用。

微弧氧化涂层被用以提高铝、镁、钛基材料的摩擦学性能得到了学者们的高度重视和广泛应用。初期的研究重点是考察电解液体系、电参数以及微弧氧化时间对涂层摩擦磨损性能的影响规律: 电解液体系主要讨论了硅酸盐体系、磷酸盐体系和铝酸盐体系, 电参数包括电源模式、电压、电流、频率、占空比等。近期的研究热点方向则集中在通过制备微弧氧化复合

涂层以提高基体材料的摩擦磨损性能: 一种思路是微弧氧化直接复合技术, 向电解液中添加各种不溶性微纳米颗粒^[16], 通过微纳米颗粒的惰性沉积或与氧化陶瓷层发生活性反应, 改变涂层的表面形貌、成分和组织结构等, 同时赋予涂层优异的减摩抗磨性能。另一种思路是二次复合技术, 利用微弧氧化涂层厚度较厚, 与基体之间结合力大, 表面呈现出多孔状结构等特点, 结合微弧氧化和多种其他表面处理技术制备减摩抗磨复合涂层。现阶段, 包括电镀、化学镀、电泳、磁控溅射、浸渍提拉等多种技术手段都已和微弧氧化进行了有效的结合。

本文系统的综述了微弧氧化技术在改善铝、镁、钛基材料摩擦磨损性能方面的理论基础和应用研究现状。首先归纳了电解液、电参数以及微弧氧化时间对涂层摩擦学性能的影响。其次, 对在电解液中添加各类微纳米颗粒制备复合涂层, 以及将微弧氧化和其他表面处理技术结合制备复合涂层进行了重点的阐述和总结。

1 电解液的影响

微弧氧化大都使用碱性电解液体系, 其具有环境污染小、涂层生长效率高等特点。根据主要涂层生长元素的不同, 最常用的电解液体系可分为硅酸盐体系、磷酸盐体系和铝酸盐体系。较多学者发现电解液种类及构成对微弧氧化涂层摩擦学性能的影响较为显著。

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2018JZ5004)

作者简介: 周 恺, 男, 1984 年生, 博士生, 高级工程师, 西北工业大学航空学院, 陕西 西安 710072, E-mail: zhouk785@163.com

1.1 铝及铝合金

Cheng 等人^[17]在 8 g/L 硅酸钠电解液中制备的 AlCuLi 合金微弧氧化涂层主要由大量的 γ -Al₂O₃ 和少量的 δ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃ 构成；而在 36 g/L 硅酸钠电解液中，虽然涂层生长速率较快，但主要由莫来石和 γ -Al₂O₃ 组成，硬度相对较低，在 10 和 30 N 2 种载荷条件下，耐磨性能均低于 8 g/L 硅酸钠电解液中所制备的涂层。

相比于硅酸盐电解液体系，在铝酸盐体系下制备的铝合金微弧氧化涂层主要由 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 组成，硬度较高，具备更好的耐磨性能^[18]。

在不同浓度的偏铝酸钠溶液中对 AlSi 合金进行微弧氧化，由于基体 Si 会抑制 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变，涂层由大量的 γ -Al₂O₃ 构成。当铝酸钠浓度为 2~16 g/L 时，涂层致密性差，疏松的结构降低了其机械性能。在摩擦过程中，外部多孔层的磨损破坏了涂层的完整性，磨屑又起到微切削的作用，进一步加速了磨损。而当偏铝酸钠浓度为 24 g/L，涂层致密度提高，硬度达到 15 GPa，耐磨性提升^[19]。随着电解液中偏铝酸钠浓度的增加，AlCuLi 合金微弧氧化涂层生长速率变快；同时，由于放电温度升高，涂层中 α -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ 的比例增大，硬度和耐磨性能提高。但当偏铝酸钠浓度由 32 g/L 增大到 56 g/L 时，涂层的孔隙率变大，耐磨性能降低^[18]。

1.2 镁及镁合金

在硅酸盐体系中制备的镁及镁合金微弧氧化涂层一般由 MgO 和 Mg₂SiO₄ 构成^[20, 21]；在磷酸盐体系中制备的涂层则大多由 MgO 和 Mg₃(PO₄)₂ 组成^[20, 22]；当电解液中添加铝酸盐时则会促使 MgAl₂O₄ 的沉积^[22-24]。

随着电解液中硅酸钠浓度从 4 g/L 提高到 8 g/L 时，AZ31 镁合金微弧氧化涂层中的 Mg₂SiO₄ 增多，MgO 减少；同时孔隙率降低，致密度和硬度提高。但 8 g/L 硅酸盐体系制备的涂层粗糙度较大，导致摩擦试验中的体积磨损率大于 4 g/L 硅酸盐体系制备的涂层^[21]。

由于 Mg₂SiO₄ 的硬度大于 Mg₃(PO₄)₂，使得在硅酸盐体系下所制备涂层的硬度高于磷酸盐体系制备的涂层；另外，硅酸盐体系所制备的涂层致密度更高。两方面因素使得硅酸盐体系涂层的耐磨性能更好^[20]。

在硅酸盐和磷酸盐电解液体系中加入 KF，溶液电导增大。在恒流模式下电压降低，放电更加平和。涂层表面缺陷减少，致密性提高，粗糙度降低；同时，涂层的硬度和弹性模量提高，使得耐磨性能提高^[25]。

在磷酸盐和铝酸盐混合体系中制备的 AZ31 镁合金微弧氧化涂层由 MgO 和 MgAl₂O₄ 组成。当偏铝酸钠浓度为 5 g/L 时，涂层的孔隙率和裂纹数最少，硬

度最高，耐磨性能得到明显提升^[23]。在磷酸盐和铝酸盐混合体系中制备的 AM60B 镁合金微弧氧化涂层同样由 MgO 和 MgAl₂O₄ 组成，随着偏铝酸钠浓度的增加，涂层厚度增加，MgAl₂O₄ 相的比列增大，提高了硬度的同时改善了涂层的耐磨性能^[24]。

1.3 钛及钛合金

Yerokhin 等人^[26]分别在硫酸盐 (S)、硅酸盐 (Si)、磷酸盐 (P)、铝酸盐 (Al)、铝酸盐和硫酸盐 (Al+S)、铝酸盐和硅酸盐 (Al+Si)、铝酸盐和磷酸盐 (Al+P) 等 7 种不同的电解液体系中对 TC4 钛合金进行微弧氧化。其中，S 体系的钝化效果较差，不能形成有效的放电击穿。P 体系中，在 12~15 min 时会出现放电自熄现象，涂层厚度仅 6~7 μ m。Si 体系能得到 90 μ m 厚的涂层，但结构疏松多孔，且有剥落和脆性断裂的现象。Al 体系放电相对稳定持久，但因电解液的陈化现象导致涂层部分位置厚度不均匀。Al-S 体系只能得到 2.5 μ m 厚的疏松涂层。Al-Si 体系涂层比单一 Si 体系均匀性好，但仍存在较多微孔，和基体的结合力也较差。Al-P 体系涂层结构致密、表面光滑。在和 SAE 52100 钢的对磨实验中，P 体系涂层在 500 m 的摩擦过程中摩擦系数能保持在 0.18 的较低水平；Al+P 涂层的摩擦系数虽在 350 m 变为 0.6~0.7，但 1000 m 后的体积磨损率仅为 $3.4 \times 10^8 \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，表现出优异的耐磨性能。

