

## 添加 $K_2ZrF_6$ 对 LY12 铝合金微弧氧化膜层结构调制及隔热性能影响

张欣盟, 陈东方, 巩春志, 杨士勤, 田修波

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 基于  $K_2ZrF_6$  在碱性溶液中形成负电  $Zr(OH)_4$  颗粒的作用机理, 在添加  $K_2ZrF_6$  的  $Na_2SiO_3$ -KOH 溶液中, 对 LY12 铝合金表面进行微弧氧化处理. 利用扫描电镜(SEM)、能谱(EDX)和 X 射线衍射仪(XRD)探讨了  $K_2ZrF_6$  添加剂对成膜速率、膜层形貌及结构的调制作用, 并借助热阻隔性能测试评价了不同溶液中所形成膜层的热阻隔效果. 结果表明, 溶液中添加  $K_2ZrF_6$  增大了微弧氧化的成膜速率, 使膜层的内外表面较为平整, 且膜层中大尺寸缺陷减少. EDX 线扫描分析表明, 添加  $K_2ZrF_6$  后形成的膜层中出现大量 Zr 元素, 且其含量随距膜/基界面距离的增加而增加. XRD 结果显示, 未添加  $K_2ZrF_6$  溶液制得的膜层主要由  $\gamma-Al_2O_3$  和  $\alpha-Al_2O_3$  相组成; 添加  $K_2ZrF_6$  后, 膜层中晶态氧化物含量降低、非晶态物质增多. 隔热性能测试显示, 经  $K_2ZrF_6$  调制后的膜层具有更加优良的热阻隔性能.

**关 键 词:** 铝合金; 微弧氧化; 组织结构; 调制作用

中图分类号: TG174

文献标识码: A

## Modulation Effects of $K_2ZrF_6$ Additive on Microstructure and Heat Resistance of Micro-arc Oxide Coatings Fabricated on LY12 Aluminum Alloy

ZHANG Xin-Meng, CHEN Dong-Fang, GONG Chun-Zhi, YANG Shi-Qin, TIAN Xiu-Bo

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:**  $Zr(OH)_4$  particle can be formed and negatively charged in alkaline solution with  $K_2ZrF_6$  addition. Based on this mechanism, Zr-containing ceramic coatings were fabricated on LY12 aluminum alloy by microarc oxidation (MAO) using  $K_2ZrF_6$  as a special additive in  $Na_2SiO_3$ -KOH base electrolyte. The modulation effects of  $K_2ZrF_6$  addition on micro-microstructure, element distribution and phase composition were analyzed by SEM, EDS and XRD, respectively. Heat resistance of MAO coatings formed on LY12 aluminum alloy in different electrolyte was investigated. The results show that the  $K_2ZrF_6$  addition can increase the micro-arc oxidation rate and significantly alter the structure of MAO coatings. Both the top surface and inner surface of MAO coatings fabricated in Zr-containing electrolyte become relatively smooth. Compared with the coating formed in Zr-free electrolyte, a large amount of Zr element is found in the coating formed in electrolyte with  $K_2ZrF_6$  addition. Two main phases,  $\gamma-Al_2O_3$  and  $\alpha-Al_2O_3$ , are contained in Zr-free coating. In contrast, more amorphous phase is found in Zr-containing coating with reduced amount of crystalline alumina. Experimental results also demonstrate that Zr-containing coating exhibits higher heat resistance.

**Key words:** aluminum alloy; microarc oxidation; micro-structure; modulation effect

随着航空、航天工业的快速发展, 飞行器的运行速度大幅提升, 与此同时其表面因气动加热而导

致的剧烈温升和热冲击问题也变得更为严重<sup>[1]</sup>. 作为飞行器结构材料的铝合金已无法承受如此高的热

收稿日期: 2009-11-02, 收到修改稿日期: 2010-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(50773015)

作者简介: 张欣盟(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: zxinmeng168@126.com

通讯联系人: 田修波, 教授. E-mail: xiubotian@163.com

载荷,因此必须对其表面进行热防护处理.目前,常用于热障涂层制备的工艺主要有热喷涂、物理气相沉积和化学气相沉积等,但上述技术分别存在结合力差、成本高、工件尺寸和形状受限等问题,而微弧氧化技术因具有装置简单、膜基结合力高、工件尺寸易放大等优点,近些年逐渐引起了人们的重视<sup>[2]</sup>.

