

频率优化协同硬脂酸改性对 7075 铝合金微弧氧化涂层疏水/耐蚀性能的影响

杨文斌, 罗宓, 肖乾, 陈道云, 刘新龙, 昌超, 方骏, 马晓毅

(华东交通大学交通智能运维技术与装备教育部重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要: 本研究以 7075 铝合金为基体, 在 100、400、700、1 000 Hz 频率下制备微弧氧化(MAO)瓷涂层, 并采用硬脂酸开展疏水改性, 探究频率对涂层微观结构、表面润湿性及耐蚀性的影响规律及机理。结果表明, MAO 频率显著影响涂层微观形貌与孔隙率。其中, 400 Hz 条件下所得涂层结构最为致密, 孔隙率仅为 1.24%, 100 Hz 与 1 000 Hz 样品孔隙率分别升至 2.13% 和 3.95%。硬脂酸改性后, 涂层接触角由改性前的 $43.2^{\circ}\sim 59.1^{\circ}$ 提升至 $117.8^{\circ}\sim 123.4^{\circ}$, 呈现低能特性, 其中 400 Hz 改性涂层接触角达 123.4° , 表面能低至 15.45 mJ/m^2 , 电化学测试表明, 该频率所得 MAO 涂层为最低腐蚀 $i_{\text{corr}}(1.05\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2)$ 和最高 $R_p(4.91\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2)$; 改性后 R_p 可达约 $1.45\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。中性盐雾试验表明, 改性涂层无明显腐蚀迹象, 未改性涂层已出现腐蚀产物聚集。本研究表明, MAO 频率通过调控放电行为影响涂层结构与表面状态, 进而影响改性效果及其腐蚀性能, 400 Hz 下涂层综合性能最优, 为铝合金防护涂层的设计与制备提供了参考。

关键词: 微弧氧化 (MAO); 频率调控; 疏水改性; 耐蚀性能; 7075 铝合金

Effect of Frequency Optimization Combined with Stearic Acid Modification on Hydrophobicity and Corrosion Resistance of MAO Coatings on 7075 Aluminum Alloy

Yang Wenbin, Luo Mi, Xiao Qian, Chen Daoyun, Liu Xinlong, Chang Chao, Fang Jun, Ma Xiaoyi

(Key Laboratory of Transportation Intelligent Operation and Maintenance Technology and Equipment, Ministry of Education, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi 330013, China)

Abstract: In this study, micro-arc oxidation (MAO) ceramic coatings were prepared on 7075 aluminum alloy substrate at frequencies of 100, 400, 700 and 1000 Hz, and further modified with stearic acid to investigate the effects and mechanisms of MAO frequency on coating microstructure, surface wettability and corrosion resistance. The results show that MAO frequency significantly changes the micromorphology and porosity of the coatings. The coating fabricated at 400 Hz has the densest structure with a porosity of 1.24%, while the porosities of the coatings obtained at 100 Hz and 1000 Hz are 2.13% and 3.95%, respectively. After stearic acid modification, the contact angle of the coatings increases from $43.2^{\circ}\sim 59.1^{\circ}$ to $117.8^{\circ}\sim 123.4^{\circ}$, showing low surface energy characteristics. The modified coating at 400 Hz achieves a maximum contact angle of 123.4° and a minimum surface energy of 15.45 mJ/m^2 . Electrochemical tests demonstrate that the 400 Hz MAO coating exhibits the lowest corrosion current density ($1.05\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$) and the highest polarization resistance ($4.91\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$), and the modified coating retains a polarization resistance of $1.45\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Neutral salt spray tests indicate that the modified coatings show no obvious corrosion, while corrosion products accumulate on unmodified coatings. This study reveals that MAO frequency affects the structure and surface state of coatings by regulating discharge behavior, thereby influencing hydrophobic modification and corrosion performance. The coating prepared at 400 Hz possesses optimal comprehensive performance, which provides a reference for the design and preparation of high-performance protective coatings for aluminum alloys.

Key words: Micro-arc Oxidation (MAO); Frequency Regulation; Hydrophobic Modification; Corrosion Resistance; 7075 Aluminum Alloy

收稿日期: 2026-04-15

基金项目: 江西省自然科学基金 (20232BAB204003, 20252BAC210001); 国家自然科学基金 (52372327, 52362051, 52202468)

自沉淀硬化机制被提出以来, 7075 铝合金因其优异的比强度和可加工性, 成为航空航天与轨道交通领域的关键结构材料, 广泛应用于高速列车及城轨车辆承重构件, 助力装备轻量化发展^[1, 2]。在长期服役期间, 铝合金结构件长期暴露于周期性湿热、盐雾侵蚀及颗粒冲蚀等复杂环境中, 多因素耦合作用易诱发晶间腐蚀与点蚀等失效行为^[3-4], 从而加速材料性能退化并影响其长期服役可靠性。上述服役环境对材料表面防护层的致密性与稳定性提出了更高要求, 因此亟需发展兼具结构调控与界面调控能力的表面改性技术。围绕这一问题, 目前已发展出多种表面改性方法, 例如微弧氧化^[5]、化学转化膜层^[6]以及层层自组装涂层^[7]等, 并在铝^[8-9]、镁^[10-11]、钛^[12]等轻金属材料表面性能提升方面取得了一定进展。

微弧氧化 (MAO), 亦称等离子电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO), 是基于等离子体放电实现原位陶瓷化表面处理技术。与传统工艺相比, MAO 设备简单、参数可调范围广、绿色环保及非视线加工; 涂层硬度高、耐磨耐蚀, 与基体结合牢固。典型 MAO 涂层分为外层多孔层与内层致密层^[13]。多孔层由放电通道快速形成与熔融飞溅形成, 有利于功能改性, 但也为腐蚀介质的渗透提供通道。针对该问题, 仿生疏水改性为 MAO 涂层性能提升提供了新思路。涂层孔隙既是放电行为的直接体现, 也可作为功能分子的“吸附位点”, 为有机改性提供有利条件^[14]。引入低表面能物质后, 表面可形成“固-气-液”三相复合界面结构, 可有效阻碍腐蚀介质的连续接触与渗透, 对于提升轨道交通用铝合金结构件的服役耐久性具有潜在应用价值。现有研究多聚焦于疏水改性工艺本身, 尚未系统阐明频率参数如何通过影响放电行为、孔结构特征及膜层致密性进一步调控有机分子吸附状态、表面润湿性及耐蚀性的内在关联机制。频率作为 MAO 过程的关键电参数, 直接影响单位时间内的脉冲数量及单次放电时长, 从而改变单脉冲能量、放电密度及等离子体行为^[15]。频率升高, 单次脉冲持续时间缩短, 局部放电能量降低, 但放电频次增加, 这将影响熔融氧化物的飞溅、沉积与冷却行为, 从而改变涂层孔结构、表面缺陷及内层致密性。低频易形成大孔及粗糙结构, 而高频更易获得孔径细小、分布均匀的膜层结构^[16]。微观结构会影响分子吸附与表面润湿状态, 间接影响耐蚀性能, 且二者存在强关联性^[17]。已有研究表明, 微纳结构与低表面能界面的协同作用可提升防腐性能^[18], 疏水层封堵膜层缺陷是长效耐蚀的重要保障之一^[19]。目前, 关于“频率调控—围观结构—疏水特性—耐蚀性能”之间内在关联机制的研究仍相对有限。

基于此, 本文通过调控 MAO 频率构建不同结构特征的陶瓷涂层, 并结合硬脂酸改性, 探讨频率对结构、润湿性及耐蚀性能的协同影响机制, 以期在 7075 铝合金在高速列车及城轨装备中的长效防腐应用提供理论依据与工艺参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验选用 7075 铝合金作为基体材料, 其化学成分见表 1。试样尺寸为 50 mm × 30 mm × 4 mm, 由商用铝板切割获得。为保证涂层结合质量, 试样表面依次采用 320#、600#、800#、1000#及 1500#碳化硅砂纸进行逐级打磨, 并使用 W2.5 金刚石研磨膏进行机械抛光, 以提高表面平整度。随后, 将试样置于无水乙醇中超声清洗 15 min, 以去除表面油污及杂质, 干燥后备用。

表 1 7075 铝合金的化学成分 (wt.%)

Tab.1 Chemical composition of 7075 aluminum alloy (wt.%)

Material	Al	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Others
7075 Al alloy	Balance	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.2~0.3	≤0.5	≤0.4	≤0.3	≤0.2	≤0.2

1.2 MAO 涂层制备

采用双极脉冲电源（MAT-20，南京蓝图智能科技有限公司）在恒流模式下制备 MAO 涂层。在 MAO 过程中，7075 铝合金作为工作电极（六个表面均暴露于电解液中），不锈钢冷却循环管同时作为对电极与冷却装置使用，循环冷却水通过不锈钢管内部流动，并配合磁力搅拌共同调控电解液温度，使其维持在 17~20 °C 范围内。工作电极在每个脉冲周期内交替经历阳极与阴极极化过程。基础电解液由 20 g/L 柠檬酸三钠与 1 g/L 氟化钾组成，在此基础上加入 5 g/L 钼酸钠构建改性电解液体系。通过调控频率（100 Hz、400 Hz、700 Hz 和 1 000 Hz）制备不同结构特征的 MAO 涂层。实验电参数如下：阳极电流密度 5.0 A/dm²，阴极电流密度 3.75 A/dm²，正负占空比均为 30%，处理时间为 25 min。处理结束后，将样品用去离子水冲洗并温风吹干，密封保存备用。样品按照“频率”命名，分别记为 M-100、M-400、M-700 和 M-1000。