Li 等人^[27]发现 Si 体系涂层产生于电解液中离子的沉积，体现出外部生长特性；P 体系涂层则主要是由基体材料的氧化产生，体现了内部生长特性；Si+P 混合体系涂层则出现外部加内部混合生长模式。Si 体系涂层生长速率快，但结构疏松，结合力差。P 体系和 Si+P 体系的生长速率都相对较慢。相比 Si 体系，P 体系和 Si+P 体系涂层的结构更为致密，结合力更强。但在摩擦实验中，Si 体系涂层却体现出更好的耐磨性能。分析涂层的耐磨性由其结构和成分两方面因素决定，Si 体系涂层中的硅氧化合物能提高涂层的耐磨性能，疏松结构的影响则相对较弱。

2 电参数的影响

2.1 铝及铝合金

Hussein 等人^[28]提出在铝合金微弧氧化的放电过程中，根据放电强度和位置的不同，存在 3 种放电模式（见图 1）：金属基体-陶瓷氧化物界面放电（B 型放电），陶瓷氧化物外层放电（C 型放电），陶瓷氧化物表面-电解液界面放电（A 型放电）。其中 B 型放电的强度最大，深度最深；C 型放电的强度次之；A 型放电的强度最小，位置最浅。

不同的双极脉冲电源参数往往会影响到 A、B、C 放电模式, 进而改变涂层的形貌、结构、物相和耐磨性能。

采用双极脉冲电源在 2024 铝合金表面进行微弧氧化。从涂层表面微观形貌可明显辨别出 A、B、C 型放电微孔: 其中 B 型放电微孔附近形貌呈煎饼状, A、C 型放电微孔附近形貌呈泡沫状。随着阴极脉宽从 500 μs 增加到 4000 μs , B 型放电增多, A、C 型放电减少。相应的, 涂层表面孔数量减少和孔径减小, 粗糙度降低。同时涂层致密度提高, 硬度(HV)由 4789.8 MPa 增大到 7484 MPa。在摩擦实验过程中, 体积磨损率随阴极脉宽的增大而减小, 耐磨性能提高^[29]。

Li 等人^[30]也认为在 2024 铝合金表面采用双极脉冲模式进行微弧氧化时存在 A、B、C 型放电, 其中 B 型放电产生绝缘击穿, A、C 型放电则属于气体放电。随着阴极电压增加 (0、40、90、140、190 V), B 型放电增多, A、C 型放电减少。而随着 B 型放电的增多, 涂层粗糙度减小, 致密度提高, 体现出更好的耐磨性能。

Barati 等人^[31]在 NaH_2PO_4 和 K_2ZrF_6 混合电解液体系中采用恒压模式在 7075 铝合金表面制备微弧氧化涂层。随着阳极电压从 425 V 增大到 500 V, 涂层的粗糙度增大。但在摩擦实验过程中, 摩擦系数和磨损率却随着阳极电压的增大而减小。究其原因随着阳极电压的增大, 涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 t-ZrO_2 含量增多, 硬度提高。另外, 随着 t-ZrO_2 相含量增大, 一方面可以提高涂层的断裂韧性, 另一方面在摩擦过程中, 由于热应力和机械应力的协同作用, 会产生 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 的相变, 相变过程产生的压应力能阻止涂层裂纹扩展, 提高耐磨性能。

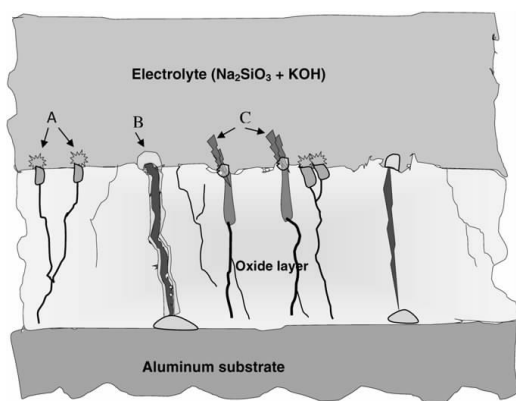


图 1 铝合金微弧氧化放电模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of the discharge models for the PEO process for an Al sample^[28]

当电流密度在 5~15 A/dm^2 范围内增大时, 6063 铝合金微弧氧化涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量随之增多, 硬度提高, 质量磨损率减小, 耐磨性提高。而当电流密度达到 20 A/dm^2 时, 涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量减小, 硬度降低, 质量磨损率增大^[32]。

2.2 镁及镁合金

在单极脉冲模式下, AM60B 镁合金微弧氧化涂层更倾向于生成 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 ; 在双极脉冲模式下, 则更有利于生成 MgO 。虽然 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 的硬度高于 MgO 。但由于在单极脉冲模式下, 涂层的放电微孔和裂纹更大, 致密性小于在双极脉冲模式下得到的涂层, 所以硬度反而较低, 耐磨性较差。另外, 双极脉冲模式下得到的涂层粗糙度较小, 摩擦实验中的摩擦系数也相应更小^[33]。

相比于在直流模式下的持续放电, 双极脉冲模式更好的平衡了放电、熔融、烧结这 3 个过程, 得到的涂层更厚、更致密、硬度更高。从而降低了摩擦系数, 提高了耐磨性能^[34]。

在硅酸盐和磷酸盐 2 种不同的电解液体系对纯镁进行微弧氧化, 均采用 0.060、0.085、0.140 A/cm^2 3 种电流密度进行试验。试验表明, 电流增大均会使涂层的致密度提高, 硬度变大; 在硅酸盐体系中, 电流增大还会提高 Mg_2SiO_4 相比比例, 使涂层硬度增加。两方面因素使得涂层耐磨性能随着电流密度的增大得到改善^[20]。

2.3 钛及钛合金

Quintero 等人^[35]研究, 在同一电解液体系中 (磷酸盐体系、磷酸盐-硅酸盐体系、磷酸盐-硫酸盐体系), 恒压条件下制备的涂层在摩擦实验中的质量磨损率均小于恒流模式下制备的涂层。另外, 在恒压或恒流模式下, 随着电压或电流的增大, 涂层的质量磨损率变大, 耐磨性能下降。

相比于恒压模式, 恒流模式下的单次放电强度更大, 持续时间更久; 而在恒压或者恒流模式下, 随着电压或电流增大, 同样会造成单次放电强度增大、持续时间延长。但这种放电会导致涂层中产生较深的孔隙, 并且会减小基体和涂层界面的平整度, 最终使涂层的耐磨性能下降。

随着微弧氧化电压的增大, 涂层的厚度和粗糙度持续增大。另外, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相增多, 涂层硬度变大。由于粗糙度和硬度两方面的因素, 导致摩擦系数随电压的增大而增大。但同时, 440 V 电压下制备的涂层表面能观察到明显的裂纹和夹杂物。在硬度和表面形貌的共同作用下, 随电压的增大, 涂层的体积磨损率先减小再增大的变化规律^[36]。

