

等离子体电解氧化陶瓷层生长动力学机制及力学特性

夏原 段红平 雷现奇

(中国科学院力学研究所 北京 100190)

摘要:等离子体电解氧化(PEO)作为近年发展的“绿色”表面加工新方法,可有效提升轻金属材料的表面性能,在全铝发动机及纺织零部件等表面陶瓷化方面具有重要的实用价值。PEO过程为典型多效应耦合的极端非平衡过程,等离子体放电及涂层生长机理异常复杂,故存在多种诠释陶瓷层生长机制的理论模型;本文系统讨论了电子雪崩效应导致击穿放电的三个重要模型,即 Ikonopisov 模型,连续雪崩模型和杂质中心放电模型。由于火花放电及高温烧结作用,PEO过程中存在氧化膜的击穿、熔化、凝固及相变等反应,并最终形成具有微孔结构的陶瓷性涂层。陶瓷层中微孔密度及孔隙特征与其服役性能紧密相关,因此文中阐述了 PEO 陶瓷层孔隙率的测定方法,并总结了 PEO 涂层的抗疲劳特性及其摩擦磨损行为。此外,提出了等离子体电解氧化的研究重点与发展方向,展望了该新方法的应用领域与广阔前景。

关键词: 等离子体电解氧化; 生长机制; 陶瓷层; 孔隙率; 力学特性

The growth mechanism and mechanical properties of plasma electrolytic oxidation coatings

XIA Yuan, DUAN Hongping, LEI Xianqi

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, 100190)

ABSTRACT: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), as an environmental surface treatment technique developed recently, has been brought to improve surface properties of valve metals. Especially, it has significant value in ceramic coatings fabrication on aluminium engine cylinder, textile parts and so on. Because PEO was a typical extreme non-equilibrium process coupled by many reactions, the mechanism of plasma discharge and coating growth was complex, and many theoretical models has been developed regarding the growth process of PEO coatings. The three most important models were discussed and analyzed systematically in the paper as follows, such as, Ikonopisov model, the stochastic succession of avalanche breakdown model and the electrolyte species of avalanche breakdown model. Due to the effect of micro discharge and high-temperature sintering, there existed phenomena of coating breakdown, melting, solidification and also phase transition during coating growth process. As a result ceramic coatings with many micro pores were formed. The fatigue performance of PEO coatings strongly depended on its porous structure. In this paper, the methods to study porosity of PEO coatings were introduced. Furthermore, some mechanical properties, such as the anti-fatigue properties, tensile strength, and friction and wear behavior were summarized. Moreover, the research focus, development, application filed and prospect of PEO technique in the future was brought forward.

Key words: Plasma electrolytic oxidation; growth mechanism; ceramic coating; porosity; mechanical properties

1 引言

“轻量化、节能、高速”是世界汽车业发展的重要趋势，近年，围绕汽车节能减排，我国已开展了轻量化材料先进成型技术等关键问题的研究。发动机作为汽车的核心部件，其重量约占汽车总重的 30%。铸铁作为发动机缸体的传统材料^[1]，具有较好的抗拉强度、疲劳强度以及耐磨性等优点。目前，为了满足轻量化的要求，欧美等国家已逐渐采用铝、镁合金代替铸铁材料，新型铝、镁合金发动机可减重 10-30%^[2]，如 GM 公司 Ecotec 全铝四缸发动机，宝马 M6-5LV10 发动机等，我国小排量大功率的长城 VVT、奇瑞汽车等也建设了多款全铝发动机生产线。

铝合金作为发动机缸体“轻量化”的理想材料，具有良好的铸造工艺性能、机械加工性能、低热膨胀系数等优点，但其本身的硬度、耐磨损及耐腐蚀性能较差，服役寿命低，限制了其大规模应用^[3]。目前主要有三类解决方法：一是镶嵌缸套，即在铸铝合金缸体内部镶嵌铸铁或表面强化处理的碳钢缸套^[4]；二是采用颗粒增强铝基复合材料，即在缸体材料中加入 SiC 或 Al₂O₃ 等硬质相^[5]；三是直接在铝合金缸体表面进行强化处理，如电镀硬铬^[6]、化学镀镍磷—碳化硅复合涂层^[7]等离子体电解氧化(Plasma Electrolytic Oxidation, 简称 PEO)^[8]等。其中 PEO 技术因所得膜层具有良好的膜基结合强度、高硬度及良好的热障性能等优点，而备受轻金属表面强化领域的关注。

等离子体电解氧化是一种在铝^[9, 10]、钛^[11, 12]、镁^[13~15]等轻金属表面原位生长陶瓷层的新方法。其过程为典型的多效应耦合的极端非平衡过程，除发生电化学反应外，还包括等离子化学、热化学等反应；且基体金属与溶液相组分共同参与反应过程，使得等离子体放电及涂层生长机理非常复杂。同时，陶瓷层生长过程中等离子体放电产生的微区高温高压烧结作用，使所形成的涂层具有晶态或非晶态的陶瓷涂层特性，硬度与耐磨性等较传统阳极氧化膜显著提高。如在铝合金表面进行 PEO 处理，硬度可达 2000Hv 以上。然而，由于火花放电作用的存在，使所制备的陶瓷涂层内不可避免的包含许多细小的放电孔洞、裂纹等微观缺陷。微观缺陷的存在将影响陶瓷涂层在服役过程中裂纹的产生与扩展、应力的释放、以及涂层的剥落和失效特性，进而影响陶瓷涂层服役行为。

尽管等离子体电解氧化 (PEO) 已经历了数十年的发展，但至今尚未形成可被广泛认可、能够用于指导实际技术实践的理论模型或方法体系，从而制约了 PEO 技术发展与应用。基于此，针对目前汽车、航空航天等领域对材料轻质化和功能化发展的要求，深入理解 PEO 过程的氧化动力学机制、涂层性能控制以及涂层服役失效机制，对推进其理论体系的形成和技术发展具有重要意义。

2 等离子体电解氧化放电与生长的内涵

在 PEO 技术的发展历程中，存在多种命名方式，如阳极火花沉积 (Anodic Spark Deposition, ASD)、火花阳极氧化 (Anodic Oxidation by Funkenentladung, ANOF)、微弧放电氧化 (Microarc Discharge Oxidation, MDO)、等离子微放电氧化 (plasma micro-discharge oxidation)、微弧氧化 (Microarc Oxidation 或 Micro-arc Oxidation, MAO) 等等；Yerokhin 等人^[8]在 1999 年首次使用“等离子体电解氧化” (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 来命名利用电解液中等离子放电效应制备涂层的技术。该命名主要体现了电解液环境和等离子体放电两个重要特征；为统一起见，本文使用“等离子体电解氧化”这个命名。

