

微弧氧化膜封孔技术研究进展

刘朋^{1,2,3}, 刘群峰^{1,2,3}, 黄德群^{1,2,3}, 顾珩^{1,2,3}, 刘志聃^{1,2,3}

(1.国家医疗保健器具工程技术研究中心, 广州 510500; 2.广东省医用电子仪器及高分子材料制品重点实验室, 广州 510500; 3.广东省医疗器械研究所, 广州 510500)

摘要:首先对微弧氧化中微孔产生机理进行了阐释,归纳并总结了微弧氧化封孔技术的最新研究进展。在不同封孔机理的基础上,分析了各种封孔方法的优缺点,如水合封孔、有机物封孔、无机物封孔和一些新型封孔工艺。其中自封孔展现出了较大优势,其包括溶液自封孔和外加电场自封孔两种方式。溶液自封孔是通过改变电解液的组成及配方实现自封孔,而外加电场自封孔主要是利用外加电场驱使带电粒子加速向微孔中移动并生成沉淀,使封闭微孔。最后对封孔工艺的发展趋势进行了展望。

关键词: 阀金属; 等离子体电解氧化; 微孔封闭; 表面处理; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)07-0061-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.006

Research Progress of Pore Sealing Technology for Micro-arc Oxidation Films

LIU Peng^{1,2,3}, LIU Qun-feng^{1,2,3}, HUANG De-qun^{1,2,3}, GU Heng^{1,2,3}, LIU Zhi-dan^{1,2,3}

(1.National Engineering Research Center for Healthcare Devices, Guangzhou 510500, China;
2.Guangdong Key Lab of Medical Electronic Instruments and Polymer Material Products, Guangzhou 510500, China;
3.Guangdong Institute of Medical Instruments, Guangzhou 510500, China)

ABSTRACT: The work explained the formation mechanism of micro-pores in MAO processing and summarized the latest research progress of pore sealing technology. On the basis of different sealing mechanisms, the advantages and disadvantages of various sealing methods were analyzed, such as hydration sealing, organic sealing, inorganic sealing and some new sealing techniques. The self-sealing showed great advantages, including self-sealing based on solutions and self-sealing based on external electric field. The self-sealing technology based on solutions was achieved by optimizing the composition and formula of electrolyte, and the other self-sealing based on the external electric field drove the charged particles moving toward micro-pores to form precipitate and to seal the pores. In addition, the development trend of the sealing technology is prospected.

KEY WORDS: valve metals; plasma electrolytic oxidation; micro-pore sealing; surface treatment; corrosion resistance

收稿日期: 2018-11-08; 修訂日期: 2019-02-28

Received: 2018-11-08; Revised: 2019-02-28

基金项目: 广东省科技计划项目(2017A050506038, 2017A070702010); 广东省科学院院属骨干科研机构能力建设专项项目(2017GDASCX-0103, 2018GDASCX-0103); 广州市科技计划项目(201704030067)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2017A050506038, 2017A070702010), the Special Project for Innovative Capacity Construction of Key Scientific Research Institutions Affiliated with Guangdong Academy of Sciences (2017GDASCX-0103, 2018GDASCX-0103) and the Science and Technology Program of Guangzhou (201704030067)

作者简介: 刘朋(1990—), 男, 硕士, 主要研究方向为镁合金微弧氧化。

Biography: LIU Peng(1990—), Male, Master, Research focus: micro-arc oxidation of magnesium.

通讯作者: 刘志聃(1985—), 男, 博士, 主要研究方向为镁合金微弧氧化。邮箱: zhidanliu@163.com

Corresponding author: LIU Zhi-dan(1985—), Male, Doctor, Research focus: micro-arc oxidation of magnesium. E-mail: zhidanliu@163.com

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)是在阀金属(镁、铝、钛等及其合金)表面原位生成陶瓷膜层(以基体金属氧化物为主)的一种先进表面处理技术^[1-4]。MAO技术是在阳极氧化(Anodic oxidation)的基础上发展起来的,是对阳极氧化在理论和应用上的进一步延伸和拓展^[5-6]。MAO膜层在保持阳极氧化膜与基体结合力的基础上,提高了膜层的硬度、耐磨损和耐腐蚀性能,可用于高速运转且对耐磨和耐蚀性能要求较高的零部件。MAO膜层具备阳极氧化膜和陶瓷喷涂膜两者的特点,在部分领域可完全替代它们,具有较广泛的应用前景^[7-8]。微弧氧化反应过程比较复杂,机理交叉,融合了较多学科。其反应过程是在高电压电流的环境下进行的,伴有弧光、放电、放热和爆鸣声等现象。微弧氧化过程中,击穿放电使得内部熔融氧化物和气体向外逸出^[9-10],导致MAO膜具有多微孔的结构。

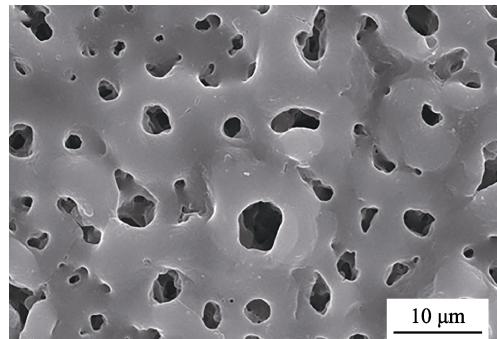
为了进一步增强阀金属的耐腐蚀性能,除了通过合理的微弧氧化工艺得到致密的陶瓷层外,还需要采用渗透性好且在服役环境中化学性能稳定的物质对膜层进行封孔处理。其工艺流程一般是:去油→水洗→微弧氧化→纯水洗→封孔^[11]。对MAO膜的孔隙进行封孔处理,可进一步改善MAO膜层对环境介质的屏障作用,防止经放电通道引发的腐蚀,增强陶瓷膜对基体的保护作用。当前微弧氧化研究主要集中在电源特性、工作模式、电参数和电解液等方面^[12-15],而对封孔工艺的研究相对较少,并且缺乏系统性总结。

文中主要针对目前微弧氧化封孔工艺进行文献调研,归纳了微弧氧化工艺中以镁合金为主的阀金属的封孔技术,特别是新型封孔工艺。对通过合理的封孔技术扩大微弧氧化工艺的应用范围进行了阐述和分析。

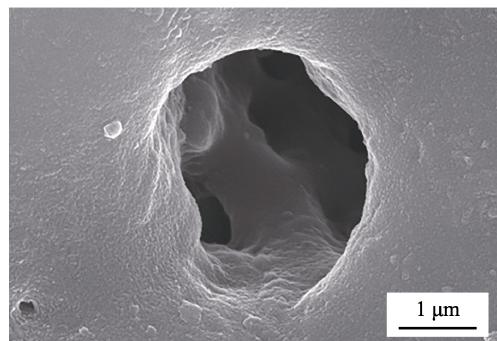
1 传统微弧氧化封孔方法

MAO膜层主要由过渡层、致密层和疏松层三部分组成。过渡层是基体与MAO膜之间的微区冶金结合界面层;中间为无气孔和其他缺陷的致密层;外层是具有疏松多孔特征的疏松层。在微弧氧化初期,较低的起弧电压均匀击穿样品表面,形成氧化膜,在放电微区的瞬间高温下,熔融态金属及其合金的氧化物在电解液的冷却下以冶金结合方式粘结在一起。随着膜层厚度的增加,击穿电压持续增大,对原有膜层的重复击穿使得内层的氧化过程继续进行。熔融物冷凝过程中产生的气体在逸出时,会形成火山喷射状的组织特征,如图1a所示。MAO膜的疏松层表面有较粗大的颗粒,并且分布着许多微小的孔洞,孔洞周围有许多微裂纹向内部扩展^[16]。疏松层内孔洞或者局部孔隙均可构成腐蚀源,使腐蚀介质较易渗入,导致基体的腐蚀。图1b是对微孔进行放大的图,其内部存在

