

镁合金表面改性技术现状研究

林锐¹, 刘朝辉¹, 王飞¹, 贾艺凡¹, 丁逸栋¹, 班国东¹, 李振强²

(1. 解放军后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311;

2. 中国人民解放军 96371 部队, 青海 西宁 810011)

摘要: 镁在自然界中含量丰富,在地壳金属元素中储量排名第三位,是最轻的金属结构材料之一。镁合金的密度为 1.74 g/cm^3 ,比强度高达 134,兼具韧性好、减震性强、热容量低、压铸性能好以及切削加工性能优良等优点,在军工、航天航空以及汽车等领域上有广泛应用。由于镁的电负性极强,稳定性不好,易被腐蚀,因而需要对镁合金表面进行处理才能适应实际应用的要求。镁合金表面改性是改善镁及其合金耐蚀性、提高使用寿命、扩大应用领域的重要手段之一。综述了镁合金表面改性技术的研究现状,介绍了化学转化处理(化学氧化处理)、电镀和化学镀、阳极氧化和微弧氧化、激光表面处理、热喷涂以及有机涂层等方法的原理、优点以及存在的问题,并简要介绍气相沉积、离子注入、达克罗涂层等表面改性技术,最后分析了镁合金表面改性的发展趋势,认为镁合金表面改性技术应朝着低污染、低成本、高效率、多技术复合的方向发展。

关键词: 镁合金; 表面改性; 涂层; 耐腐蚀; 氧化处理; 电镀

中图分类号: TG174.44; TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)04-0124-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.021

Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys

LIN Rui¹, LIU Zhao-hui¹, WANG Fei¹, JIA Yi-fan¹, DING Yi-dong¹, BAN Guo-dong¹, LI Zhen-qiang²

(1. Department of Chemistry & Material Engineering, LEU, Chongqing 401311, China;

2. 96371 Unit of PLA, Xining 810011, China)

ABSTRACT: Magnesium and its alloys, which have abundant storage in nature, rank third among the whole list of metal elements in the earth crust. As one of the lightest metal structure materials, the density of magnesium alloy is 1.74 g/cm^3 , and the ratio of specific strength is up to 134, with good toughness, strong shock absorption, low heat capacity, good performance, excellent die-cutting performance and so on, and therefore magnesium alloy has a wide range of applications in the military, aerospace and automotive and other fields for its characteristics, such as low density, high strength, specific rigidity, high damping ability, better casting property and so on. The preventive disposing on magnesium alloy's surface is very important for improving its low corrosion

收稿日期: 2015-12-30; 修订日期: 2016-02-03

Received: 2015-12-30; Revised: 2016-02-03

基金项目: 全军后勤科研计划项目(BY115C007); 重庆市自然科学基金(cstc2014jcyjA50026)

Fund: Supported by Logistical Scientific Research Projects of Army(BY115C007) and the Natural Science Foundation of Chongqing(cstc2014jcyjA50026)

作者简介: 林锐(1990—),男,硕士研究生,主要研究方向为涂料。

Biography: LIN Rui(1990—), Male, Master graduated student, Research focus: coating.

通讯作者: 刘朝辉(1965—),男,教授,博士,主要研究方向为涂料。

Corresponding author: LIU Zhao-hui(1965—), Male, Professor, Ph. D., Research focus: coating.

resistance, prolonging its service life and expanding the application field. The principles, advantages and current existing problems of the surface treatment technology used for magnesium alloys were reviewed in detail, and the principle, advantages and existing problems of chemical conversion processing, electroless nickel plating, chemical plating, anodic oxidation, micro-arc oxidation, laser surface treatment, thermal spraying, and organic coating were introduced. The surface modification techniques including vapor deposition, ion implantation and Dacromet coatings were briefly introduced, finally the development trend of magnesium alloy surface modification was analyzed and it was proposed that magnesium alloy surface modification technology should develop towards low pollution, low cost, high efficiency, and multi-technology.