微弧氧化技术制备的膜层一般为多晶型的微孔结构<sup>[3]</sup>,其结构及组分可通过电参数、溶液调节来控制<sup>[4-5]</sup>,因此该技术能够制备具有热导率低<sup>[6-7]</sup>、抗热冲击好<sup>[8-10]</sup>等优异热性能的膜层.目前,  $\text{ZrO}_2$  陶瓷具有熔点高、耐高温氧化、热导率低及热膨胀系数与金属材料接近等特点<sup>[11]</sup>,成为应用最为广泛的热障涂层材料.迄今,关于含锆微弧氧化方面的研究已有报道<sup>[12-18]</sup>,其中文献<sup>[18]</sup>研究认为:溶液中  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  对微弧氧化产生影响是通过锆盐在碱性溶液中产生负电性的  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  颗粒原因所致.

基于这种锆盐反应机理,进一步设想:通过添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  形成的  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  吸附效应应该能够起到增加成膜速率、弱化放电微弧、减小膜层缺陷、促使膜层内非晶结构生成的作用,进而使所制备膜层具有更好的热阻隔性能.本工作围绕上述设想展开,考察了  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  添加对膜层结构和热阻隔性能的调制作用.并对  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  添加后对微弧放电及成膜特性的影响进行了研究.

## 1 实验方法

试验采用自行研制的 20 kW 直流脉冲微弧氧化电源对尺寸为 40 mm×25 mm×1 mm 的 LY12 铝合金试样进行处理.分别在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH-K}_2\text{ZrF}_6$  处理液中制备厚度为 30、60、90 和 120  $\mu\text{m}$  的微弧氧化膜层.工作过程中保持溶液温度在 40℃ 以下.处理时采用恒流模式,具体的工艺参数为:频率 500 Hz,占空比 10%,平均电流密度 5 A/dm<sup>2</sup>.

采用涡流测厚仪(TT240,北京时代公司)对膜层厚度进行考察,测试结果为膜层表面任取 10 点测量的平均值.利用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)对陶瓷层内/外表面、截面进行观察,并通过 SEM 配置的能谱(EDS)对膜层的化学组分进行分析.采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线)对微弧氧化膜层的相组成进行分析.为了观察膜层内表面形貌,采用一定浓度的 NaOH 溶液将陶瓷层从铝合金基体上剥离,之后经蒸馏水超声波清洗,50℃ 烘干待测.热阻隔测试采用箱式电阻炉为高温源,装置如图 1 所示.测试是

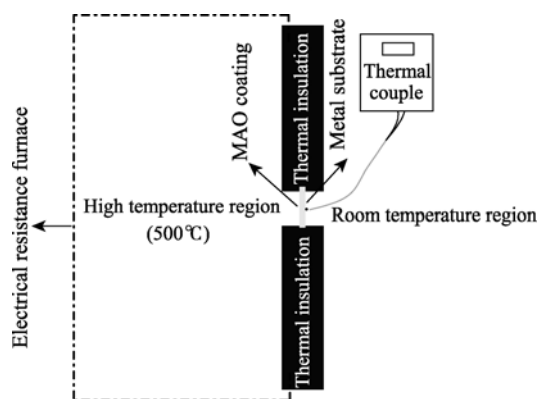


图 1 热阻隔性能测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up used for thermal barrier measurement

在单侧成膜微弧氧化试样上进行,测试时成膜侧面向高温环境(保持 500℃ 恒定),通过与基体裸露面相接触的热电偶对 15 min 后的膜层隔热效果进行考察,为了减小测试误差,对相同参数下制得的 3 个试样的测试结果取平均.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜层生长速率及氧化电压

不同溶液中膜厚随时间变化曲线如图 2 所示.可见,各溶液中膜层厚度都随处理时间增加而增大.对比发现,添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  提高了微弧氧化成膜速率,使得生成相同厚度膜层所需时间明显减少(膜厚 120  $\mu\text{m}$  时,时间几乎缩短一半).添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  将与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$  处理液中的  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  白色颗粒,而  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  颗粒在碱性中带负电<sup>[19]</sup>,其将在电场作用下向阳极试样表面迁移,并在表面吸附,最终在微弧放电产生的高温、高压下发生脱水、烧结进而沉积在试样表面<sup>[18]</sup>,因此添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  促进了微弧氧化成膜.