利用电解液中的等离子体放电现象，除了可以在铝、镁、钛等轻金属表面制备陶瓷涂层以外，还可以在其他方面得到应用。例如将工件作为阴极，可以对钢铁材料进行等离子电解碳氮共渗、阴极微弧电沉积等。因此，Meletis 与 Nie 等人^[16]提出用“电解等离子体工艺” (Electrolytic

Plasma Process, EPP) 来概括和电解液中等离子放电相关的各种技术, 包括涂层的氧化、渗碳、渗氮、金属表面的清洗等。

等离子体电解氧化是一个电、化学、热力学、力学等多效应耦合的极端非平衡过程。PEO 进行过程中, 电极上发生各种反应, 包括氧化物的生成、氧化物的溶解、基体金属的化学溶解和阳极溶解、气体的产生等。由于等离子体放电的高温烧结, 电极上的反应产物熔化、相变, 最终陶瓷化。下面从液相等离子体放电特征和陶瓷层生长的基础理论模型两个基本方面来论述等离子体电解氧化的基本原理。

2.1 液相等离子体放电特征

1880 年, Sluginov 发现了与电解液相关的放电现象。半个世纪后, Gunterschulze 和 Betz 研究了这种现象, 观察到放电火花在电极表面不同的部位产生、衰减、消失、形成游走的火花, 同时电极表面有沉积物生成。1936 年, 英国出现了利用等离子体电解提高镁合金耐腐蚀性能的专利; 1963 年, 在美国关于镁合金阳极处理的一份军用规范中, 开始包括等离子体电解方面的内容, 称为“阳极火花沉积涂层”^[17]。

1977 年, Van 等人^[18]在测定了 NaAlO_2 溶液中铝阳极表面放电时阴极、阳极之间的电势变化曲线, 结果如图 2.1 所示。

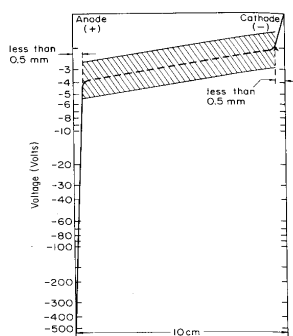


图 2.1 阴极和阳极之间电势的变化^[18]

从图中可以看出, 电势在电解液中变化很缓慢, 但在电解液与阳极交界处 0.5mm 的范围内, 电势急剧变化。急剧变化的电势导致界面附近电场强度非常大(10^6V/m 量级), 足以击穿电极附近的绝缘电介质, 产生放电现象。通过不锈钢针尖在电解液中的放电实验, 他们测算出“单个火花”的寿命为 0.17ms, 在火花区域电流密度大于 $2.8 \times 10^4 \text{A/cm}^2$, 能量耗散约为 $7 \times 10^4 \text{Cal}$ 。

Mecuson 等人^[19]用发射光谱方法(Optical Emission Spectroscopy, OES)对 PEO 放电过程进行了表征。结果表明, 在硅酸盐电解液中, PEO 发光谱线来源包括基体和电解液两部分。前者包括铝合金中的 Al 元素以及 Mg、Cu 等合金元素, 以 Al 为主; 后者包括 O、H、OH、Na 等。在反应初始阶段没有等离子体放电现象时, 谱线中不包含 Al; 等离子体放电开始以后, Al 的一部分被熔化, Al 的谱线强度激增; 随着处理时间的延长, Al 的谱线强度呈指数下降, 进入微弧放电区之后, Al 的谱线强度至少下降了一个数量级。Al 的谱线指数下降的时间常数与形成均匀涂层所需要的时间具有很好的线性关系。

根据光谱测量, 在放电通道的核心, 温度高达 6800-9500K, 在放电通道的周边, 温度也达 1600—2000K。放电产生的高温使得常温下不容易发生的化学反应得以实现, 同时由于电解液的冷却作用, 放电通道内温度急剧下降。这种高温急冷的过程, 往往产生亚稳态的相结构。放电产生的高温和电场的作用, 使电解液中的元素向电极内部扩散渗透过程加强。

Yerokhin 等人认为^[8], 等离子体电解过程中电极表面被击穿的介质可以分为电极表面钝化膜和气体膜两种。有电流通过时, 金属阳极在电解液中产生绝缘钝化膜, 当电压升高到一定程度时, 绝缘钝化膜被击穿, 发生弧光放电现象。另外金属电极表面由于化学/电化学反应产生气体, 例如阳极上的氧气、阴极上的氢气等, 当生成的气体把工件表面完全包围, 形成气体膜, 气体膜被击穿, 形成了包围金属电极的连续气体等离子鞘层。钝化膜击穿和气体膜击穿是两种极端的现象, 实际的过程很可能是两种过程同时发生。

图 2.2 给出了等离子体电解过程中两种典型的电压—电流关系, 其中曲线 a 表示的是气体膜被击穿放电的电流—电压情况, 曲线 b 表示的是电极上绝缘钝化膜在电压作用下被击穿放电的情况。

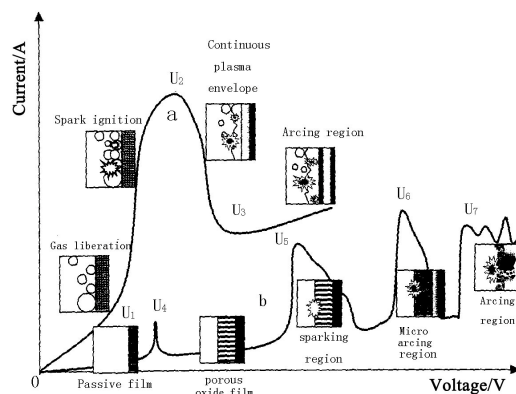


图 2.2 等离子体电解过程中两种类型的电压—电流曲线^[8]

2.2 陶瓷层生长的基础理论模型

对于PEO陶瓷层生长过程中的电击穿现象, 目前存在多种理论和模型。其中比较典型的是热作用机理、机械作用机理以及电子雪崩效应。电击穿理论经历了定性到定量, 简单到复杂, 单因素到多因素的研究过程。但是每个理论仍存在其局限性, 这是因为电击穿放电是一个涉及物理、化学过程, 并包含光、热、电等作用的复杂行为, 随着研究的深入, 更多的影响因素需要纳入研究体系, 其理论及模型需要进一步完善。

热作用机理是由Young等人提出来的^[20], 认为在氧化过程中会产生焦耳热, 同时基体表面的膜层存在一个临界温度, 当局部温度超过此临界温度时就会产生电击穿放电。但此理论属于定性分析, 且只适用于大电流密度的情况, 无法解释小电流密度下的放电现象。

机械作用机理是由Yahalom等人提出的^[21], 又称为压应力作用机制 (Compressive stress model)。认为氧化时随着膜层增厚, 膜层中内应力增加并产生裂纹, 电流主要从裂纹中穿过导致局部电流密度过大产生击穿放电。但是此理论没有提出定量模型, 同时也无法解释一些学者的实验现象。