1.3 硬脂酸改性处理

将制备得到的 MAO 涂层样品浸泡于 0.05 mol/L 硬脂酸-无水乙醇溶液中，在 20~25 °C 条件下静置处理 12 h。浸泡结束后，样品不进行清洗处理，随后采用温风吹干并密封保存备用。改性后的样品分别记为 MS-100、MS-400、MS-700 和 MS-1000。

1.4 测试与表征

涂层表面形貌及截面结构通过扫描电子显微镜（SEM，SU8010，日立，日本）进行观察，表面元素分布采用 EDS 面扫描进行分析，截面元素组成则通过选定区域的 EDS 区域扫描进行测定。基于 SEM 图像，利用 ImageJ 软件对涂层孔隙率进行统计分析，涂层厚度通过截面 SEM 图像进行测量，每组样品选取多个不同位置进行统计并取平均值。采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific, 美国)分析涂层元素组成与化学状态。测试束斑尺寸 400 μm，工作电压 12 kV，灯丝电流 6 mA。全谱扫描通能 150 eV，步长 1 eV；高分辨谱扫描通能 50 eV，步长 0.1 eV。以 284.8 eV 处 C 1s 特征峰校准结合能，借助 Advantage 完成谱峰拟合。相组成采用 X 射线衍射仪（XRD，Empyrean，荷兰）进行分析，测试条件为 Cu Kα 射线（40 kV，30 mA），扫描范围 2θ = 20°~80°，扫描速率为 3°/min。电化学性能测试采用电化学工作站（CS Studio5，中国）进行，室温下在 3.5 wt.% NaCl 溶液中采用三电极体系测试，其中样品为工作电极（有效面积 1 cm²），饱和甘汞电极为参比电极，铂片为对电极。测试前将样品在电解液中浸泡 60 min，使开路电位稳定在 ± 50mV 内。动电位极化测试扫描速率为 2 mV/s，通过 Tafel 外推法获得相关电参数。盐雾腐蚀实验按照 ASTM B117 标准进行，腐蚀介质为 5 wt.% NaCl 溶液，pH 值控制在 6.5~7.0，试验温度为 35 ± 2 °C，总腐蚀时间为 840 h。测试过程中，样品以约 45°倾角放置，以保证其表面均匀暴露于腐蚀环境中。实验期间每 7 d 记录一次样品表面腐蚀状态，并选取代表性腐蚀时间进行形貌展示与分析。采用接触角测试仪（SDC-100H）在室温条件下测定样品的水接触角（CA）。测试过程中，每次滴加 5 μL 去离子水液滴，通过 ImageJ 软件对液滴轮廓进行拟合处理，获得接触角数值，以表征表面润湿特性。每个样品在不同位置重复测量至少 5 次，取平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 MAO 涂层结构及其元素/物相组成

图 1 展示了不同频率条件下 MAO 过程的电压-时间响应曲线。整体来看，各样品的电压演化均呈现典型的三阶段特征，即初始氧化阶段、击穿与微弧起始阶段以及稳定生长阶段^[20]。

在初始氧化阶段（约 0~100 s），电压随时间快速上升，各曲线变化趋势基本一致。此阶段以阳极氧化

反应为主，铝基体表面逐渐形成致密氧化膜，同时伴随气体析出但未出现明显放电现象。随着阻挡层厚度不断增加，其电阻迅速升高，在恒流条件下外加电压随之上升。当电压上升至一定值时达到击穿电压，标志着初始氧化阶段结束。

随后进入击穿与微弧起始阶段（约 100~300 s），体系开始发生首次微弧放电。放电主要集中于氧化膜中电阻较低或缺陷区域，形成局部等离子体通道，表明 MAO 过程由传统阳极氧化向等离子体放电阶段转变。不同频率条件下，各样品的击穿电压差异较小，整体处于相近电压范围，说明在本实验条件下频率对初始介电击穿行为的影响相对有限。击穿电压主要与初始阻挡层的介电强度及局部电场分布有关^[21]。

当处理时间超过约 300 s 后，体系进入稳定生长阶段，电压逐渐趋于稳定，涂层进入持续生长过程。此阶段放电过程趋于动态平衡，氧化膜不断经历“击穿—熔融—再沉积”的循环过程，推动涂层逐步增厚。尽管不同频率下整体变化趋势一致，但在稳定生长阶段后期，各样品之间逐渐表现出差异。

结合不同频率条件可进一步分析其作用特征。100 Hz 条件下，电压在后期阶段整体低于其他频率样品，说明低频条件下形成的膜层电阻相对较低。这可能与强放电作用下产生的大尺寸孔隙及局部结构缺陷有关，从而增加导电通道，降低体系等效电阻。相比之下，400 Hz 条件下电压曲线整体较为平稳且保持较高水平，表明放电过程更加稳定，对应膜层结构较为致密。随着频率进一步提高至 700 Hz 及 1000 Hz，电压增长速率略有降低，最终电压水平介于 100 Hz 与 400 Hz 之间，反映出单次放电能量降低及放电维持能力减弱的综合影响。

综上所述，频率对击穿电压的影响相对有限，但对稳定生长阶段的放电行为及膜层结构演化具有显著作用。其中，中等频率（400 Hz）能够在放电稳定性与能量输入之间实现较优匹配，为形成致密均匀的涂层提供有利条件，该结果与后续结构及性能分析相一致。

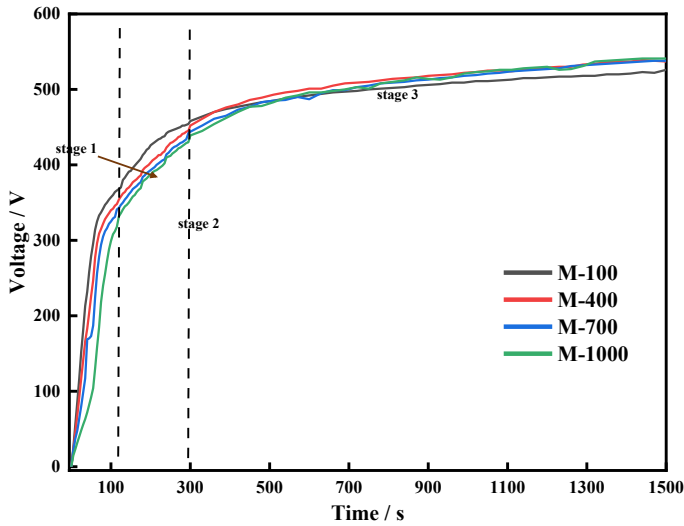


图 1 不同频率条件下 MAO 过程的电压-时间响应曲线

Fig. 1 Voltage-time responses of MAO coatings prepared at different frequencies

2.2 MAO 涂层结构及其元素/物相组成

图 2 展示了不同频率条件下制备的 MAO 涂层表面形貌、局部放大结构、孔隙二值化结果以及对应的 EDS 面分布图。整体来看，各样品均呈现典型微弧氧化特征结构，包括火山口状放电孔、熔融堆积形成的饼状结构以及伴随分布的微裂纹。这些结构来源于等离子体放电过程中熔融氧化物的喷溅、迁移及快速凝固行为，同时伴随气体释放形成孔隙结构^[22]。

