

AZ91D 镁合金 Mo-Mn 无铬转化膜的制备与耐蚀性

朱青, 朱明, 余勇, 张路路

(西安科技大学 材料与工程学院, 西安 710054)

摘要: 目的 通过 Mo-Mn 无铬转化膜提高 AZ91D 镁合金的表面耐蚀性。方法 采用正交实验法, 研究不同浓度的 NaMoO_4 和 KMnO_4 以及温度对转化膜的影响。优选实验参数后, 考察时间对转化膜的影响。利用 SEM 及 EDS 研究转化膜的微观形貌及成分变化, 测试转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和交流阻抗谱。结果 当 NaMoO_4 和 KMnO_4 的质量浓度分别为 10, 6 g/L, pH=5, 温度为 50 ℃, 转化时间为 40 min 时, 转化膜颜色较为均匀, 微观裂纹相对较少, 自腐蚀电位比镁基体大约提高 0.075 V, 自腐蚀电流密度比镁基体降低近 1 个数量级。当 NaMoO_4 和 KMnO_4 的质量浓度分别为 20, 8 g/L, pH=5, 温度为 50 ℃, 转化时间为 40 min 时, 转化膜颜色最为均匀, 微观裂纹相对最少, 自腐蚀电位比镁基体提高大约 0.047 V, 自腐蚀电流密度比镁基体降低 2 个数量级。交流阻抗谱图显示, 后一种转化膜试样的极化电阻为 1450.2 Ω , 而镁基体的极化电阻为 806.4 Ω 。结论 Mo-Mn 无铬转化膜可以显著提高 AZ91D 镁合金的表面耐蚀性。

关键词: AZ91D 镁合金; Mo-Mn 转化膜; 耐蚀性; 钼酸盐; 高锰酸盐

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0009-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.002

Preparation and Corrosion Resistance of Mo-Mn Chromium-free Conversion Coating Formed on AZ91D Magnesium Alloys

ZHU Qing, ZHU Ming, YU Yong, ZHANG Lu-lu

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the surface corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by Mo-Mn chromium-free conversion coating. **Methods** Effects of different concentrations of NaMoO_4 and KMnO_4 and temperature on the transformed sample film were studied by orthogonal experimental method. After optimizing experiment parameters, the effects of the time on the conversion film was also studied. The morphology and component of conversion coatings were researched by SEM and EDS. Moreover, the polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy of conversion coating were tested in 3.5% NaCl aqueous solution.

收稿日期: 2015-04-10; 修订日期: 2015-05-20

Received: 2015-04-10; Revised: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(51201131); 陕西省青年科技新星项目(2013KJXX-42)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51201131); Youth Science and Technology Star Project of Shaanxi Province(2013KJXX-42)

作者简介: 朱青(1991—), 女, 陕西人, 硕士研究生, 主要研究镁合金表面改性。

Biography: ZHU Qing (1991—), Female, from Shaanxi, Master graduate student, Research focus: surface modification of magnesium alloy.

通讯作者: 朱明(1978—), 男, 湖北人, 博士, 副教授, 主要从事金属材料表面改性及防护涂层的研究。

Corresponding author: ZHU Ming (1978—), Male, from Hubei, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification of metal materials and protective coatings.

Results The results showed that when the condition was 10 g/L NaMoO₄, 6 g/L KMnO₄ at 50 ℃ and pH 5 for 40 min, where the morphology of the sample was relatively even and the amount of cracks was relatively low. Compared to the corrosion resistance of magnesium substrate, the corrosion potential of conversion film was increased by about 0.075 V, and the corrosion current density decreased by nearly 1 order of magnitude. When the condition was 20 g/L NaMoO₄, 8 g/L KMnO₄ at 50 ℃ and pH 5 for 40 min, the morphology of the sample was the most even and the amount of cracks was the least. Compared to the corrosion resistance of magnesium substrate, the corrosion potential of conversion film was increased by about 0.047 V, and the corrosion current density decreased by nearly 2 orders of magnitude. EIS showed that the polarization resistance of the latter conversion film sample was 1450.2 Ω, while the polarization resistance of magnesium matrix was 806.4 Ω. **Conclusion** Mo-Mn chromium-free conversion coating could obviously improve the surface corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy.