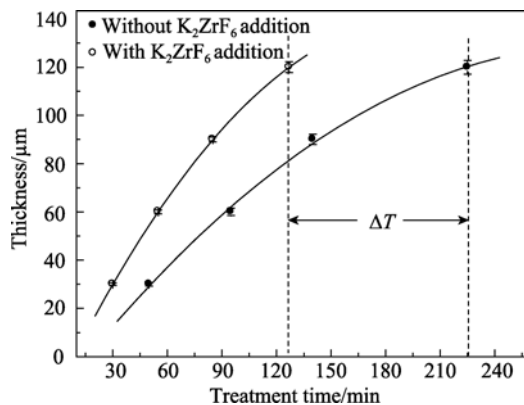


图 2 不同溶液中微弧氧化膜层厚度随时间变化曲线

Fig. 2 Time-dependent thickness of MAO coatings prepared in different electrolytes

不同溶液中生成厚度同为  $120\ \mu\text{m}$  膜层过程氧化电压随时间变化曲线如图 3 所示, 可以看出, 氧化前期( $<30\ \text{min}$ ), 含  $K_2ZrF_6$  溶液中氧化电压的爬升速率稍有增加. 随工作时间延长, 含  $K_2ZrF_6$  溶液的氧化电压升高速率相对加快. 值得注意的是, 当膜层厚度达到  $120\ \mu\text{m}$  时, 所需的电压大体相同( $540\ \text{V}$  左右).

因微弧氧化时工作电压与膜层厚度密切相关, 当膜厚增加时, 工作电压随之增大<sup>[20]</sup>. 由膜层厚度分析可知, 溶液中添加  $K_2ZrF_6$  促进膜层形成, 致使相同处理时间形成的膜层较厚, 因此氧化电压相对较高. 由于在较短时间内不同溶液中所形成的膜层厚度相差不大, 随着时间的延长, 相同处理时间所形成的膜层厚度差增加, 此时不同溶液中的工作电压差将变得明显. 但因不同溶液中所生成的最终膜层厚度同为  $120\ \mu\text{m}$ , 因此最终电压相差不大. 此外, 结合膜层厚度及氧化电压分析可知, 添加  $K_2ZrF_6$  后氧化电压虽稍有增大, 但却大大缩短了形成一定厚度膜层所需的时间, 因此在以单位面积上形成单位厚度膜层所需的电量为依据, 对微弧氧化过程的能耗进行考察时可知, 添加  $K_2ZrF_6$  使得微弧氧化能耗明显降低(形成  $120\ \mu\text{m}$  膜层, 能耗由  $0.079$  减少为  $0.044\ \text{kW}\cdot\text{h}/(\text{dm}^2\cdot\mu\text{m})$ ). 因此, 通过向溶液中引入能够促使带负电荷金属氢氧化物生成的添加剂, 可能将成为解决微弧氧化能量效率低这一问题的有效途径.

## 2.2 膜层显微形貌及元素分布

图 4 显示了不同溶液中制备的厚度为  $30$  和  $120\ \mu\text{m}$  的微弧氧化膜层外表面形貌. 由图 4(a)和(c)可以看出,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$  中所形成膜层的表面呈典型的微弧氧化形貌<sup>[21]</sup>, 且随着膜层厚度的增加, 膜层表面粗糙度增大. 由图 4(b)和(d)可见, 溶液中添加  $K_2ZrF_6$  对膜层表面形貌产生了显著的调制作用, 使

