

专题——镁合金腐蚀与防护

## 镁合金表面自愈合涂层进展

丁自友, 崔蓝月, 曾荣昌

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘 要:** 自愈合涂层能够一定程度地修复表面涂层的损伤, 延长涂层的使用寿命, 因此, 广泛应用于镁合金表面处理领域。结合经典的自愈合涂层模型和理论, 综述了镁合金表面自修复涂层的最新相关研究成果。铬酸盐转化膜是一种最典型的化学转化膜, 其利用修复剂之间的化学反应来达到修补涂层损伤的目的, 工艺简单, 容易实现, 但其修复涂层效果极大地受到修复剂填埋量的影响。以微囊微管为代表的微容器型自愈合涂层进一步丰富了自愈合涂层的设计理念, 但因其工艺相对复杂、缓蚀剂装载量有限等问题也颇受限制, 而利用多孔材料装载修复剂的等类微容器涂层是近期比较新颖的涂层设计思路。最新的研究工作则主要围绕多功能化的自修复复合涂层展开, 自愈合效果往往只是复合涂层的一部分功能, 也不再是对于涂层本身的修复, 而更加注重利用涂层本身与腐蚀产物的共同作用达到对涂层功能的修复; 无机类与聚合物类修复剂复合使用, 共同增强自愈合效果。另外, 根据实际应用条件设计的触发式自愈合, 更贴近现实。

**关键词:** 镁合金; 腐蚀; 表面处理; 涂层; 自愈合; 修复剂

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0001-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.001

## Recent Development of Self-healing Coating on Magnesium Alloys: A Review

DING Zi-you, CUI Lan-yue, ZENG Rong-chang

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**ABSTRACT:** Self-healing coating has been widely applied into surface treatment of magnesium alloys, due to the fact that it can repair the mechanical damage and prolong the in-service life. Based on classical self-healing coating models and theories, the cutting-edge researches of self-healing coatings on magnesium alloys are reviewed. Chromate chemical conversion coating, one of chemical conversion coatings, is used to renew itself by inhibitors. This method is simple and easy to implement, but it is highly affected by the amount of corrosion inhibitors. The micro-container self-healing coatings, such as microcapsule and microtubules, enrich design concept of self-healing coatings, but it is also limited due to the relatively complicated process and the loadings of inhibitor. Recently, porous materials are used as micro-container, which is a novel coating design concept. Multifunctional composite coatings are the focus in recent research, and self-healing effect is usually only one of its functions. New self-healing coatings not only focus on multi-functional composite coatings, but also pay more attention to repair functions. Inorganic and polymer-based healing agents are usually combined to enhance self-healing effect. Also, self-healing coatings de-

收稿日期: 2019-01-05; 修订日期: 2019-01-31

Received: 2019-01-05; Revised: 2019-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51571134); 山东科技大学科研创新团队支持计划 (2014TDJH104)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51571134) and the SDUST Research Fund (2014TDJH104)

作者简介: 丁自友 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金腐蚀与防护。

Biography: DING Zi-you (1993—), Male, Master, Research focus: Corrosion and protection of magnesium alloys.

通讯作者: 曾荣昌 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为镁合金腐蚀与防护。邮箱: rczeng@foxmail.com

Corresponding author: ZENG Rong-chang (1964—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: Corrosion and protection of magnesium alloys.  
E-mail: rczeng@foxmail.com

signed and triggered by actual condition are closer to the reality.

**KEY WORDS:** magnesium alloys; corrosion; surface preparation; coating; self-healing; inhibitors

镁及镁合金作为一种轻质的金属材料,其潜力尚未充分挖掘出来,开发和利用远不及钢铁、铜、铝等金属成熟。随着对其开发和认识的深入,应用领域也从航空逐步扩展到汽车、电子产品等领域<sup>[1]</sup>。另外,其良好的生物相容性和可降解性<sup>[2-3]</sup>也引起人们的广泛关注,极具潜力发展成为新一代的生物医用材料<sup>[4-5]</sup>,但如何控制镁合金腐蚀或降解速率是当前推广应用所遇到的最主要问题。目前,改善镁合金表面耐蚀性的研究方向主要有几个方面<sup>[6]</sup>:高纯化<sup>[7]</sup>、合金化与表面处理。合金化<sup>[8-10]</sup>可以改变镁合金微观结构和组织,包括晶粒度,第二相的类型、组成、大小及形态与分布等,直接影响镁合金的机械性能和腐蚀或降解行为。合金元素的生物相容性也与医用镁合金的生物相容性息息相关。镁合金的表面处理工艺和技术种类繁多<sup>[11-13]</sup>,常用的有阳极氧化、微弧氧化(MAO)、化学转化膜、电镀、化学镀、热喷涂、激光表面改性、气相沉积以及高分子涂层等。同时,大量的工艺和技术应用到镁合金表面处理领域,智能化、功能化的复合涂层<sup>[14-16]</sup>也蓬勃发展,诸如抑菌、自愈合以及自清洁等为人们广泛关注。

表面涂层往往比较脆弱,尤其是在复杂的实际服役环境中,极易遭到损伤或破坏,从而给其性能造成不可逆的损害,使之迅速丧失原有性能,制约了涂层应用和使用寿命。因此,设计自愈合或自修复表面涂层就显得尤为必要。所谓自愈合涂层是指涂层遭受一定的破坏时,在外界未输入(或少量)影响,能够对受损区进行一定的自我修复,从而达到继续保护基体或恢复特定功能的涂层<sup>[17]</sup>。狭义上而言,涂层自愈合是对涂层本身的修复,即利用修复剂的反应;从广义上讲,涂层自愈合也可以是对涂层功能(尤指防腐蚀)的恢复,主要利用缓蚀剂。荷兰 Eindhoven University of Technology(TU/e)的研究人员最早发现了一种表面涂层在受到一定损伤后可自行修复的现象<sup>[18]</sup>,通过研究发现,此类涂层只能应付表面损伤和刮擦,对于深入到涂层内部或基体的严重破坏,并没有理想的修复效果。将具有自愈合功能的涂层引入到镁合金的表面处理<sup>[19]</sup>,能够促进可调控降解镁合金的实际应用。