电子雪崩理论是由Wood等在研究阀金属击穿现象时发现的^[22], 由于能给出一定程度的定量分析, 电子雪崩效应得到了诸多学者的认可。其过程为电子从电解液中注入膜层, 在电场作用下加速并与其他原子发生碰撞, 电离出更多的电子。这些电子以同样的方式产生更多的电子, 即电子雪崩。电子雪崩导致电子电流急速增大导致膜层绝缘性破坏, 产生击穿放电。电解液中的阴离子也可能被吸附进膜层产生电子雪崩。目前电子雪崩导致击穿放电主要有三个模型, 即Ikonomov模型^[23], 连续雪崩模型^[24]和杂质中心放电模型^[25]。

2.2.1 Ikonopisov 理论模型

Ikonopisov理论模型如图2.3所示。在氧化过程中电流可分为离子电流 (j_i) 和电子电流 (j_e)，其中离子电流保持膜层的不断增厚，不会造成电击穿。而电子电流对膜层生长不起作用，但是由于雪崩效应，会引膜层的击穿放电。电子电流主要是漏电流，是由于膜层中存在微裂纹、杂质离子或微量元素造成的。

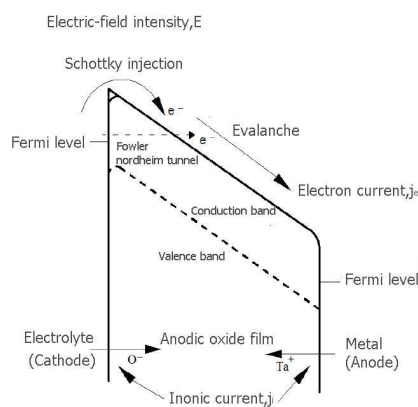


图2.3 Ikonopisov 理论模型^[23]

Ikonopisov根据模型所得到的一般方程为：

$$U_B = \frac{\epsilon_m}{re} |\ln j_B - \ln j_e(0)|$$

其中 U_B 为膜层击穿电压， ϵ_m 为电子被加速后的能量， $j_e(0)$ 为膜层/电解液界面处雪崩电子电流密度， j_B 为电击穿临界电子电流密度， re 为系数。 U_B 的变化与电解液浓度 ρ 、电解液组分 ζ 、基体金属的特征常数 M 、温度 T 和电场强度 E 有关，通过 Ikonopisov 的进一步计算， U_B 可以表示为：

$$\begin{aligned} U_B &= a_B + b_B \lg \rho \\ U_B &= \alpha_B + \beta_B / T \\ U_B &= A_B + B_B E^{1/2} \end{aligned}$$

其中 a_B , b_B , α_B , β_B , A_B , B_B 均为系数。上述公式较好的解释了许多研究成果和实验现象，因此，Ikonopisov理论模型得到了广泛的认同。

2.2.2 杂质中心放电模型

杂质中心放电模型是在 Ikonopisov 理论模型基础上完善而来的，如图2.4所示。Albella^[24] 分析发现氧化膜表面含有3%-5% (摩尔百分数) 的杂质阴离子，而电子电流密度 j_e 与离子电流密度 j_i 之间存在 $j_e / j_i = 4\%$ 的关系，因此 Albella 提出了杂质离子中心放电模型。

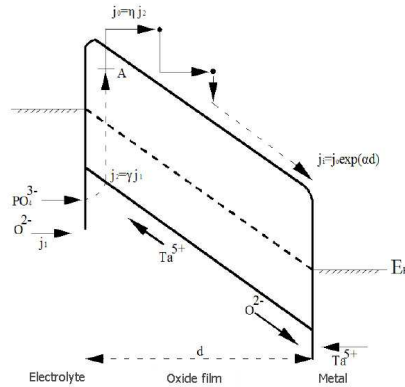


图2.4 杂质中心放电模型^[24]

此模型中总电流密度有三部分组成，即氧化电流密度 j_1 ，杂质阴离子消耗的氧化电流密度 j_2 和电子电流密度 j_0 。三者的关系为 $j_2 = \gamma j_1$ ， $j_0 = \eta j_2$ ， $j_e = Z j_1$ $j_e = \zeta j_1$ (γ 、 η 、 Z 为系数)，电子来源于进入氧化膜的杂质阴离子按 Poole-Frenkel 电子发射机理向导带释放的电子，这些电子引发雪崩效应，导致击穿放电。此理论的两个重要方程式：

$$V_B = \frac{E}{\alpha} \ln(Z / \eta r)$$

$$V(t) = \frac{1 + Ar}{1 + r} Kjt - \frac{r\eta}{1 + r} \cdot \frac{E}{\alpha} \cdot |\exp(\alpha \cdot v E) - 1|$$

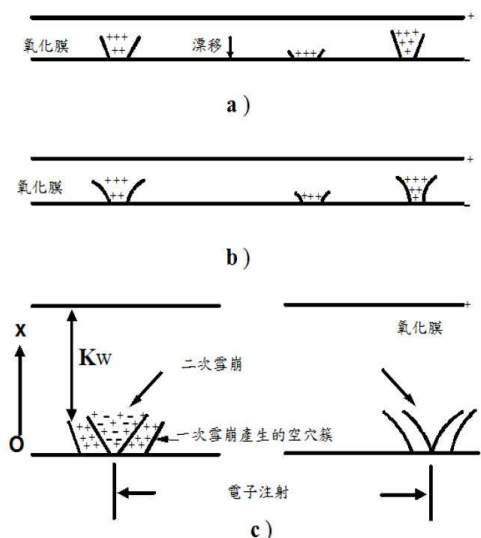
其中 V_B 为击穿电压， E 为电场强度， α 为碰撞电离系数， Z 、 η 、 r 为系数。 K 为纯金属氧化时单位电流密度的电压波动速率， j 为总电流密度， t 为时间。此理论综合了 Ikonopisov 模型的静态定量关系，又体现了连续雪崩机理的动态波动效应，成为目前最广泛应用的电击穿机理。

2.2.3 连续雪崩模型

连续雪崩模型如图 2.5 所示。此理论认为，注入氧化膜电子在引起电子雪崩效应的同时，留下了许多截留空穴 (Trapped hole)。空穴在电场作用下向阴极漂移，增强了阴极附近的电场强度，更有利于电子注入和载体倍增，而这又将导致更大的雪崩和更多的截留空穴，整个过程呈正反馈状态，直至发生极限雪崩。由于空穴漂移到膜层/电解液界面所需的时间大于电子穿过膜层的时间，因此会有空穴簇在没有漂移出膜层的时候被电子再次击中，发生二次雪崩。这种自发的随机性的连续雪崩将导致电流溢出从而产生电流的脉冲效应。Kadary^[25] 得到的电击穿速率的一般方程式为：

$$Rr = K \exp \left| -\frac{L_{f1} B}{F} - N_1 \exp(-\alpha \omega) \right|$$

其中 Rr 为电击穿速率， F 为电场强度， N_1 为极限雪崩电子数， α 为碰撞电离系数， ω 为膜厚， K 、 L_{f1} 、 B 为常数。此式与实验测得的曲线吻合的较好，因此具有一定的正确性。但是此理论缺乏其他定量计算的关系式，限制了其发展。