更小的孔洞,所形成的微孔部分是连接外界环境与基体的通孔,另一部分为盲孔。在实际应用中,腐蚀介质通过这些微孔渗透到陶瓷膜层内部,使陶瓷膜层对基体的保护作用大大降低。



a MAO膜层表面形貌



b 微孔形貌

图1 微弧氧化膜表面不同放大倍数的微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of the MAO coatings under different magnifications: a) Surface morphology of MAO film;
b) Morphology of micro-pore

为最大限度消除MAO膜层的孔洞,并提高其耐蚀性,需对微弧氧化后的试样进行封孔处理。相关研究发现,通过添加不同封孔物质,或采用不同封孔工艺,可以不同程度地拓展微弧氧化膜层的应用范围。根据封孔原理的不同,可以把传统封孔方式分为水合封孔、无机物填充和有机物填充等^[17-20]。

1.1 水合封孔

水合封孔是利用沸水和金属元素反应形成氧化物沉淀或金属氢氧化物,沉积在放电通道中,达到封孔的效果^[21]。其封孔原理是在接近沸水的状态下,氧化铝发生水合反应,将非晶态氧化铝转化成为水合氧化铝^[22],体积增加,使得微孔封闭。水合封孔的简易过程如图2所示,在未封孔MAO膜的微孔结构中,有 Al_2O_3 与阴离子(SO_4^{2-})等物质,但不存在填充物质。当水温上升至接近100℃时,在膜表面和微孔的孔壁上会沉积形成水合氧化物凝胶,并进一步形成假勃姆体。假勃姆体发生再结晶,形成勃姆体型的水合氧化铝,使MAO膜的微孔封闭,但水进入微孔与离子进入溶液的扩散程度会影响封孔速率。封孔后

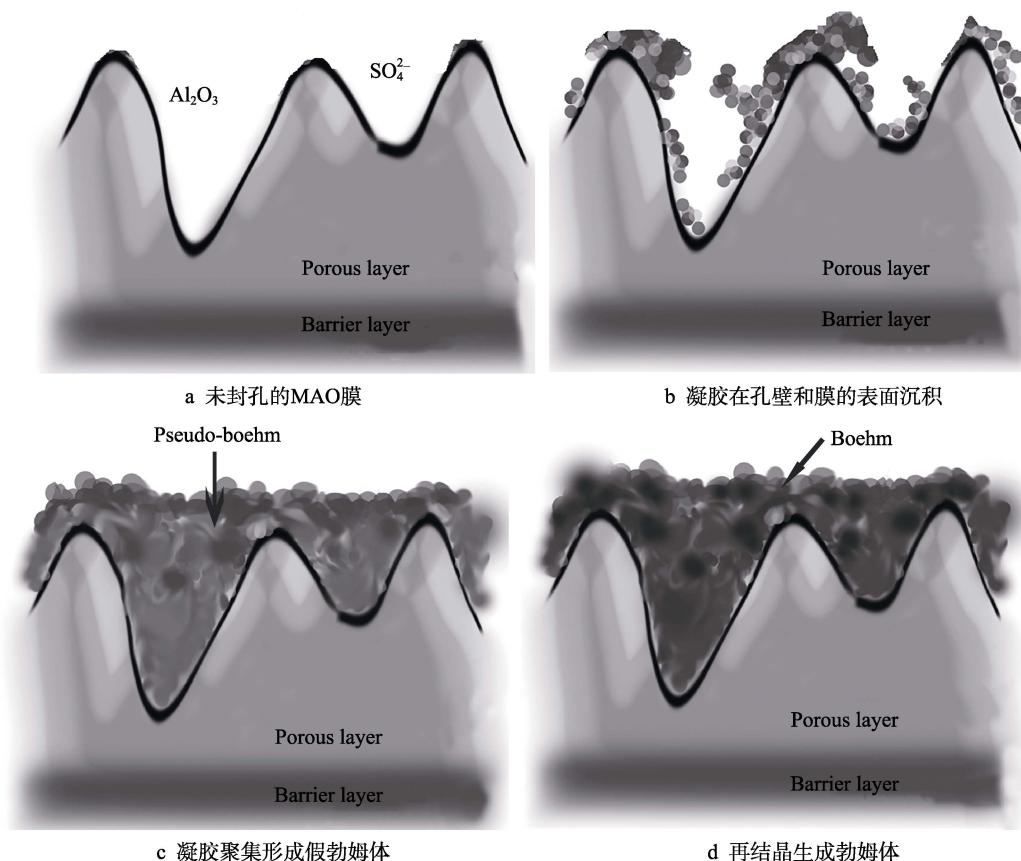


图2 MAO膜水合封孔机理模型

Fig.2 Mechanism model for MAO film in hydrated sealing: a) Unsealed MAO films; b) Gel deposited on the surface of pore wall and films; c) Gel aggregating to form a pseudo-boehm; d) Recrystallization to form boehm

耐腐蚀性较好,能够提高MAO膜的耐磨耐蚀性能^[23]。翟彦博等^[17]研究了镁合金水合封孔后MAO膜的耐腐蚀性能,水合封孔后耐腐蚀性提高,且试样表面平整。这种封孔方式也存在一些缺点,如水合反应中形成Mg(OH)₂会消耗微弧氧化膜层中的氧化镁,使膜层变薄。

在水合封孔的基础上,研究人员开发出了蒸汽封孔,其不受水质和酸碱度影响,但这种封孔方式成本较高,需要定制专用的耐高压容器,不适用于大型工业化生产。近年来,相关科研工作者在水合封孔的基础上,通过改变加热源,开发了一种新型封孔方式——微波水合封孔^[24]。这种封孔工艺主要采用微波加热源替换原有加热源,对陶瓷膜微孔进行封闭。这种封孔方式可在满足水合封孔质量的基础上,大幅降低能耗。然而,目前微波水合封孔仅能处理一些形状简单的样品,且制备工艺要求较高,如膜层表面需保持一层水膜。总体上,虽然水合封孔简单便捷,但也存在一定的局限性^[25],不能使MAO膜层中直径较大的孔洞完全封闭。

1.2 无机物封孔

研究人员在水合封孔的基础上,通过在溶液中添加无机盐,开发出一种无机盐封孔的新型封孔工艺^[26]。这种封孔方式不但具有水合封孔的特点,还使溶液中

的无机盐在微孔中水解产生沉淀,进而对微孔进行填充。其中研究较多的是重铬酸盐封孔,这种封孔方式具有工艺流程简单、易于操作、封闭后陶瓷膜孔隙率低且耐蚀性能好等优点。然而,封孔过程中的六价铬不仅污染环境,而且对动植物尤其是人体有较大危害^[27]。硅酸盐封孔是利用溶液中的Na₂SiO₃与氧化膜反应,生成硅酸盐沉淀以封闭微孔^[28]。硅酸盐封孔工艺相对简单,采用的试剂相对较少,所形成的硅酸盐沉淀具有较好的耐酸碱性,但在中等腐蚀环境下耐蚀性较差,这大大限制了该封孔方式的使用范围。镍盐封孔通过生成Ni(OH)₂沉淀对微弧氧化微孔进行封闭,Ni(OH)₂与勃姆体共同作用,提高了膜层的耐蚀性^[29]。研究发现,在镍盐封孔基础上添加氟盐可增强封孔效果。封孔过程中,有镍离子和氟离子的共同作用,其中氟离子吸附在陶瓷膜表面和陶瓷膜上,反应生成可溶性铝氟络合物,使得封孔效果增强。然而镍氟封孔工艺中的氟离子过快消耗会导致封孔工艺不稳定,且镍盐有较大危害,会导致过敏性皮炎和水源环境污染。