KEY WORDS: magnesium alloy; Mo-Mn conversion coating; corrosion resistance; molybdate; permanganate

镁的密度是铝的 2/3,铁的 1/4^[1],是工程材料中最轻的结构材料。虽然轻质,但镁及镁合金具有比强度高、延展性良好、导热性高、阻尼性及切削加工性能好、抗磁干扰性及抗冲击性好等优点^[2-3],因而越来越受到汽车、航天航空、3C 等领域的广泛关注。然而,镁合金的化学性质太活泼,极易在空气、海水、各种无机熔盐和中性气氛中被氧化,并且其氧化膜的 PB 比小于 1,不像铝的氧化膜致密而对基体具有保护性^[4]。耐蚀性差严重限制了镁及镁合金的广泛应用,因此镁合金在使用前都要进行表面防护处理。

镁合金表面处理方法主要有化学转化膜^[5]、电镀与化学镀^[6-7]、阳极氧化与微弧氧化^[8]、激光表面处理^[9]、有机涂层处理^[10]等。其中化学转化膜具有成本低廉、工艺简单、不受工件尺寸和形状的影响及与有机涂层结合力强等优点,从而备受青睐^[11]。目前,发展成熟且已经实际应用的转化膜工艺为铬酸盐转化膜,但是膜层中的六价铬离子对人体伤害极大,且污染环境。因此,研发无铬转化膜技术成为了镁合金化学转化膜工艺的研究方向及热点。近年来,各种无铬转化膜工艺层出不穷,如铈酸盐转化膜^[12]、锡酸盐转化膜^[13]、植酸盐转化膜^[14]、稀土盐转化膜^[15-16]、磷酸盐/高锰酸盐转化膜^[17]等。钼酸盐是公认的局部腐蚀抑制剂,其转化膜技术已被应用于锌材和钢材的表面前处理,但关于镁合金钼酸盐转化膜工艺的研究报道较少^[18-20]。钼酸盐是一种低毒低污染物质,其转化膜可以有效保护基体金属,有望代替铬酸盐转化膜^[21]。文中采用正交实验法优化工艺参数,在 AZ91D 镁合金基体表面制备了钼酸盐/高锰酸盐复合转化膜,初步研究了最佳工艺参数下转化膜的耐蚀性能。

1 实验

1.1 镁合金化学转化处理

AZ91D 镁合金基体试样尺寸为 15 mm×15 mm×8

mm,化学成分(以质量分数计)如下:Al 9.01%, Mn 0.40%, Zn 0.75%, Si 0.04%, Fe 0.003%, Cu 0.015%, Ni 0.001%, Mg 余量。前处理工艺为:依次采用 400#—2000#水磨砂纸打磨→蒸馏水冲洗→晾干→乙醇超声波浸洗 10 min(除油脱脂)→蒸馏水冲洗→冷风吹干→30 g/L NaOH 溶液碱洗 5 min→蒸馏水冲洗→冷风吹干→2.5 g/L HF 活化 30 s→蒸馏水冲洗→晾干备用。

为了简化实验方案,采用 3 因素 4 水平的正交表(见表 1)进行实验,确定 NaMoO₄ 及 KMnO₄ 的浓度和温度。参照文献, pH 值选为 5^[22],时间初选为 40 min^[23]。随后在正交实验优选的参数基础上,研究时间对转化膜的影响。转化膜处理方法及过程为:先将恒温水浴锅升至所需温度,然后将试样用铜线悬挂于处理液中,确保试样完全浸泡,转化处理至一定时间后,取出试样,用蒸馏水冲洗并晾干,得到转化膜试样。转化膜处理液按正交实验表方案配制,用 PHS-3C 型酸度计(上海大普仪器有限公司)测定 pH 值, pH 值用磷酸调节。在处理过程中,处理液用 HJ-5 型多功能磁力搅拌器(金坛市友联仪器研究所)保持搅拌状态。