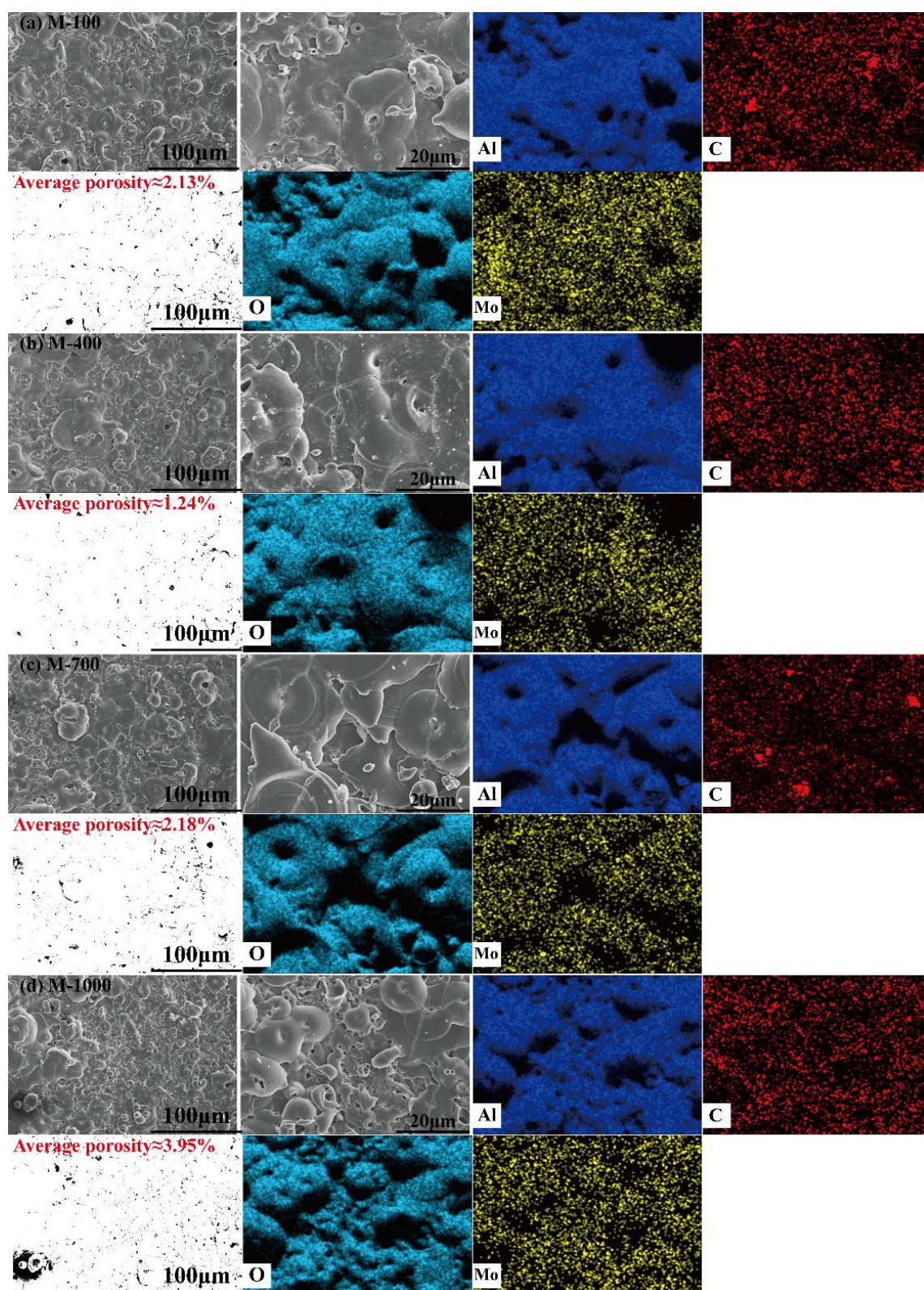


图 2 不同频率条件下 MAO 涂层的表面 SEM 形貌、对应的局部放大图、基于 ImageJ 分析得到的孔隙二值化图像以及 EDS 元素面分布：(a) M-100, (b) M-400, (c) M-700, (d) M-1000

Fig. 2 Surface SEM morphologies, corresponding high-magnification images, pore binary images obtained by ImageJ analysis, and EDS elemental mappings of MAO coatings prepared at different frequencies: (a) M-100, (b) M-400, (c) M-700, and (d) M-1000

不同频率条件下，涂层表面结构表现出明显差异。M-100 样品表面存在较多尺寸较大的放电孔及局部熔融堆积结构，孔洞边缘较为粗糙，部分区域可观察到连通趋势，对应孔隙率约为 2.13%。该现象表明，

在低频条件下单次放电持续时间较长，放电能量集中，易诱发局部强放电甚至微区烧蚀，从而形成大尺寸孔洞结构。当频率提高至 400 Hz (M-400) 时，涂层表面孔径明显细化，孔隙分布更加均匀，孔隙率降低至约 1.24%，为所有样品中最低。这说明在中等频率条件下，放电过程趋于均匀化，单次放电能量降低但放电密度增加，使熔融物沉积更加均匀，有利于形成结构致密、缺陷较少的氧化膜层。进一步提高至 700 Hz (M-700)，表面孔结构开始呈现一定程度的粗化趋势，局部区域出现较大开口孔洞，孔隙率回升至约 2.18%。这表明随着频率增加，单次放电能量进一步降低，但放电稳定性下降，部分区域放电通道重复开启，导致局部结构不均匀。在 1 000 Hz 条件下 (M-1000)，涂层表面孔洞数量明显增加，且孔径分布不均，孔隙率显著上升至约 3.95%。尽管单次放电能量较低，但高频条件下放电过程受到抑制，放电通道难以稳定维持，导致膜层生长不充分并伴随结构缺陷积累，从而降低整体致密性^[23]。

EDS 面扫结果显示，所有样品中 Al 与 O 元素均呈均匀分布，表明涂层主要由氧化铝组成。Mo 元素在膜层中呈弥散分布，未观察到明显富集区域，说明 Mo 元素能够较均匀地分布于膜层中，但其具体存在形式及作用机制仍需进一步结合 XPS 等表征手段进行分析。同时，C 元素在表面均有分布，表明电解液中有机组分在放电过程中发生一定程度的碳化沉积。

综合来看，频率通过调控放电能量分布及放电通道稳定性，显著影响涂层的孔结构与致密程度。其中，400 Hz 条件下可实现放电能量与放电密度之间的相对平衡，获得孔隙率最低且结构最均匀的涂层，为后续疏水改性提供了更为理想的结构基础。

图 3 展示了不同频率条件下制备的 MAO 涂层截面形貌、局部放大图像，图 4 为对应区域的 EDS 分析结果。整体来看，各样品均呈现典型的双层结构特征，即外层由放电沉积形成的疏松多孔层以及内层相对致密的阻挡层。外层主要来源于等离子体放电过程中熔融氧化物的喷射与快速凝固，结构中伴随放电通道与孔隙；内层则主要依赖离子迁移与固相生长形成，致密性较高，是决定涂层屏蔽性能的关键区域^[24]。在靠近基体位置，可观察到一层极薄且呈波状起伏的界面结构，该特征与 MAO 初始阶段基体局部溶解与不连续氧化过程密切相关^[25]。

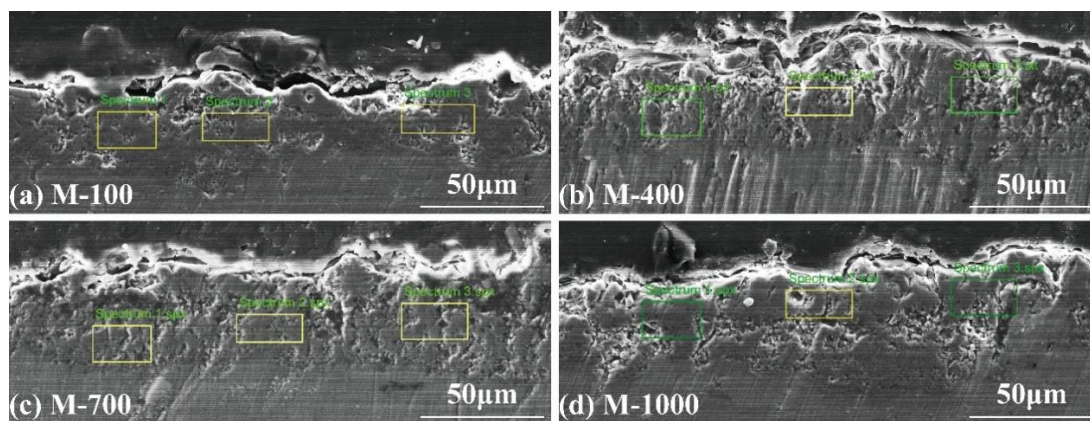


图 3 不同频率条件下制备的 MAO 涂层的截面 SEM 形貌: (a) M-100, (b) M-400, (c) M-700, (d) M-1000

Fig. 3 Cross-sectional SEM images and EDS analysis of MAO coatings prepared at different frequencies: (a) M-100, (b) M-400, (c) M-700, and (d) M-1000

不同频率条件下，涂层截面结构表现出明显差异。M-100 样品外层较厚且界面起伏明显，局部区域可见不连续结构及孔隙聚集，表明低频条件下单次放电能量较高，易引发强烈放电与局部熔融喷溅，从而导致结构粗化及界面波动增强。相比之下，M-400 样品截面结构明显优化，外层厚度分布均匀，内层阻挡层连续致密，界面趋于平整，整体结构完整性最佳。这说明在中等频率条件下，放电过程更趋稳定，熔融产

物沉积更加均匀，有利于缺陷的抑制与结构致密化。当频率进一步提高至 700 Hz 时，涂层外层结构有所细化，但局部区域出现一定程度的不均匀性，表现为孔隙分布不均及界面轻微波动，说明高频条件下放电稳定性有所下降。至 1 000 Hz 时，这一趋势更加明显，涂层整体致密性降低，局部区域可观察到结构松散及不连续现象，表明过高频率下放电过程受到抑制，难以维持稳定生长，从而影响膜层完整性。

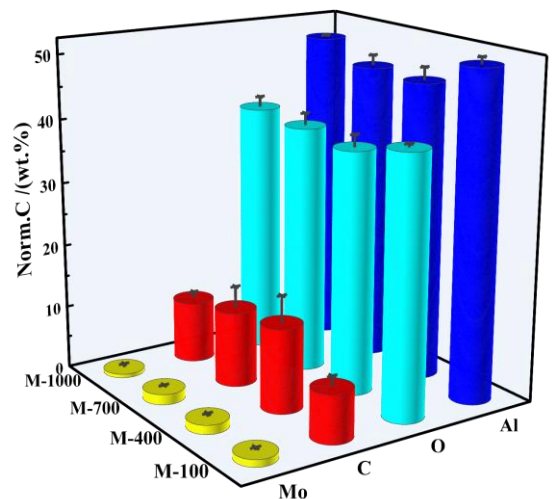


图 4 不同频率条件下制备的 MAO 涂层的截面 EDS 分析

Fig. 4 Cross-sectional EDS analysis of MAO coatings prepared at different frequencies

EDS 分析结果进一步反映了不同频率对元素分布的调控作用。各样品中 Al 与 O 元素含量占主导（约 46 wt.%~51 wt.%与 38 wt.%~40 wt.%），表明涂层主要由氧化铝构成。C 元素含量在 M-400 与 M-700 中相对较高（约 11.79 wt.%~13.17 wt.%），说明在放电相对稳定条件下，有机组分更易在膜层中发生沉积或碳化。而在 M-1000 中，C 含量有所降低，可能与放电不稳定导致有机物沉积受限有关。Mo 元素含量整体较低（约 0.59 wt.%~1.64 wt.%），且未表现出明显富集趋势，表明其主要以弥散形式存在于涂层中，对放电行为及膜层生长起调控作用。其中，M-700 与 M-400 中 Mo 含量相对较高，说明适中频率有利于钼元素的稳定引入，而在 M-1000 条件下其含量明显降低，进一步印证了高频条件下放电过程的不稳定性。