综上所述,无机物封孔主要是通过无机盐离子在微弧氧化微放电通道中形成沉淀,与水合封孔共同作用对微孔进行封闭。这种封孔方式相比于单一的水合封孔效果更好,但也存在一些缺点,如对人体和环境存在一定危害。

1.3 有机物封孔

与水合封孔和无机物封孔相比,有机物封孔是比较简单的封孔工艺。其主要是通过将油脂或合成树脂涂覆于微弧氧化膜层,使有机物在物理吸附作用下流动,并填充到孔洞中,将其封闭,降低MAO膜层的孔隙率。有机材料作为封孔剂,具有很强的耐候性,拓展了其在自然环境中的应用范围。该封孔工艺涉及的有机物种类较多,选择范围较广,且封孔成本较低。翟彦博等^[17]对MAO膜进行了石蜡封孔,除在微孔中生成Mg(OH)₂外,还存在石蜡进入陶瓷膜裂纹和孔洞的情况,这大大降低了生成Mg(OH)₂沉淀的效率。这是因为石蜡吸附于陶瓷膜的表面后,在水和陶瓷膜之间形成一道屏障,阻止了Mg(OH)₂的形成。石蜡没有固定的熔点,且封孔效率不高,对基体保护的时间较短^[30]。此外,石蜡具有不耐热的特点,且在碳氢化合物和有机溶剂中易发生溶解,这大大限制了石蜡封孔膜层的使用范围。聚四氟乙烯(PTFE)具备良好的耐腐蚀性能,在封孔工艺中能够填充外部疏松层的大量微孔,从而大幅提高微弧氧化膜层的耐腐蚀性能^[31-32]。Xi等^[33]通过添加PTFE对微弧氧化后的微孔进行封闭,发现封孔后的MAO膜表面微孔基本上被PTFE堵塞,表面光滑平整,且膜层的耐蚀耐磨性明显提高,但存在PTEE封孔并不完全的缺点。

综上所述,有机物封孔能够显著提高微弧氧化膜层的耐腐蚀性能,但这种封孔方式主要是利用物理吸附作用,使有机物流动填充到孔洞中,并将其封闭起来。有机物与金属间较差的结合力制约了有机物封孔工艺的发展,因此探索有机物与基体间的结合方式,开发新型的有机封孔工艺就显得比较迫切。

2 新型微弧氧化封孔方法

传统封孔工艺不能满足日益提高的使用要求,且在成本和环境影响等方面存在一些问题。为解决这些问题,科研工作者研究并开发出了一些新型封孔工艺。与传统封孔方式相比,溶胶-凝胶封孔、改性封孔、铈盐封孔和自封孔等均具有较大的优势。尤其是自封孔工艺,其简化了封孔过程,在微弧氧化过程中,通过改变电解液或者外部电场环境完成微孔的封闭,具有较大的应用前景。

2.1 溶胶-凝胶封孔

溶胶-凝胶封孔^[34]是把SiO₂或者TiO₂溶胶作为封孔剂,通过浸渍在试样表面,形成一层半凝固的透明凝胶膜,凝胶膜加热固化后封闭微孔。该方法所制备的胶体具有表面活性较高和胶粒尺寸可控的优点。Shi^[35]等采用复合溶胶-凝胶法对微弧氧化膜层进行了复合封孔。在溶胶-凝胶封孔之前,镁合金试样在含硅酸盐/氟化物电解液中形成了一层厚而多孔的微

弧氧化膜层。然后采用溶胶-凝胶浸渍法在多孔层上形成TiO₂密封层,再进行水热处理,在多孔层上形成了一层TiO₂封闭层,TiO₂溶胶在MAO膜层表面附着,并较好地结合,有效地覆盖了微弧氧化膜层表面的放电通道,明显提高了基体的耐蚀性。Sun^[36]等以纳米SiO₂颗粒为添加剂,SiO₂溶胶为封孔剂,制备了一种双密封涂层,较好地解决了微弧氧化后封孔问题。首先在硅酸盐电解质溶液中加入纳米SiO₂颗粒,作为第一步封孔工艺。然后采用自旋涂覆法在MAO膜层表面涂覆一层SiO₂溶胶封孔剂,作为二次封孔。随着纳米SiO₂和SiO₂溶胶的加入,膜疏松层中的微孔被封闭,采用纳米SiO₂和SiO₂溶胶双封工艺的膜层具有很好的耐蚀性。这种复合多层密封工艺明显优于普通的溶胶-凝胶封孔方式,但增加了封孔的工艺流程。溶胶-凝胶封孔处理工艺具有绿色环保的特点,但是溶胶-凝胶颗粒难以进入MAO膜层中尺寸较小的微孔对其进行封闭。

2.2 改性封孔

通过对MAO膜层进行表面改性处理能够大幅增强封孔效果,尤其是一些偶联剂和硅烷化处理。为了解决传统聚乳酸材料与微弧氧化陶瓷层之间难以通过化学键结合的问题,韩林原^[37]等对传统的聚左旋乳酸(PLLA)封孔工艺进行了优化。与传统PLLA封孔工艺不同的是,其在封孔前采用KH-570偶联剂对微弧氧化后的镁合金进行硅烷偶联处理。通过分析封孔后的试样发现,硅烷偶联处理改变了陶瓷层与聚乳酸之间的结合方式,增强了膜层与基体间的力学性能。通过表征结果发现,硅烷偶联处理工艺能大幅提高聚乳酸的封孔效果,防止其他腐蚀性杂质向界面渗透,从而提高MAO膜层的耐腐蚀性能。Wang^[38]等在AZ91D合金表面制备了MAO膜层,并进行硅烷化处理,可以封闭膜层中的微裂纹和微孔。封孔后的MAO膜层可抑制腐蚀剂渗透到膜层/基体界面,且抑制电荷转移,从而较大程度提高AZ91D合金的耐蚀性。与未处理的试样相比,通过MAO和硅烷化处理的AZ91D镁合金的腐蚀电流密度大幅降低,表明镁合金的耐蚀性能有较大改善。

由于膜层多孔结构的复杂性,一步自旋涂覆法可能无法封闭MAO膜层中的孔隙。Alabbasi^[39]等采用PLLA对微弧氧化膜层进行两步涂覆法封孔。首先以低速涂覆作为第一步,使聚合物能够渗透到孔隙中,然后用高速涂覆在MAO表面形成一层薄膜,从而达到封孔的目的。通过在人体模拟液中(SBF)的降解实验发现,MAO-PLLA膜层试样没有发生局部降解,其耐腐蚀效果明显优于纯镁和未封孔的微弧氧化膜层。

综上所述,改性封孔工艺大多是在封孔前增加相应的改性处理工艺或增加多步处理的步骤,这就使制备工艺更加复杂。此外,如何优化改性封孔工艺来提高膜层的有效保护时间仍需要继续研究。