自发现了涂层的自愈合现象以来,此类涂层已经渗透到各类功能涂层领域,种类繁多,且涉及多学科交叉,对其经典的自愈合机理的研究已经到了比较成熟的阶段。铬酸盐转化膜是比较成熟的涂层制备工艺之一,具有良好的缓蚀效果和自我修复能力。但因其重金属离子  $\text{Cr}^{6+}$  强烈的污染性和致癌性,该种涂层受到了欧盟 REACH 组织(Registration Evaluation Authorization and restriction of Chemicals)极严格的限制<sup>[20-21]</sup>。因此,越来越多的研究者把目光转向更加绿色环保的自

愈合涂层,以替代传统的铬酸盐转化膜。

本文拟结合镁合金的特点,阐述镁合金表面自愈合涂层的最新进展,着重比较和评价经典自愈合涂层和最新的研究成果,并展望其未来发展趋势。

## 1 自愈合涂层及分类

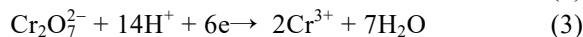
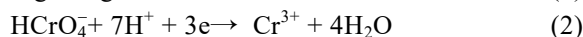
自愈合涂层的类型多种多样,所以分类方法也有很多。例如,根据涂层的制备工艺<sup>[20-22]</sup>,可以分为化学转化膜型、微容器型和复合型。微容器型又可以划分为微囊型、微管型和微孔颗粒型。根据应用的目标领域,也可以将自愈合涂层分为结构型和生物医用型。从自愈合的过程可以分为自发式、触发式和多效复合自愈合<sup>[21]</sup>。

### 1.1 自发式自愈合涂层

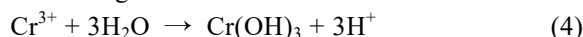
自发式自愈合涂层能够在没有外界输入影响的条件下,便可以自行修复或愈合涂层损伤<sup>[23]</sup>。实现这种自愈合功能最简单直接的方法就是在制备的涂层中包埋修复剂,涂层在遭到损伤时,这些修复剂释放出来,达到自愈合的功能。

#### 1.1.1 铬酸盐转化膜

经典的化学转化膜的自愈合功能往往来源于修复剂之间的反应。在制备铬酸盐转化膜时,部分  $\text{Cr}^{6+}$  会保留在涂层中,形成  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的混合氧化物层。当涂层遭到损伤时,通过离子交换,  $\text{Cr}^{6+}$  从 CCCs 层中释放出来,再次形成新的转化膜层,实现了自修复功能<sup>[24-25]</sup>。铬酸盐转化膜的形成和修复是源于相同的电化学反应,其包括阳极金属基体的溶解和阴极铬酸根的还原<sup>[26]</sup>,如下所示:



随着反应(1)、(2)的进行,溶液 pH 逐步升高,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  则会进一步反应:



虽然,铬酸盐转化膜工艺受到极为严格的限制,但这种修复机制是最简单最原始的修复方式,新的修复层有着和原涂层一致的组成成分,且修复剂来源于涂层中,为自愈合涂层的发展和设计提供了良好的理论基础。

#### 1.1.2 磷酸盐转化膜

磷酸盐是一种低毒性的物质,种类较多,具有较广的选择性,也可以作为替代铬酸盐的一种选择。磷

酸盐转化膜的前期研究<sup>[27-28]</sup>工作, 对其成膜机制已经有了一定的认识, 同时发现膜层存在一定的自修复效果, 但对自修复机理还缺乏充分的认识。钙磷盐具有理想的生物相容性和成骨效应, 有二水磷酸氢钙、磷酸八钙、磷酸三钙和羟基磷灰石等。其中, 羟基磷灰石是自然骨中主要的无机组分, 应用潜力大, 殷正正等人<sup>[29]</sup>对此类工作已进行过总结。

损伤的磷酸盐转化膜浸泡在细胞培养液中也会出现一定的自愈合过程, 其机制在于形成的钙磷产物及镁的腐蚀产物覆盖了损伤部位<sup>[30]</sup>。新的修复涂层的成分和原有涂层并不相同, 且修复剂一部分来源于外部(浸泡液), 一部分来源于涂层本身, 这就表明此类自愈合涂层在特定环境中会有良好的自愈合效果。值得注意的是, 这种涂层的成分和修复剂都是无毒无害的, 在镁合金生物医用领域具有较大的发展潜力。

其他具有自愈合功能的化学转化膜层, 如钽酸盐<sup>[31-34]</sup>、锡酸盐<sup>[35]</sup>、植酸<sup>[36]</sup>、铈盐<sup>[37]</sup>、镨盐<sup>[38]</sup>及复合转化膜<sup>[39]</sup>, 制备简单且成本较低, 但涂层功能相对单一, 还需要进一步发展。

### 1.1.3 微容器型自愈合涂层

微容器型及类似的自愈合涂层也是比较经典的自愈合涂层, 其根本原理是将装载修复剂的微容器事先包埋于涂层中。涂层遭受破坏时, 这些微容器也会被打开(或破坏), 修复剂就会在虹吸效应下流入涂层损伤处, 从而达到自愈合效果<sup>[40]</sup>。常见的微容器型自愈合涂层有微胶囊<sup>[41-42]</sup>、微管型<sup>[43]</sup>、多孔材料<sup>[44]</sup>等。

早在 2001 年, White 等<sup>[41]</sup>设计了经典的微胶囊型自愈合体系。将二环戊二烯(DCPD)单体装载于脲醛树脂(UF)的微胶囊, 同时微胶囊外分散着 Gibbs 催化剂。当遭到破坏时, UF 破裂壳体, DCPD 单体被释放出来并在损伤处扩散, 在催化剂的作用下发