综合形貌与成分分析可知，频率通过调控放电行为直接影响涂层的层状结构特征及元素引入状态。其中，400 Hz 条件下可获得结构最均匀、内层最致密且元素分布相对稳定的涂层，为后续疏水改性及耐蚀性能提升提供了更优的结构基础。

为进一步分析不同频率对 MAO 膜层生长行为的影响，对各样品厚度进行了统计，结果如图 5 所示。不同频率条件下 MAO 涂层的平均厚度分别为：（ 36.75 ± 8.99 ） μm 、（ 35.76 ± 4.57 ） μm 、（ 33.17 ± 5.45 ） μm 及（ 31.18 ± 11.85 ） μm ，对应 M-100、M-400、M-700 及 M-1000 样品。整体来看，随着频率升高，涂层厚度呈轻微下降趋势，但各样品之间厚度差异相对有限^[15]。值得注意的是，M-400 样品并非最厚涂层，但其表现出最低孔隙率及最佳耐蚀性能，说明在本研究体系中，涂层耐蚀性能并不完全依赖厚度，而更多取决于膜层的致密性及缺陷结构。相比之下，低频条件下虽然形成了相对较厚的膜层，但较高的单次放电能量更容易产生大尺寸孔隙及局部缺陷，从而削弱涂层的屏蔽作用。该结果表明，适中的频率更有利于获得结构均匀且缺陷较少的 MAO 涂层，从而提升综合防护性能。

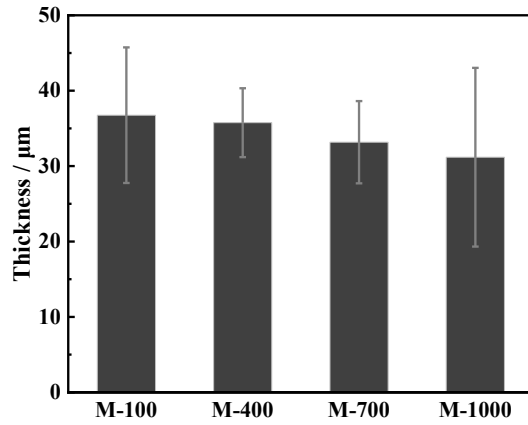


图 5 不同频率条件下 MAO 涂层厚度统计结果

Fig. 5 Thickness statistics of MAO coatings prepared under different frequencies

图 6 展示了不同频率条件下制备的 MAO 涂层的 XRD 图谱，由于疏水改性层不能改变涂层结构的相组成，因此未提供疏水改性层的 XRD 图谱^[26]。所有样品均检测到明显的基体 Al 衍射峰 (PDF#99-0005)，同时在涂层中可识别出氧化铝的特征衍射信号，主要包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF#99-0036) 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF#10-0425)。各样品衍射峰位置基本一致，未观察到明显峰位偏移或新相生成，说明在所研究的频率范围内，涂层的物相组成整体保持稳定。从形成机理来看，MAO 过程伴随瞬态高温与快速冷却过程，熔融氧化物在短时间内经历非平衡凝固，易形成多种结构形式的氧化铝。其中， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通常来源于熔融氧化物的快速凝固，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成则与局部放电区域的高温条件相关，需要较高能量输入以实现结构重排。因此，两种相的共存反映了放电过程中温度场与冷却速率的空间非均匀性^[27]。

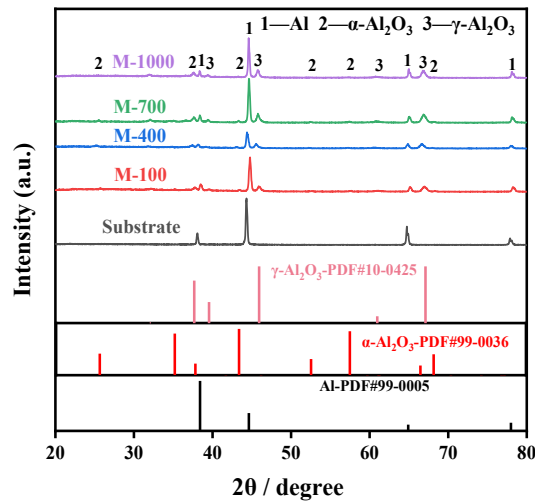


图 6 不同频率条件下 MAO 涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of MAO coatings prepared at different frequencies

不同频率条件下，放电行为的变化会在一定程度上影响涂层的热历程。低频条件下单次放电持续时间较长，局部能量输入较高；随着频率提高，单次放电能量降低而单位时间内放电次数增加，体系整体趋于稳定；在更高频率条件下，放电强度受到一定抑制，局部温升降低。然而，在本研究条件下，各样品 XRD 图谱整体差异较小，未观察到明显新的物相生成或显著峰位变化，表明频率变化对涂层基本相组成的影响相对有限。

综合来看，在本研究条件下，不同频率下所得涂层均主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成，频率变化未引起

新的物相生成或明显峰位偏移，说明其对涂层基本物相类型的影响有限。

为了进一步明确膜层中 Mo 是否参与膜层形成，对 M-400 的微弧氧化膜层进行了 XPS 表征。图 7 为未进行溅射刻蚀处理的 XPS 结果，其中图 7 (a) 为全谱扫描图谱，图 7 (b) 为 Mo 3d 高分辨精细谱。由图 7 (a) 可知，涂层表面主要含有 Al、O、C、Mo 元素,与 EDS 扫描结果一致。其中 Al 2p 与 O 1s 特征峰对应涂层中的氧化铝类氧化物，图谱出现明显 C 1s 峰，该碳元素源于柠檬酸钠电解液在高温放电环境下发生碳化反应残留的有机组分。Mo 3d 峰的出现，证明钼酸钠分解产物参与微弧氧化反应并嵌入涂层内部。

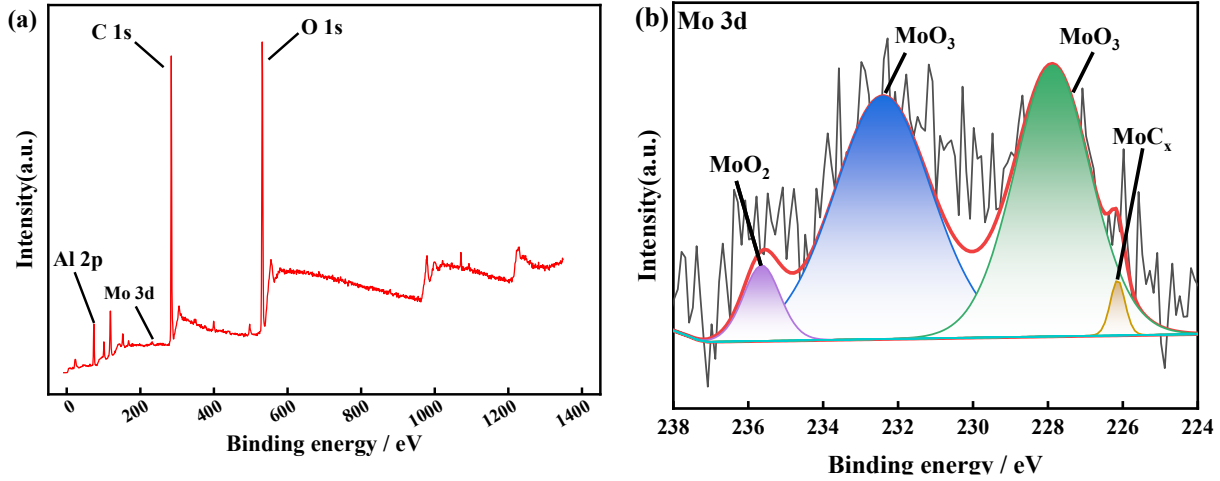


图 7 M-400 样品的 XPS 图谱: (a) XPS 全谱扫描图, (b) Mo 3d 高分辨精细谱

Fig. 7 XPS spectra of the M-400 coating: (a) XPS survey spectrum, (b) high-resolution Mo 3d spectrum

图 7(b) 中 Mo 3d 高分辨图谱可拟合拆分出多个特征峰。结合峰位分析，235 eV、228 eV 和 232eV 处特征峰分别对应 MoO₂ 与 MoO₃，表明钼元素主要以氧化态存在于涂层中^[28]。这说明钼酸根离子并未仅留存于电解液，而是在等离子体放电作用下积极参与涂层成膜反应。相关研究表明^[29]，微弧氧化放电通道内瞬时高温可促使钼酸根发生阳极分解，进而生成 MoO₂ 和 MoO₃，反应见式 (1)、式(2)：



同时在 226 eV 附近观测到微弱 MoC_x 特征峰，该物相生成与放电通道内部局部高温、局部还原性氛围相关。已有文献证实，放电通道内温度可超 3000 K，高温促使水分热解并析出氢气，形成局部还原环境^[30]。本柠檬酸盐电解液体系中，含钼物质可与电解液有机组分分解的碳源发生反应，少量生成 MoC_x 相^[31]。结合能谱测得的较高碳含量可知，电解液中的含碳有机物参与了涂层生长阶段的等离子体局域反应。

此外，未开展盐雾腐蚀试验 (0 h) 时，掺加钼酸钠制备的涂层整体呈深灰黑色(拍摄光照差异会造成外观色泽轻微偏差),这是因为 MoO₃ 呈淡青色，MoO₂ 颜色发灰^[32]，这也从宏观颜色变化角度间接说明了 Na₂MoO₄ 参与了膜层形成过程。