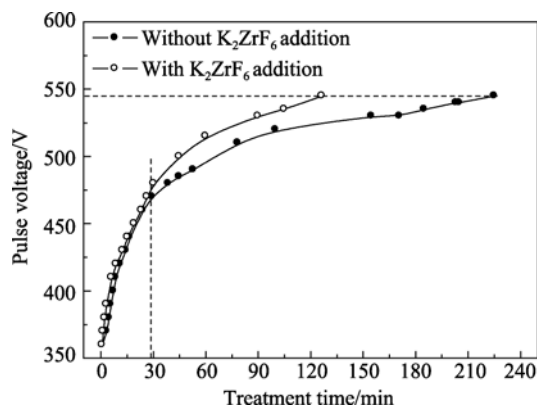


图 3 微弧氧化过程中电压随时间变化曲线

Fig. 3 Variations of voltage during MAO treatment in different electrolytes

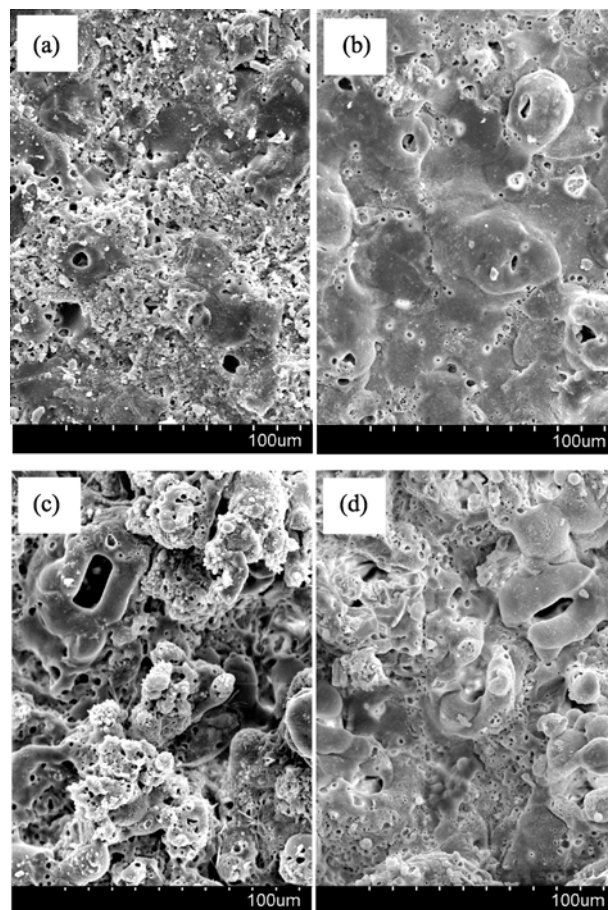


图 4 不同溶液中制备微弧氧化陶瓷层外表面形貌

Fig. 4 Top surface micrographs of MAO coatings formed in different electrolytes

(a)  $30\ \mu\text{m}$  and (c)  $120\ \mu\text{m}$  without  $K_2ZrF_6$  addition, (b)  $30\ \mu\text{m}$  and (d)  $120\ \mu\text{m}$  with  $K_2ZrF_6$  addition

其表面粗糙度降低, 烧蚀、熔融明显增加. 因微弧氧化时, 溶液中带负电的  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  颗粒在电场力的作用下易于在放电微孔处聚集, 并在等离子体放电热化学作用下发生脱水、烧结, 对所形成的微弧氧化膜层起到了填补、修复作用, 从而实现了膜层表面形貌的调制.

图 5 为不同溶液中形成的厚度为  $30\ \mu\text{m}$  的微弧氧化膜层内表面形貌. 可见, 与膜层外表面相比, 内表面微孔尺寸明显减小, “火山”凸起状形貌消失. 这主要因为微弧氧化时, 处理液的冷淬作用, 使微弧区熔融物在放电通道内快速凝固<sup>[22]</sup>, 正是由于上述的冷淬收缩作用, 使得膜层内部微孔尺寸明显减小, 大尺寸放电微孔仅在膜层外部残留. 对比图 5(a)和(b)可以看出, 含  $K_2ZrF_6$  处理液中所形成膜层的内表面粗糙度降低, 表面相对平整, 这可能与添加  $K_2ZrF_6$  后对放电微弧产生了调制作用有关.