图2.5 连续雪崩模型^[25]

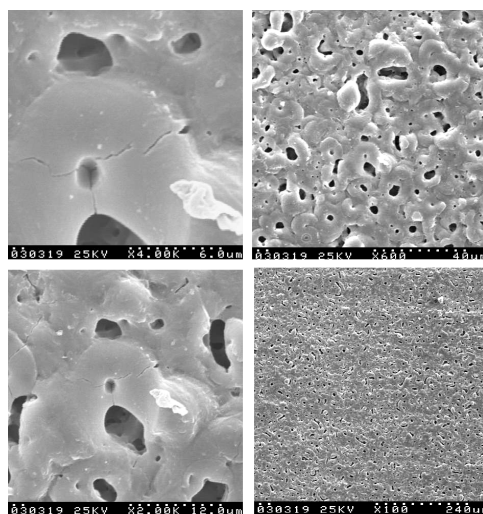
(a) 空穴漂出氧化膜, (b) 空穴簇分布及空穴密度随距离的变化, (c) 二次连续雪崩

3 PEO 陶瓷层结构特征及孔隙率分析

3.1 陶瓷涂层组成与结构特征

传统阳极氧化所生成的氧化膜一般以无定形态存在, 膜层的硬度低; 而在 PEO 过程中, 由于火花放电及高温烧结作用的存在, 使得涂层中存在氧化膜的击穿、熔化、凝固及相变等反应, 这些作用也使得氧化膜组成及结构等特性发生了一系列的变化。

由于等离子体放电在固-液界面产生瞬时高温, 可以使得涂层表面局部熔化形成熔池, 熔融的烧结产物在电场作用下部分迁移至电解液; 而在熔池中间, 形成放电气孔。在电解液急速冷却作用下, 熔化产物迅速凝固, 由于高的温度梯度的存在, 使所制备的涂层中产生较大的热应力及生长内应力, 过高的残余应力使放电通道周围形成微小裂纹。正如图 3.1 中铝合金表面 PEO 陶瓷层的表面形貌所示, 在颗粒状烧结产物之间及其中心部位存在大量的微孔及微裂纹。这些放电通道、微小裂纹对涂层的服役性能、失效行为等方面具有直接的影响, 因此需要对 PEO 工艺过程进行优化, 从而控制残余应力、放电通道、微小裂纹的产生及分布状态。

图 3.1 不同尺度下铝合金基体 PEO 陶瓷层表面形貌^[30]

Sundararajan 等人^[26]研究了 PEO 过程中放电通道的数目、表面粗糙度等参数随 PEO 进程的演化规律。结果表明, 放电通道的密度随处理时间的延长呈指数下降, 放电通道和熔池的直径随处理时间线性增大, 其结果导致涂层表面的粗糙度随处理时间的延长而增大。

X. Nie^[27]采用透射电镜分析了陶瓷层与基体间界面处陶瓷层微观结构, 发现从内到外存在三层结构: 厚约 140nm 致密的非晶结构, 非晶和晶粒尺度为 10~100nm 的纳米晶混合层, 50~80nm 纳米晶层, 这种结构使陶瓷层表现出许多优异的特性。

薛文斌等人研究了 2024 铝合金表面 PEO 陶瓷层的成分、纳米硬度和弹性模量在厚度方向上的分布^[11]。结果表明, 陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量在距离涂层与基体的交界 50 μm 处最大, 然后随着距交界处距离的增加而减少, 至涂层表面减至最少。他们认为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都是由熔融态的 Al_2O_3 凝固而成, 外层冷却率高, 故而亚稳态的 γ 相含量较多; 内层冷却率低, 故而稳态的 α 相含量较多。此外, 纳米硬度和弹性模量随厚度的变化与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量在厚度方向上的变化趋势相同。

3.2 PEO 陶瓷层孔隙率测定基本方法

由上节图 3.1 中铝合金表面 PEO 涂层不同放大倍率情况下的表面形貌可见, 涂层表面均匀分布的孔洞具有不同的形状和尺寸, 且孔洞直径有数量级的差别; 多数孔洞因历经熔凝过程而形成火山口状形貌特征, 且孔洞周围有裂纹存在。对 PEO 涂层中孔隙率的测量, 将有助于深入研究 PEO 膜层特性, 获取孔隙率与涂层性能的内在关联。

在涂层材料孔隙率测量过程中, 因涂层体积通常都远小于基体体积, 使得涂层材料孔隙相关的参数测量难度高于普通块体材料的孔隙参数测量; 再者涂层材料孔隙参数的测量通常需要剥涂层, 涂层的剥离常常会增加测量难度, 同时也一定程度上降低了测量精度。针对多孔材料孔隙率的测定, 主要是通过测量含孔洞材料块的整体密度 ρ_b 和去除孔洞体积的材料块的骨架密度 ρ_s , 其孔隙率的表达式为:

$$P = 1 - \rho_b / \rho_s \quad (3.1)$$

压汞法和气体吸附法 (BET 法) 是孔径分布和比表面积精确测量 (nm 量级) 的两个经典方法, 均有 60 余年的发展历史。压汞法是利用汞是一种强不浸润 (高接触角) 液体, 它必须在一定的外界压强下才会浸入一定尺寸的空隙, 其浸入孔洞尺寸和所施加压强成反比; 假设孔洞是圆柱形孔洞, 则施加压强与孔径尺寸满足 Wash-Born 方程^[28]:

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \quad (3.2)$$

其中 P 是施加压强, γ 是水银的表面张力, θ 是水银和材料接触角, r 是孔洞半径。

BET 法的原理是: 任何置于吸附气体环境中的物质, 其固态表面在低温下都将发生物理吸附。根据 BET 多层吸附模型, 吸附量与吸附质气体分压之间满足 BET 方程^[32]:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} \left[1 + \frac{p}{p_0} (C - 1) \right] \quad (3.3)$$

其中, V_a 是吸附气体的体积, V_m 是被吸附单分子层气体的体积, p 是吸附气体分压, p_0 是吸附温度下吸附气体的饱和蒸汽压, C 是 BET 常数。通过在多个分压下的测量吸附体积 V_a , 可以求出单分子层气体体积 V_m , 从而计算出吸附表面积。