3 微弧氧化时间的影响

铝合金和镁合金微弧氧化涂层的厚度随氧化时间的延长增长速度较快^[37, 38], 而钛合金微弧氧化涂层厚度的增长速率则随时间的延长而大幅降低^[39]。同时, 不同沉积时间制备的涂层, 硬度和粗糙度也会有明显的差别, 某些涂层的相成分也会发生变化。不同因素的作用共同影响了涂层最终的摩擦学性能。

3.1 铝及铝合金

Javidi 等人^[40]认为当微弧氧化时间从 10 min 延长到 40 min, 涂层厚度增厚。同时, 表面放电微孔数量减小、孔径变大、粗糙度增加, 导致摩擦系数增大。另外, 由于涂层成分和粗糙度的不同, 微弧氧化 10 min 时涂层的硬度最高, 体现出最好的综合耐磨性能。

Lee 等人^[41]也给出了相似的结论, 通过改变微弧氧化时间, 制备了 50 和 100 μm 2 种不同厚度的涂层。由于 100 μm 涂层的孔隙率更高, 硬度较低, 导致耐磨性能下降。

运用盘-盘摩擦实验方法研究了不同时间制备的 15 和 20 μm 厚涂层的耐磨性能。在 7000 转以前, 15 μm 厚涂层的质量磨损率小于 20 μm 厚涂层。8000 转后 2 种涂层均进入磨损稳定期, 质量磨损率趋于一致^[42]。微弧氧化涂层由内部致密层和外部多孔层组成, 两者结构不同, 甚至在相组成上也会有差别, 两方面因素使得涂层的硬度通常内部高、外部低。在摩擦实验过程中, 质量/体积磨损率会随着实验的进行持续减小, 最终达到稳定^[42, 43]。

3.2 镁及镁合金

微弧氧化时间会直接影响涂层的厚度, 而涂层厚度和对外力的承载能力又有着密不可分的联系^[38, 44]。

Srinivasan 等人^[38]研究认为微弧氧化时间由 10 min 延长至 30 min, AZ91 镁合金微弧氧化涂层厚度由 (10 ± 1) μm 变为 (19 ± 2) μm , 粗糙度由 $0.6\sim 0.7$ μm 变为 $1.1\sim 1.2$ μm 。在和 AISI 52100 钢球对磨时, 在低载荷 (2 N) 情况下, 不同时间制备微弧氧化涂层的摩擦系数和体积磨损率相近; 但在高载荷 (5、10 N) 条件下, 微弧氧化 10 min 制备的涂层很快磨穿失效, 在摩擦系数-时间曲线上能观察到明显的临界点。但微弧氧化 30 min 制备的涂层在低载荷和高载荷条件下摩擦系数和体积磨损率则相对稳定。因为, 薄涂层在高载荷条件下, 容易产生裂纹和剥落, 导致涂层失效。厚涂层则能提供更好的承载能力, 耐磨性能得到改善。

Zhang 等人^[44]分别于 10 和 20 g/L 偏铝酸钠电解液中在 AT62 镁合金表面制备微弧氧化涂层。在 2 种浓度电解液体系中, 沉积 10 min 制备的涂层粗糙度均小于 20 min 制备的涂层。当偏铝酸钠浓度为 10 g/L 时, 在低载荷 (2 N) 情况下, 10 min 微弧氧化涂层的摩擦

系数和体积磨损率均小于 20 min 涂层。但在高载荷 (5 N) 情况下, 10 min 微弧氧化涂层由于厚度较薄, 承载能力较弱, 涂层在摩擦过程中产生剥落, 导致摩擦系数和体积磨损率急剧增加。而微弧氧化 20 min 制备的涂层较厚, 有更好的承载能力, 在低载荷和高载荷情况下, 摩擦系数和体积磨损率均变化不大。当偏铝酸钠浓度为 20 g/L 时, 涂层较厚, 10 和 20 min 所制备微弧氧化涂层均能提供充分的承载能力, 而 10 min 涂层的粗糙度较小, 在低载荷和高载荷情况下, 摩擦系数和体积磨损率均小于 20 min 涂层。

随着微弧氧化时间从 15 min 延长到 60 min, AZ31 镁合金微弧氧化涂层厚度线性增大, 内部的致密层变厚, 结合力变强。但涂层外部多孔层的粗糙度增大, 孔隙率提高。在与 Al_2O_3 球的对磨过程中, 涂层和球体的接触点减少, 导致磨损率上升^[45]。

3.3 钛及钛合金

在 TC4 合金表面进行微弧氧化, 10 min 内制备的涂层生长速率为 3.3 $\mu\text{m}/\text{min}$, 10 min 后的生长速率仅为 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。因此, 对于 30 和 60 min 制备的微弧氧化涂层, 两者厚度相近。但随着沉积时间延长, 一方面微弧氧化放电温度升高, 涂层中金红石比例上升; 另一方面, 涂层和基体的结合力增强。两方面因素导致 60 min 涂层的耐磨性能能明显优于 30 min 涂层^[39]。

随着微弧氧化时间的延长, 涂层的厚度增大, 内部致密层的厚度也随之增大, 耐磨性能提高。但当时间由 60 min 延长到 90 min 时, 放电孔径变大, 涂层变的疏松多孔, 耐磨性能反而下降^[46]。

Chen 等人^[37]通过表面 EDS 分析氧元素和其他元素的比例, 证明涂层含有具有润滑效果的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。而相比于 43 min 微弧氧化时间, 25 min 微弧氧化时间所制备的涂层中, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 相含量更高, 润滑效果更好, 在磨损实验中受到的破坏也更小。

4 微弧氧化直接复合技术

在电解液中添加微纳米颗粒以改善微弧氧化涂层的摩擦学性能得到了广泛的重视。微纳米颗粒的沉积会改变涂层的表面形貌、厚度、致密度、粗糙度、物相等多方面性质。目前的研究现状中, 一般分为沉积硬质颗粒 (如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、 Si_3N_4 、 TiO_2 、WC 等) 和具有润滑效果的软颗粒 (石墨、聚四氟乙烯 (PTFE)、 MoS_2 等) 以制备减摩抗磨复合微弧氧化涂层。表 1 分别列举了在铝、镁、钛基材料微弧氧化涂层中沉积的微纳米颗粒的种类和粒径^[47-71]。

4.1 铝及铝合金

TiO_2 纳米颗粒被添加到 6063 铝合金微弧氧化电

表 1 微弧氧化加入的微纳米颗粒
Table 1 Particles applied in MAO^[47-71]

Substrate	Particles size
Al	TiO ₂ ~ 10 nm ^[47] ; Al ₂ O ₃ ~ 300 nm ^[48] ; Fe several μm ^[49] ; Diamond powder ~ 1.5 μm ^[50] ; Graphite ~ 1 μm ^[51] 、~ 0.7 μm ^[52] ; CNTs diameter of 9.5 nm and a length of ~ 1.5 μm ^[53]
	SiC ~ 40 nm ^[54] , ~ 50 nm ^[55] , ~ 30 nm ^[22] ; WC ~ 80 nm ^[56] ; TiN ~ 20 nm ^[57] ; Si ₃ N ₄ ~ 50 nm ^[58] ; Al ₂ O ₃ ~ 20 nm ^[59] ; Graphite < 100 nm ^[60,61] ; PTFE 180~240 nm ^[62]
	ZrO ₂ 0.2~10 μm ^[63] ; CeO ₂ ~ 50 nm ^[64] ; SiC 7.5~40 nm ^[65] ; Al ₂ O ₃ 7.5~25 nm ^[65] ; Ti ~ 22 nm ^[66,67] ; TiO ₂ 7.5~25 nm ^[65] ; MoS ₂ 500 nm ^[68] ; 0.5~1.0 μm ^[69] ; PTFE 150~500 nm ^[70] ; hBN 1~2 μm ^[71]