图 6(a)和(c)显示出不同处理液中制备的厚度为  $120\ \mu\text{m}$  的陶瓷膜截面背散射照片. 对比可见,  $K_2ZrF_6$  添加后膜层的外边缘较整齐、致密, 这可能是因为微

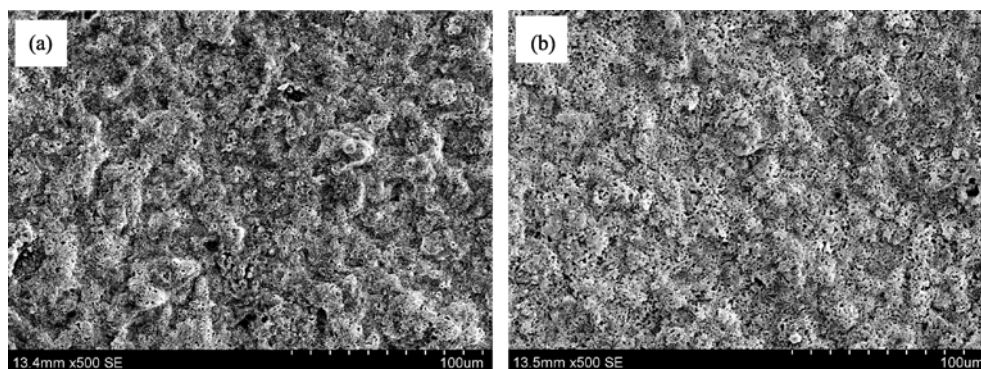


图 5 不同溶液中制备 30  $\mu\text{m}$  微弧氧化陶瓷层内表面形貌

Fig. 5 Inner surface micrographs of MAO coatings formed in different electrolytes  
(a) Without  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  addition; (b) With  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  addition

弧放电时  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  颗粒在放电通道口聚集、烧结而起到“愈合”作用的结果. 从图 6(c)中可知, 添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  后膜层中没有出现如图 6(a)所示的残留在膜层中尺寸较大的放电微孔, 且膜与基体界面较为平整. 因氢氧化锆在放电微孔的聚集对放电微弧起到了调控作用, 使得氧化时放电火花持续时间缩短, 从而减弱了对已形成膜层的爆破破坏和对基体金属的“凿蚀”, 因此膜层中大尺寸缺陷减少、膜/基界面相对平齐, 进而也得出了含  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  溶液中膜层内表面

较为平整的原因. 此外, 对比图 6(a)可见, 图 6(c) 所示膜层截面不同位置处的颜色有所不同. 因膜层截面背散射照片中的不同颜色分布意味着相应区域的组成相有所不同<sup>[13-14]</sup>, 由此得知添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  对膜层的组成也起到了明显的调制作用.

图 6(b)和(d)分别为对应图 6(a)和(c)显示出的不同溶液中所形成膜层的截面元素分布. 由图 6(b)可知, 在未添加  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  溶液所形成的膜层中, O 元素含量在整个膜层内相对稳定, Al、Si 元素含量在整个