2.3 镍盐封孔

相关研究发现，稀土元素具有较好的缓蚀作用，稀土金属离子（ Ce^{3+} ）可通过扩散作用进入膜孔中，使膜层的耐蚀性大幅提升。Mohedano 等^[40]研究了镍盐封孔后 MAO 膜层的耐腐蚀性能，发现封孔过程中产生的 CeO_2 进入了膜层微孔内，增加了膜层的致密性，MAO 膜层的耐蚀性得到进一步提高。Laleh^[41]等采用 MAO 工艺在 AZ91D 镁合金表面制备 MAO 膜层，然后将样品浸泡在镍盐浴中，达到封孔目的。通过测定膜层的孔隙率发现，在镍浴中的浸泡处理成功地封住了膜层的孔洞，降低了膜层的孔隙率。经镍盐封孔后，该膜层显著地提高了基体的耐蚀性。叶作彦等^[42]采用稀土镍盐对 MAO 膜进行封孔处理，封孔过程主要是通过沉积水合氢氧化物对微孔进行封闭，从而提高 MAO 膜的耐蚀性。这种封孔方式有一定缺陷，在酸性溶液中耐腐蚀性能会较大幅度地降低。这是由于在酸性溶液中，封孔物质和 H^+ 发生反应溶解，影响膜层的综合性能。Lee^[43]等采用镍盐封孔液对 Al-Mg 合金膜层进行了封孔处理，结果表明，镍盐封孔后，MAO 膜层腐蚀电流密度比基体低两个数量级，表明耐蚀性有明显提高。这种封孔方式并不能使微孔均匀封闭（几个微米大小的孔未被密封），需要进一步研究和改进。

除了进行镍盐封孔外，一些复合封孔方式也成为了科研工作者的研究焦点。Zhang^[44]等对微弧氧化膜层采用镍盐和层状双氢氧化物（LDHs）双封孔来提高耐蚀性能。主要方法是首先对 MAO 膜层进行镍盐封孔，然后经水热法在 MAO 膜层表面沉积层状 LDHs，最后通过离子交换反应对膜层表面的层状 LDHs 进行改性，制备微弧氧化复合膜层。生成的 LDHs 可以封闭 MAO 膜层的孔隙，从而提高 MAO 膜层对腐蚀介质的防护能力。此外，LDHs 还可以储存和释放缓蚀剂，从而提供一种自愈、保护、缓蚀的功能。改性后的复合膜层具有较好的腐蚀防护和自愈合能力，其原因在于镍与磷酸盐的协同作用。

综上所述，镍盐封孔主要是通过生成相应的镍盐氧化物，并沉积在孔洞中而封孔。镍盐封孔的效果不是很显著，有些微孔并没有完全封闭，需进一步改进。

2.4 自封孔

一般来说，填充物与膜层性质上的差异使得多数封孔方法普遍存在改性效果有限和工艺效率不高的缺点，甚至在改善耐蚀性能的同时对氧化膜的硬度、刚度以及耐热性造成较大影响。自封孔完全摒弃了这些缺点，其微孔填充物与膜层为同一物质。自封孔是在微弧氧化过程中通过改变电解液的配方、添加一些化学物质、添加外部电场等进行封孔。这种方式简化了工艺流程，节约了时间和成本，具有较大的发展前景。

2.4.1 溶液自封孔

Wang^[45]等制备了一种含钙和磷元素的自封孔 MAO 膜层，有效降低了体外浸泡试验中的降解速率，并提升了膜层的耐腐蚀性能。膜层中的大部分微孔被复合颗粒填充，且微孔中的颗粒物质主要是在微弧氧化过程中由含钙磷盐的电解质沉积而成。自封孔 MAO 膜层与镁基体之间存在较强的结合能力，膜层内部缺陷较少，且致密均匀。Song^[46]等为了提高 MAO 膜层的致密性，研制了一种新型含钛电解液，在成膜过程中发现大部分微孔是自封闭的，其封孔效果优于传统的硅酸盐封孔。图 3 中的极化曲线表明，自封孔后 MAO 膜层的析氢速率较低，并且在阳极侧自封孔 MAO 膜有明显的钝化趋势，而传统的未封孔硅酸盐 MAO 膜则发生快速溶解反应。结果表明，自封孔膜同时抑制了阳极反应和阴极反应，具有较好的保护性能。自封孔 MAO 膜的 I_{corr} 值比传统硅酸盐膜低近一个数量级。阻抗谱 Bode 图表明，自封孔膜具有较高的阻抗值，几乎是传统硅酸盐膜的 3 倍，说明自封孔 MAO 膜层能更有效地提高镁合金的耐蚀性。

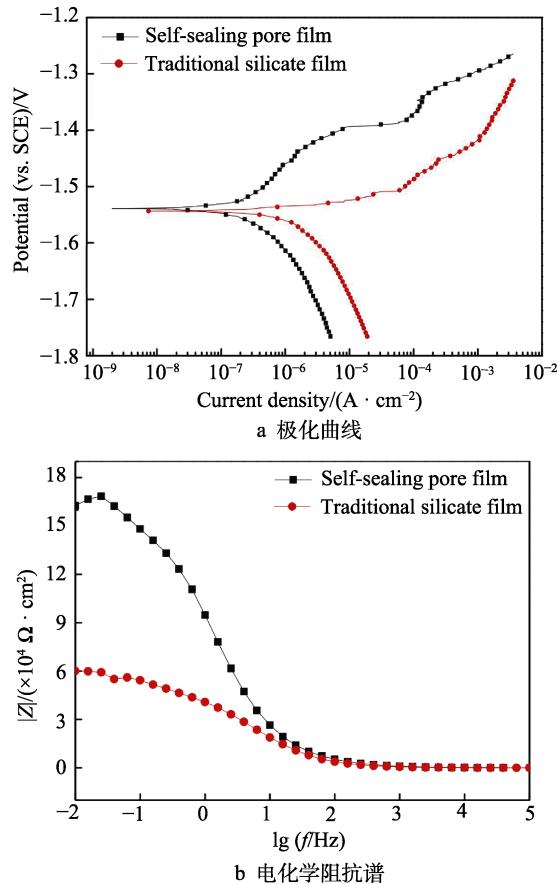


图 3 自封孔和传统未封孔膜层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱

Fig.3 Polarization curves (a) and EIS plots (b) of self-sealing pore film and traditional silicate film in 3.5% NaCl solution before and after pore sealing

Gan^[47]等在特定氢氧化钙基电解液体系中通过调节电解液成分来制备自封孔膜层。结果表明，自封

闭的 MAO 膜层使基体的耐腐蚀性能显著提高。Cui^[48]等通过在电解液中添加 K_2ZrF_6 的方式，在 AZ91D 表面制备自封孔的微弧氧化膜层，发现 $NH_4H_2PO_4$ 能抑制基体的局部腐蚀，使涂层更加致密，并且 $C_6H_5O_7Na_3$ 的添加可提高膜层生长速度，消除膜层中的大孔洞。 ZrF_6^{2-} 在制备自封膜的过程中起重要作用，并且高沸点水解 ZrO_2 能促进封孔的进行。在新型氟钛酸盐体系中，Dong 等^[49]在 AM60 镁合金上通过微弧氧化制备了自封孔陶瓷膜层，并和传统未封孔膜层进行了对比，如图 4 所示。自封孔后，膜层表面不存在微裂纹和微孔，呈现出较光滑表面。此溶液自封孔工艺摒弃了一些常规微弧氧化后所需的封孔处理工艺，因而简单可行。