解液中。当 TiO₂ 纳米颗粒浓度为 3.2 g/L 时, 涂层致密, 平滑, 孔隙率明显降低, 得到最低的摩擦系数和质量磨损率。当 TiO₂ 纳米颗粒浓度增加到 4.0 g/L 时, 涂层表面会沉积过多的 TiO₂ 颗粒。由于 TiO₂ 硬度小于 α-Al₂O₃, 从而造成涂层硬度和结合力下降, 摩擦系数和质量磨损率均略有增加^[47]。

当在电解液中添加 Al₂O₃ 纳米颗粒时, Al₂O₃ 纳米颗粒主要沉积在 6082-T6 铝合金微弧氧化涂层的外部多孔层, 使得涂层外部硬度提高, 而内部则变化不大。和单一微弧氧化涂层相比, 摩擦系数变化不大, 体积磨损率略有减小^[48]。

铁颗粒通过电泳和扩散方式沉积在 LY2 铝合金微弧氧化涂层中, 使涂层的硬度增大。在和 WC 球的对磨过程中, 单一涂层和复合涂层的质量磨损率均非常小, 但复合涂层的磨痕更窄, 显示出良好的耐磨性能^[49]。

6061 铝合金在硅酸盐和硼酸盐复合电解液中进行微弧氧化, 涂层虽然含有 γ-Al₂O₃ 相, 但生成的非晶相导致硬度(HV)仅有 5900 MPa。在和含铬钢球对磨过程中容易断裂, 导致涂层剥落。而持续剥落的磨屑使得摩擦系数增大, 体积磨损率甚至超过了 6061 铝合金基材。通过在涂层中沉积金刚石颗粒, 一方面可以强化非晶相, 提高硬度, 减少裂纹, 使其在滑动摩擦过程中不容易断裂; 另一方面, 使涂层和对磨球的接触面积增大, 减小了单位面积载荷。两方面因素使涂层的摩擦系数下降, 从而提高耐磨性能^[50]。

通过在电解液中添加具有润滑效果微纳米颗粒, 如: 石墨和碳纳米管, 制备具有自润滑效果的复合涂层也能明显改善铝合金的减摩性能。

当石墨颗粒沉积在微弧氧化涂层中时, 虽然涂层硬度减小, 但摩擦系数却显著降低。含石墨颗粒自润

滑微弧氧化涂层的润滑机理可从两方面进行解释: (1) 同层石墨原子之间的 σ 键能很强, 但层与层之间的 π 键很弱。这种相对较弱的结合力和摩擦过程中的剪切力使得涂层和摩擦副之间的石墨颗粒会沿着滑动方向这一择优取向进行排列 (图 2), 进而产生润滑效果。(2) 石墨颗粒减小了涂层和对磨球之间的亲和力, 降低了摩擦过程中的拉应力和剪切应力, 延迟了裂纹和磨屑的产生^[51, 52]。

将碳纳米管添加到电解液中, 获得的涂层更为致密, 并有利于提高涂层中 α-Al₂O₃ 的含量, 使硬度增加, 磨损率降低。但涂层和基体原本平直的界面变为波浪形, 造成摩擦系数波动增大^[53]。

4.2 镁及镁合金

在镁合金微弧氧化涂层中沉积 SiC 纳米颗粒, 能明显提高涂层的硬度, 降低涂层的磨损率。但在不同的电解液体系和 SiC 纳米颗粒浓度条件下, 涂层的表面形貌变化不一致, 在 AZ91D 微弧氧化涂层中沉积 SiC 纳米颗粒后, 表面孔隙率降低, 最大孔径由 6 μm 减小为 3 μm^[54]。而在 AZ31 镁合金微弧氧化涂层中沉积 SiC 纳米颗粒则对涂层表面形貌影响不大^[22, 55]。

Nasiri 等人^[22]认为 SiC 会参与到摩擦过程中, 在涂层和对磨材料之间发生滚动, 降低两者之间的摩擦切应力, 使得摩擦系数降低并保持稳定; 同时由于 SiC 的超高硬度, 在摩擦过程中能起到抗磨的作用。

Yu 等人^[55]认为同样条件下制备的涂层, 甚至同一个涂层上不同位置会体现出不同的耐磨性能。因为单一微弧氧化涂层中往往存在一些缺陷点, 使得涂层在摩擦过程中很快失效, 而沉积 SiC 纳米颗粒后能消除缺陷点, 保证涂层耐磨性能的一致性。

相比于 SiC, 在 AZ31B 镁合金微弧氧化涂层中沉积 WC 颗粒不能提高涂层硬度, 但 WC 均匀分布在整个涂层中, 提高了涂层的致密度, 使得摩擦系数降低, 磨损率减小^[56]。

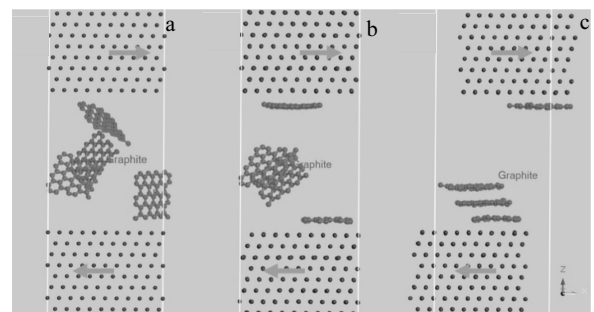


图 2 摩擦配对接触面分子动力学模拟图

Fig.2 Snapshots of the interface between the surfaces of friction pairs at the end of MD simulations: (a) 0 ps, (b) 30 ps, (c) 90 ps^[52]

纳米颗粒浓度对沉积过程和最终涂层的性能有很重要的影响。对于沉积了 TiN 纳米颗粒的 MA8 镁合金微弧氧化涂层,当 TiN 浓度由 1 g/L 增大到 3 g/L 时,耐磨性能随之提高。但当 TiN 浓度达到 4 g/L 时,由于颗粒聚集,所生成涂层的脆性更高,涂层和基体的结合强度和机械性能下降,导致耐磨性能降低^[57]。

在 AZ31 镁合金电解液体系中加入 Si₃N₄ 纳米颗粒, Si₃N₄ 会和 MgO 反应生成 Mg₂SiO₄, 使得涂层的硬度和弹性模量增大,耐磨性能提高。但随着 Si₃N₄ 浓度的增大,表面的孔隙率和粗糙度均有上升的趋势,当 Si₃N₄ 浓度达到 4 g/L,孔隙率和粗糙度的上升导致涂层硬度下降,磨损率上升^[58]。