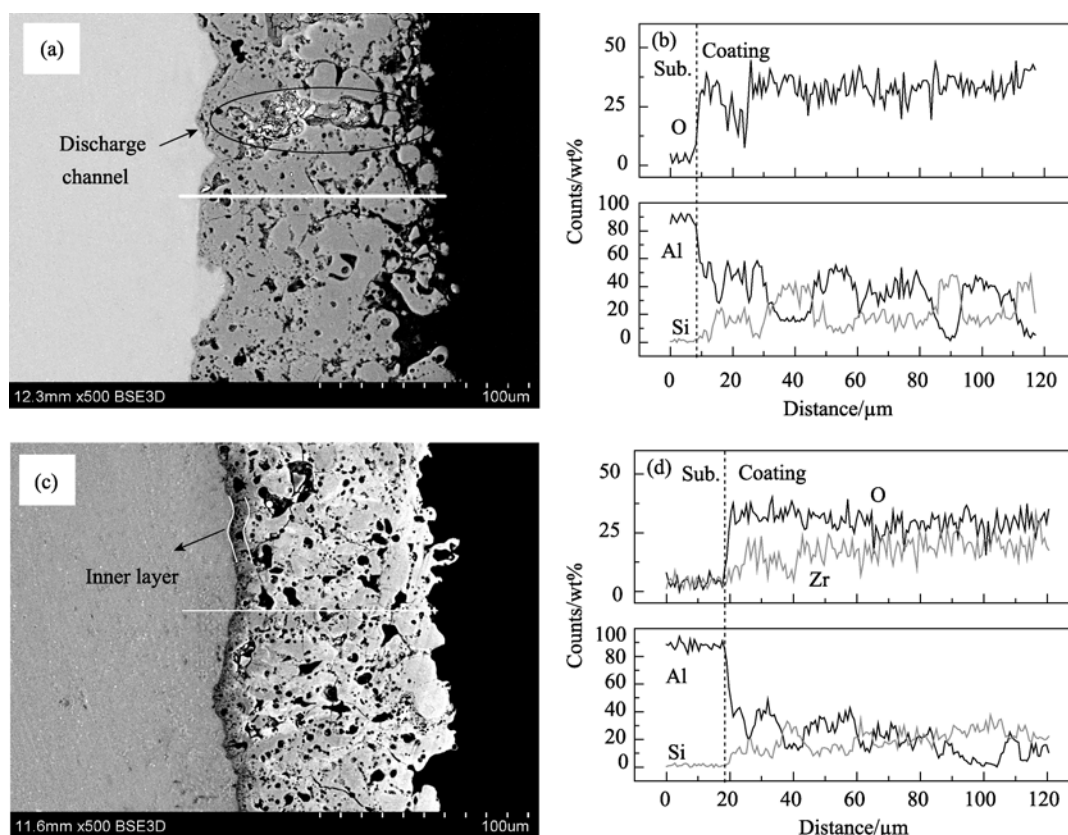


图 6 不同溶液制得微弧氧化陶瓷层截面形貌及元素线扫描

Fig. 6 Cross-section micrographs (back-scattered electron mode) and elemental distributions of MAO coatings formed in different electrolytes  
(a) and (b) without  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  addition, (c) and (d) with  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  addition

膜层内却有所起伏, 但 Al 含量大体趋势随距膜/基界面距离的增加而逐渐减少, 而 Si 元素却随之逐渐增加. 因 MAO 膜层外部较为疏松,  $SiO_3^{2-}$  易在此处吸附. 此外, 由于溶液中的负离子在电场力的作用下能够进入放电微孔内部, 因此在膜层表面及放电微孔处 Si 元素含量较高. 由添加  $K_2ZrF_6$  后所形成陶瓷层的截面线扫描可知(如图 6(d)所示), 添加剂的引入改变了膜层中的元素组成, 相对不含添加剂膜层而言, Al 元素在整个膜层中的含量有所降低, 但此时膜层中有大量 Zr 元素出现, 且随着距膜/基界面距离的增加, 含量逐渐增多. 因微弧氧化膜层在向外生长的同时还向基体内侧生长<sup>[23-24]</sup>. 膜层向外生长时, 大量  $Zr(OH)_4$  颗粒在试样表面吸附, 并在微弧放电产生的高温、高压作用下发生脱水、烧结, 最终成为膜层的一部分. 同时因所形成的外侧膜层阻碍了  $Zr(OH)_4$  向内层迁移, 从而造成了锆含量在整个膜层中呈外高内低的分布特点, 因此出现了如图 6(c) 所示的外部膜层颜色较浅、内部膜层较暗的颜色差异.

### 2.3 膜层相组成分析

对不同溶液中所形成膜层的相组成进行了 XRD 分析, 结果如图 7 所示.