表 1 AZ91D 镁合金转化膜方案

Tab. 1 Scheme of AZ91D magnesium alloy conversion film

编 号	NaMoO ₄ /(g·L ⁻¹)	KMnO ₄ /(g·L ⁻¹)	t/ ℃	编 号	NaMoO ₄ /(g·L ⁻¹)	KMnO ₄ /(g·L ⁻¹)	t/ ℃
1	10	2	30	9	30	2	50
2	10	4	40	10	30	4	60
3	10	6	50	11	30	6	30
4	10	8	60	12	30	8	40
5	20	2	40	13	40	2	60
6	20	4	30	14	40	4	50
7	20	6	60	15	40	6	40
8	20	8	50	16	40	8	30

前处理及化学转化处理所用到的试剂见表 2。

表 2 试剂纯度及生产厂家
Tab.2 Purity of reagents and manufacturer information

名称	纯度	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂
钼酸钠	分析纯	天津市化学试剂四厂
高锰酸钾	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
磷酸	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂
氢氟酸(40%)	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂

1.2 性能与结构测试

使用 CS2350 双单元电化学工作站(武汉科斯特仪器有限公司)测定表面转化膜的极化曲线和交流阻抗谱图。测试采用三电极体系:工作电极为镁合金试样,暴露面积为 1 cm²;辅助电极为铂片;参比电极为 Ag/AgCl/3 mol/L KCl。极化曲线扫描速率为 1 mV/s,试验介质为 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液,试样在介质溶液中的开路电压趋于稳定即可进行测试。交流阻抗谱测试频率范围为 10 kHz ~ 10 mHz, 振幅为 5 mV。

使用 JSM-6390Series 型扫描电镜(日本电子)观察转化膜的表面微观形貌,并用其附带的能谱仪分析转化膜的成分。

2 结果与分析

2.1 转化膜的宏观形貌

正交实验中各条件下制备的表面转化膜宏观形貌差异很大,有些基体表面甚至没有转化膜形成,有的仅在局部形成转化膜,有的附着力很差。图 1 为正交实验表中,肉眼观察表面转化膜较为完整的试样的宏观形貌照片。1 号试样(对应 1 号方案+处理时间 40 min,后同)表面形成了黄色的转化膜,但未完全覆盖镁基体,暴露区域很多,如图 1a 所示。12 号试样表面的转化膜颜色变深,相比 1 号试样,转化膜覆盖区域较多,如图 1b 所示。3 号和 8 号试样的表面转化膜基本上完全覆盖了镁基体,如图 1c,d 所示,并且 3 号试样呈浅黄色,8 号试样呈棕黄色。13 号试样的转化膜虽然覆盖完全,但是容易脱落,且表面粗糙,如图 1e 所示。从宏观形貌判断,正交试验制备的转化膜中,3 号试样(NaMoO₄ 10 g/L,KMnO₄ 6 g/L,50 ℃,40 min)