Asgari 等人^[59]认为 Al₂O₃ 纳米颗粒会在 AZ31 镁合金微弧氧化涂层中的“优先位置”沉积,如孔洞和裂缝处。这些“优先位置”会随着电解液中 Al₂O₃ 浓度的增加而减少。另外,过大的 Al₂O₃ 浓度会引起纳米颗粒的聚集。因此提出了饱和浓度的概念,超过饱和浓度继续增加电解液中 Al₂O₃ 纳米颗粒的浓度,并不能提高涂层的耐磨性能。

将具有润滑性质的固体润滑剂,如石墨和 PTFE 加入镁合金电解液中制备自润滑复合涂层也得到了深入的研究。EV31A、AZ91、AZ80 镁合金微弧氧化涂层和 52100 钢球对磨过程中,对磨球会发生氧化磨损,生成的铁氧化物会转移到涂层表面,形成摩擦转移层^[60,61]。当涂层中沉积了石墨时,石墨会在摩擦过程中不断释放。释放出的非晶碳和铁氧化物形成了更加致密、均匀、剪切应力更低的摩擦转移层。这样的摩擦转移层降低了涂层的摩擦系数,改善了涂层的耐磨性^[61]。

在 AZ91 镁合金电解液中加入 PTFE 悬浊液,用非离子表面活性剂对其进行分散。由于表面活性剂影响了表面能,同时,PTFE 悬浊液使电解液粘度增大,使得在微弧氧化过程中产生的大量氧气气泡在涂层表面停留时间延长并持续长大。在气泡边缘随之会产生强电场,场致放电产生的高温高压使涂层快速生长,并同时沉积大量的 PTFE,形成山脊状突起物。在摩擦过程中,山脊中的长链 PTFE 分子会形成低剪切应力的涂层,降低摩擦系数^[62]。

4.3 钛及钛合金

当在 TC4 微弧氧化电解液中添加 ZrO₂ 颗粒时,一部分 ZrO₂ 颗粒会惰性沉积在涂层表面,另一部分会和 TiO₂ 反应生成 ZrTiO₄,使得涂层的硬度增加。在摩擦过程中,ZrO₂ 纳米颗粒会脱落并进入涂层表面孔洞中,起到自修复的作用,同时增加了涂层和对磨钢球之间的接触面积,减小了单位接触面积载荷,降低了涂层的磨损量^[63]。

稀土 CeO₂ 颗粒也能提高纯钛表面微弧氧化涂层的硬度,颗粒优先沉积在微孔和裂缝处,使涂层的粗糙度减小,但当 CeO₂ 浓度达到 50 g/L 时,部分颗粒粘结于涂层表面,粗糙度略有上升,摩擦过程中的摩擦系数随之增大^[64]。和 Yu 等人^[55]研究结果相似,认为加入 CeO₂ 纳米颗粒可消除单一涂层中存在的缺陷点。

Shokouhfar 等人^[65]在纯钛微弧氧化电解液中分别添加 SiC、Al₂O₃、TiO₂ 3 种纳米颗粒。3 种纳米颗粒的沉积都会减小涂层粗糙度,降低摩擦系数。同时纳米颗粒也扮演了涂层中的强化第二相的角色,使涂层硬度提高。但相比较而言,TiO₂ 纳米颗粒的硬度小于 SiC 和 Al₂O₃,得到得复合涂层的硬度也相对较小。但 TiO₂ 纳米颗粒沉积量最大,所得涂层的致密度最高,摩擦系数最低,体积磨损率最小。

Sharifi 等人^[66,67]还研究了 2 种医用腐蚀抑制剂:酮康唑(ketoconazole)和阿替洛尔(atenolol)对 Al₂O₃ 纳米颗粒复合涂层的影响。加入腐蚀抑制剂后,Al₂O₃ 纳米颗粒的沉积量更大,涂层孔隙率更小,致密度提高。硬度和弹性模量比例的增大意味着涂层断裂韧性提高,摩擦过程不容易出现脱落现象,耐磨性能更好。

固体润滑剂 MoS₂ 的结构是 Mo 原子夹杂在 S 原子层之间,S 原子层之间微弱的范德华力使 MoS₂ 具有润滑效果^[68],被引入微弧氧化涂层后,一方面能提高涂层的结合强度,另一方面能降低摩擦切应力和摩擦系数。Mu 等人^[69]发现片状 MoS₂ 主要分布在涂层的微孔中(图 3)。单一涂层较高的摩擦系数会增大摩擦切应力,导致涂层脆性断裂,引起磨粒磨损。而复合涂层在摩擦过程中,MoS₂ 会部分转移到对磨球表面起到润滑效果,使摩擦系数一直保持为 0.12 左右,摩擦切应力很小,磨损率降低。

PTFE 也被引入涂层以降低摩擦系数。和钢球在 5 N 的载荷作用下,单一涂层的摩擦系数为 0.8,加入 PTFE 的复合涂层的摩擦系数则降低至 0.4~0.5^[70]。

六方氮化硼(hBN)的层状结构使其具有润滑效果,但不同于 MoS₂ 和 PTFE,hBN 的耐高温效果更好。在 TC4 基体的微弧氧化涂层中沉积微米级 hBN 颗粒,涂层的致密度和结合力提高,摩擦系数降低。将表面预磨 5 μm 后,摩擦过程中接触方式由涂层突起物和 Si₃N₄ 球接触变成了平面和 Si₃N₄ 球接触,摩擦系数进一步降低^[71]。

5 微弧氧化二次复合技术

微弧氧化涂层表面粗糙度相对较大,摩擦过程摩擦系数普遍较高;但同时涂层厚度较厚,与基体结合力强,硬度较高,表面呈现出多孔状结构等特点,使

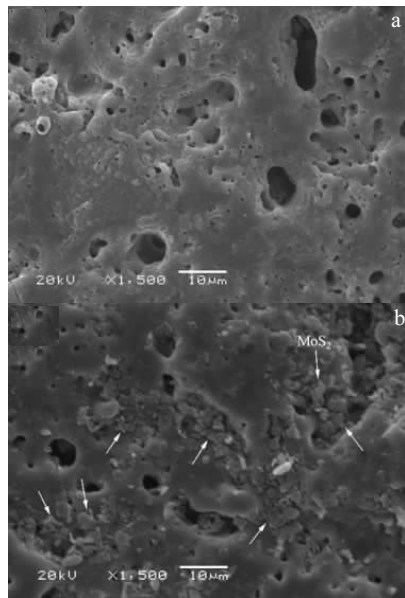


图 3 TiO₂ 和 TiO₂/MoS₂ 复合微弧氧化涂层表面微观形貌

Fig.3 Surface morphologies of TiO₂ coating (a) and TiO₂/MoS₂ (b) composite coating^[69]

得微弧氧化非常适合与其他涂层结合制备复合涂层。近年来,学者采用了包括电镀、化学镀、电泳、磁控溅射、浸渍提拉等多种方式制备复合涂层以改善基体材料的摩擦学性能。

5.1 铝及铝合金

类金刚石涂层(DLC)具有高硬度、高弹性模量、低摩擦系数、耐磨损以及良好的真空摩擦学特性。Nie等人^[72]利用等离子体浸没式离子注入技术在微弧氧化涂层上继续沉积DLC涂层。一方面,DLC涂层在提高硬度的同时降低了摩擦系数;另一方面,微弧氧化中间层也给DLC涂层提供了必要的负载能力,延长了DLC涂层的使用寿命。