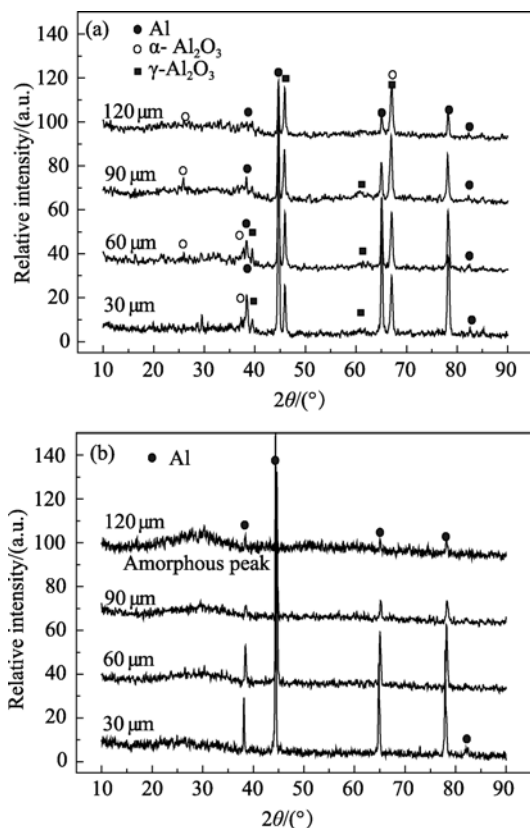


图 7 不同溶液中制备的微弧氧化陶瓷膜的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of MAO coatings formed in different electrolytes

(a) Without  $K_2ZrF_6$  addition; (b) With  $K_2ZrF_6$  addition

由图 7(a) 可知, 在不含  $K_2ZrF_6$  处理液中形成的膜层主要由  $\gamma-Al_2O_3$  和部分  $\alpha-Al_2O_3$  相组成. 对比发现, 添加  $K_2ZrF_6$  后膜层中有较宽的非晶态氧化物峰出现, 且铝的氧化物相几乎完全消失, 同时膜层中也未见明显的锆氧化物相生成. 结合 EDX 分析可知, 添加  $K_2ZrF_6$  抑制了膜层中晶态氧化物的生成. 这可能是氢氧化锆在放电微孔的聚集对放电微弧起到了调控作用, 使得放电时火花持续时间缩短, 熔融物质在处理液高的冷淬作用下来不及结晶所致. 由此可见, 溶液中添加  $K_2ZrF_6$  可以调制生成相, 即通过添加  $K_2ZrF_6$  形成的  $Zr(OH)_4$  对放电微弧持续时间的调控, 实现了对所形成膜层组成相的调制, 促使膜层中更多非晶相的生成.

### 2.4 膜层热阻隔性能测试

图 8 为不同溶液中形成的不同厚度微弧氧化膜层的热阻隔性能测试结果. 从图中可以看出, 随着膜层厚度的增加, 膜层的隔热效果都随之增强. 对比相同厚度的隔热效果可知, 含锆微弧氧化膜层的隔热效果更为明显. 分析原因可能是: 一方面, 由于处理液中添加  $K_2ZrF_6$  对所形成的膜层结构产生显著的调制作用, 使得所形成膜层中的大尺寸缺陷明显减小、非晶态氧化物含量增多; 另外, 添加  $K_2ZrF_6$  对所形成膜层的组分也产生了明显的调节作用, 大量锆元素被引入到所形成的膜层中, 使所形成膜层的热导率进一步降低, 从而表现出更好的隔热效果.

## 3 结论

$Na_2SiO_3$ -KOH 处理液中添加  $K_2ZrF_6$  对 LY12 铝合金表面所形成的微弧氧化膜层结构有明显调制作用, 并使得微弧氧化的成膜速率提高. 与未添加

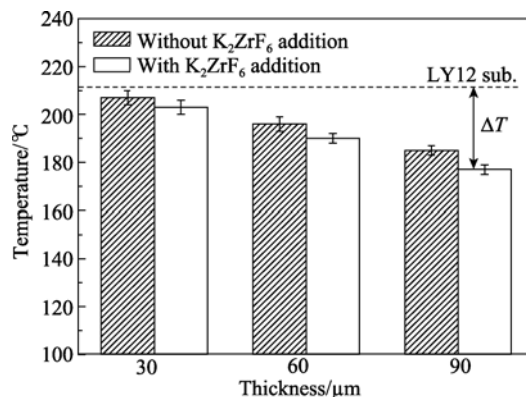


图 8 添加  $K_2ZrF_6$  对膜层隔热性能的影响  
Fig. 8 Effect of  $K_2ZrF_6$  addition on thermal resistance property of MAO coating

$K_2ZrF_6$  时相比, 添加  $K_2ZrF_6$  后微弧氧化膜层结构发生了明显变化: 膜层中大尺寸缺陷减少, 外表面的粗糙度显著降低, 膜层与金属界面也较为光整, 而且膜层中非晶相含量大幅增加. 由于膜层中缺陷减少、非晶相的形成以及锆元素的引入使得微弧氧化后的铝合金表面表现为更为优良的热阻隔性能.