KEY WORDS: magnesium alloy; surface modification; coating; anti-corrosion; oxidation treatment; electric plating

镁是地壳金属元素中含量排名第三位的元素^[1],在目前金属工程结构材料用量上紧随钢铁、铝之后,享有“21世纪绿色金属工程材料”的美誉^[2]。镁的密度只有 1.74 g/cm^3 ,工程结构应用中最轻的金属材料就是镁合金。镁合金的比强度较铝和钢大得多,又兼具比刚度高、屏蔽电磁干扰性能强等性能,在国防、航天、汽车及电子领域有重要应用^[3]。然而镁的电负性非常强,稳定性很差,即使做成镁合金之后电化学活性依然很高,没有适当的防护手段很容易被腐蚀^[4-5]。为改善镁合金的耐腐蚀能力,延长镁合金构件的使用寿命,从而扩宽镁合金材料的应用领域及其使用范围,镁及镁合金材料表面的防腐技术成为镁合金应用中的研究热点^[6]。当前,提高镁合金材料的耐腐蚀性能通常有两种途径:一是改变材料的种类、配比及颗粒尺寸等方式提高镁合金的耐腐蚀性能^[7],二是对镁合金进行适当的表面改性^[8-9]。

1 镁合金表面改性工艺

镁及其合金表面改性的常用工艺有:化学转化处理(化学氧化处理)、电镀和化学镀、阳极氧化和微弧氧化、激光表面处理、热喷涂、有机涂层以及表面渗层处理等。

1.1 化学转化处理

化学转化处理又称化学氧化处理,是镁合金表面改性最常用的方法之一,通过镁合金构件与处理液接触发生化学反应,在构件表面生成一层粘结牢固的钝化膜。这层钝化膜能保护镁合金不受水和其他腐蚀介质的影响,并可以作为涂装基底改善后续涂膜的附着性。化学转化处理的优点在于设备投资少、工艺简单、成本低^[10];但镁合金的化学氧化膜薄、脆且多孔,只能起到减缓腐蚀速度的作用,单独使用防腐效果不佳,且耐磨性不好,一般只作为装饰层或中间层,不适用于长期防腐与耐磨保护层。近些年镁合金化学改

性工艺有络化处理、磷化处理两种主要工艺。

1.1.1 络化处理

络化处理是目前应用最多、技术最为成熟的表面化学转化处理方法之一,常用络酸盐或重络酸盐水溶液进行化学转化处理。络化处理的机理是镁合金表面的镁原子溶于处理液中,与处理液中的离子发生反应,并在合金表面沉积一层以铬酸盐为主的氧化膜。这层氧化膜的主要成分为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CrO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ 以及镁、铝、锰的氧化物等^[11],其防腐性主要来自于两个方面:一是氧化膜在合金表面起惰性的屏蔽作用,隔绝空气和水分;二是氧化膜在受到磨损和破坏时能吸水膨胀,具有自修复特性^[12]。

虽然络化处理技术比较成熟,所得到的氧化膜防腐性能也远优于自然氧化膜,但是它也存在膜层较薄、显微裂纹多等问题^[13],一般只适用于临时保护或涂装基底。 Cr^{6+} 有毒,对人体有害、污染环境,含 Cr^{6+} 废液处理难度大、成本高,而络化处理不可避免地会产生含 Cr^{6+} 废液,将被其他安全环保的无络化学转化处理取而代之。

1.1.2 磷化处理

磷化处理是镁合金表面改性中发展较快的一种技术,是替代络化处理的重要工艺之一^[14-16]。磷化处理转化膜具有与基材结合牢固、吸附性好、耐蚀性优良等优点,其主要成分为 Mn 、 P 、 O ,成膜机理与络化处理相似,一般作为中间保护层或底层,不作为长期耐磨、防腐保护层。虽然磷化处理的污染比络化处理小,但是对环境仍有一定的危害性,且磷化处理溶液消耗快,需要对溶液的组成和酸度进行及时调整,因此,研究无毒无污染的环保型化学转化处理仍是未来研究的重点。

1.1.3 其他处理

除磷酸盐转化膜外,无络化学转化膜还包括锰酸盐转化膜^[17-18]、钼酸盐转化膜^[19]、锡酸盐转化膜^[20]、钨酸盐转化膜^[21]、氟钨酸盐转化膜^[22]、有机物转化膜、稀土钝化及复合转化膜^[23]。这些工艺处理液中

不含有 Cr 元素,对环境污染小,但成本较络化处理、磷化处理高。近年来,大量环保的无络化处理技术研究涌现,高焕方等^[24]对镁合金无络化处理技术进行优化,以植酸转化为内层、铈基转化为外层,制备防腐性能优良的无络化转化膜。赵雅倩等^[25]以植酸为主要成膜剂,通过正交试验优化配方和工艺,研究植酸盐转化膜的成膜、防腐机理。