Zhou等人^[73]在2024铝合金表面利用反应RF磁控溅射沉积了CrN涂层,复合涂层保留了微弧氧化过程产生的多孔结构,硬度则因为CrN和Cr₂N相的存在比微弧氧化涂层高出3倍。在空气中的摩擦系数由0.74~0.87下降至0.65~0.72;在水中的摩擦系数由0.57~0.72下降至0.36~0.58;在油中的摩擦系数则由0.11~0.24下降至0.08~0.20。

Zhu等人^[74]利用耐高温油脂对AlSi合金微弧氧化涂层进行封孔处理。封孔后的涂层在微动摩擦过程中混合滑移区消失,滑移区则向低振幅方向移动。微动磨损机理的改变减少了裂纹产生和扩展的几率,减轻了涂层的微动磨损。同时,封孔后涂层的硬度不变,树脂润滑性使涂层的摩擦系数降低,耐磨性能提高。

Li等人^[29]在2024铝合金表面制备微弧氧化涂层,再将其浸入熔融的液体石蜡中制备自润滑复合涂层。复合涂层的摩擦系数降低至0.1~0.25,磨损率减小。实验中采用不同的负电压脉宽,可制备出不同孔径和孔隙率的微弧氧化涂层,孔径和孔隙率越小,液体石蜡越难渗入涂层,会造成摩擦系数小幅上升。

5.2 镁及镁合金

PTFE化学稳定性高、老化寿命长、绝缘性能好、疏水性强,尤其是具有良好的润滑性能。近年来,学者们采用多种技术在镁合金微弧氧化涂层表面制备PTFE自润滑涂层。

Gnedkov等人^[75, 76]采用摩擦方式将PTFE引入MA8镁合金微弧氧化涂层,PTFE层厚约1.5µm。由于PTFE的化学惰性,复合涂层和对磨球之间的化学作用大幅降低;摩擦过程中接触面积也不会发生变化,摩擦系数稳定在0.04,减摩效果非常明显。

摩擦方法简单易行,但不适用于大尺寸或复杂形状工件的处理。Gnedkov等人^[77]选择在MA8镁合金表面先制备微弧氧化涂层,再采用电泳沉积PTFE。PTFE层厚度随电泳时间的延长而增厚,复合涂层的耐磨性能也随之提高。

浸渍法经常被用于微弧氧化表面制备有机封孔层。将制备好的MA8镁合金微弧氧化涂层浸入PTFE溶液中,PTFE沉积后在热处理过程中软化并深入微弧氧化涂层的微孔中,得到表面致密平整的复合涂层,比磨损率相比单一微弧氧化涂层降低3~4个数量级^[78, 79]。

Castellanos等人^[80]也采用浸渍法在AZ91D表面制备PTFE涂层,复合涂层表面仍能观察到微弧氧化的放电微孔。

Lin等人^[81]利用HF酸浸泡技术直接处理ZK60镁合金微弧氧化涂层,处理后涂层厚度不变,表面微孔形貌消失,但出现了龟裂纹,生成了MgF₂非晶相。处理后涂层的耐磨性和微弧氧化层相近,但明显优于直接在Mg合金表面制备的MgF₂涂层。

Rapheal等人^[82]在230D镁合金微弧氧化涂层表面先喷涂Al粉和Al₂O₃粉,再进行激光合金化处理。激光处理过程中,微弧氧化涂层完全熔融分解,和固溶的Al及Al₂O₃生成了结构均一的复合涂层。复合涂层的摩擦系数低于微弧氧化涂层,有一定的减摩效果;但硬度较低,耐磨性相对较差。

Tazegul等人^[83]采用冷喷涂技术在AZ91D镁合金上制备一层Al₂O₃掺杂的Al涂层,在涂层上进行微弧氧化得到复合涂层。复合涂层以α-Al₂O₃和λ-Al₂O₃为主,硬度和结合力都高于单一的微弧氧化涂层,摩擦系数和磨损率下降。

Cui 等人^[84]在 AZ91D 微弧氧化涂层上制备了 92 μm 厚的烘干涂层，复合涂层较微弧氧化涂层耐磨性提高。

5.3 钛及钛合金

在 TC4 钛合金微弧氧化涂层表面利用非平衡磁控溅射沉积的硬质 CrN 涂层和直接在 TC4 钛合金上沉积的 CrN 涂层相比：当压痕载荷为 10 g 时，两者努氏硬度相当；而当压痕载荷提高为 50 和 100 g 时，复合涂层的努氏硬度明显高于单一涂层。和 SAE 52100 钢的球盘摩擦实验也证明，在高应力条件下，在 TC4 钛合金软基体上沉积 CrN 硬涂层需要有微弧氧化中间层提供必要的负载能力^[85]。

冯等人^[86]在 TC4 钛合金微弧氧化涂层表面化学镀 ZrO₂ 掺杂的 Ni-P 涂层。Ni-P 涂层会深入到微弧氧化的放电微孔中，形成机械锁固的结构（图 4）。划痕和 500 °C 热震实验证明，随着微弧氧化时间延长，涂层孔径和粗糙度增大，机械锁固的结构形式得到加强，复合涂层的结合力提高。同时，ZrO₂ 的掺杂提高了涂层硬度，在和 GCr15 钢球的对磨实验中，复合涂层只有表面的微凸体发生磨损，体现出非常优异的耐磨性能。

Tao 等人^[87]在纯钛表面先通过微弧氧化制备涂层，再对其等离子体渗氮。一方面，生成的 TiN 相使得涂层的硬度上升；另一方面，渗氮后的涂层更加平整，粗糙度更低。

Jin 等人^[88]分别在 600 和 800 °C 对纯钛微弧氧化涂层进行热处理，热处理后涂层中的锐钛矿相转变为硬度更高、稳定性更好的金红石相。但由于再结晶和新相生成过程中伴随的热应力，热处理后的涂层表面出现裂纹，粗糙度变大。粗糙度的提高导致摩擦系数的上升，但涂层硬度的提高使体积磨损率减小。

Martini 等人^[89]利用气溶胶喷涂的方法在微弧氧化涂层表面沉积了 PTFE 涂层以提高润滑性能。在低载荷（5~10 N）摩擦条件下，产生的 PTFE 磨屑粘附在磨痕表面起到润滑的效果，但由于载荷较小，PTFE 磨屑会逐步被挤出磨痕，摩擦系数上升。在中载荷（30~50 N）条件下，对磨钢球材料会转移到涂层表面，形成含 PTFE 的摩擦转移层，转移层非常稳定，起到了良好的润滑效果。在高载荷（120 N）条件下，含 PTFE 的摩擦转移层很快被磨穿，摩擦系数上升。