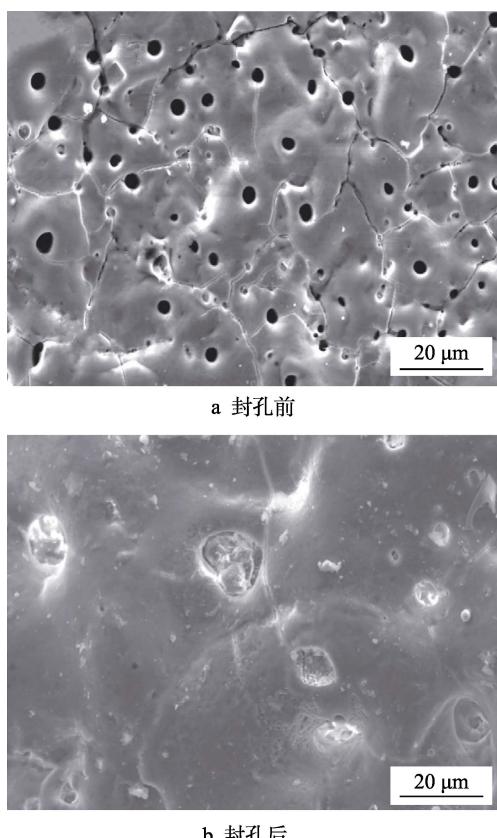


图 4 自封孔前后 MAO 膜层的表面形貌
Fig.4 Surface morphologies of MAO coatings before (a) and after (b) self-sealing

2.4.2 外加电场自封孔

除了通过改变电解液成分来达到自封孔目的外，也可以通过改变外部电场等环境来实现自封孔。陈宏^[17,50]通过调节封孔电压对陶瓷膜上的微孔进行封闭，实现陶瓷膜生长和微孔封闭同时进行，进而减少腐蚀性介质通过微孔进入陶瓷膜，提高了陶瓷膜的耐腐蚀性。当进行二次电压封孔后，陶瓷膜上的圆形微孔已基本完全封闭，孔径减小和孔隙率大大降低，封孔效果明显，如图 5 所示。在 Ying 的研究中^[51]，由于电解液中的 $Zr(OH)_4$ 胶体粒子带负电，会在电场力的作用下向微

孔内迁移，并沉积在孔壁四周，然后在高温下脱水形成 ZrO_2 ，沉积在微孔中。此外，电解液中氟离子会迁移到微孔内，与镁离子反应，生成氟化镁沉淀，并沉积在微孔内，可大幅减小微孔孔径，使孔隙率大大降低。与封孔前试样相比，施加二次电压后，膜层的极化电阻大幅增加，封孔处理后，试样的耐蚀性明显提高。二次电压能够对镁合金微弧氧化膜层的孔隙进行有效封闭，在腐蚀介质与基体间形成一层屏障，阻止腐蚀液与基体的接触，并显著提高 MAO 膜层的耐蚀性。除此之外，添加 CeO_2/ZrO_2 的 MAO 涂层具有良好的力学性能，与未添加前相比具有更好的耐磨性、粘接强度和硬度。随着羟基磷灰石 (HA) 的添加，微弧氧化膜层表现出了较强的生物活性。

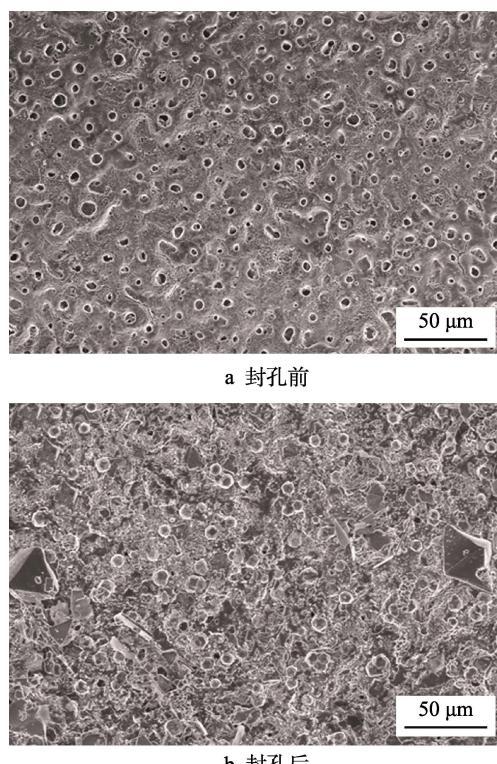


图 5 二次电压封孔前后的膜层表面形貌
Fig.5 Surface morphologies of the MAO films before (a) and after (b) the secondary voltage sealing

蒋永锋等^[52]采用外加电场的方式对镁合金 MAO 膜层进行封孔，发现在施加外加电场前，镁合金 MAO 膜层表面密布着直径为 0.5~3 μm 的微孔，微孔形状为圆或椭圆形状，如图 6a 所示。在图 6b 中可以观察到，在自封孔后，陶瓷层表面所有微孔均被覆盖。其原因是外加电场能够加速带电粒子向阴阳两极移动，从而完成封孔。此封孔工艺效果明显，具有较大发展潜力。

综上所述，溶液自封孔物质与膜层属同类物质，封孔效果良好，但是自封孔的溶液种类较多，需要不断进行研究探索，形成完整可靠的溶液配方体系。相比于溶液自封孔，外加电场自封孔工艺则简单得多，通过调整合适的封孔电压值，即可较好地封孔。

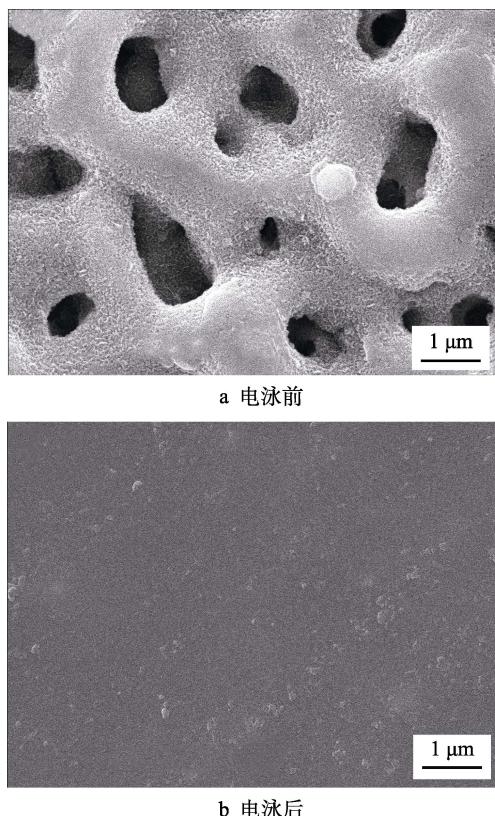


图 6 镁合金 MAO 膜表面电泳前后的表面 SEM 图
Fig.6 SEM images of MAO film before (a) and after (b) electrophoresis treatment

2.5 其他方法封孔

除了以上的封孔方式外，研究人员对其他的一些封孔工艺也进行了研究和探索。Zhao 等^[53]在电解液中加入氧化石墨烯后发现，膜层上微孔数量明显减少，说明氧化石墨烯对气孔数量的降低有较大作用。Li^[54]等研制了一种新型的绿色封孔工艺，将样品浸入硝酸铝溶液中，采用双向脉冲对铝 MAO 膜层上的微孔进行了封闭。研究发现，脉冲封孔改善了陶瓷膜的厚度，并降低了微孔数量。这种封孔方式采用的封孔物质和 MAO 膜层不是同种物质，使得 MAO 膜层表面耐腐蚀性能不均匀，封孔部分和原膜层间耐蚀性能存在较大差异。一些科研工作者提出采用与膜层相同的封孔物质可以消除填充物与膜层性质的差异。韩晓光等^[55]对微弧氧化膜进行了大面积强流脉冲离子束辐照封孔，使得填充物与氧化膜在性质上趋同，从而提高了膜层整体性能，如图 7 所示。经过强流脉冲离子束辐照后，MAO 膜层表面发生重熔，颗粒的边缘变得圆滑（见图 7b）。MAO 膜层表面变得更为致密，孔隙完全消失，重熔区原本存在的小孔隙在离子束的作用下全部愈合。这种封孔方式会使得表面膜层的厚度降低，并且一些物质会被烧蚀。膜层表面还存在较多的小微孔未被封闭，未呈现一个较好的平面。此外，强流脉冲离子束辐照封孔工艺的效率比自封孔低，需要进行大幅改进。