综合 XPS 与 SEM 结果可知，钼酸根离子不仅参与了 MAO 成膜过程，同时其分解产物还可能影响放电过程中的氧化物沉积行为，从而对膜层结构演化产生一定影响。

2.1 硬脂酸改性后的疏水性能

为进一步证明硬脂酸成功吸附于 MAO 涂层表面，图 8 展示了经硬脂酸改性 12 h 后的表面 SEM 形貌

及 EDS 结果，图 9 展示了改性前后涂层的 XPS 测试结果（未进行溅射刻蚀处理）。其中，图 9(a)为 MS-400 样品的 XPS 全谱扫描图谱，图 9(b)与图 9(c)分别为改性前 M-400 与改性后 MS-400 样品的 C 1s 高分辨精细谱。

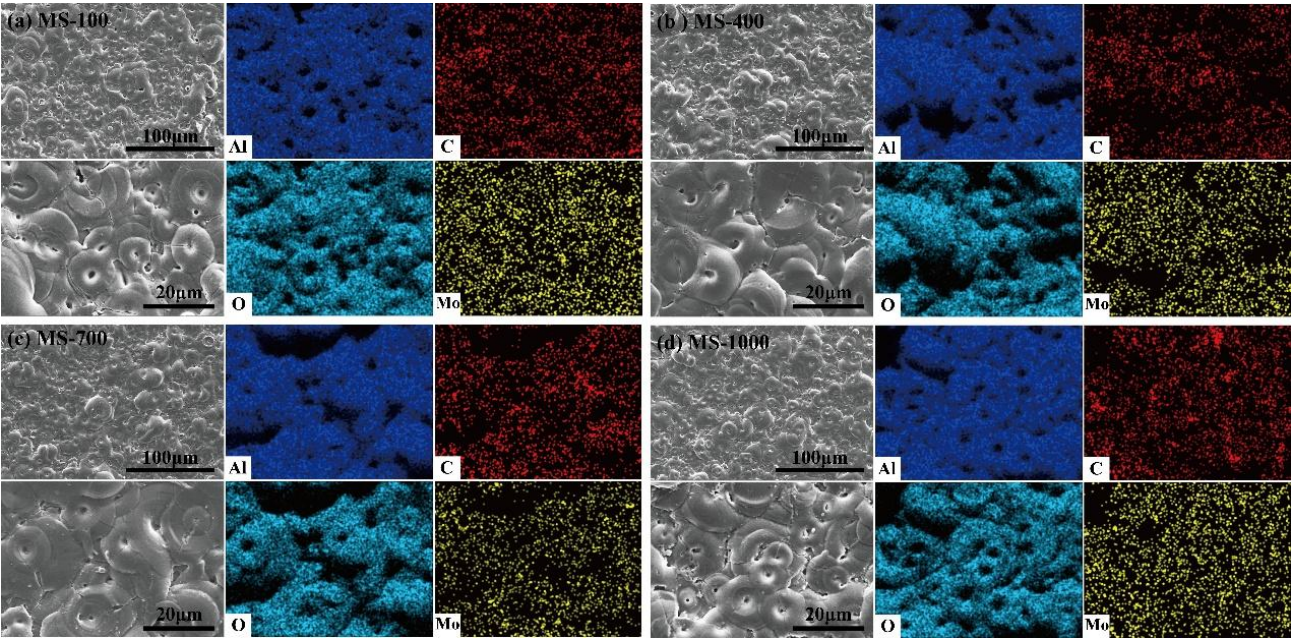


图 8 不同频率条件下 MAO 涂层经硬脂酸改性 12h 后的表面 SEM 形貌及 EDS 果

Fig. 8 Surface SEM morphologies and EDS results of MAO coatings modified with stearic acid for 12 h under different frequencies

由图 8 可见，经硬脂酸改性后，涂层表面仍保留部分较大尺寸孔洞，而原先分布于膜层表面的细小孔隙明显减少，部分微孔区域呈现被覆盖或填充的特征。这说明硬脂酸分子能够在一定程度上吸附并覆盖于膜层表面，有利于降低表面缺陷暴露程度。EDS 结果表明，改性后样品表面仍主要由 Al、O、C 及 Mo 元素组成，与涂层表面存在有机改性层的特征相一致。

由图 9(a)可知，改性后样品表面仍主要由 Al、O、C 和 Mo 元素组成，其中 C 元素峰强度明显增强，说明表面有机组分含量增加。进一步结合 C 1s 高分辨谱分析可知，改性前 M-400 样品主要表现为较弱的含碳有机残留峰，而改性后 MS-400 样品的 C 1s 谱可明显分解出位于约 284.8 eV 与 288.4 eV 处的特征峰，分别对应于长链烷基中的 C - C/C - H 键以及 ying 中的 O=C - O 键。其中，284.8 eV 附近 C - C/C - H 峰强度显著增强，表明硬脂酸中的长链烷基成功引入至膜层表面；而 O=C - O 相关峰的出现则说明硬脂酸分子中的羧基结构仍保留于涂层表面^[33-34]。

结合接触角测试结果可知，经硬脂酸改性后，涂层表面接触角显著提高，说明表面自由能明显降低。该现象表明，硬脂酸中的长链疏水基团已成功构建于 MAO 膜层表面，从而赋予涂层更优异的疏水性能与界面防护能力。

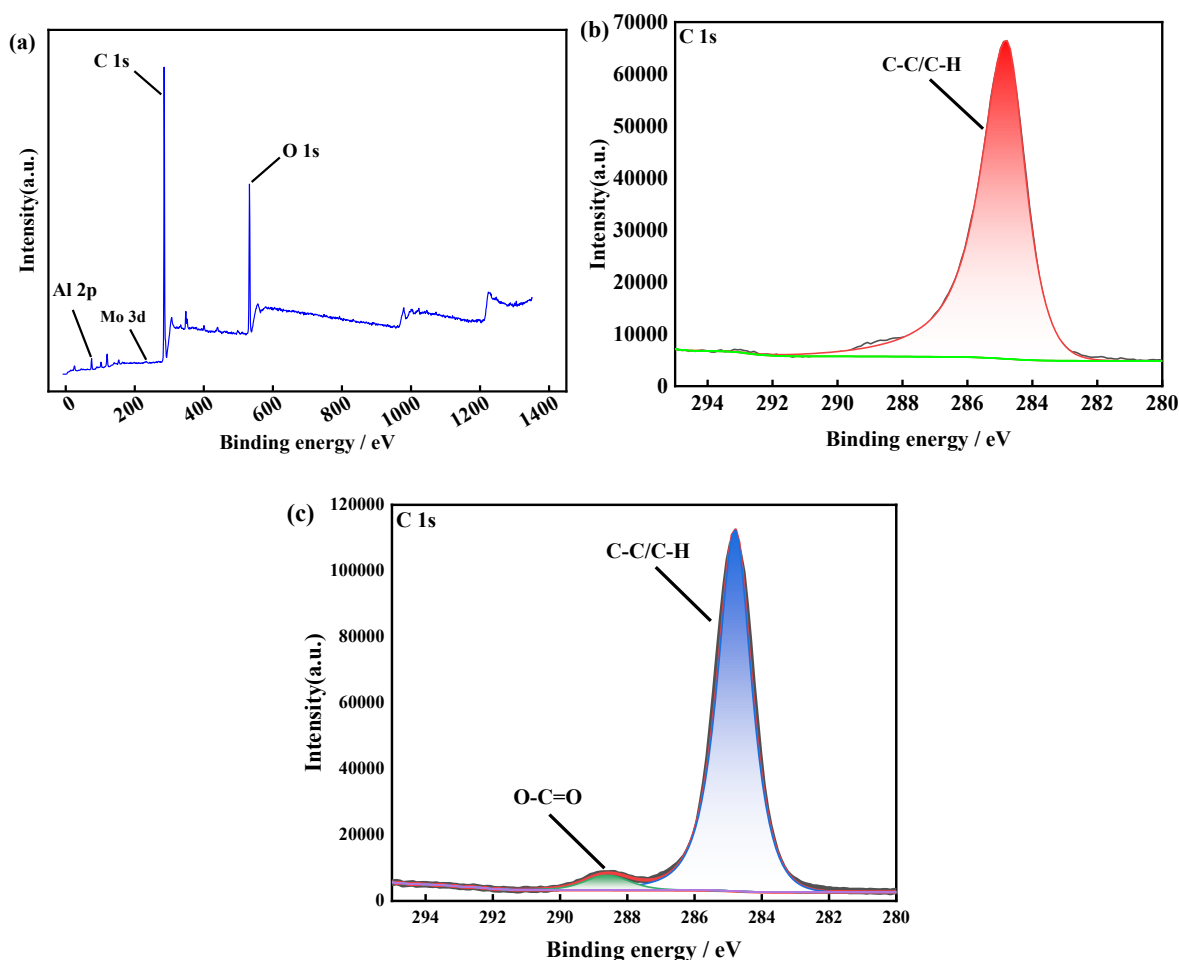


图 9 400 Hz 条件下制备的涂层经硬脂酸改性前后的 XPS 图谱：(a) MS-400 样品 XPS 全谱扫描图；(b) M-400 样品 C 1s 高分辨精细谱；(c) MS-400 样品 C 1s 高分辨精细谱

Fig. 9 XPS spectra of the coatings fabricated at 400 Hz before and after stearic acid modification: (a) XPS survey spectrum of the MS-400 sample, (b) high-resolution C 1s spectrum of the M-400 sample, (c) high-resolution C 1s spectrum of the MS-400 sample