针对 PEO 陶瓷层的孔隙率测定问题, J.A.Curran^[29]等应用压汞法、氮气气体吸附法, 综合分析了在碱性硅酸盐电解液体系, 铝合金表面所形成的陶瓷涂层 (100 μm , 图 3.2) 的孔隙率。

通过对 PEO 陶瓷层 X-ray 衍射峰面积积分获得各相成分比例，并基于表 3.1 中各相成分的理论密度和 PEO 涂层的测量密度，获得了 PEO 涂层的计算理论密度为 3.63 g/cm^3 。采用压汞法测量 PEO 涂层的骨架密度为 3.61 g/cm^3 ，块体密度为 $3.0 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ ，依据公式 (3.1) 计算得 PEO 涂层的孔隙率为 17% ($\pm 7\%$)。

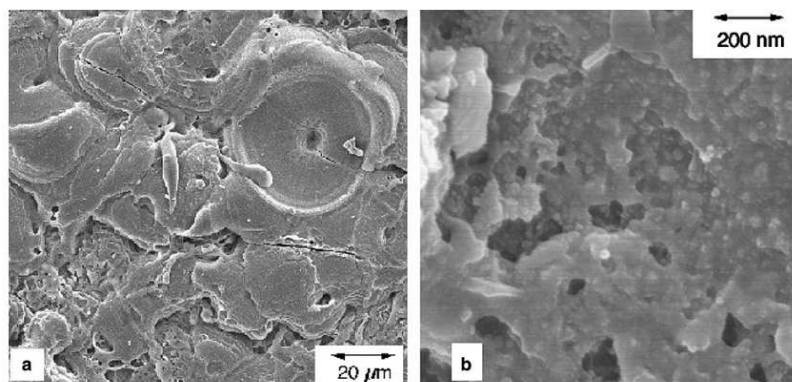


图3.2 铝基体 PEO 涂层表面 (a) 低分辨率和 (b) 高分辨率二次电子模式 SEM 图像^[29]

表 3.1. PEO 涂层各相密度、各相成分及计算理论密度^[29]

Phase density data from the literature and estimated PEO coating density				
Phase	Density (g cm^{-3})	Source of data	Estimated phase fraction in coating (vol.%)	Calculated density (g cm^{-3})
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.987 ± 0.024	[36,37]	35 ± 10	–
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.72 ± 0.1	[38]	35 ± 10	–
Amorphous Al_2O_3	3.1 ± 0.1	[39,40]	30 ± 10	–
PEO coating	–	–	–	3.63 ± 0.2

结合压汞实验过程中实验压力与汞能浸入的最小孔径关系图 (图 3.4) 可知，在最大外压 100MPa 时所对应的最小浸入孔径为 7nm。图中 7nm 时所对应的浸润累积体积上升趋势还明显大于零，则取孔隙率为 20%；图中也可以看出孔径 5nm-1 μm 之间的累计体积占总累计体积大部分，所以得到绝大部分的孔洞尺寸在 5nm-1 μm 之间。

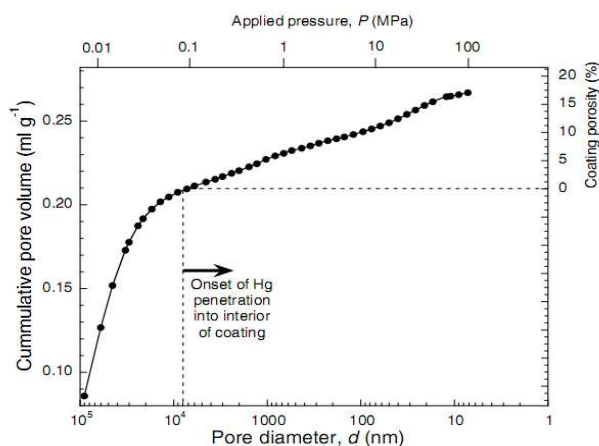


图 3.4. PEO 涂层压汞实验孔径分布曲线^[29]

此外，通过 PEO 涂层的表面形貌等相关研究可知，PEO 涂层中孔洞的形状是极其不规则的。

如假设涂层中孔洞为相互平行的圆柱状,并依据公式(3.4)可计算PEO陶瓷层中的平均孔径^[29]。

$$d = \frac{4p}{S\rho(1-p)} \quad (3.4)$$

其中 d 是孔径, ρ 是材料理论密度, p 是孔隙率, S 是比表面积。

PEO陶瓷层孔隙的形成及致密化特征与服役性能密切相关。PEO陶瓷层中孔洞和裂纹的存在,使陶瓷层的整体刚度较普通块体陶瓷材料降低一个数量级。因此,理论上分析,PEO制备的陶瓷层其孔隙的存在将造成硬度的下降。然而由于陶瓷层中烧结甚至涂层晶粒细化的强化作用,PEO陶瓷层中致密层和块体材料的硬度几乎相同。此外,PEO陶瓷层导热性能与块体材料相比也降低一个数量级,这可能是由于孔洞、晶粒尺寸、非晶层存在等因素造成的影响。

4 PEO陶瓷层力学性能及失效特性

4.1 陶瓷涂层基本力学参量

硬度、弹性模量、结合强度和残余应力等是表征陶瓷层性能的基本力学参数,与涂层的摩擦磨损、抗拉及疲劳等性能紧密相关。

4.1.1 硬度和弹性模量

图4.1示出了铝合金表面陶瓷层弹性模量和硬度沿涂层厚度的分布特征,可见涂层的弹性模量和硬度并非均匀分布:致密层的弹性模量为200~250GPa,硬度为10~23GPa,表面疏松层的力学性能较低。

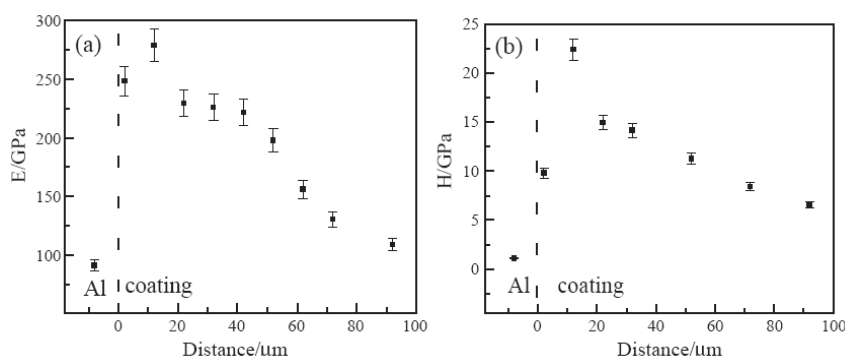


图4.1 弹性模量和硬度沿涂层厚度分布(电解液: NaAlO_2)^[31]