生聚合反应, 达到自愈合的目的。然而微胶囊的体积不足, 导致自愈合的效果有限。人们根据生物体微管结构的启发, 设计出微管模型的自愈合涂层, 就像人体中分布的血管一样<sup>[43]</sup>, 修复剂可在虹吸作用下修复远端损伤, 具有更好的自愈合效果。同样的, 微孔材料也可以作为修复剂的载体, 比如二氧化硅颗粒<sup>[45-46]</sup>。Wang 等<sup>[44]</sup>报道的微孔型自愈合涂层体系是以多孔二氧化硅颗粒作为微容器, 2-巯基苯并噻唑(MBT)作为缓蚀剂, 环氧涂层作为自愈合主体。通过划痕实验表明, 涂层具有自愈合功能, 但由于缓蚀剂有限, 严格意义上来说是一种不完全的愈合, 即修复过程未真正修复涂层, 而是修复了涂层保护基体的功能。

微容器模型的自愈合涂层, 从理论上丰富了人们对自愈合涂层的认识, 极大地促进了自愈合涂层的发展。然而, 其局限性也十分明显, 主要体现在以下几个方面:

首先, 修复效果有限。微容器的装载量和释放量不足导致这种模型的自愈合是一种广义上的自愈合, 即是一种不完全的功能性愈合。只以恢复涂层的功能为主, 而并非修复涂层自身。

其次, 制备工艺相对复杂, 既要修复剂装填于微容器中, 还要将微容器合理地分散在有机涂层中, 这些过程的实现都有一定的难度。

其他方面, 例如: 微容器综合性能(力学性能、装载/释放量)、修复剂的修复效果等都要达到合理的参数区间。

### 1.1.4 类微容器型自愈合涂层

根据微容器模型, Liu 等<sup>[47]</sup>利用 MAO 涂层多孔多裂纹的特点, 将缓蚀剂装载于这些微孔微裂纹中(如图 1 所示), 既实现了对 MAO 膜层的封孔, 又

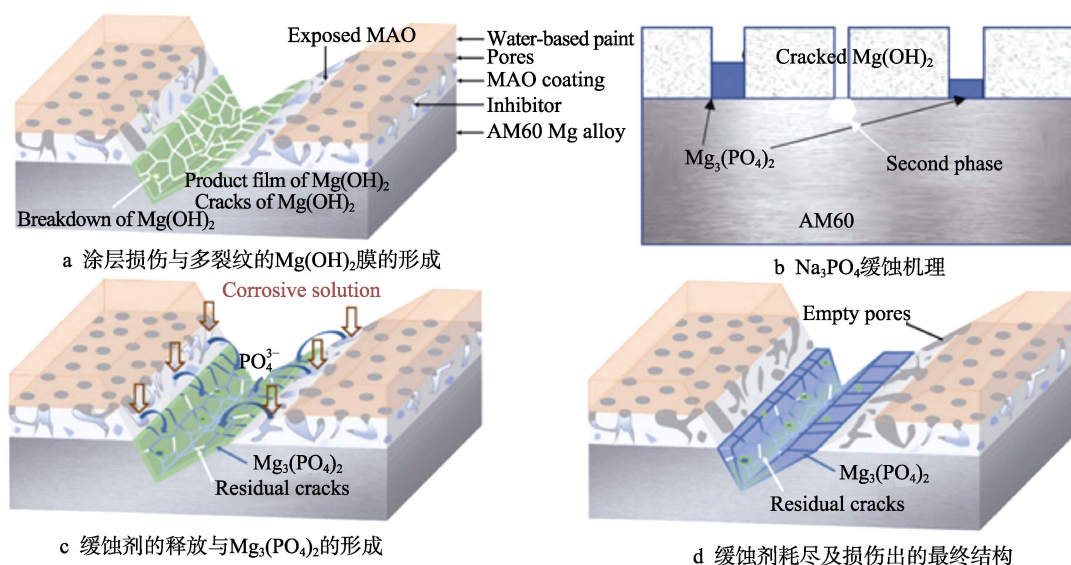


图 1 自愈合过程的示意图<sup>[47]</sup>

Fig.1 Schematic illustrations of P@MAO paint sample and the self-healing process: (a) the formation and damage of cracked  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  film; (b) the inhibition mechanism of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (c) the release of inhibitor and the formation of  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; (d) the final structure of scratched areas and the exhaustion of inhibitor

赋予涂层一定的自愈合功能。这是一种较为新颖的涂层设计思路,可以称其为类微容器模型的自愈合涂层。而根据其缓蚀剂(铈盐、磷酸盐、钒酸盐)的作用原理,也可将其视为一种基于化学转化膜的自愈合涂层,值得进一步研究和关注。也有研究表明,调整电解液配方可以将缓蚀剂负载在涂层中,使其具备自愈合的能力<sup>[48]</sup>。

本课题组<sup>[49]</sup>在镁合金上制备钼酸根插层的水滑

石涂层,也表现出自愈合能力。与 MAO 涂层多孔结构相比,水滑石涂层是一种片层状结构(图 2a),其极化曲线(图 2b)中出现了多次破钝现象,证明了该涂层具有自愈合能力。涂层的自愈合效果与钼酸根的离子交换性和水滑石中空结构有着密切的关系,也是一种类微容器型的自愈合涂层。如图 2c 所示,这种涂层中钼酸根可以与阴极去极化剂(氯离子)置换,达到耐蚀和自修复的效果。