图 10 展示了不同频率条件下 MAO 涂层改性前的水接触角，图 11 展示了改性后涂层的水接触角变化及对应的表面能计算结果。未改性涂层整体表现为亲水特性，接触角位于 43.2° ~ 59.1° 之间，其中 M-400 样品接触角最高 ($\approx 59.1^{\circ}$)，而 M-100 样品最低 ($\approx 43.2^{\circ}$)。这一差异与涂层表面微结构密切相关：中等频率条件下形成的相对均匀且细化的孔结构，有助于降低液滴铺展程度，而低频条件下的大尺寸孔洞及连通结构则促进液体渗入，从而表现出更强的亲水性。

经硬脂酸改性后，所有样品的接触角均显著提高，达到 117.8° ~ 123.4° 范围，表明表面成功由亲水转变为疏水状态。该转变主要归因于硬脂酸分子在涂层表面的吸附，其长链烷基结构显著降低了表面自由能。同时，MAO 涂层固有的多孔结构为有机分子的吸附与固定提供了空间基础，使低表面能层能够在表面及孔壁形成相对稳定的覆盖。

不同频率条件下，疏水性能仍表现出一定差异，其中 MS-400 样品接触角最高 ($\approx 123.4^{\circ}$)，MS-700 次之 ($\approx 122.1^{\circ}$)，而 MS-100 与 MS-1000 相对较低。这一趋势表明，疏水性能并非简单随粗糙度增加而增强，而是与微结构尺度及其均匀性密切相关。在 M-100 样品中，较大的孔洞结构使液体更易侵入孔隙内部，局部区域趋于润湿状态；而在 M-1000 样品中，涂层结构相对松散且不均匀，导致有机分子吸附不连续，从

而降低整体疏水性。相比之下，400 Hz 条件下形成的细化且分布均匀的孔结构，更有利于在固-气-液界面形成稳定的复合润湿状态，从而实现更高的接触角。表面黏附能越低，材料的抗污耐蚀性往往越好。依据黏附能与表面力理论，黏附能取决于表面自由能，后者可通过式 (3)、式 (4) 计算得^[35]：

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}} \exp \left\{ -\beta (\gamma_L - \gamma_s)^2 \right\} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_s - \ln \left\{ \gamma_L \cos^4 \frac{\theta}{2} \right\} = 2.494 \times 10^{-4} (\gamma_L - \gamma_s)^2 \quad (4)$$

式中， γ_s 、 γ_L 分别为固体、液体表面能； θ 为试件表面水滴接触角； β 为常数，取值 $1.274 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{mJ}$ 。以表面能为 72.8 mJ/m^2 的去离子水测定接触角，将测量值与液体表面能代入公式，拟合数据绘制曲线，曲线交点的横坐标即为固体表面能（黏附能），结果如图 10 所示。

基于修正杨氏方程计算得到的表面能结果进一步印证了上述规律。MS-400 样品的表面能最低（ $\approx 15.45 \text{ mJ/m}^2$ ），而 MS-100 与 MS-1000 样品相对较高（分别约为 18.57 mJ/m^2 与 17.51 mJ/m^2 ）。表面能的降低与接触角的增加呈一致变化趋势，说明在结构优化与有机分子协同作用下，表面润湿状态得到有效调控。

综合来看，频率通过调控 MAO 涂层的微结构特征，进一步影响硬脂酸分子的吸附状态及其在表面的覆盖连续性，从而决定最终的润湿行为。其中，适中频率（400 Hz）能够在结构均匀性与孔尺度之间实现较优匹配，有利于形成稳定的低表面能界面，为后续耐蚀性能提升提供关键基础。

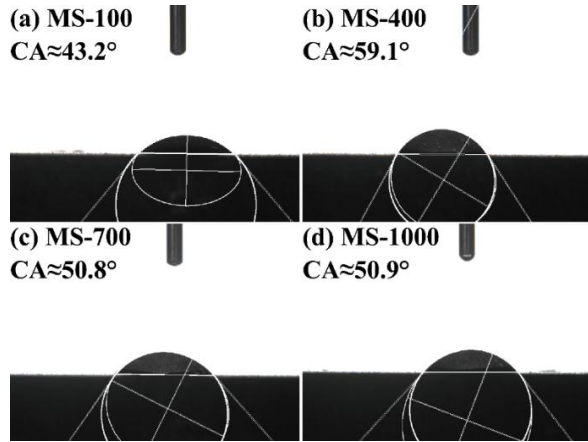


图 10 不同频率条件下 MAO 涂层改性前的水接触角：(a) M-100，(b) M-400，(c) M-700，(d) M-1000

Fig. 10 Water contact angles of MAO coatings before stearic acid modification at different frequencies: (a) M-100, (b) M-400, (c) M-700, and (d) M-1000

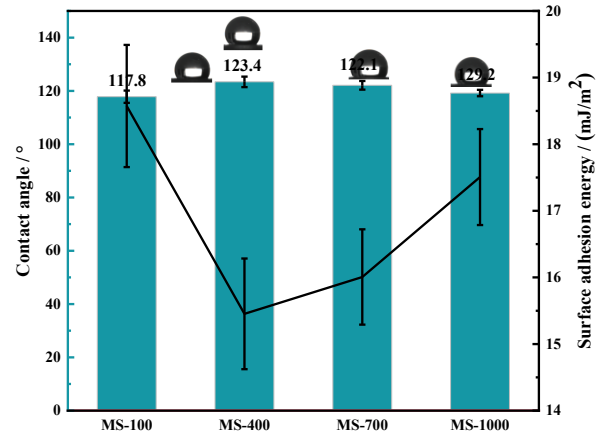


图 11 不同频率条件下 MAO 涂层经硬脂酸改性后的水接触角及基于修正杨氏方程计算得到的表面能

Fig. 11 Water contact angles after stearic acid modification and corresponding surface energy values calculated by the modified Young's equation for MAO coatings prepared at different frequencies

2.3 改性前后的腐蚀性能

图 12 展示了不同频率条件下基体及改性前后 MAO 涂层的动电位极化曲线，其对应的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、阳极/阴极 Tafel 斜率 (β_a 、 β_c) 及极化电阻 (R_p) 汇总于表 2。极化曲线中，阴极分支主要对应溶液中氧还原反应，而阳极分支反映材料或涂层的溶解行为^[36]。通过 Tafel 外推法获得 β_a 与 β_c ，并基于 Stern-Geary 关系 (式 5) 计算极化电阻 (R_p)^[37]。其中， R_p 可综合反映体系对腐蚀反应的阻抗能力，

其数值越大，说明耐蚀性能越优。

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot i_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

其中 β_a 与 β_c 为阳极和阴极 Tafel 斜率（单位：V/dec）， i_{corr} 为腐蚀电流密度。 R_p 的数值能够综合反映涂层对腐蚀反应的阻抗能力，其值越大，说明涂层的耐蚀性能越优。

与基体相比，所有 MAO 涂层的腐蚀电流密度均显著降低。基体 i_{corr} 为 $2.34 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，而涂层样品普遍降低至 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 数量级，说明 MAO 处理显著提高了材料的耐腐蚀性能。这主要归因于涂层内层致密阻挡层的形成，有效抑制了腐蚀介质向基体的渗透。

在改性前样品中，不同频率条件下表现出明显差异。结合表面与截面形貌分析可知，M-100 样品表面存在较多大尺寸孔洞及局部结构缺陷，导致腐蚀介质更易渗透至膜层内部。因此，其 i_{corr} 较高（ $5.21 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ），对应的 R_p 仅为 $1.94 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表明低频条件下形成的膜层难以提供有效屏蔽作用。相比之下，M-400 表现出最优电化学性能，其 i_{corr} 降低至 $1.05 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，同时 R_p 显著提升至 $4.91 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，较基体提高约两个数量级，表明该条件下形成了致密且连续的阻挡层结构。M-700 与 M-1000 的 i_{corr} 分别为 3.70×10^{-8} 与 $5.36 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，对应 R_p 处于 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级，说明在较高频率下放电稳定性下降，导致局部结构缺陷增加，从而削弱防护能力。

经硬脂酸改性后，涂层的耐蚀性能进一步改善。MS-100 样品 i_{corr} 降低至 $7.09 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，表明疏水层在一定程度上阻碍了腐蚀介质的接触与扩散。MS-400 仍表现出最优性能，其 i_{corr} 为 $1.14 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ， R_p 达到 $1.45 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，说明在结构致密性与疏水性能协同作用下，涂层具备优异的电化学稳定性。需要指出的是，MS-400 样品改性后的 R_p 较未改性 M-400 样品略有下降，但其仍保持在 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级，说明改性后膜层仍具有较高的电化学阻抗能力。同时，盐雾腐蚀结果表明，MS-400 样品在 504 h 腐蚀后表面仍未观察到明显腐蚀聚集现象，说明硬脂酸改性能够有效降低腐蚀介质对膜层表面的持续润湿与渗透，从而提升涂层在长期腐蚀环境中的防护稳定性。MS-700 与 MS-1000 的 R_p 分别为 4.24×10^6 与 $8.83 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，较未改性样品明显提高，说明疏水改性在中高频条件下能够有效弥补结构缺陷对腐蚀性能的不利影响。