此外,硅酸钠电解液中涂层的显微硬度一般为800~1600Hv。不同电解液中陶瓷层的弹性模量和硬度略有差异,但PEO陶瓷层都表现出较高的硬度值,如通过调节电参数甚至可获得显微硬度超过2500Hv的氧化铝涂层^[40]。

4.1.2 结合强度

PEO陶瓷层是利用试件/电解液附近微区瞬间高温的等离子体火花放电原位烧结而成,因此陶瓷层与基体具有较高的结合强度。例如,国内学者^[33]采用拉伸法测试了铝合金表面Al-Si-O陶瓷层的拉伸强度,但拉伸断裂多发生在疏松层或陶瓷层内部,说明基体与陶瓷层间的结合强度高于涂层自身的强度。S.V. Gnednikov^[34]同样采用拉伸法测试铝基PEO陶瓷层的结合性能,并证实其结合强度超过82Mpa。Wang^[35]采用剪切法测试了钛合金铝酸盐PEO陶瓷层的结合强度值约为110MPa。

4.1.3 残余应力

采用 XRD 方法测量材料的晶格应变, 并通过式子 $\sigma = (E \cdot \Delta d) / (\nu \cdot d_0)$ 计算出材料内残余应力, 进而对陶瓷层内的残余应力状态进行评定。其中, E 和 ν 是陶瓷层的材料弹性模量和 Poisson 比, d_0 为无应力状态下的晶格长度, Δd 为平面内晶格的变化量。

B. Lonyuk^[36]采用 XRD 方法测试 PEO 陶瓷层的残余应力结果如表 4.1 所示, E 和 ν 采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的物性参数, 可知陶瓷层内存在残余压应力, 双轴残余内应力值($\sigma_1 + \sigma_2$)随涂层厚度增加而增加。R.H.U. Khan^[37]讨论了脉冲频率对涂层内残余应力的影响。随脉冲频率的改变, 涂层内残余正应力介于-110MPa 和-818MPa, 其结果与 Lonyuk^[36]相吻合。

表 4.1 PEO 涂层内的残余应力^[36]

Coating thickness (μm)	d_0 (nm)	Δd (nm)	Elastic E (GPa)	Poisson ratio ν	$\sigma_1 + \sigma_2$ (MPa)
14	0.13965	0.00011	235 ± 22	0.24 ± 0.02	800
35		0.00026			2000
65		0.00034			2500

4.2 拉伸和疲劳特性

PEO 陶瓷层在增强基体材料耐磨损、耐腐蚀性能的同时, 由于陶瓷层的自身脆性和涂层与基体材料物性参数的差异, 陶瓷层将一定程度的减弱和降低整体材料的拉伸和疲劳性能。W.B. Xue^[38]研究了不同厚度的 PEO 陶瓷层对铝合金拉伸性能的影响, 结果表明陶瓷层的存在使铝合金屈服性能、拉伸强度减少 5% 左右, 铝基体的延伸率也有所下降。当陶瓷层的表面疏松层打磨掉后, 整体材料的力学性能会有所增加。

此外, S.G. Xin^[31]研究了铝酸钠电解液中制备的不同厚度陶瓷层的拉伸行为, 其实验结果与文献[38]相吻合, 试件的复合材料拉伸强度随陶瓷层厚度的减小而增加。然而, 在高温条件下, 由于陶瓷涂层的热障作用, YL12 铝合金经 PEO 陶瓷化后的拉伸强度有一定提高, 且随温度的增加, 拉伸强度提高的比率增大^[39]。K. Wu^[40]研究了陶瓷化处理对 AZ91、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}/\text{AZ91}$ 和 $\text{SiCw}/\text{AZ91}$ 镁合金及复合材料的拉伸性能的影响(图 4.2), 显示 PEO 处理略微降低了 Mg 合金的拉伸强度和延伸率, 同时一定程度增大了镁合金的弹性模量。

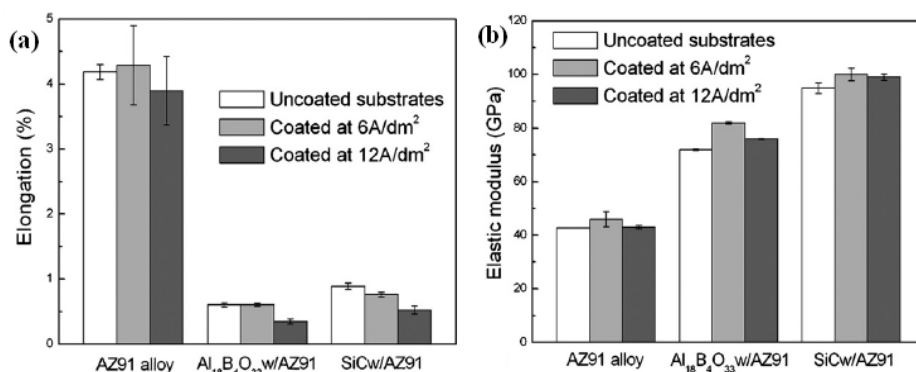


图 4.2 镁合金陶瓷化后的力学性能^[40]

进行 PEO 处理后的铝、镁等零件可能经历长期的疲劳工况, 因此对其疲劳行为进行评定十分必要。A.L. Yerokhin^[13]对比分析了 Mg 合金在 Keronite 工艺下获得的厚度为 $7\mu\text{m}$ 和 $15\mu\text{m}$ 陶瓷层的疲劳行为, 测试表明 PEO 涂层将引起不超过 10% 的疲劳极限的下降。B. Lonyuk^[36]分析

了在常载单轴疲劳拉伸实验中 PEO 对铝合金疲劳失效行为的影响。结果显示, PEO 陶瓷层 (65 μm) 使铝合金基体的疲劳强度降低, 疲劳强度的降低与陶瓷层内残余拉应力有关, 它导致初期近界面附近陶瓷层裂纹的产生。

为改善涂层的疲劳性能, D.T. Asquith^[41]首先对基体进行喷丸处理, 在试件表面形成压应力场, 再进行 PEO 陶瓷化处理, 通过改善涂层/基体界面附近的应力场分布, 进而提高了试件的疲劳极限, 增加了其抗疲劳性能。

4.3 陶瓷层热物理性能及摩擦磨损特性

4.3.1 热物理性能

由于氧化铝陶瓷层的热导率较低, 铝基 PEO 陶瓷层具有非常好的热障性能。文献^[42]对铝、镁合金 PEO 陶瓷层的热物理性能及热障性能进行了相关研究。测试表明未处理的 Al 6062 铝合金热传导系数约为 $170\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, PEO 处理后试件的热传导系数比块体 Al_2O_3 材料低一个数量级, 其值约为 $1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 其原因在于 PEO 涂层内含有部分非晶相且晶粒尺寸较小(40~80 μm)^[43]。