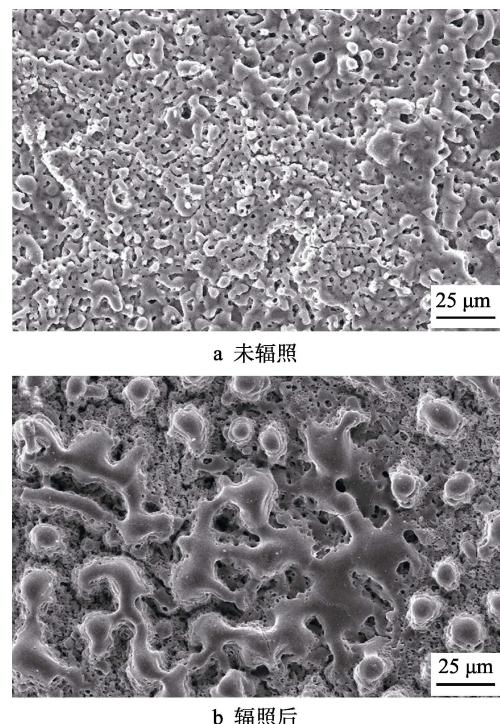


图 7 辐照前后镁合金微弧氧化膜的表面形貌
Fig.7 Surface morphology of MAO coating without (a) and with (b) irradiation

Feng^[56]等采用水热处理的方式封闭了镁-铝层状双氢氧化物 (LDHs) 微弧氧化膜层的微孔，使其具有双层结构，内层由 MAO 膜层组成，外层为更加致密的镁-铝 LDHs。LDHs 的小颗粒可以准确地封住 MAO 膜层的孔隙，从而提高膜层的耐蚀性。具体方法为对含氟化物的 MAO 膜层进行水热处理，当 MAO 膜层将镁离子释放到溶液中时，可以在 MAO 膜层的顶部原位形成镁-铝 LDHs，从而获得一种新的 MAO/LDHs 复合膜层。与未封孔试样相比，MAO/LDHs 膜层表面具有更致密的纳米结构，成功地封住 MAO 膜层的孔洞，呈现较平整表面(见图 8)。此外 MAO/LDHs 膜层与基体的结合性能良好，并且 MAO/LDHs 膜层具有较好的耐腐蚀性能，显著增强了基体的细胞相容性，在骨科手术中具有潜在的应用前景。更重要的是，MAO 涂层顶部的镁-铝 LDHs 结构显示出良好的释药能力，扩展了膜层的应用领域。

Rehman 等^[57]研究了两步 MAO 处理镁合金工艺，分别在硅酸盐体系和含有 K₂ZrF₆ 的硅酸盐复合体系中进行微弧氧化，使制得的 MAO 膜层具有较好的耐腐蚀性能。分析认为，二次微弧氧化过程优先在首次 MAO 膜层的微孔区域发生击穿放电效应，从而实现对首次 MAO 膜微孔的封闭，使得涂层变得更加致密，进一步提高了膜层的硬度和耐腐蚀性能。这种封孔工艺要进行两次微弧氧化处理，而且第二次微弧氧化处理后仍存在部分微孔。在封孔工艺更加复杂化的情况下，其封孔效率并没有得到进一步提高。

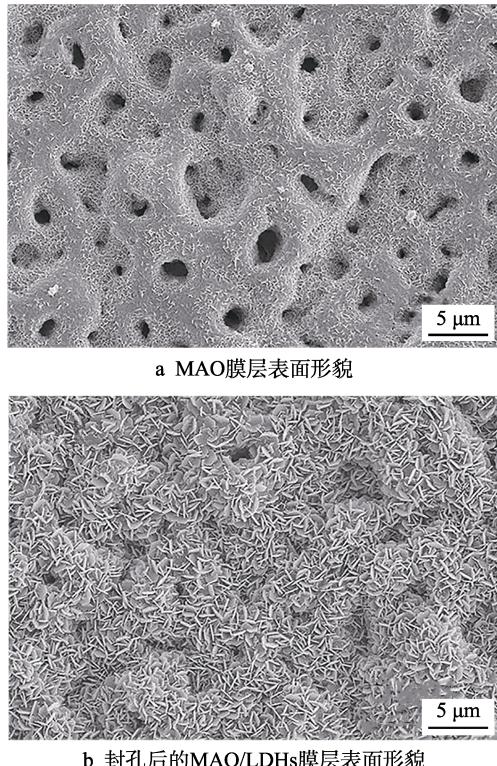


图8 封孔前后的MAO涂层表面形貌
Fig.8 Surface morphology of MAO film before pore sealing:
a) surface morphology of MAO film; b) surface morphology of MAO/LDHs film after pore sealing

由上可知，采用稀土铈盐、溶胶-凝胶、自封孔、改性封孔、离子束辐照和多次封孔工艺等可以完成对MAO膜层的封孔。封孔效果较好的是自封孔，即在微弧氧化的过程中就能对微孔进行封闭，并且封孔材料和微弧氧化过程中产生的膜层的主要成分相同。后续研究应重点优化微弧氧化电解液成分和配比，或通过采用诸如电场的方式来加速封孔过程，进一步提高封孔质量。

3 研究方向探讨

MAO膜大致分为腐蚀防护膜、耐磨膜、电保护膜等，大部分能够广泛用于耐磨、耐热、耐蚀、耐热侵蚀的特殊环境^[58-59]。其中多孔特征的膜层主要影响基体的耐腐蚀性能，并且相关的封孔工艺研究仍需加强。针对微弧氧化微孔的特征封孔工艺的发展方向主要有两类：一种是利用引入其他新方法到微弧氧化封孔的研究中；另一种是利用电解质本身的性质来进行自封孔。

引入其他新方法到微弧氧化封孔的研究中主要是指相关的复合封孔工艺。Cui等^[60]采用物理气相沉积(PVD)方法制备了MAO/TiN膜层，采用多弧离子镀^[61-62]进行封孔，以提高膜层的耐腐蚀性和硬度。有机涂层^[63]和化学镀/电镀^[64]也被引入到微弧氧化中，用来提高膜层性能。因此，这就需要对MAO膜

层的封孔工艺进行多学科交叉研究，以提供更多的解决办法。相关的研究仍旧不太成熟，大部分处于初步探索阶段，相关优化工艺和形成机理需进行深入研究。

自封孔是微弧氧化封孔工艺中一个具有较大发展潜力的方向。自封孔主要是通过改善电解液的组成和配比，或者利用电解质的性质和外部辅助条件达到自封孔的效果。自封孔技术具有无需后续专门封孔工序，并且填充物质与MAO膜层主要成分相同的特点，使得封孔后膜层的性能得以长时间保持。自封孔的相关研究并不多，并且不同应用领域需要的性能不同，这就需要对电解液的种类及配比进行针对性开发，以此提升相关技术及行业的发展。

4 结语

文中主要归纳阐述了以镁合金为主的阀金属微弧氧化后MAO膜层的封孔工艺。传统和新型封孔方法大多是采用其他物质对膜层内的孔隙进行填充，填充物与膜层性质上的差异使得这些封孔方法普遍存在改性效果有限、工艺效率不高的问题，甚至在改善耐蚀性能的同时可能使氧化膜的硬度、刚度以及耐热性等性能均受到较大影响。自封孔工艺避免了传统封孔方法的此类缺点，具有较明显的优势和发展潜力。