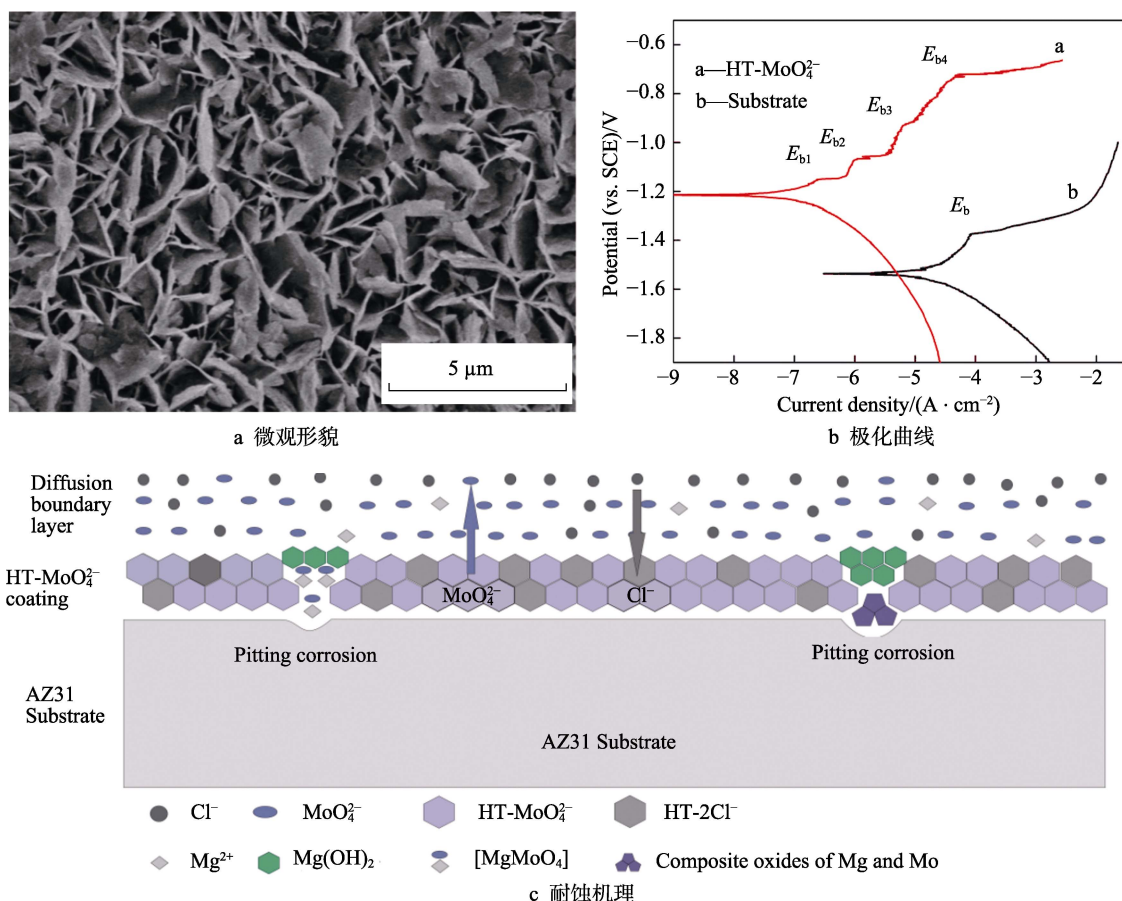


图 2 水滑石涂层微观形貌、极化曲线及其耐蚀机理图<sup>[49]</sup>  
Fig.2 SEM image of LDH coating (a), its Tafel polarization curves (b), and corrosion protection mechanism of the HT-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> coating (c)

### 1.1.5 硅烷类复合自愈合涂层

近些年来,为了满足实际的应用需求,越来越多的自愈合涂层以聚合物为修复剂或缓蚀剂<sup>[21]</sup>,研究的关注点也从对涂层本身的修复转向对涂层功能的修复。

Li 等<sup>[50]</sup>在 AZ31 镁合金上制备了一系列植酸/3-氨基丙基三甲氧基硅烷(c-APS)复合涂层。模拟体液浸泡试验表明,该涂层表面裂纹逐渐愈合,具有自修复能力。此涂层相对比较简单,自愈合能力有待提高。

为了弥补 MAO 涂层多孔多裂纹的缺陷,本课题组<sup>[51]</sup>制备了 MAO 膜层和聚甲基三甲氧基硅烷(PMTMS)的复合涂层,制备过程如图 3 所示。

PMTMS 有一定的流动性(或溶胀),表现出良好的自愈合功能。一方面,增强了 MAO 膜层的耐蚀性;另一方面,也解决了 PMTMS 与基体结合力不足的问题。本课题组<sup>[52]</sup>利用水热法制备了水滑石(LDHs)与 PMTMS 的复合涂层,这种复合涂层兼具超疏水/超润湿性能(玫瑰花效应)和自愈合功能,其自愈合效果则来源于水滑石和 PMTMS,能够持久地保护镁合金。

有机硅烷类也可以加入其他物质进行改性,从而丰富涂层的功能,如纳米银、二氧化铈、二氧化硅。Calado 等<sup>[53]</sup>通过添加氧化铈纳米粒子对环氧-硅烷复合涂层进行改性,用来对 AZ31 镁合金进行表面防护,也对其自愈合效果展开了探究。结果表明,二氧化铈改性的涂层可以降低阴极活性,即阻碍腐蚀发展。二



氧化铈改性涂层防腐性能的提高,可归因于稳定的镁腐蚀产物阻挡腐蚀介质接触基体。这种自愈合机理的解释还需要进一步完善,后面也会讨论到。

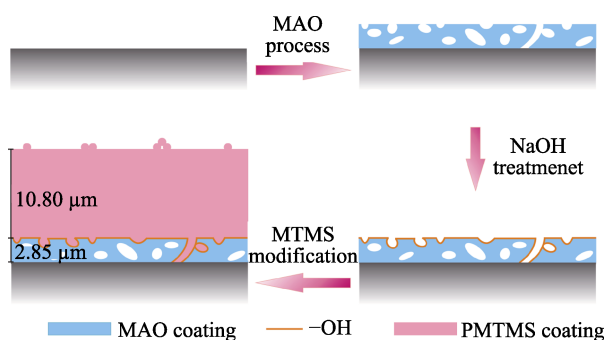


图 3 MAO/PMTMS 复合涂层制备工艺示意图<sup>[51]</sup>

Fig.3 Schematic representations of the preparation process of the MAOPMTMS composite coating

本课题组<sup>[54]</sup>利用层层组装技术制备 PMTMS 与纳米银颗粒的复合涂层。该涂层不仅对 AZ31 基体有着良好的保护作用,并表现出了抗菌作用及自愈合效