和 8 号试样(NaMoO₄ 20 g/L,KMnO₄ 8 g/L,50 ℃,40 min)相对最好的。

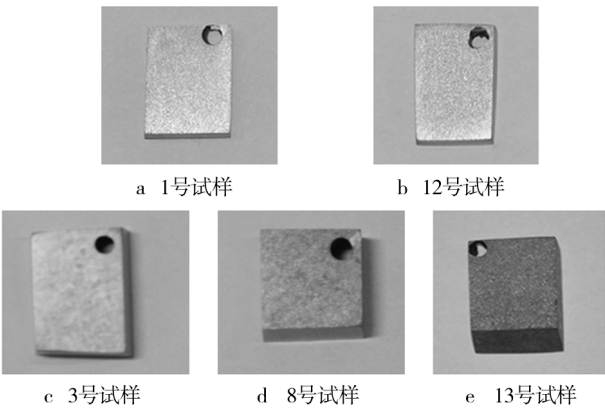


图 1 试样宏观形貌
Fig.1 Macro morphology of specimens

2.2 转化膜的微观形貌

经过前期探索,当处理时间较短时,试样表面只有局部生成转化膜,因此在正交实验的基础上,改变 3 号和 8 号方案的处理时间(40, 60 min),研究转化时间对转化膜的影响,所得试样转化膜的 SEM 形貌见图 2。从图 2c,d 可以看出,对于 8 号方案,当成膜时间为 40 min 时,表面单位面积上的裂纹最少并且分布较均匀,但并不是时间越长,膜层越好。原因是膜层在生长的过程中,不仅是简单生成物的增加,也存在物质的变化,物质变化会引起密度变化,这又会导致膜层内应力变化。在成膜后期(60 min),膜层物质反应比较复杂,膜层裂纹又增多。对比图 2a,b 可以看出,对于 3 号方案,处理 60 min 的转化膜与处理

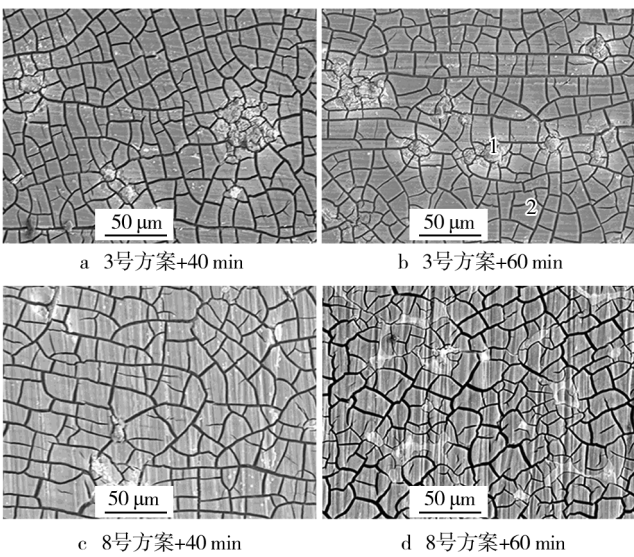


图 2 转化膜的 SEM 照片
Fig.2 SEM photos of conversion coatings

40 min 的转化膜相比,表面形貌不均匀,且存在很多的凸起微区。这是因为在成膜后期,处理液不稳定,导致物质变化不均匀。分析表明,处理时间为 40 min 有利于膜层生长。

对比 3 号和 8 号试样的 SEM 照片(图 2a,c),可见 8 号试样的膜层成分分布均匀,表面无微凸起现象,裂纹也较少,说明 8 号试样的转化膜更优。

2.3 转化膜的成分

表 3 列出了 3 号和 8 号方案处理不同时间后所得转化膜的成分。可以看出,膜层的主要组成元素是

O, Mg, P 及 Al, 其次是 Mn 和 Mo。其中, Mg 和 Al 是镁合金的主要组成元素; O, P, Mn 和 Mo 来自于转化膜处理液。HPO₃ 起到调节处理液 pH 值的作用,同时也参与反应,激发镁离子的溢出,因此膜层中含有 P 元素。NaMoO₄ 和 KMnO₄ 都呈氧化性,可与镁发生反应,生成一层比氧化镁膜耐蚀性更好的化学转化膜。随着处理时间的延长,除 Mg, Al 两种元素外,转化膜中的其他元素的含量变化不明显。3 号方案的 Mg 含量略有上升, Al 含量下降, 8 号方案的变化趋势刚好相反。在处理时间为 40 min 时, 3 号方案制备的转化膜的 Al 含量较高。