参考文献：

- [1] LI L H, KONG Y M, KIM H W, et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation[J]. Biomaterials, 2004, 25(14): 2867-2875.
- [2] GUO H F, AN M Z, HUO H B, et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions[J]. Applied surface science, 2006, 252(22): 7911-7916.
- [3] ZHAO L, CUI C, WANG Q, et al. Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications[J]. Corrosion science, 2010, 52(7): 2228-2234.
- [4] TIAN J, LUO Z, SHANDKUI Q I, et al. Structure and anti-wear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy[J]. Surface & coatings technology, 2002, 154(1): 1-7.
- [5] LEE T C, ABDULLAH H Z, KOSHY P, et al. Deposition of novel bioactive nanoflower-like sodium titanate on TiO₂ coating via anodic oxidation for biomedical applications[J]. Materials letters, 2018, 216: 256-260.
- [6] ANTONOPoulos I A, KARANTONIS A. Electrochemistry of copper in methanolic solutions: Anodic oxidation and fabrication of hydrophobic surfaces[J]. Elec-

- trochimica acta, 2017, 240: 195-202.
- [7] 王平, 伍婷, 肖佑涛, 等. Al_2O_3 微粉添加量对镁合金微弧氧化膜特性影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(5): 1260-1264.
WANG Ping, WU Ting, XIAO You-tao, et al. Effects of Al_2O_3 micro powder addition amount on characteristics of micro-arc oxidation coating formed on magnesium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(5): 1260-1264.
- [8] 李宏战, 李争显, 杜继红, 等. 氧化时间对 ZL205A 铝合金微弧氧化膜层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(10): 2741-2745.
LI Hong-zhan, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Effect of oxidation time on micro-arc oxidation coating of ZL205A aluminum alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(10): 2741-2745.
- [9] SONG Z, XIE Z, YU G, et al. A novel palladium-free surface activation process for electroless nickel deposition on micro-arc oxidation film of AZ91D Mg alloy[J]. Journal of alloys & compounds, 2015, 623: 274-281.
- [10] SHAO L, LI H, JIANG B, et al. A comparative study of corrosion behavior of hard anodized and micro-arc oxidation coatings on 7050 aluminum alloy[J]. Metals, 2018, 8(3): 165-174.
- [11] 贾昭君, 李明, 刘倩, 等. 新型可降解 Mg-1Ca 合金微弧氧化工艺初探[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(s1): 270-275.
JIA Zhao-jun, LI Ming, LIU Qian, et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidation (MAO) coatings on novel biodegradable Mg-1Ca alloy for orthopaedic application[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(s1): 270-275.
- [12] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, NIE X. Processing-microstructure relationships in the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating of a magnesium alloy[J]. Materials sciences & applications, 2014, 5(3): 124-139.
- [13] 张鹏飞, 闫淑芳, 陈伟东, 等. 正向电压对氢化锆微弧氧化阻氢膜层性能的影响[J]. 无机材料学报, 2018, 33(7): 793-797.
ZHANG Peng-fei, YAN Shu-fang, CHEN Wei-dong, et al. Anode voltage on hydrogen permeation barrier performance of zirconium hydride with micro-arc oxidation[J]. Journal of inorganic materials, 2018, 33(7): 793-797.
- [14] 董凯辉, 孙硕, 宋影伟, 等. 镁合金新型氟钛酸盐电解液体系微弧氧化电参数的优化[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2220-2227.
DONG Kai-hui, SUN Shuo, SONG Ying-wei, et al. Optimization of electrical parameters of micro-arc oxidation using novel fluotitanate electrolyte on Mg alloys[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(9): 2220-2227.
- [15] AYDOGAN D T, MUHAFFEL F, KILIC M M, et al. Optimisation of micro-arc oxidation electrolyte for fabrication of antibacterial coating on titanium[J]. Materials technology, 2017, 33(10): 1-8.
- [16] LU X, FENG X, ZUO Y, et al. Evaluation of the micro-arc oxidation treatment effect on the protective performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 270: 227-235.
- [17] 翟彦博, 陈红兵, 梅镇. 封孔方式对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜耐腐蚀性的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(4): 173-179.
ZHAI Yan-bo, CHEN Hong-bing, MEI Zhen. Effect of sealing treatment on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings for AZ31B Mg alloy[J]. Journal of Southwest University(Natural science), 2014, 36(4): 173-179.
- [18] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. AZ91D 镁合金外加电场下自封孔微弧氧化膜层微观形貌及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3098-3104.
CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. The research on microstructure and corrosion resistance of applied electricity with self-sealing and micro-arc oxidation coatings of AZ91D magnesium alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(10): 3098-3104.
- [19] HUNG J C, KU C Y, FAN Z W. Fabrication of an electrode insulated by using hot dip aluminizing and micro-arc oxidation method for electrochemical microhole machining[J]. Procedia CIRP, 2018, 68: 438-443.
- [20] ZOU B, LÜ G H, ZHANG G L, et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(5): 1500-1505.
- [21] 张荣发, 王方圆, 胡长员, 等. 镁合金阳极氧化膜封孔处理的研究进展[J]. 材料工程, 2007(11): 82-86.
ZHANG Rong-fa, WANG Fang-yuan, HU Chang-yuan, et al. Research progress in sealing treatment of anodic coatings formed on magnesium alloys[J]. Journal of materials engineering, 2007(11): 82-86.
- [22] ZHANG J, JIA Q, YAN S, et al. Microstructure and properties of hydratable alumina bonded bauxite-andalusite based castables[J]. Ceramics international, 2016, 42(1): 310-316.
- [23] PING W, LIU D X, LI J P, et al. Growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-Zn-Gd magnesium alloys[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2010, 20(11): 2198-2203.
- [24] TAKEBAYASHI K, SHIOMI H, NAKA S, et al. Utility of a microwave surgical instrument in sealing lymphatic vessels[J]. American journal of surgery, 2013, 206(2): 229-