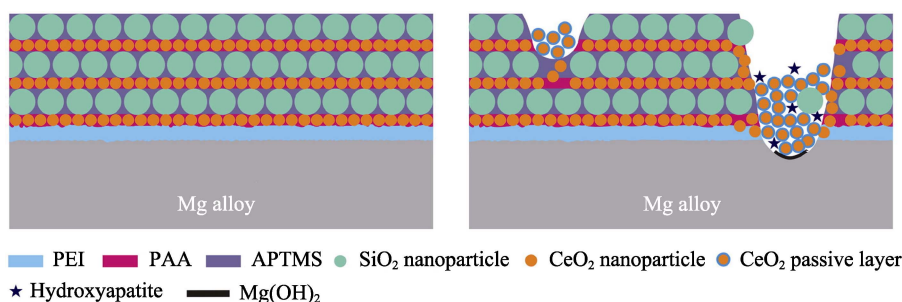


图 4 复合涂层结构及自修复机理示意图<sup>[55]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of SSLbL coating structure and self-healing mechanism

## 1.2 触发式自愈合

有的涂层在受到损伤时并不能自动修复损伤,而是在外界条件的刺激下才能体现出愈合功能,这类愈合机制称为触发式自愈合。通常地,光、热、pH 和水等作为外界施加的激励条件是比较容易实现的<sup>[21-22]</sup>。

在酸性或碱性条件下,二氧化硅-咪唑啉纳米颗粒都可以在涂层损伤处释放 1-十六烷基-3-甲基咪唑 (HMID),从而表现出自愈合功能<sup>[61]</sup>。Cheng 等<sup>[62]</sup>报道了基于外界湿度响应而产生自愈合效果的氧化石墨烯 (GO) 材料,并且这种材料的维度或形状 (薄片、纤维/棒状、块体) 并不影响其自愈合效果 (图 5)。结合氧化石墨烯自身引人注目的优点,这将极大扩展其应用范围和领域,也包括将其作为镁合金的保护膜。但目前,利用氧化石墨烯材料的自愈合特性构建膜层的工作还没有成文的研究报道。Fan 等<sup>[63]</sup>将氧化石墨烯作为缓蚀剂添加到涂层中 (铈基转化膜),并使用层层自组装的 PEI/PAA 多层膜系统提供自愈能力,该复合涂层可提高耐腐蚀性能并具有快速自愈能力,这主要是基于氧化石墨烯可以阻止腐蚀性电解质的渗透而起到保护基体的作用。作者认为水是触发涂

果, PMTMS 的流动性是其自愈合功能的来源。优化试验方案后,旋转-喷涂技术和层层组装结合,制备含纳米二氧化铈颗粒和纳米二氧化硅颗粒的复合涂层<sup>[55]</sup>。在该涂层受到损伤时,纳米二氧化铈具有修复涂层的作用,其膜层结构及修复原理如图 4。有机-无机复合涂层是一种设计自愈合涂层的新思路,使用 8-羟基喹啉等修饰磁性四氧化三铁和二氧化硅的复合颗粒,用溶胶凝胶法将复合颗粒涂覆在镁合金表面,不仅表现出良好的保护作用,还有快速的自愈合能力<sup>[56]</sup>。同时,这种复合颗粒是一种多孔物质,为赋予此类复合涂层更多的功能留下了更广阔的空间和可能性。此类溶胶凝胶负载缓蚀剂或颗粒<sup>[57]</sup>的复合涂层,不仅弥补了单一溶胶凝胶涂层的缺陷,而且为复合涂层提供了更多的功能性<sup>[58-59]</sup>,如缓释、缓蚀、自愈合等。

不难发现,单一的涂层不能提供更多的功能,复合、多功能、智能涂层逐渐成为目前镁合金自愈合涂层的趋势<sup>[60]</sup>。

层自愈能力的激励条件,其自愈所需时间较短可归因于交联物的静电相互作用和 PEI/PAA 多层膜在水中的溶胀能力。

壳聚糖 (CS) 是丰富的天然产物,通过处理虾等甲壳动物的甲壳而制成,具有生物活性、生物相容性、生物可降解性和抗菌性,被广泛用作生物医用材料<sup>[64]</sup>。基于 CS-缓蚀剂的复合涂层<sup>[65]</sup>具有良好的自愈合效果,而且 CS 对镁合金的腐蚀性能和抗菌活性的研究<sup>[66]</sup>证明其应用于医用镁合金的可能性。图 6 展现了 Jia 等<sup>[67]</sup>设计的一种能响应局部 pH 变化刺激的自愈合涂层,它由原位生长的 MAO 涂层、存储介质壳 (CS) 和愈合剂 (纳米铈) 复合组成。多孔 MAO 涂层起到“锚定”和“阻挡”的作用,利用 Ce-NH<sub>2</sub> 络合反应将 Ce 固定于 CS 分子链上,形成 (CSCe)<sub>n</sub>。结果表明,pH 触发氧化铈/氢氧化铈沉淀的形成以及壳聚糖大分子的 pH 缓冲活性和流动溶胀能力,有助于抑制阳极活性和动态愈合损伤/缺陷。此外,涂层基底具有生物相容性,可以诱导成骨细胞更好地附着和生长。正如作者所言,这是一种简单低成本、生物相容性良好的复合涂层,有着一定的实际应用潜力。