结合前述表面结构与润湿性分析可知，涂层的耐蚀性能来源于“结构屏障+界面调控”的协同作用。一方面，400 Hz 条件下形成的致密内层有效阻断腐蚀介质传输路径；另一方面，硬脂酸修饰引入的低表面能界面降低了电解质在表面的润湿与渗透倾向，从而进一步提升涂层的防护能力。而在低频与过高频条件下，由于孔结构粗大或分布不均，疏水层难以形成连续稳定覆盖，导致防护效果受限。综合来看，频率通过调控放电行为影响涂层结构，并进一步决定疏水改性效果及电化学性能。其中，中等频率（400 Hz）能够实现结构致密性与界面疏水性的最佳匹配，从而获得最优耐蚀性能。然而，极化曲线反映的是短时电化学响应，其结果仍需结合长期腐蚀实验进行综合评价。

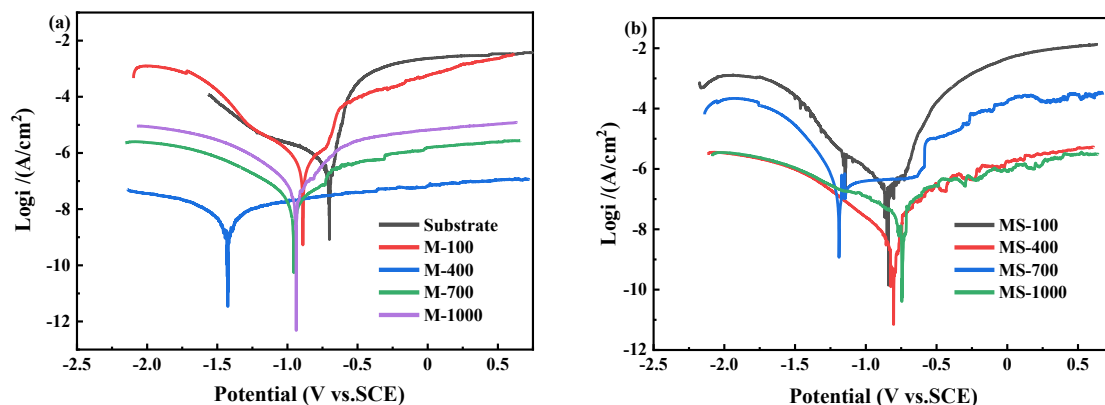


图 12 不同频率条件下基体及改性前后 MAO 涂层的动电位极化曲线

Fig. 12 Potentiodynamic polarization curves of substrate and MAO coatings before and after stearic acid modification prepared at different frequencies

表 2 基于极化曲线得到的电化学参数，包括腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、Tafel 斜率 (β_a 、 β_c) 及极化电阻 (R_p)

Tab.2 Electrochemical parameters derived from polarization curves, including corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), Tafel slopes (β_a , β_c), and polarization resistance (R_p)

Sample	$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\beta_a(\text{mV}/\text{dec})$	$\beta_c(\text{mV}/\text{dec})$	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Substrate	-0.70	2.34×10^{-7}	300.18	254.07	2.55×10^5
M-100	-0.89	5.21×10^{-7}	603.62	380.42	1.94×10^5
M-400	-1.42	1.05×10^{-9}	240.52	235.15	4.91×10^7
M-700	-0.95	3.70×10^{-8}	169.61	165.07	9.82×10^5
M-1000	-0.94	5.36×10^{-8}	106.53	136.31	4.83×10^5
MS-100	-0.84	7.09×10^{-8}	91.65	133.11	3.33×10^5
MS-400	-0.80	1.14×10^{-9}	96.44	63.10	1.45×10^7
MS-700	-1.18	6.72×10^{-9}	112.42	158.46	4.24×10^6
MS-1000	-0.74	6.77×10^{-9}	300.18	254.07	8.83×10^6

图 13 展示了不同频率条件下 MAO 涂层改性前后在盐雾环境中的表面形貌演化。整体来看，各样品在腐蚀初期 (0 h) 表面均较为完整，未观察到明显腐蚀缺陷，说明涂层在初始阶段具备一定的屏蔽能力。

随着腐蚀时间延长至 504 h，未改性涂层表面开始出现明显变化，不同频率样品均可观察到腐蚀产物聚集及局部腐蚀痕迹。其中，M-100 与 M-1000 样品表面已出现较为明显的腐蚀区域，而 M-700 表现为局部轻微腐蚀；相比之下，M-400 样品表面变化最不显著，仅出现少量分散腐蚀点，表明其中等频率条件下形成的涂层结构具有更优的抗腐蚀能力。经硬脂酸改性后，各样品在 504 h 时表面仍保持较为完整，未观察到明显腐蚀现象，说明疏水层能够有效延缓腐蚀介质在涂层表面的润湿与渗透过程。当腐蚀时间进一步延长至 840 h，未改性涂层均出现明显的腐蚀聚集现象，表面腐蚀产物显著增多。其中，M-100 与 M-1000 样品腐蚀最为严重，表现为大面积腐蚀区域及明显的腐蚀产物堆积；M-700 次之；而 M-400 仍保持相对较轻的腐蚀程度，说明其涂层结构在长期腐蚀环境下仍具备一定稳定性。相比之下，改性后样品的腐蚀现象整体明显减弱，腐蚀产物分布更加分散，表明疏水改性在长期腐蚀过程中仍具有一定的保护作用。然而，

在 MS-100 与 MS-1000 样品中仍可观察到局部腐蚀聚集现象，说明当涂层结构存在较大孔隙或不均匀性时，疏水层难以完全阻止腐蚀介质的持续渗透。

结合前述结构与润湿性分析可知，盐雾腐蚀行为主要受涂层致密性与表面润湿状态的协同影响。一方面，400 Hz 条件下形成的致密内层能够有效阻断腐蚀介质的传输路径；另一方面，硬脂酸改性引入的低表面能界面降低了溶液在表面的铺展能力，从而延缓腐蚀反应的发生与扩展。当结构缺陷较多（如低频或过高频条件）时，腐蚀介质更易通过孔隙进入涂层内部，即使表面具有疏水性，其长期防护能力仍受到限制。

综合来看，频率通过调控涂层微结构进一步影响疏水改性效果，并最终决定盐雾腐蚀行为。其中，中等频率（400 Hz）能够在结构致密性与疏水稳定性之间实现最佳匹配，从而表现出最优的耐蚀性能。

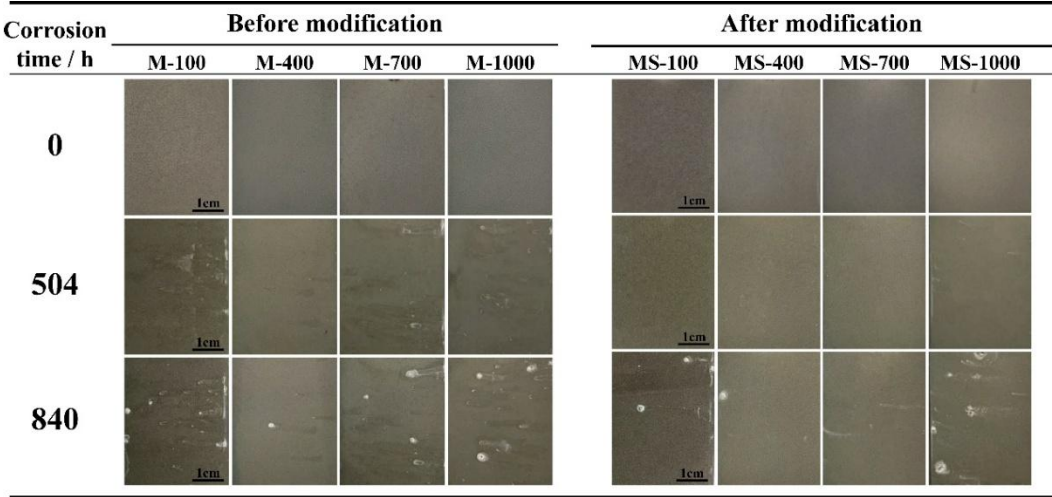


图 13 不同频率 MAO 涂层改性前后在盐雾腐蚀不同时间（0、504 h 和 840 h）下的表面形貌变化

Fig. 13 Surface morphologies of MAO coatings before and after modification during salt spray corrosion for different exposure times (0, 504 h, and 840 h)

3 结论

1) MAO 频率对涂层微结构与物相组成具有显著影响。当频率由 100 Hz 提高至 1 000 Hz，涂层孔隙率先降后升，400 Hz 下孔隙率最低（1.24%），结构均匀致密，1 000 Hz 孔隙率达到峰值（3.95%）。物相涂层以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主，频率变化不会引入新的物相，但调控放电能量会影响相形成规律及结构致密性。

2) 硬脂酸改性显著改变表面润湿性。接触角由 $43.2^\circ\sim 59.1^\circ$ 提高至 $117.8^\circ\sim 123.4^\circ$ ，其中 400 Hz 样品接触角达 123.4° ，表面能低至 15.45 mJ/m^2 ，低表面能界面稳定性更优。电化学测试表明 400 Hz 涂层耐蚀性能最优， i_{corr} 降低至 $1.05 \times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ ， R_p 达到 $4.91 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ；改性后 R_p 仍可维持 $1.45 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。盐雾腐蚀显示，504 h 后改性涂层仍无明显腐蚀，而未改性样品已出现腐蚀聚集。

5) 涂层耐蚀性能依靠结构与界面协同作用：致密内层起到物理防护作用，疏水表面阻碍电解质润湿与渗透。400 Hz 可实现放电行为、结构特征与疏水改性的最佳匹配，涂层综合性能最优。本研究暂未开展疏水层长期稳定性、界面耐久性及多环境耦合失效行为研究，膜层界面电化学响应与有机层长效防护机制也需进一步探究。后续将依托 EIS、耐磨测试及长周期服役实验，完善相关研究。此外，400 Hz 为当前实验体系下的最优频率，受电解液、电参数、处理时长等条件制约，工况改变后最优频率可能发生变化。研究结果可为 7075 铝合金轨道交通构件长效防腐设计提供依据，有助于提升材料在复杂环境下的服役可靠性与应用价值。