表 3 不同方案处理不同时间所得转化膜的成分

Tab.3 Coating compositions of different solutions for different time

Process number	Treatment time /min	Element mass/%							
		O	Na	Mg	Al	P	K	Mn	Mo
8	40	44.47	2.06	15.69	7.30	20.20	2.11	5.09	3.08
8	60	46.57	2.53	12.36	7.38	20.97	2.61	4.38	3.20
3	40	43.35	2.82	15.08	13.51	18.80	1.96	2.48	2.00
3	60	44.05	1.82	18.97	7.49	19.37	2.13	3.27	2.91

表 4 列出了 3 号方案+处理时间 60 min 的试样不同区域的成分含量。可以看出,表面凸起区域(1)和平整区域(2)中含量发生较大变化的元素是 Na, P, Mn, 其中,凸起区域的 Na 和 Mn 元素含量明显高于平整区域,而平整区域的 P 元素含量远高于凸起区域。Na 和 Mn 元素来自于 NaMoO₄ 和 KMnO₄, P 元素来自于 H₃PO₄。因为 H₃PO₄ 既是反应物,又起到调节 pH 值的作用,在溶液反应过程中, H₃PO₄ 不断消耗导致溶液 pH 值不稳定,从而使反应产物不均匀。

表 4 图 2b 不同区域(1, 2)的成分

Tab.4 Composition of different micro areas (1, 2) in fig. 2b

Area	Element mass/%							
	O	Na	Mg	Al	P	K	Mn	Mo
1	39.29	8.22	12.28	8.48	2.62	1.44	21.41	2.235
2	46.09	1.45	16.05	6.41	23.31	1.55	3.45	1.68

2.4 转化膜的电化学行为

2.4.1 极化曲线分析

镁合金基体和转化膜试样在 3.5% NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线见图 3, 极化曲线拟合的数据见表 5。结合图 3 和表 5 可知, 镁合金的自腐蚀电位

为 -1.5524 V; 8 号试样(8 号方案+40 min)的自腐蚀电位为 -1.5054 V, 相比镁基体正移了约 0.047 V, 腐蚀电流密度降低了 2 个数量级; 3 号试样(3 号方案+40 min)的自腐蚀电位约为 -1.4769 V, 相比镁基体正

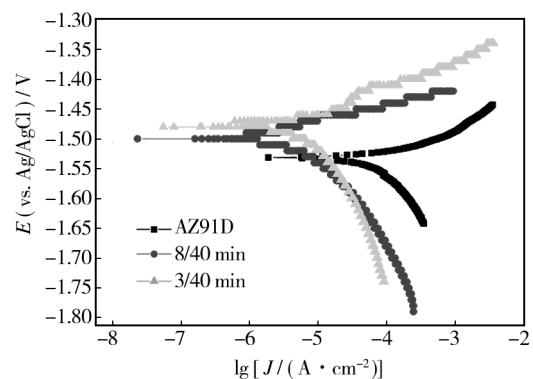


图 3 镁合金基材及转化膜试样的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of magnesium alloy substrate and conversion film sample

表 5 极化曲线拟合结果

Tab.5 Results of polarization curve fitting

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
AZ91D	-1.5524	2.7678×10^{-4}
8 [#] sample	-1.5054	4.3771×10^{-6}
3 [#] sample	-1.4769	7.5932×10^{-5}

移了约 0.075 V, 腐蚀电流密度降低 1 个数量级。分析可知, 钼酸盐转化膜有效提高了镁合金耐蚀性。

2.4.2 交流阻抗谱分析

图 4 为镁合金基体和转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱图。可以看出, 三种试样的交流阻抗谱均由一个容抗弧和一个感抗弧组成。感抗弧出现的原因主要是试样在 NaCl 溶液中浸泡的过程中, Cl^- 在试样表面某些区域发生了选择性吸附。此外, 转化膜试样的容抗弧远大于镁基体的容抗弧。