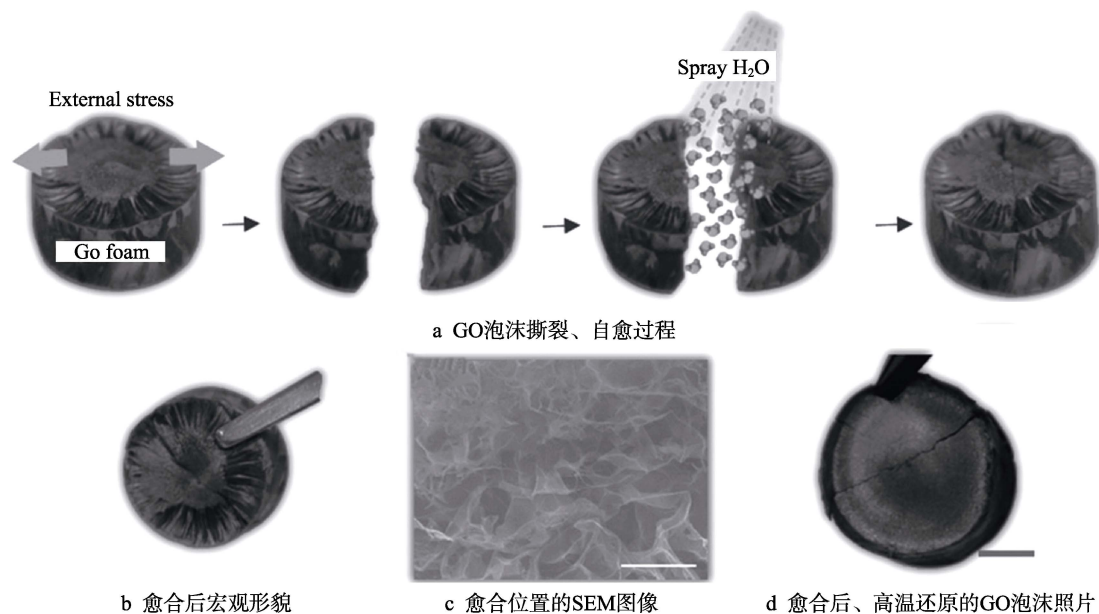
图5 水汽触发 GO 泡沫的自愈合过程<sup>[62]</sup>

Fig.5 Moisture triggered healing process of GO foam: a)  $5\text{ cm}^{-3}$  GO foam was first divided into two pieces, then the moisture was sprayed in the crack and the two broken GO parts were put together; b) the photograph of healed GO foam; (c) SEM images of the bonding area in GO foam after healing; d) photograph of high temperature reduced GO foam after healing

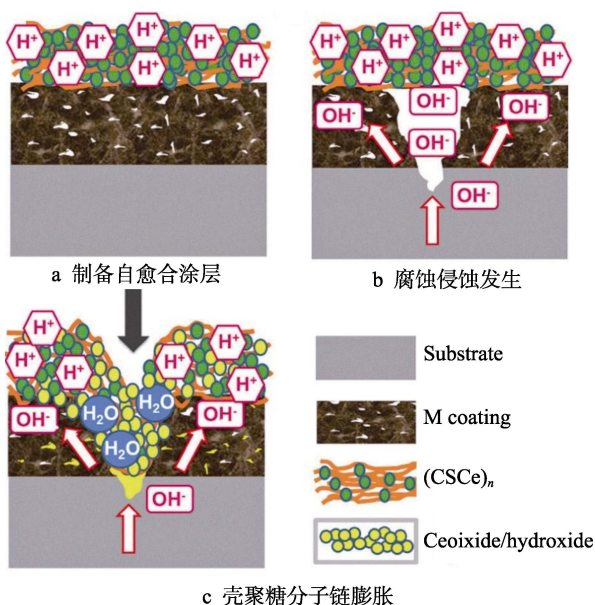
图6 涂层的自愈合机理示意图<sup>[67]</sup>

Fig. 6 Schematic for mechanism of the self-healing activity for MCSCe: (a) the as prepared protonated coating; (b) the disintegration of the defective barrier layer by corrosion invasion, leading to local pH up-shift; (c) the swelling of chitosan chains into the active sites and the generation of cerium oxides/hydroxides that heal the damage

这种基于 pH 触发的自愈合涂层，恰恰利用了镁基体的腐蚀反应，是一种极佳的镁合金表面自愈合涂层的设计思路：Mg 腐蚀反应产生大量的  $\text{OH}^-$ ，能够更强烈地结合 CS 上的 Ce，最终形成二氧化铈/氢氧化铈覆盖在涂层的损伤处。类似的思路还见于 Gnednikov 等<sup>[68]</sup>的报道。8-羟基喹啉可以捕捉  $\text{Mg}^{2+}$  形成  $\text{Mg}(\text{8-HQ})_2$ ，起到愈合涂层并保护镁合金基体的

作用。1.1 节中讨论了 Calado 等<sup>[53]</sup>关于二氧化铈自愈合效果的研究，其指出损伤处保持局部碱化的现象，但未重视局部碱化带来的进一步反应。

Shang 等<sup>[69]</sup>使用静电纺丝技术，以聚苯乙烯和愈合剂的共混溶液为纺丝液，制备了含有愈合剂的自修复性能的纤维/树脂复合材料。该种材料在一定温度（ $60\text{ }^\circ\text{C}$ ）下，裂纹处的愈合剂（环氧及其固化剂）释放并反应实现自愈合的功能，这明显是一种由温度触发的高分子材料的自愈合涂层，也可以应用于镁合金表面处理中。类似的研究，如 Cui 等<sup>[70]</sup>使用多层聚电解质膜改性乳胶涂层，实现复合涂层快速的自愈合功能，这种涂层可以视为一种触发式的自愈合涂层，触发条件是水或者蒸汽。特别地，可以在热蒸汽中展现极快（大约  $2\text{ min}$ ）的自愈合效果，其本质是增加了另一个触发条件——温度。结合乳胶自身的特性，提高温度可以增加流动性，自然促进了涂层的快速自愈合。这种水和温度可以双重触发的涂层在工业应用上有着一定的潜力。这些研究工作大多都在进行中，其作为镁合金表面涂层的设计也需要更多的关注。

## 2 总结与展望

本文着重总结了镁合金表面自愈合涂层的最新研究成果，并讨论和评价经典自愈合涂层和当前自愈合涂层的设计思路的异同。自愈合涂层首先要提供足够的保护作用，在此基础之上采取合理的设计思路，改善其自愈合效果。从最新的研究成果来看，研究者将越来越多的表面处理方式引入到镁合金表面自愈合涂层的设计。因此，最新的研究成果往往是复合、

多功能的涂层,其分类已不像经典自愈合涂层那样清晰,分类边界也越来越模糊,更多的是彼此交叉、彼此结合、取长补短。随着环保理念深入人心,构建涂层的物质也越来越讲究,更多环境友好的物质被引入,包括铈盐、二氧化硅、壳聚糖、硅烷类等。同时,多样化的分析测试手段也被应用到研究工作,如扫描振动电极技术(SVET)、扫描离子选择电极技术(SIET)、局部电化学阻抗谱(LEIS)、扫描电化学显微镜(SECM),这极大地丰富了人们对涂层机理的认识,并推动相关工作的发展。