1.2 电镀、化学镀

1.2.1 电镀

镁合金构件通过电镀可在液相中沉积出一层金属或合金镀层,从而提高镁合金表面的耐擦伤、耐磨和耐腐蚀性^[26]。电镀需要经过打磨、清洗、侵蚀、活化、浸锌、氰化镀铜、电镀等工艺流程,流程的方法及目的见表1。

表1 电镀的工艺流程、方法及目的

Tab.1 The technical process, methods and purposes of electroplating

流程	方法	目的
打磨	物理打磨	去除表面的锈和污垢
清洗	碱性溶液等	去除表面的有机物、油脂
侵蚀	硝酸、磷酸等酸性溶液	去除表面的氧化物
活化	氮气还原等	进一步去除氧化物
浸锌	强碱性锌酸盐	防止再氧化
氰化镀铜	铜氰络合物	提高基材与镀层的粘结力
电镀	电镀液等	在合金表面形成镀层保护

电镀工艺流程简易可行,设备要求低,容易实现工业上的规模化应用,是镁合金表面改性的一种常用方法^[27]。A. Bakkar 等^[28]研究了脉冲电流与常规电流对镁合金表面电镀层性能的影响,结果表明,脉冲电流制备的电镀层比常规电流制备的电镀层对镁合金基体的防护更为有效。然而电镀也存在不足,电流密度分布会随着镀件几何尺寸的不规则变化而改变,造成镀件表面的镀层厚度不均;此外,在电镀过程中氰化物的剧毒性问题也是制约其应用的难题之一。

1.2.2 化学镀

通过化学镀可在镁合金表面镀上一层金属保护层,化学镀的优势在于能在不规则几何尺寸构件表面获得厚度均匀的镀层^[21]。当前镁合金化学镀应用最为广泛的方法是化学镀镍,化学镀镍具有自催化性,

是用还原剂催化还原溶液中的镍离子,所形成的金属镍沉积在镁合金构件表面;镁合金构件表面沉积的金属镍在后续反应中能起催化作用,促使还原反应自动持续下去;达到所需厚度后取出构件,由于没有镀液,反应停止。

化学镀镍镀层厚度均匀、孔隙率低、硬度高、耐磨和耐蚀性优异,可焊性和可抛光性等加工性能优良。张道军等^[29]研究了镁合金化学镀镍的工艺,结果表明,化学镀镍镀层均匀致密,经化学镀镍后的镁合金防腐性能显著提高。然而化学镀镍工艺条件不易控制,镀液稳定性不够好且常含有氰化物,对环境有一定污染,所得镀层使用寿命较短等问题制约化学镀镍的应用和发展^[30]。目前镁合金表面处理化学镀应用比较少,化学镀技术向着稳定性高、工艺简单、使用寿命长、无污染方向发展^[21]。

1.3 阳极氧化、微弧氧化

1.3.1 阳极氧化

阳极氧化是在电解作用下形成氧化膜涂覆于构件表面,是化学转化处理的一种特殊形式。张永君等^[31]研究发现,阳极氧化所形成的氧化膜主要成分为镁的氧化物。氧化膜的组成会受到阳极氧化电流密度、合金成分、反应温度、电解质溶液组成以及浓度的影响,氧化膜的均匀性、耐磨性与耐蚀性以及在其基材上的附着力会随着电压、电流等参数的变化而变化。一般而言,阳极氧化膜防护性能随着膜层的厚度的增加而提高;跟化学转化处理相比,阳极氧化膜层的强度、耐磨性与耐蚀性更加优异,故而常用作中等腐蚀环境中的防腐。但是阳极氧化膜层也存在空隙大、分布不均匀的缺点,构件进行阳极氧化处理后,为使其更加美观、耐蚀,通常还需要进行着色、填充等后处理^[32]。

目前,镁合金阳极氧化工艺根据处理液的成分的不同,可分为酸性阳极氧化和碱性阳极氧化两种类型。酸性阳极氧化反应温度一般在 80 ℃ 左右,成膜效果较好,但是处理液中常含有络离子,污染环境,并且由于反应温度较高,处理液稳定性不高;碱性阳极氧化反应温度一般在 30 ℃ 左右,反应温度相对较低,克服了酸性阳极氧化中处理液稳定性不高的缺点,是当前阳极氧化研究的热点方向^[33]。