S.G. Xin^[44]采用差热分析研究了铝合金陶瓷层的热性能, 在 815 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 陶瓷层内的部分 SiO_2 非晶相发生晶化; 在 50~600 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, PEO 涂层的热膨胀系数约为 $6.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, 其值低于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热膨胀系数($7.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), 高于莫来石热膨胀系数($4.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$); 当把试件加热到 600 $^{\circ}\text{C}$, 后进行室温水淬, 往复 5 次热冲击循环, 未发生涂层脱落现象。S.V. Gnedenkov^[34]的研究表明铝基 PEO 陶瓷层最高热阻挡温度可达 870 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.2 摩擦磨损特性

T.B. Wei 等人^[45]研究了铝基 PEO 陶瓷层在不同环境下与钢和陶瓷对磨件的摩擦磨损行为, 实验结果如表 4.2 所示。在干摩擦环境下, 与钢环对磨时, 摩擦系数约为 0.27~0.33, 而在有润滑的条件下, 摩擦系数大约降低到 0.1, 磨损率大幅度下降; 当与陶瓷环对磨时, 陶瓷层展现出更低的摩擦系数和磨损率。

表 4.2 PEO 陶瓷层在干摩擦和油润滑环境下的摩擦系数(μ)和磨损率(ω)^[46]

Load (N)		Against steel ring		Against ceramic ring	
		Dry friction	Oil lubrication	Dry friction	Oil lubrication
300	μ	0.33		0.28	
	ω	1.55×10^{-6}		1.03×10^{-6}	
600	μ	0.27	0.030	0.21	0.23
	ω	1.69×10^{-6}	1.92×10^{-9}	1.32×10^{-6}	1.19×10^{-9}
800	μ		0.038		0.034
	ω		5.53×10^{-9}		4.10×10^{-9}
1000	μ		0.041		0.032
	ω		6.10×10^{-9}		4.78×10^{-9}
1200	μ		0.055		0.029
	ω		8.07×10^{-9}		4.39×10^{-9}
1400	μ		0.049		0.026
	ω		7.56×10^{-9}		4.51×10^{-9}

Note: The sliding distances under dry friction and oil lubricating condition are 0.8 and 18.7 km, respectively.

X. Nie^[46]采用离子注入工艺在铝基 PEO 陶瓷层表面制备类金刚石薄膜(DLC), 测试摩擦系数为 0.1~0.22。虽然 PEO 陶瓷层的抗磨损性能较好, 但其与某些对磨件的摩擦系数较高, 如当

对磨件为 WC 球, 载荷为 4N 时, 摩擦系数大于 0.7^[47]。为改善 PEO 陶瓷层的摩擦性能, 一些学者曾尝试采用复合的 PEO 技术, 把 PEO 陶瓷层作为载荷支撑层, 在其表面制备固体润滑层, 从而有效地降低 PEO 陶瓷层的摩擦系数。

H. Samir^[48]采用弧离子镀 AIP(Arc ion plating)工艺在 PEO 陶瓷层表面制备 TiN 陶瓷膜, 复合涂层的摩擦系数随摩擦速度增大而减小, 当速度为 1.25m/s, 载荷为 300~700N 时, 摩擦系数为 0.22~0.39(对磨件为 WC-Co 球)。

5. 结语

等离子体电解氧化 (PEO) 方法是建立在一个复杂的金属-电介质-气体-电解液的四相体系中。目前, 采用 PEO 方法制备陶瓷涂层已逐步超越基体材料的限制, 由最初的铝、镁、钛、锆和铌等贵金属, 扩展到了钢、铜、锌, 乃至复合材料和高分子聚合物等复杂基体。并在机理、工艺、装备等方面都有一定程度的发展与突破。该方法所制备的陶瓷涂层硬度高, 摩擦磨损性能优良, 耐腐蚀, 与基体的结合力强。发展至今, 在汽车轻量化、轻武器表面陶瓷化, 以及生物医用材料功能化等方面具有广泛应用前景。

1) 生长机制的探索

纵观等离子体电解氧化发展历程, 国际上已从满足装备、工艺的规模工业化需求, 过渡到从等离子体光谱诊断^[49]的角度对其成膜机理的阐释, 以及基于宇航材料的复合 PEO 工艺的探索, 关于陶瓷层孔隙率的计算测定已引起人们的关注。国内在发展钢表面 PEO 陶瓷化^[50]、阴极微弧电沉积, 以及 PEO 瞬态伏安特性^[51]等方面丰富了等离子体电解氧化的内涵。但等离子体电解氧化的研究尚存在许多关键问题有待解决。其中对液态电解液中微弧延迟寿命、瞬态伏安特征、孔隙率等参数的控制均有一定难度; 陶瓷涂层生长的可靠的理论模型并没有建立起来。

2) 结构与服役关联

等离子体电解氧化过程为典型的多效应耦合的极端非平衡过程, 基体金属与电解液共同参与反应; 等离子体放电产生的微区高温高压烧结作用及电解液的瞬态冷凝效应, 形成晶态或非晶态的多孔陶瓷层, 其结构具有典型的熔凝特征。陶瓷层的多孔结构演变与服役性能间关联尚待进一步探索; 对 PEO 陶瓷层孔隙率的测定及致密化方法的研究值得关注; 基体和陶瓷层的残余应力、残余变形对材料寿命的影响还缺乏充分的评价。此外, 把高温摩擦磨损机理和涂层制备结合起来, 从表面精饰及摩擦磨损失效的角度进行涂层表面功能化设计将成为表面工程新的热点。

3. PEO 陶瓷层功能化设计及应用

应引起关注的是 PEO 在医用材料中的应用, 在钛合金表面利用该方法制备生物活性陶瓷已有较大进展。但医用材料为了适应新生骨组织长入的要求, 需具备多孔结构, 且微孔的最小孔径必须较大并且相互贯通。因而 PEO 过程中除生物相容性的钙、磷元素的可控沉积外, 对孔隙率的控制生长十分必要。显然, 利用 PEO 陶瓷层的生长特性, 设计制备磷酸钙生物材料陶瓷层的多孔结构, 可获得适合新骨长入的孔隙率、孔隙尺寸和结构, 结合钛合金的强度和生物陶瓷的生物相容性, 将获得新型的生物医用材料。

镁合金因其比强度高、良好的抗震性及磁电屏蔽特性, 在轻量化领域具有重要应用前景。单一的镁合金 PEO 涂层无法实现汽车复杂环境下的耐划擦、耐热/油腐蚀的要求, 迫切需要研发针对镁合金 PEO 处理的复合技术和特种功能涂层。此项工作将对促进我国汽车业实现节能减排的战略目标具有重要意义。针对镁合金氧化处理后形成不同孔隙率的系列封闭技