### 参考文献:

- [1] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.  
ZENG R C, KE W, XU Y B, et al. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta metallurgica sinica, 2001, 37(7): 673-685.
- [2] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium[J]. Metallurgica reviews, 1993, 38(3): 138-153.
- [3] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. Advanced engineering materials, 2010, 1(1): 11-33.
- [4] WITTE F. The history of biodegradable magnesium implants: A review[J]. Acta biomaterialia, 2010, 6(5): 1680-1692.
- [5] 曾荣昌,崔蓝月,柯伟. 医用镁合金:成分、组织及腐蚀[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1215-1235.  
ZENG R C, CUI L Y, KE W. Biomedical magnesium alloys: Composition, microstructure and corrosion[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 54(9): 1215-1235.
- [6] DING Z Y, CUI L Y, CHEN X B, et al. In vitro corrosion of micro-arc oxidation coating on Mg-1Li-1Ca alloy — The influence of intermetallic compound  $Mg_2Ca$ [J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 764: 250-260.
- [7] PRASAD A, UGGOWITZER P J, SHI Z, et al. Production of high purity magnesium alloys by melt purification with Zr[J]. Advanced engineering materials, 2012, 14(7): 477-490.
- [8] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. Biomaterials, 2005, 26(17): 3557-3563.
- [9] IMANDOUST A, BARRETT C D, AL-SAMMAN T, et al. A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys[J]. Journal of materials science, 2017, 52(1): 1-29.
- [10] LIU C L, WANG Y J, ZENG R C, et al. In vitro corrosion degradation behaviour of Mg-Ca alloy in the presence of albumin[J]. Corrosion science, 2010, 52(10): 3341-3347.
- [11] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys — A critical review[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [12] 郭兴伍,郭嘉成,章志铨,等. 镁合金材料表面处理技术研究新动态[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 53-65.  
GUO X W, GUO J C, ZHANG Z C, et al. New development trend of surface treatment technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 53-65.
- [13] SHADANBAZ S, DIAS G J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8(1): 20-30.
- [14] WU G, IBRAHIM J M, CHU P K. Surface design of biodegradable magnesium alloys — A review[J]. Surface and coatings technology, 2013, 233: 2-12.
- [15] WANG Z L. Surface modification of magnesium alloy by bioactive polymer composite coating for biomedical applications[J]. Advanced materials research, 2013, 663: 366-371.
- [16] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical coatings on magnesium alloys—A review[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8(7): 2442-2455.
- [17] TRASK R S, WILLIAMS H R, BOND I P. Self-healing polymer composites: mimicking nature to enhance performance[J]. Bioinspiration and biomimetics, 2007, 2(1): P1-P9.
- [18] 黄文梅. 自修复涂层[J]. 现代材料动态, 2013(7): 11.  
HUANG W M. Self-healing coating[J]. Information of advanced materials, 2013(7): 11.
- [19] WANG Y, ADOKOH C K, NARAIN R. Recent development and biomedical applications of self-healing hydrogels[J]. Expert opinion on drug delivery, 2018, 15(1): 77-91.
- [20] 刘丹,宋影伟,单大勇,等. 镁合金自修复涂层研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 28-35.  
LIU D, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Self-healing coatings form magnesium alloys: A review[J]. Surface technology, 2016, 45(12): 28-35.
- [21] ZHANG F, JU P F, PAN M Q, et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. Corrosion science, 2018, 144: 74-88.
- [22] ABU-THABIT N Y, HAMDY A S. Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings—A review[J]. Surface and coatings technology, 2016, 303: 406-424.
- [23] YANG Y, URBAN M W. Self-healing polymeric materials[J]. Chemical society reviews, 2013, 42(17): 7446-7467.
- [24] ZHANG J, GU C, TONG Y, et al. A smart superhydrophobic coating on AZ31B magnesium alloy with self-healing effect[J]. Advanced materials interfaces, 2016, 3(14): 1500694.
- [25] POMMIERS S, FRAYRET J, CASTETBON A, et al. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2014, 84(8): 135-146.
- [26] PANG L, ZHANG X L, ZHANG S L, et al. Effect of cerium chloride on corrosion resistance and adhesion of