## 参考文献:

- [1] 刘罗威, 曹运红. 高温树脂基复合材料在超音速导弹弹体上的应用. 宇航材料工艺, 2002, (5): 15–19.
- [2] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **122(2/3)**: 73–93.
- [3] Current J A, Clyne T W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Mater.*, 2006, **54(7)**: 1985–1993.
- [4] 蒋百灵, 白力静, 蒋永峰. (JIANG Bai-Lin, *et al.*) LY12 铝合金表面氧化铝陶瓷层的生长过程. 中国有色金属学报(J. Nonferr. Metal Soc.), 2001, **11(S2)**: 186–189.
- [5] 吴汉华, 于凤荣, 李俊杰, 等 (WU Han-Hua *et al.*) 铝合金微弧氧化陶瓷膜形成过程中的特性研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(3)**: 617–622.
- [6] Current J A, Clyne T W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **199(2/3)**: 177–183.
- [7] Curran J A, Kalkanç H, Magurova Y, *et al.* Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201(21)**: 8683–8687.
- [8] Shen D J, Wang Y L, Nash P, *et al.* Microstructure, temperature estimation and thermal shock resistance of PEO ceramic coatings on aluminum. *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, **205(1/2/3)**: 477–481.
- [9] Xin S G, Song L X, Zhao R G, *et al.* Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97(1)**: 132–136.
- [10] Butyagin P I, Khokhryakov Y V, Mamaev A I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys. *Mater. Lett.*, 2003, **57(11)**: 1748–1751.
- [11] 魏涛, 雷廷权, 周玉, 等. 陶瓷热障涂层的研究进展. 宇航材料工艺, 1997(3): 1–4.
- [12] Matykina E, Arrabal R, Monfort F, *et al.* Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255(5)**: 2830–2839.
- [13] Matykina E, Arrabal R, Monfort F, *et al.* Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **38(10)**: 1375–1383.
- [14] Shang W, Chen B Z, Shi X C, *et al.* Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique. *J. Alloys Compd.*, 2009, **474(1/2)**: 541–545.
- [15] Wu Z D, Yao Z P, Jiang Z H. Preparation and structure of microarc oxidation ceramic coatings containing  $ZrO_2$  grown on LY12 alloy. *Rare Metals*, 2008, **27(1)**: 55–58.
- [16] Luo H H, Cai Q Z, Wei B K, *et al.* Study on the microstructure and corrosion resistance of  $ZrO_2$ -containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *J. Alloys Compd.*, 2009, **474(1/2)**: 551–556.
- [17] Nedozorov P M, Kilin K N, Yarovaya T P, *et al.* Optical properties of  $ZrO_2$ -containing anodic coatings on aluminum. *J. Appl. Spectrosc.*, 2001, **68(4)**: 670–674.
- [18] 辛世刚, 赵荣根, 都徽, 等(XIN Shi-Gang *et al.*) 铝合金表面氧化锆等离子体电解氧化涂层的制备及形成机理研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(1)**: 107–110.
- [19] 许煜汾, 范文元. 陶瓷微滤膜分离  $Zr(OH)_4$  悬浮液的研究. 中国粉体技术, 2000, **6(S1)**: 251–253.
- [20] Monfort F, Berkani A, Matykina E, *et al.* Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte. *Corros. Sci.*, 2007, **49(2)**: 672–693.
- [21] Sundararajan G, Krishna L R. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **167(2/3)**: 269–277.
- [22] 辛世刚, 宋力昕, 赵荣根, 等 (XIN Shi-Gang, *et al.*) 微弧氧化 Al-Si-O 陶瓷涂层的结构与结合强度. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21(2)**: 493–498.
- [23] Xue W B, Deng Z W, Chen R Y, *et al.* Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy. *Thin Solid Films*, 2000, **372(1/2)**: 114–117.
- [24] Matykina E, Arrabal R, Mohamed A, *et al.* Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium. *Corros. Sci.*, 2009, **51(12)**: 2897–2905.