Arslan 等人^[90]结合闭合场非平衡磁控溅射和微弧

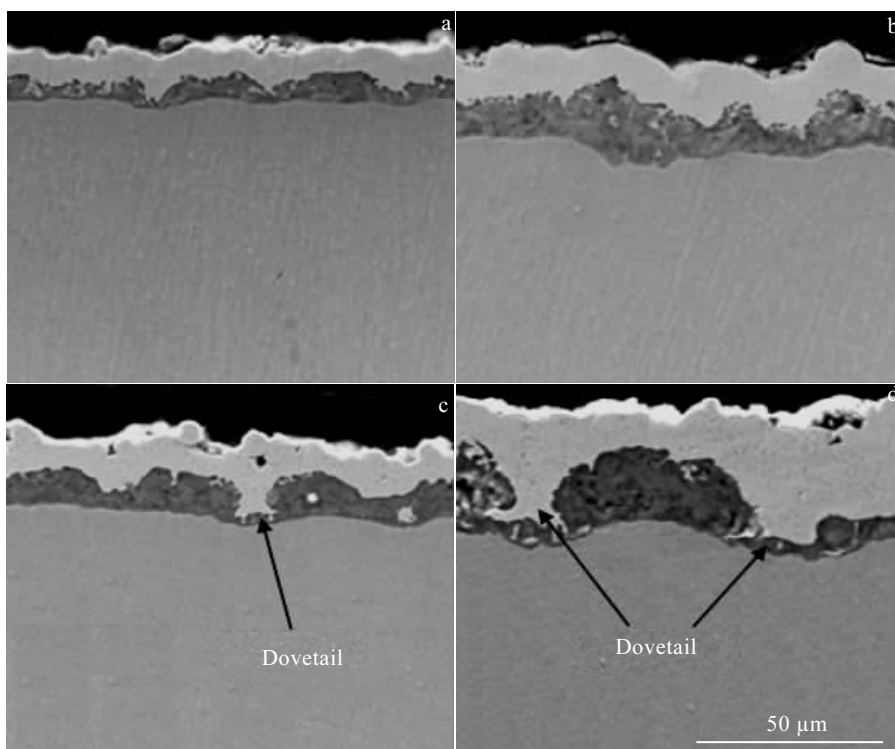


图 4 微弧氧化-化学镀复合涂层截面微观形貌变化

Fig.4 Cross-sectional microstructures of the MAO coatings treated for different time after electroless Ni-P-ZrO₂ composite plating: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min^[86]

氧化涂层技术在 TC4 钛合金表面制备 DLC 复合涂层。微弧氧化涂层和 TC4 钛合金之间、DLC 涂层和微弧氧化涂层之间都属于冶金结合。微弧氧化涂层解决了 DLC 硬涂层和 TC4 软基体之间的机械不相容性,提高了涂层对载荷的承载能力。DLC 涂层的高硬度和润滑性则使涂层在和 Al_2O_3 小球的对磨过程中,摩擦系数始终稳定在 0.1,比磨损率仅为 $13 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。

为了在较宽的温度范围内实现润滑性能。Qin 等人^[91]先在 TC4 钛合金表面制备微弧氧化涂层,再电镀银层,最后刷涂 MoS_2 。350 °C 以下,由于 MoS_2 的自润滑性能,摩擦系数保持在 0.18。600 °C 时,最外层的 MoS_2 氧化生成 MoO_3 , MoO_3 和银反应生成 Ag_2MoO_4 高温润滑剂,降低了高温下的磨损率。

碱性电解液中微弧氧化放电较强,结晶度很高,但涂层中存在孔洞,和基材的结合力相对较弱。而在酸性电解液中微弧氧化虽然放电微弱,但涂层致密度高,和基材的结合力强。Tsunekawa 等人^[92]先在碱性电解液进行微弧氧化,制备出厚度为 14 μm 的结晶层,再在酸性电解液体系下进行微弧氧化,在结晶层下又形成了 2 μm 的非晶层。两步微弧氧化既保留了在碱性电解液中的得到的高结晶度和高硬度,保证了涂层的耐磨性能;又通过在酸性电解液中的微弧氧化过程提高了涂层和基材的结合力。

6 结束语

提高摩擦学性能是铝、镁、钛基材料最亟待解决的问题之一。而通过微弧氧化技术提高基体合金减摩抗磨性能主要是从以下 4 个技术角度出发:(1) 提高基体材料的表面硬度;(2) 改变基体材料表面的化学性质;(3) 降低材料表面粗糙度和摩擦系数;(4) 引入残余压应力,抑制摩擦过程中的裂纹生长。

综上所述,认为微弧氧化涂层在提高材料减摩耐磨性能领域的主要发展趋势在于制备高性能复合涂层。基于此观点,列举了一些存在的问题,并提出了几点设想:

1) 对于直接复合微弧氧化涂层,现有文献或加入硬陶瓷颗粒,提高涂层耐磨性能,或加入软颗粒,赋予涂层减摩效果。在电解液中能否同时添加多种不同性质的微纳颗粒,赋予涂层更加丰富和优异的减摩耐磨性能仍值得进一步摸索。

2) 电解液中微纳米颗粒的浓度会直接影响复合微弧氧化涂层的形貌结构和摩擦学性能。随着微弧氧化反应的进行,电解液中已添加的微纳米颗粒浓度是否会发生变化,是否会对涂层性质产生影响,仍然是研究中的空白。

3) 应充分利用微弧氧化涂层硬度高、结合力强、表面多孔等特点,结合更多种的表面处理技术制备不同类型的二次复合涂层,以提高长效耐磨性能。

4) 本研究中的摩擦学实验大多数是在室温下进行,但铝、镁、钛基材料有很多高温应用工况。因此,微弧氧化涂层在高温下的摩擦学性能仍有待深入研究。通过理论分析,设计特定成分和结构的复合微弧氧化涂层,扩大涂层减摩耐磨的适用温度范围,也是非常重要的研究方向。

参考文献 References

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al.* *Surface and Coatings Technology* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2): 73
- [2] Barati Darband G, Aliofkhaezai M, Hamghalam P *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(1): 74
- [3] Matykina E, Arrabal R, Mohedano M *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(7): 1439
- [4] Rudnev V S, Lukiyanchuk I V, Vasilyeva M S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 1219
- [5] Wang X, Li B, Zhou L *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 215: 339
- [6] Terleeva O P, Sharkeev Y P, Slonova A I *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(6): 1723
- [7] Zhang R, Liu X, Xiong Z *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(8): 9711
- [8] Santos-Coquillat A, Gonzalez T R, Mohedano M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 454: 157
- [9] Stojadinović S, Tadić N, Radić N *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 528
- [10] Jiang H, Shao Z, Jing B. *Procedia Earth and Planetary Science*[J], 2011(2): 156
- [11] Rudnev V S, Lukiyanchuk I V, Adigamova M V *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 23
- [12] Jagminas A, Ragalevičius R, Mažeika K *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14(2): 271
- [13] Bayati M R, Molaei R, Zargar H R *et al.* *Materials Letters*[J], 2010, 64(22): 2498
- [14] Gnednikov S V, Sinebryukhov S L, Egorokin V S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 1241
- [15] Shen X W, Nie X Y, Hu H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 207: 96
- [16] Lu X P, Mohedano M, Blawert C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 1165
- [17] Cheng Y L, Xue Z G, Wang Q *et al.* *Electrochimica Acta*[J],