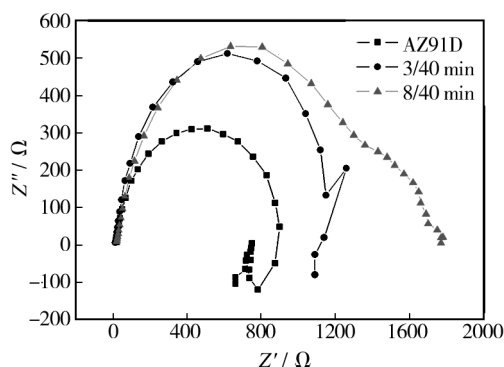


图 4 镁合金基材及转化膜试样的交流阻抗谱图

Fig. 4 AC impedance spectra of magnesium alloy substrate and conversion film sample

图 5 为镁合金在 NaCl 溶液中的等效电路, 其中, R_{sol} 为溶液电阻, CPE 为常相位角元件, R_p 为极化电阻, L 和 R_L 分别是等效电感和等效电感的阻抗。 R_p 值越高, 说明试样腐蚀受到的抑制作用越大。经拟合, 镁基体的 R_p 为 806.4 Ω , 3 号和 8 号试样的 R_p 分别为 1332.1, 1450.2 Ω 。转化膜的极化电阻都远高于镁基体, 这说明钼酸盐/高锰酸盐转化膜可以有效地保护镁基体。

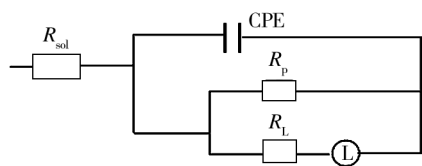


图 5 等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit diagram

3 结论

1) 从宏观形貌来看, 在 NaMoO_4 10 g/L, KMnO_4 6 g/L, 温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 时间 40 min 条件下制备的 3 号钝化膜试样, 以及在 NaMoO_4 20 g/L, KMnO_4 8 g/L, 温度

50 $^{\circ}\text{C}$, 时间 40 min 条件下制备的 8 号试样, 表面颜色最为均匀, 并且具有一定的厚度。

2) 虽然 8 号试样的自腐蚀电位比 3 号试样低 0.028 V, 但其腐蚀电流密度比 3 号试样高出 1 个数量级。腐蚀电位反映试样在介质中的腐蚀倾向, 腐蚀电流反应试样在介质中的腐蚀速率。从应用角度来看, 腐蚀电流更能表征材料的耐蚀性。综合考虑, 认为 8 号试样的耐蚀性优于 3 号试样。

3) 8 号试样钝化膜表面裂纹最少, 且与镁合金基体相比, 自腐蚀电位提高了大约 0.047 V, 腐蚀电流密度下降了近 2 个数量级。从阻抗谱拟合数据来看, 8 号试样的极化电阻最高。这说明 8 号试样对镁基体具有较好的防护性。

参考文献

- [1] LEI Xi-ping, GANG Yu, GAO Xiao-lian, et al. A Study of Chromium-free Picking Process before Electroless Ni/P Plating on Magnesium Alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 16(205): 4058—4063.
- [2] 孙雅茹, 吴狄, 刘正. 铸造镁合金 AZ91D 表面化学氧化膜的研究 [J]. 表面技术, 2004, 33(3): 43—48.
SUN Ya-ru, WU Di, LIU Zheng. Study on Chemical Oxidation Film of AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2004, 33(3): 43—48.
- [3] 杨小奎, 张涛, 张世艳, 等. 环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究 [J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 18—23.
YANG Xiao-kui, ZHANG Tao, ZHANG Shi-yan, et al. Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich Epoxy Coating Provided for AZ91D Magnesium Alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 18—23.
- [4] LIN C S, LIN H C, LIN K M. Formation and Properties of Stannate Conversion Coatings on AZ61 Magnesium Alloys [J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 93.
- [5] 高福勇, 赵明, 李婷婷. AZ31 镁合金化学转化膜形成的原位成像研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(1): 118—121.
GAO Fu-yong, ZHAO Ming, LI Ting-ting. In situ Imaging Study of the Formation Process of Chromium-free Chemical Conversion Coating of AZ31 Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 118—121.
- [6] 朱丹, 丁毅, 王娟. 镁合金化学镀工艺的研究 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(4): 29—31.
ZHU Dan, DING Yi, WANG Juan. Study on Magnesium Al-