参考文献:

- [1] Cao G P, Song R G. Microstructure and properties of ceramic coatings prepared by micro-arc oxidation on 7075 aluminum alloy [J] . Materials Research Express, 2018, 5 (2) : 026407.
- [2] Lukiyanchuk I V, Rudnev V S, Kuryavyy V G, et al. Surface morphology, composition and thermal behavior of tungsten-containing anodic spark coatings on aluminium alloy [J] . Thin Solid Films, 2004, 446 (1) : 54-60.
- [3] Toulabifard A, Hakimizad A, Di Franco F, et al. Synergistic effect of W incorporation and pulsed current mode on wear and tribocorrosion resistance of coatings grown by plasma electrolytic oxidation on 7075 Al alloy [J] . Materials Research Express, 2019, 6 (10) : 106502.
- [4] Zhang Y, Fan W, Du H Q, et al. Corrosion behavior and structure of plasma electrolytic oxidation coated aluminum alloy [J] . International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12 (7) : 6788-6800.
- [5] Zhang Jianzhuo, Dai Weibing, Wang Xishu, et al. Micro-arc oxidation of Al alloys: mechanism, microstructure, surface properties, and fatigue damage behavior [J] . Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 4307-4333.
- [6] Yu Weilin, Zhao Huakun, Ding Zhenyu, et al. In vitro and in vivo evaluation of MgF₂ coated AZ31 magnesium alloy porous scaffolds for bone regeneration [J] . Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 149: 330-340.
- [7] Chen Lianxi, Tseng C M, Qiu Youmin, et al. A layer-by-layer assembled coating for improved stress corrosion cracking on biomedical magnesium alloy in cell culture medium [J] . Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126427.
- [8] Barati N, Meletis E I, Golestani Fard F, et al. Al₂O₃-ZrO₂ nanostructured coatings using DC plasma electrolytic oxidation to improve tribological properties of Al substrates [J] . Applied Surface Science, 2015, 356: 927-934.
- [9] Yang Zhong, Wu Yekang, Zhang Xuzhen, et al. An interesting anodic oxidation behavior of plasma electrolytic oxidation coatings fabricated on aluminum in alkaline phosphate electrolyte [J] . Surfaces and Interfaces, 2019, 16: 199-205.
- [10] Wang Junyi, Zhang Shufang, Yue Dizhu, et al. Performance and formation mechanism of micro-arc oxidation coating using novel calcium hydroxy-methionine on magnesium alloy [J] . Journal of Materials Research and Technology, 2026, 40: 2843-2856.
- [11] Qin Jin, Shi Xiaoting, Li Hongyu, et al. Performance and failure process of green recycling solutions for preparing high degradation resistance coating on biomedical magnesium alloys [J] . Green Chemistry, 2022, 24 (20) : 8113-8130.
- [12] Qin Jin, Chen Yunqin, Chen Changtian, et al. Preparation of HA-containing coating by one-step MAO on titanium alloys through synergistic effect of calcium gluconate and calcium glycerophosphate [J] . Surface and Coatings Technology, 2023, 466: 129655.
- [13] Arunnellaiappan T, Arun S, Hariprasad S, et al. Fabrication of corrosion resistant hydrophobic ceramic nanocomposite coatings on PEO treated AA7075 [J] . Ceramics International, 2018, 44 (1) : 874-884.
- [14] 胡小骞, 曾舜柯, 翟彦博. 晶化时间对铝合金超疏水复合膜减粘脱附性能的影响 [J] . 兵器材料科学与工程, 2024, 47 (2) : 122-128.
Hu Xiaoqian, Zeng Shunke, Zhai Yanbo. Effect of crystallization time on adhesion reduction and desorption properties of superhydrophobic composite film of Al alloy [J] . Ordnance Material Science and Engineering, 2024, 47 (2) : 122-128.
- [15] Zhu Mingyu, Song Yingwei, Liu Zihe, et al. Optimization of thermal control and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy by frequency alteration [J] . Surface and Coatings Technology, 2022, 446: 128797.
- [16] Qiao Ye, Kong Dejun. Tailoring tribocorrosion and corrosion protection of MAO coatings on magnesium alloy via pulse

frequency [J]. *Ceramics International*, 2025, 51 (28) : 58086-58100.

- [17] 王伟, 赵景茂, 魏世雄, 等. 硬脂酸改性处理 TC4 钛合金微弧氧化膜层耐蚀性的研究 [J]. *北京化工大学学报 (自然科学版)*, 2020, 47 (1) : 67-74.

Wang Wei, Zhao Jingmao, Wei Shixiong, et al. Corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on TC4 titanium alloys modified by stearic acid [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 47 (1) : 67-74.

- [18] Zhou Li, Lu Hailin, Zheng Xiangheng, et al. Preparation of superhydrophobic coatings on 6061 aluminum surfaces by MAO and self-assembly of PFDTES and study of their property [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 200: 109022.

- [19] Wang Haiyang, Song Yulai, Chen Xuegang, et al. Microstructure and corrosion behavior of PEO-LDHs-SDS superhydrophobic composite film on magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2022, 208: 110699.

- [20] Lee J, Kim Y, Chung W. Effect of Ar bubbling during plasma electrolytic oxidation of AZ31B magnesium alloy in silicate electrolyte [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 454-459.

- [21] 雷其林. 工艺参数对铝合金微弧氧化陶瓷层生长特性的影响 [D]. 西安: 西安理工大学, 2008.

Lei Qilin. Effect of process parameters on growing characteristics of micro arc oxidation ceramic layers on aluminium alloy [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008.

- [22] Madhan Kumar A, Kwon S H, Jung H C, et al. Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149: 480-486.

- [23] Song Xianghua, Lu Jianhong, Yin Xijiang, et al. The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1 (4) : 318-322.

- [24] Ma Xun, Blawert C, Höche D, et al. Investigation of electrode distance impact on PEO coating formation assisted by simulation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388: 304-312.

- [25] Liu Xiaohui, Wang Shuaixing, Du Nan, et al. Evolution of the three-dimensional structure and growth model of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy [J]. *Coatings*, 2018, 8 (3) : 105.

- [26] Arun S, Sooraj P N, Hariprasad S, et al. Fabrication of superhydrophobic coating on PEO treated zirconium samples and its corrosion resistance [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 27: 2056-2060.

- [27] Dai Libin, Li Wenfang, Zhang Guoge, et al. Anti-corrosion and wear properties of plasma electrolytic oxidation coating formed on high Si content Al alloy by sectionalized oxidation mode [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 167 (1) : 012063.

- [28] 刘圆敬, 刘丹, 单大勇, 等. 终电压对铝合金 Mo 和 V 黑色微弧氧化膜形成过程的影响 [J]. *表面技术*, 2024, 53 (9) : 34-42.

Liu Yuanjing, Liu Dan, Shan Dayong, et al. Influence of final voltage on formation process of black micro-arc oxidation coating on aluminum alloy with Mo and V [J]. *Surface Technology*, 2024, 53 (9) : 34-42.

- [29] Wang Ping, Wu Ting, Guo Xiao yang, et al. Effects of current density on the properties of microarc oxidation coatings formed on aluminum alloy in silicate-Na₂MoO₄ electrolyte [J]. *Materials Science Forum*, 2015, 814: 398-403.

- [30] Egorkin V S, Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, et al. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334: 29-42.

- [31] Egorkin V S, Vyalii I E, Sinebryukhov S L, et al. Composition, morphology and tribological properties of PEO-coatings formed on an aluminum alloy D16 at different duty cycles of the polarizing signal [J]. *Non-ferrous Metals*,

2017: 12-16.

- [32] 贾岩, 刘东青, 程海峰, 等. 基于金属氧化物纳米晶的电致变色材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40 (9): 4863-4879.

Jia Yan, Liu Dongqing, Cheng Haifeng, et al. A review of electrochromic materials based on metal oxide nanocrystals [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40 (9): 4863-4879.

- [33] 孙子文, 赵雪阳, 袁军平, 等. Zn-5%Al 镀层表面硬脂酸改性铈钝化膜的结构和性能 [J]. 稀土, 2026, 47 (2): 57-67.

Sun Ziwen, Zhao Xueyang, Yuan Junping, et al. Microstructure and properties of cerium-based passivation film modified with stearic acid on Zn-5%Al coating [J]. Chinese Rare Earths, 2026, 47 (2): 57-67.

- [34] 王萌, 张初阳, 张宏杰, 等. 硬脂酸改性 PDMS/ZnO 超疏水非织造布的制备及性能 [J]. 印染, 2024, 50 (11): 21-26, 31.

Wang Meng, Zhang Chuyang, Zhang Hongjie, et al. Preparation and properties of superhydrophobic nonwoven fabrics with stearic acid modified PDMS/ZnO [J]. China Dyeing and Finishing, 2024, 50 (11): 21-26, 31.

- [35] 邹鑫, 孟建兵, 董小娟, 等. 铜锌合金表面微弧氧化疏水膜层的制备及性能分析 [J]. 材料工程: 1-12.

- [36] Vazirinasab E, Jafari R, Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: a review [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 341: 40-56.

- [37] Stern M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data [J]. Corrosion, 1958, 14 (9): 60-64.



通信作者: 杨文斌(1987—), 男, 讲师, 博士, 硕士生导师, 研究方向为轮轨滚动接触疲劳、激光增材再制造、等离子体电解除沉积。