术尚需完善, 尤其镁合金表面陶瓷化突显的特殊性质, 与有机涂层匹配的研究尚不够充分。

PEO 方法和其他表面加工方法相结合进行材料表面设计, 可获得梯度功能涂层, 在一定程度上拓展了 PEO 方法的适用范畴。值得注意的是, PEO 方法对钢表面处理的研究还处于探索阶段, 如果在钢表面原位形成致密陶瓷层, 将使其抗环境腐蚀的能力大幅度提高。此外, 该方法在功能器件上也有一定应用, 如在金属基底上制备钙钛矿结构的电子薄膜。

参考文献:

1. Keller J, Fridrici V, Kapsa P, et al. Influence of chemical composition and microstructure of gray cast iron on wear of heavy duty diesel engines cylinder liners. *Wear* 16th International Conference on Wear of Materials, 2007, 263(7-12): 1158-1164.
2. Ma Mingtu, Li Zhigang, Yi Hongliang. Polarization of light-weighted cars and application of aluminum alloys [J]. *World Nonferrous Metals*, 2006, 10(3): 11-15.
3. Laloue P, Bissieux C, Henry J F, et al. Infrared nondestructive measurement of thermal resistance between liner and engine block: design of experiment. *International Journal of Thermal Sciences*, 2008, 47(3): 249-260.
4. Carrera E, Rodriguez A, Talamantes J, et al. Measurement of residual stresses in cast aluminium engine blocks. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 189(1-3): 206-210.
5. Riahi A R, Alpas A T. The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites. *Wear*, 2001, 251(1-12): 1396-1407.
6. Liu Lianghua, Zhang Shengda, et al. High speed chromium on cast aluminium cylinder[J]. *Electroplating and Pollution Control*, 2002, 22(6): 3-4.
7. Liang G Y, Wong T T. Microstructure and character of laser remelting of plasma sprayed coating (Ni-Cr-B-Si) on Al-Si alloy. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 89(1-2): 121-126.
8. Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(2-3): 73-93.
9. A. L. Yerokhin, A. A. Voevodin, et al, Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 1998, 110(3):140-146
10. Y.J. Guan Yuan Xia, Interface fracture property of PEO ceramic coatings on aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2008,202(17): 4204-4209.
11. Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by micro oxidation in aluminate solution. *Materials Letters*, 2002, 52:435-441.
12. Baszkiewicz J, Krupa D, Mizera J, et al. Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment. *Vacuum*, 2005, 78: 143-147.
13. Yerokhin A L, Shatrov A, Samsonov V, et al. Fatigue properties of Keronite coatings on a magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182: 78-84.
14. Liang J, Guo B G, Tian J, et al. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 345-351.
15. Duan H P, Du K Q, Yan C W, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 2898-2908.
16. Meletis E I, Nie X, Wang F L, et al. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 150: 246-256.
17. Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition. *Materials and Manufacturing Processes*, 1991, 6(1): 87-115.
18. Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition. *Ceramic Bulletin*, 1977, 56(6): 563-566.
19. Mecuson F, Czerwiec T, Belmonte T, et al, Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200:804-808.
20. Young L. Space charge and the Tafel slope anomaly. *Transactions of the Faraday Society*, 1956, 4(1): 100-101.
21. Yahalom J, Zahavi J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti. *Electrochimica Acta*, 1970, 15(9): 1429-1435.
22. Wood G C, Pearson C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals. *Corrosion Science*, 1967, 7(2): 119-125.
23. Ikonopisov S. Electronic conduction of anodized aluminium electrodes. *Electrochimica Acta*, 1969, 14(8): 761-771.

24. Albella J M, Montero I, Martinez-Duart J M. A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(2): 255-258.
25. V. Kadary N K. Electrical breakdown. *The electrochemical society*, 1980, 127(1): 39-151.
26. Sundararajan G, Krishna L R. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167: 269-277.
27. X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, et al. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 149, 2-3: 245-251.
28. Washburn EW. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review* 1921, 17:273-83
29. J.A. Curran, T.W. Clyne. Porosity in Plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia* 2006, 54: 1985-1993
30. 关永军, 夏原, 等离子体电解沉积的研究现状, *力学进展*. 2004,34(2): 237-250.
31. S.G. Xin, L.X. Song, R.G. Zhao, et al. Properties of aluminium oxide coating on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2005,199(2-3): 22 184-188
32. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 1938, 60:309-19
33. 辛世刚,等. 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*, 2006,21(2): 493-498.
34. S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 145,(1-3): 146-151.
35. Y.M. Wang, B.L. Jiang, T.Q. Lei, et al. Microarc oxidation and spraying graphite duplex coating formed on titanium alloy for antifriction purpose. *Applied Surface Science*, 2006, 246 (1-3): 214-221.
36. B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczuk. The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(21): 8699-8694.
37. R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, T. Pilkington, et al. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5-6): 1580-1586.
38. W.B. Xue, C. Wang, Y.L. Li, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy. *Materials Letters*, 2002, 56(5): 737-743.
39. 滕敏,等. 等离子体微弧氧化表面处理 LY12 铝合金的高温拉伸性能. *宇航材料工艺*, 2004, 34(6): 50-52.
40. K. Wu, Y.Q. Wang, M.Y. Zheng. Effects of microarc oxidation surface treatment on the mechanical properties of Mg alloy and Mg matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 447(1-2): 227-232.
41. D.T. Asquith, A.L. Yerokhin, J.R. Yates, et al. Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy. *Thin Solid Films*, 2006, 515(3): 1187-1191.
42. S.V. Gnedenkov, O. A. Khrisanfova, A. G. Zavidnaya, et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 123(1): 24-28.
43. J.A. Curran, T.W. Clyne. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 199(2-3): 177-183.
44. S.G. Xin, L.X. Song, R.G. Zhao. Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(1): 132-136.
45. T.B. Wei, F.Y. Yan, J. Tian. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389: 169-171.
46. X. Nie, A. Wilson, A. Leyland, et al. Deposition of duplex Al_2O_3 /DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro-arc oxidation and plasma-immersion ion implantation technique. *Surface and Coatings Technology*, 131(1-3): 506-513.
47. L. Rama Krishna, A. Sudha Purnima, G. Sundararajan. A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings. *Wear*, 2006, 261(10): 1095-1101.
48. Samir H. Awad, H.C. Qian. Deposition of duplex Al_2O_3 /TiN coatings on aluminum alloys for tribological applications using a combined microplasma oxidation (MPO) and arc ion plating (AIP). *Wear*, 2006, 260(1-2): 215-222.
49. R. O. Hussein, X Nie et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation(PEO) process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 105203, 2010, 43 : 1-13
50. Z.Q. Wu., Yuan Xia et al. Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel, *Applied Surface Science*, 2007,253:8398-8403.
51. Y.J.Guan, Yuan Xia et al. Correlation between discharge i-V property and the coatings microstructure on aluminum alloy during plasma electrolytic oxidation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006,16:1097-1102.