阳极氧化工艺较化学氧化复杂,但阳极氧化一次成膜面积大,能够对形状复杂的构件进行处理。影响镁合金阳极氧化处理效果的关键因素是电源模式和

电解液成分组成,这两个因素极大影响着氧化膜的成膜过程及氧化膜性能。王英才等^[34]研究了一种环保型镁合金阳极氧化新工艺,通过改进配方及工艺,从而获得耐腐蚀性能较传统工艺更为优异的防护膜层。改进施工工艺,通过对电解液、电源模式的研究,改善氧化膜的均匀性,提高耐磨性和耐蚀性,是镁合金阳极氧化处理的重要研究方向。

1.3.2 微弧氧化

微弧氧化又称等离子体氧化,跟阳极氧化不同,微弧氧化需要在工作区域施加高电压,是一种具有广阔应用前景的镁合金表面改性技术^[35]。微弧氧化是在高电压下热作用(局部温度可达2000℃以上)将阳极氧化物融附在金属表面,形成显微硬度高达2500HV—3000HV的陶瓷氧化膜^[36]。图1为微弧氧化设备示意图,工作时,阴极放置不锈钢片,阳极放置待处理构件,通过冷却液调节反应温度。镁合金微弧氧化膜由表面疏松层和次表面致密层组合而成。致密层较薄,主要成分为MgO;疏松层较厚,由MgO和MgAl₂O₄(尖晶石)混合而成。镁合金微弧氧化膜在初期主要是向外生长形成表面疏松层,达到一定厚度后,则完全转向基体内部生长形成次表面致密层。

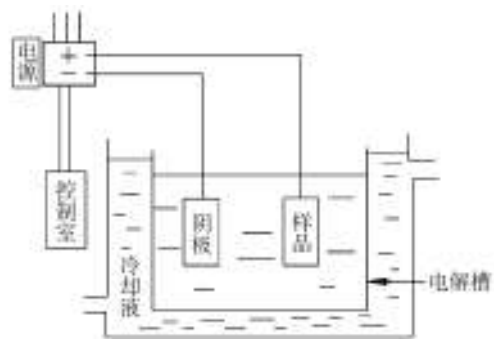


图1 微弧氧化设备示意

Fig. 1 Schematic diagram of microarc oxidation equipment

与阳极氧化相比,微弧氧化成膜速度更快,膜层与基体结合更牢固,硬度更高,最高可达2000HV,结构更致密,同时具备高耐磨、高耐蚀、高绝缘的特性,耐高温性、装饰性能更加优异,其工艺安全环保,是发展潜力巨大的镁合金表面改性技术。张荣发等^[37]研究出一种改进的微弧氧化工艺,该工艺制得氧化膜孔隙较少且直径小(约2~8 μm),经中性盐雾试验336 h未见腐蚀现象。然而,由于工艺原因微弧氧化陶瓷膜存在大量的微孔、裂纹,这些微孔和裂纹直接影响了膜层的耐蚀性能。高能耗的工艺特点也制约了微弧氧化的实际应用,因此,发明低成本的电解液配方、优化

工艺参数、降低能耗是微弧氧化的研究重点方向。

1.4 激光表面处理

激光表面处理是指利用激光束对金属表面进行加工处理,使得金属表面在激光束的高能下熔化后重新凝固。激光表面处理对基体热影响小、适用范围比较广,可以通过细化表面晶粒、生成非平衡相等表面组织变化提高合金强度^[38]。合理选用激光表面处理工艺,可以提高镁合金的耐磨性、抗氧化性以及抗疲劳性,然而并不能显著提高抗蚀性。由于激光表面处理所得涂层一般较薄,短期防护效果良好,但不能作为长期有效的保护层。目前镁合金常见的激光表面改性工艺有:表面重熔、表面合金化、激光涂覆等。

1.4.1 表面重熔

激光表面重熔是指不加入任何金属元素,直接利用高能激光束对金属合金表面进行连续扫描,使一定厚度(0.1~3.0 mm)的金属表面瞬间熔化,再通过内层金属自身的低温使熔化层快速冷凝,从而达到表面强化效果的技术^[39]。曾爱平等^[40]在真空条件下用激光处理镁合金试件表面,发现镁合金经过表面重熔处理后,表面的显微硬度比未处理时的镁合金要低,但是耐蚀性与疲劳性能有了明显的提高。