- 2013, 107: 358
- [18] Cheng Y L, Cao J H, Mao M K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 74
- [19] Xie H J, Cheng Y L, Li S X *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(2): 336
- [20] Durdu S, Usta M. *Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 774
- [21] Aktuğ S L, Durdu S, Kutbay I *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(1, Part B): 1246
- [22] Nasiri V H, Ebrahimi-kahrizsangi R, Kasiri-asgarani M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 683: 241
- [23] Li H, Lu S T, Qin W *et al. Acta Astronautica*[J], 2015, 116: 126
- [24] Li X, Liu X, Luan B L. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(21): 9135
- [25] White L, Koo Y, Neralla S *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2016, 208: 39
- [26] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 130(2): 195
- [27] Li Q, Yang W, Liu C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 316: 162
- [28] Hussein C R O, Nie X, Northwood D O *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2010, 43(10): 105 203
- [29] Li Z W, Di S C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 719: 1
- [30] Li Q B, Liang J, Liu B X *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 297: 176
- [31] Barati N, Meletis E I, Golestani Fard F *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 356: 927
- [32] Xiang N, Song R G, Zhuang J J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(3): 806
- [33] Hussein R O, Northwood D O, Su J F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 215: 421
- [34] Jin F, Chu P K, Xu G *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2006, 435-436: 123
- [35] Quintero D, Galvis O, Calderón J A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 283: 210
- [36] Xu J L, Liu F, Luo J M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(1): 22
- [37] Chen Y, Cheng T, Nie X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 578: 336
- [38] Srinivasan P B, Blawert C, Dietzel W. *Wear*[J], 2009, 266(11-12): 1241
- [39] Cheng Y L, Wu X Q, Xue Z G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 217: 129
- [40] Javidi M, Fadaee H. *Applied Surface Science*[J], 2013, 286: 212
- [41] Lee J M, Kang S B, Han J. *Wear*[J], 2008, 264(1-2): 75
- [42] Jiang Y, Zhang Y, Bao Y *et al. Wear*[J], 2011, 271(9-10): 1667
- [43] Krishna L R, Purnima A S, Sundararajan G. *Wear*[J], 2006, 261(10): 1095
- [44] Zhang P, Nie X, Hu H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(5): 1508
- [45] Durdu S, Bayramoğlu S, Demirtaş A *et al. Vacuum*[J], 2013, 88: 130
- [46] Durdu S, Usta M. *Ceramics International*[J], 2014, 40(2): 3627
- [47] Li H X, Song R G, Ji Z G. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 406
- [48] Arrabal R, Mohedano M, Matykina E *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 64
- [49] Jin F, Chu P K, Tong H *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 253(2): 863
- [50] Tran Q P, Chin T S, Kuo Y C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 751: 289
- [51] Ma K J, Al Bosta M M S, Wu W T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 259: 318
- [52] Yin B, Peng Z, Liang J *et al. Tribology International*[J], 2016, 97: 97
- [53] Yürektürk Y, Muhaffel F, Baydoğan M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 83
- [54] Wang S Y, Si N C, Xia Y P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(6): 1926
- [55] Yu L, Cao J, Cheng Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 276: 266
- [56] NasiriVatan H, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Asgarani M K. *Tribology International*[J], 2016, 98: 253
- [57] Mashtalyar D V, Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(5): 461
- [58] Lou B S, Lin Y Y, Tseng C M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 332: 358
- [59] Asgari M, Aliofkhaezrai M, Darband G B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309: 124
- [60] Pezzato L, Angelini V, Brunelli K *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(2): 259
- [61] Tonelli L, Pezzato L, Dolcet P *et al. Wear*[J], 2018, 404-405: 122
- [62] Chen Y, Lu X P, Blawert C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 337: 379
- [63] Li H, Sun Y Z, Zhang J. *Applied Surface Science*[J], 2015, 342: 183

- [64] Aliofkhazraei M, Gharabagh R S, Teimouri M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 376
- [65] Shokouhfar M, Allahkaram S R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309: 767
- [66] Sharifi H, Aliofkhazraei M, Darband G B *et al. Tribology International*[J], 2016, 102: 463
- [67] Sharifi H, Aliofkhazraei M, Darband G B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 304: 438
- [68] Chang F C, Wang C J, Lee J W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 303: 68
- [69] Mu M, Liang J, Zhou X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 214: 124
- [70] Aliasghari S, Skeldon P, Thompson G E. *Applied Surface Science*[J], 2014, 316: 463
- [71] Ao N, Liu D, Wang S *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(10):1071
- [72] Nie X, Wilson A, Leyland A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 131(1): 506
- [73] Zhou F, Wang Y, Liu F *et al. Wear*[J], 2009, 267(9-10): 1581
- [74] Zhu M H, Cai Z B, Lin X Z *et al. Wear*[J], 2009, 267(1-4): 299
- [75] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Mashtalyar D V *et al. Vacuum*[J], 2015, 120: 107
- [76] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Mashtalyar D V *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 85: 52
- [77] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Mashtalyar D V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 283: 347
- [78] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Mashtalyar D V *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 111: 175
- [79] Mashtalyar D V, Nadaraia K V, Sinebryukhov S L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(7): 661
- [80] Castellanos A, Altube A, Vega J M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 278: 99
- [81] Lin X, Tan L L, Wan P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 232: 899
- [82] Rapheal G, Kumar S, Blawert C *et al. Wear*[J], 2011, 271(9-10): 1987
- [83] Tazegul O, Muhaffel F, Meydanoglu O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 168
- [84] Cui X J, Li M T, Yang R S *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 91
- [85] Nie X, Leyland A, Matthews A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 133-134: 331
- [86] Feng Changjie(冯长杰), Hu Shuilian(胡水莲), Jiang Yuanfei(江鸢飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2427
- [87] Tao X W, Yao Z J, Luo X X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 718: 126
- [88] Jin F, Chu P K, Wang K *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2008, 476(1-2): 78
- [89] Martini C, Ceschini L, Tarterini F *et al. Wear*[J], 2010, 269(11-12): 747
- [90] Arslan E, Totik Y, Demirci E E *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 214: 1
- [91] Qin Y, Xiong D, Li J *et al. Materials & Design*[J], 2016, 107: 311
- [92] Tsunekawa S, Aoki Y, Habazaki H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(19): 4732

Research Progress on Tribological Properties of Micro Arc Oxidation Coatings on Aluminum, Magnesium and Titanium Based Materials

Zhou Kai, Xie Faqin, Wu Xiangqing, Wang Shaoqing
(Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: As the most representative valve metal, aluminum, magnesium and titanium based materials have many characteristics such as high specific strength, good processing performance and excellent biocompatibility. They are widely used in aerospace, automotive, electronic communication, medical and other major industries. However, the tribological behavior of aluminum, magnesium and titanium based materials is generally poor. This paper reviews the theoretical basis and application research status of micro-arc oxidation technology to improve the tribological behavior of aluminum, magnesium and titanium based materials. The effects of electrolyte systems, electrical parameters and micro-arc oxidation time on the morphology, composition, microstructure and tribological behavior of micro-arc oxidation coatings are summarized. The direct composite technology and secondary composite technology of micro-arc oxidation are introduced. Finally, the future application and development are prospected.

Key words: micro arc oxidation; aluminum; magnesium; titanium; tribological properties

Corresponding author: Xie Faqin, Ph. D., Professor, College of Aeronautics, Institute of Corrosion and Protection, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: fqxie@nwpu.edu.cn