- loy Chemical Plating Process[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(4): 29—31.
- [7] 耿利红, 张永君. 镁合金化学镀技术研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 102—105.
- GENG Li-hong, ZHANG Yong-jun. Research Progress of Electroless Plating on Magnesium Alloys[J]. Materials Review, 2012, 26(5): 102—105.
- [8] 甄敬然, 路银川. AZ91D 镁合金微弧氧化膜性能影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(7): 567—570.
- ZHEN Jing-ran, LU Yin-chuan. Influencing Factors of AZ91D Magnesium Alloy MAO Film Properties[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(7): 567—570.
- [9] 刘妍, 杨富巍, 张昭, 等. 镁合金表面处理技术的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(6): 518—525.
- LIU Yan, YANG Fu-wei, ZHANG Zhao, et al. Research Progress of Surface Treatment for Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(6): 518—525.
- [10] 刘晓蕾, 刘孝波. 溶胶-凝胶法制备有机/无机杂化材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 28—32.
- LIU Xiao-lei, LIU Xiao-bo. Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials Prepared via Sol-Gel Process[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(2): 28—32.
- [11] 宋东福, 龙思远, 曹凤红, 等. 压铸镁合金无铬转化的工艺探讨[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 70—73.
- SONG Dong-fu, LONG Si-yuan, CAO Feng-hong, et al. Process Discussion of Chrome-free Conversion on Die Casting Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(2): 70—73.
- [12] MU Song-lin, DU Jun. Composition Analysis and Corrosion Performance of a Mo-Ce Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014(254): 364—370.
- [13] ELSENTRIECY Hassan H, AZUMI Kazuhisa, KONNO Hide-taka. Improvement in Stannate Chemical Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy Using the Potentiostatic Technique[J]. Electrochimica Acta, 2007(53): 1006—1012.
- [14] LIU Jian-rui, GUO Yi-na, HUANG Wei-dong. Study on the Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coating for Magnesium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2006(201): 1536—1541.
- [15] ABDEL S-H, DARRYL P B. Corrosion Mitigation of Rare-earth Metals Containing Magnesium EV31A-T6 Alloy via Chrome-free Conversion Coating Treatment[J]. Electrochimica Acta, 2013(108): 852—859.
- [16] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD Florian. The Corrosion Protection Afforded by Rare-earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.
- [17] KWO Zong-chong, TENG Shih-shih. Conversion Coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-Phosphate Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003(80): 191—200.
- [18] MAGAHAES A A O, MARGRIT I C P. Molybdate Conversion Coatings on Zinc Surface[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 572(2): 433—440.
- [19] KONNO H, NANMI K. Molybdate/Al (III) Composite Films on Steel and Zinc-plated Steel by Chemical Conversion[J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 1889—1990.
- [20] ALNEIDA E, DIAMANTINO T C, FIGUEIREDO M O. Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 105(1/2): 8—17.
- [21] 董春艳, 安成强, 郝建军, 等. 镁合金无铬化学转化膜的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 17—21.
- DONG Chun-yan, AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun, et al. Research Progress of Chrome-free Chemical Conversion Coating for Magnesium Alloy[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(3): 17—21.
- [22] HU Jun-ying, LI Qing, ZHONG Xian-kang, et al. Composite Anticorrosion Coatings for AZ91D Magnesium Alloy with Molybdate Conversion Coating and Silicon Sol-Gel Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009(66): 199—205.
- [23] 朱婧, 雍止一, 邱晨, 等. 镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜的制备[J]. 电镀与环保, 2008, 28(1): 23—26.
- ZHU Jing, YONG Zhi-yi, QIU Chen, et al. Preparation of Composite Molybdate/Phosphate Conversion Coating on Mg Alloys[J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(1): 23—26.