- 229- 233.
- [25] DUNG N T, UNLUER C. Sequestration of CO₂, in reactive MgO cement-based mixes with enhanced hydration mechanisms[J]. Construction & building materials, 2017, 143: 71-82.
- [26] 李乐, 陈汪林, 蔡飞, 等. 磷酸铝铬封孔处理对热喷涂WC-12Co涂层耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 56-63.
LI Le, CHEN Wang-lin, CAI Fei, et al. Effects of chromium-aluminum-phosphate sealing treatments on corrosion resistance of thermal sprayed WC-12Co coatings[J]. China surface engineering, 2017, 30(4): 56-63.
- [27] 马颖, 刘楠, 王宇顺, 等. 铬酸盐对镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1493-1497.
MA Ying, LIU Nan, WANG Yu-shun, et al. Effect of chromate additive on corrosion resistance of MAO coatings on magnesium alloys[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2011, 39(9): 1493-1497.
- [28] 阎瑞, 马世宁, 吴行. 耐高温涂层封孔剂的制备研究[J]. 中国表面工程, 2003, 16(1): 13-15.
YAN Rui, MA Shi-ning, WU Hang. Preparation and investigation of sealing reagent used in alloy coating at high temperature[J]. China surface engineering, 2003, 16(1): 13-15.
- [29] SNOGAN F, BLANC C, MANKOWSKI G, et al. Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys[J]. Surface & coatings technology, 2002, 154(1): 94-103.
- [30] LIU H, DU Y, PENG X, et al. Sealing of immersion deuterium dioxide and its application to signal maintenance for ex-vivo and in-vivo multiphoton microscopy excited at the 1700-nm window[J]. IEEE photonics journal, 2017, 9(5): 1-8.
- [31] GE Y, JIANG B, LIU M, et al. Preparation and characterization of the micro-arc oxidation composite coatings on magnesium alloys[J]. Journal of magnesium & alloys, 2014, 2(4): 309-316.
- [32] HU H, ZHOU H, CAO Z, et al. Tribological properties of duplex MAO/bonded PTFE coating on top of Ti alloy in vacuum[J]. Tribology, 2017, 37(3): 318-324.
- [33] XI J J, ZHAO J. Influence of organic sealed on the corrosion behaviors of micro arc oxidation coated ZM5 magnesium alloy[J]. Advanced materials research, 2011, 418-420: 844-847.
- [34] 李思思, 王维, 吴玉峰, 等. 镁合金表面微弧氧化-溶胶凝胶复合膜层的结构及其耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 40-44.
LI Si-si, WANG Wei, WU Yu-feng, et al. Structure and corrosion resistance of composite coating prepared by micro-arc oxidation and sol-gel methods on the surface of magnesium alloy[J]. China surface engineering, 2013, 26(3): 40-44.
- 26(3): 40-44
- [35] SHI P, NG W F, WONG M H, et al. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO₂ sealing[J]. Journal of alloys & compounds, 2009, 469(1): 286-292.
- [36] SUN W W, LI M Q, GAO Y, et al. Double sealing of ultrasonic micro-arc oxidation coating on pure magnesium by nano-SiO₂ particles and SiO₂ sol sealing agent[J]. Advanced materials research, 2014, 1030-1032: 48-51.
- [37] 韩林原, 陈尧, 李旋, 等. PLLA封孔工艺对微弧氧化镁合金丝材性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 1-8.
HAN Lin-yuan, CHEN Yao, LI Xuan, et al. Effects of PLLA sealing technology on performance of micro-arc oxidized magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 1-8.
- [38] WANG Y Q, DENG Y Z, SHAO Y W, et al. New sealing treatment of microarc oxidation coating[J]. Surface engineering, 2014, 30(1): 31-35.
- [39] ALABBASI A, MEHJABEEN A, YE Q, et al. Biodegradable polymer for sealing porous PEO layer on pure magnesium: An in vitro degradation study[J]. Applied surface science, 2014, 301(2): 463-467.
- [40] MOHEDANO M, BLAWERT C, ZHELUDKEVICH M L. Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy[J]. Surface & coatings technology, 2015, 269(1): 145-154.
- [41] LALEH M, KARGAR F, ROUHAGHDAM S A. Investigation of rare earth sealing of porous micro-arc oxidation coating formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of rare earths, 2012, 30(12): 1293-1297.
- [42] 叶作彦, 刘道新, 李重阳, 等. 封闭对铝合金微弧氧化膜在酸性溶液中耐蚀性的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(6): 627-632.
YE Zuo-yan, LIU Dao-xin, LI Chong-yang, et al. Effect of sealing treatments on the corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on aluminum alloy in acid NaCl solution[J]. Journal of inorganic materials, 2015, 30(6): 627-632.
- [43] LEE J H, KIM S J. Enhancement of wettability by wet surface modification and application of rare-earth element in sealing of ceramic oxide thin film on Al alloy[J]. Journal of nanoscience & nanotechnology, 2016, 16: 11797-11801.
- [44] ZHANG G, WU L, TANG A, et al. Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31[J]. Corrosion science, 2018, 139: 370-382.
- [45] WANG W, WAN P, LIU C, et al. Degradation and biological properties of Ca-P contained micro-arc oxidation self-sealing coating on pure magnesium for bone fixation[J]. Regenerative biomaterials, 2015, 2(2): 107-118.

- [46] SONG Y, DONG K, SHAN D, et al. Investigation of a novel self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy[J]. Journal of magnesium & alloys, 2013, 1(1): 82-87.
- [47] GAN J, TAN L, YANG K, et al. Bioactive Ca-P coating with self-sealing structure on pure magnesium[J]. Journal of materials science materials in medicine, 2013, 24(4): 889-901.
- [48] CUI X J, LIU C H, YANG R S, et al. Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism[J]. Surface & coatings technology, 2015, 269(1): 228-237.
- [49] DONG K, SONG Y, SHAN D, et al. Formation mechanism of a self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 266: 188-196.
- [50] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. 二次电压对AZ91D镁合金微弧氧化封孔的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 12-16.
CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. Effect of secondary voltage on micro-arc oxidation sealing of AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 12-16.
- [51] YING X, HU X, SONG R. Characteristics of CeO₂/ZrO₂-HA composite coating on ZK60 magnesium alloy[J]. Journal of materials research, 2017, 32(6): 1073-1082.
- [52] 蒋永锋, 杨华山, 包晔峰, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面的电泳成膜机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1562-1569.
JIANG Yong-feng, YANG Hua-shan, BAO Ye-feng, et al. Formation mechanism of electrophoretically deposited organic layer on PEO film of magnesium alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2011, 21(7): 1562-1569.
- [53] ZHAO J, XIE X, ZHANG C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2016, 114: 146-155.
- [54] LI S J, LI P P, CAO X M, et al. Study on sealing technology for micro-arc oxidation ceramic coatings of aluminum[J]. Advanced materials research, 2013, 602-604: 1591-1595.
- [55] 韩晓光, 雷明凯, 朱小鹏, 等. 强流脉冲离子束辐照镁合金微弧氧化膜的耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 337-342.
HAN Xiao-guang, LEI Ming-kai, ZHU Xiao-peng, et al. Anti-corrosion properties of micro-arc oxidation films on AZ31 magnesium alloy irradiated by high-intensity pulsed ion beam[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2012, 22(2): 337-342.
- [56] FENG P, WANG D, TIAN Y, et al. Sealing the pores of PEO coating with Mg-Al layered double hydroxide: enhanced corrosion resistance, cytocompatibility and drug delivery ability[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1-12.
- [57] REHMAN Z U, SHIN S H, HUSSAIN I, et al. Structure and corrosion properties of the two-step PEO coatings formed on AZ91D Mg alloy in K₂ZrF₆-based electrolyte solution[J]. Surface & coatings technology, 2016, 307: 484-490.
- [58] DING Z Y, CUI L Y, CHEN X B, et al. Invitro, corrosion of micro-arc oxidation coating on Mg-1Li-1Ca alloy—The influence of intermetallic compound Mg₂Ca[J]. Journal of alloys & compounds, 2018, 764: 250-260.
- [59] WANG X, ZHU Z, LI Y, et al. Characterization of micro-arc oxidation coatings on 6N01 aluminum alloy under different electrolyte temperature control modes[J]. Journal of materials engineering & performance, 2018, 27(4): 1-8.
- [60] CUI X J, PING J, ZHANG Y J, et al. Structure and properties of newly designed MAO/TiN coating on AZ31B Mg alloy[J]. Surface & coatings technology, 2017, 328: 319-325.
- [61] GUAN X, WANG Y, ZHANG G, et al. Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating[J]. Tribology international, 2017, 106: 78-87.
- [62] CHEN M, CAI F, CHEN W, et al. Influence of vacuum annealing on structures and properties of Al, Ti, Si, N coatings with corrosion resistance[J]. Surface & coatings technology, 2017, 312: 25-31.
- [63] LU X, FENG X, ZUO Y, et al. Improvement of protection performance of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by DC anodic oxidation[J]. Progress in organic coatings, 2017, 104: 188-198.
- [64] EZHILSELVI V, BALARAJU J N, SUBRAMANIAN S. Chromate and HF free pretreatment for MAO/electroless nickel coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Surface & coatings technology, 2017, 325: 270-276.