- chromate conversion coatings[J]. *Metal finishing*, 2011, 109(1): 20-25.
- [27] ZHOU W, SHAN D, HAN E H, et al. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(2): 329-337.
- [28] ZHOU W Q, SHAN D Y, HAN E H, et al. Phosphate conversion coating on diecast AZ91D and its corrosion resistance[J]. *Materials science forum*, 2005, 488-489: 819-822.
- [29] 殷正正, 曾荣昌, 崔蓝月, 等. 医用可降解镁合金表面磷酸盐涂层研究进展[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 36(2): 57-69.  
YIN Z Z, ZENG R C, CUI L Y, et al. Progress on phosphate coating on biodegradable magnesium alloys[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(natural science)*, 2017, 36(2): 57-69.
- [30] HIROMOTO S. Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2015, 100: 284-294.
- [31] HAMDY A S, DOENCH I, MOHWALD H. Assessment of a one-step intelligent self-healing vanadia protective coatings for magnesium alloys in corrosive media[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(5): 2493-2502.
- [32] HAMDY A S, DOENCH I, MOHWALD H. Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys[J]. *Progress in organic coatings*, 2011, 72(3): 387-393.
- [33] HAMDY A S, DOENCH I, MOHWALD H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2012, 206(17): 3686-3692.
- [34] LI K, LIU J, LEI T, et al. Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Applied surface science*, 2015, 353: 811-819.
- [35] HAMDY A S, BUTT D P. Novel smart stannate based coatings of self-healing functionality for AZ91D magnesium alloy[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 97(5): 296-303.
- [36] ZHANG R, CAI S, XU G, et al. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance[J]. *Applied surface science*, 2014, 313: 896-904.
- [37] HEAKAL E T, SHEHATA O S, TANTAWY N S. Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium(III) in chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2012, 56(3): 86-95.
- [38] JAMALI S S, MOULTON S E, TALLMAN D E, et al. Self-healing characteristic of praseodymium conversion coating on AZNd Mg alloy studied by scanning electrochemical microscopy[J]. *Electrochemistry communications*, 2017, 76: 6-9.
- [39] JIANG X, GUO R, JIANG S. Evaluation of self-healing ability of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2016, 4(3): 230-241.
- [40] 叶三男, 王培, 孙阳超, 等. 微胶囊填充型自修复涂层材料研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(6): 19-25.  
YE S N, WANG P, SUN Y C, et al. Research advances in microcapsuled self-healing coatings materials[J]. *Surface technology*, 2016, 45(6): 19-25.
- [41] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794.
- [42] KOPEĆ M, SZCZEPANOWICZ K, MORDARSKI G, et al. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules[J]. *Progress in organic coatings*, 2015, 84: 97-106.
- [43] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks[J]. *Nature materials*, 2007, 6(8): 581-585.
- [44] QIAO Y, LI W, WANG G, et al. Application of ordered mesoporous silica nanocontainers in anticorrosive epoxy coating on magnesium alloy surface[J]. *RSC advances*, 2015, 5(59): 47778-47787.
- [45] QIAN B, SONG Z W, HAO L, et al. Entrapment of polyaspartic acid on silica nanoparticle for self-healing coatings[J]. *Materials and corrosion*, 2017, 68(7): 717-724.
- [46] XIE Z H, LI D, SKEETE Z, et al. Nanocontainer-enhanced self-healing for corrosion-resistant Ni coating on Mg alloy[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2017, 9(41): 36247-36260.
- [47] LIU D, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Self-healing coatings prepared by loading interphase inhibitors into MAO coating of AM60 Mg alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(7): C412-C421.
- [48] SUN M, YEROKHIN A, BYCHKOVA M Y, et al. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2016, 111: 753-769.
- [49] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(32): 13049-13057.
- [50] LI Y, CAI S, SHEN S, et al. Self-healing hybrid coating of phytic acid/silane for improving the corrosion resistance of magnesium alloy[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2018(4): 1-11.
- [51] CUI L Y, GAO S D, LI P P, et al. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Corrosion science*, 2017, 118: 84-95.
- [52] YAO Q S, ZHANG F, SONG L, et al. Corrosion resistance of a ceria/polymethyltrimethoxysilane modified Mg-Al-layered double hydroxide on AZ31 magnesium



- alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 764: 913-928.
- [53] CALADO L M, TARYBA M G, CARMEZIM M J, et al. Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2018, 142: 12-21.
- [54] ZHAO Y B, SHI L Q, JI X J, et al. Corrosion resistance and antibacterial properties of polysiloxane modified layer-by-layer assembled self-healing coating on magnesium alloy[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 526: 43-50.
- [55] ZHAO Y B, ZHANG Z, SHI L Q, et al. Corrosion resistance of a self-healing multilayer film based on SiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> nanoparticles layer-by-layer assembly on Mg alloys[J]. *Materials letters*, 2019, 237: 14-18.
- [56] DING C, XU J, TONG L, et al. Design and fabrication of a novel stimulus-feedback anticorrosion coating featured by rapid self-healing functionality for the protection of magnesium alloy[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2017, 9(24): 21034-21047.
- [57] ADSUL S H, RAJU K R C S, SARADA B V, et al. Evaluation of self-healing properties of inhibitor loaded nanoclay-based anticorrosive coatings on magnesium alloy AZ91D[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2018, 6(3): 299-308.
- [58] 谢丽云, 曹献龙, 施国霖, 等. 溶胶-凝胶涂层在镁合金腐蚀防护应用中的研究进展[J]. *材料保护*, 2016, 49(5): 41-47.
- XIE L Y, CAO X L, SHI G L, et al. Progress of sol-gel coatings on corrosion protection of magnesium alloys[J]. *Materials protection*, 2016, 49(5): 41-47.
- [59] ADSUL S H, SIVA T, SATHIYANARAYANAN S, et al. Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 309: 609-620.
- [60] LI L Y, CUI L Y, ZENG R C, et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys—A review[J]. *Acta biomaterialia*, 2018, 79: 23-36.
- [61] YI L, WANG M D, CHENG W, et al. Facile synthesis of smart nanocontainers as key components for construction of self-healing coating with superhydrophobic surfaces[J]. *Nanoscale research letters*, 2016, 11(1): 231.
- [62] CHENG H, HUANG Y, CHENG Q, et al. Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture[J]. *Advanced functional materials*, 2017, 27(42): 1703096.
- [63] FAN F, CHUNYU Z, XU W, et al. Layer-by-layer assembly of a self-healing anticorrosion coating on magnesium alloys[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2015, 7(49): 27271-27278.
- [64] YU C, CUI L Y, ZHOU Y F, et al. Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 1-11.
- [65] ZHELUDKEVICH M L, TEDIM J, FREIRE C S R, et al. Self-healing protective coatings with "green" chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor[J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21: 4805-4812.
- [66] CUI L Y, XU J, LU N, et al. In vitro corrosion resistance and antibacterial properties of layer-by-layer assembled chitosan/poly-L-glutamic acid coating on AZ31 magnesium alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(5): 1081-1086.
- [67] JIA Z, XIONG P, SHI Y, et al. Inhibitor encapsulated, self-healable and cytocompatible chitosan multilayer coating on biodegradable Mg alloy: A pH-responsive design[J]. *Journal of materials chemistry B*, 2016, 4(14): 2498-2511.
- [68] GNEDENKOV A S, SINEBRYUKHOV S L, MASHTALYAR D V, et al. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection[J]. *Solid state phenomena*, 2016, 245: 89-96.
- [69] 尚枝, 汪东, 郭靖, 等. 静电纺丝制备自修复功能纤维及其自愈合性能表征[J]. *高分子学报*, 2015(6): 727-732.
- SHANG Z, WANG D, GUO J, et al. Preparation of micrometer-scale self-repaired fibers made by electrospinning and their self-healing characterization[J]. *Acta polymerica sinica*, 2015(6): 727-732.
- [70] CUI X, ZHANG C, CAMILO R P, et al. Self-healing latex containing polyelectrolyte multilayers[J]. *Macromolecular materials and engineering*, 2018, 303(8): 1700596.