1.4.2 表面合金化

激光表面合金化是指在进行表面重熔前对金属表面进行预涂覆或者在重熔时加入合金粉末,预涂覆层或合金粉末在熔化后跟部分基材融合冷却形成一层具有特定性能的金属薄层的工艺方法。高波等^[41]对AZ31、AZ91两种镁合金进行激光表面合金化处理,经检测发现,处理后的两种镁合金表层的耐磨性能和疲劳性能都显著提高。

1.4.3 激光熔覆

镁合金的激光熔覆是将特定的涂层材料放置在构件表面,通过激光辐射使涂层材料和镁合金表面薄层同时熔化混合后快速冷却凝固,并在镁合金表面形成冶金表面涂层,从而达到保护镁合金目的的工艺方法。Yao Jun等^[42]在AZ91D镁合金表面熔覆铝和硅的混合粉末,涂层均匀致密,显微硬度较基体提高了3倍,从而改善镁合金的耐磨性能和疲劳性能。为增加熔覆层的厚度,进一步提高表面处理的有效性,人们开发了激光多层熔覆,是指在原熔覆层上再熔覆的工艺。

上述3个工艺既有其共同点,又有其不同点,见表2。

表2 激光熔覆不同工艺的异同点

Tab.2 The similarities and differences among different processes of laser cladding

工艺	共同点	不同点
表面重熔	通过激光束的高能熔化构件表面,并快速凝固形成涂层	只熔化基材,无其他物质参与熔化凝固 基材熔化层较厚,新的合金层以基材为主
表面合金化		
激光涂覆		基材熔化层极薄,新的保护层以涂覆材料为主

1.5 热喷涂

热喷涂是通过火焰、等离子等热源,将粉状或线状的金属材料加热至熔融状态并通过高速气流喷涂于镁合金表面,冷却后形成金属保护层的镁合金表面处理工艺^[43]。热喷涂应用极广,无论是无机材料工件(金属、陶瓷、玻璃等),还是有机材料工件(木材、塑料、纤维等)均可通过热喷涂的方式制备涂层防护。镁合金表面热喷涂根据材料不同可分为:热喷铝,喷涂纳米材料涂层以及喷涂陶瓷材料涂层等。

1) 热喷铝。镁合金通过热喷铝处理,能使表面涂层的铝和次表面层中的镁能相互扩散并形成 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 含量在一定范围内时可提高镁合金力学性能并改善其耐蚀性。通过热喷铝还能消除镁合金基体与涂层之间的孔隙,起到封闭保护层的作用。Chiu 等^[44]利用热喷涂技术在 AZ31 镁合金表面热喷铝,研究发现,热喷铝防护层与基层结合牢固,耐腐蚀性能优良。

2) 喷涂纳米材料。喷涂纳米材料根据不同性能需要可选择喷涂一种或多种纳米材料,也可根据需要调整涂层的颜色与光泽,是经济、有效、环保的镁合金表面改性技术。用热喷涂技术喷涂的纳米涂层在强度、韧性、耐蚀、耐磨、抗热疲劳等方面均比传统涂层要更加优异^[45]。

3) 喷涂陶瓷材料。镁合金可通过等离子弧喷涂的方法在表面形成陶瓷涂层,陶瓷涂层在许多性能上远胜金属涂层,经处理后表面硬度、耐磨、耐蚀性都有明显提高。镁合金常用的表面处理陶瓷材料主要有: ZrO_2 、 CrO 、 TiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等。马壮等^[46]用火焰喷涂技术在镁合金表面喷涂制备 Al_2O_3 陶瓷涂层,研究表明,陶瓷涂层相比基底致密度有显著提高,耐磨性提高了近五倍,耐腐蚀性能也大大提升。

1.6 有机涂层

镁合金在经过各种表面处理后,往往会再涂覆一层有机膜层,从而进一步提高耐蚀性及装饰性等。常用的镁合金有机涂层种类很多:有油、油脂、油漆、蜡、环氧树脂、聚氨酯、乙烯树脂、丙烯酸酯、橡胶、沥青等^[47],由于环氧树脂防腐、防水性能优异、与基材粘结力强等优点,环氧树脂涂层应用较广。有机涂层根据涂层种类不同以及应用的实际需要可通过刷涂、喷涂、浸渍等工艺制备,也可通过沸腾床法、喷粉法和电泳法等工艺方法获得。目前,通过有机涂层防护镁合金应用较多的工艺方法是粉末静电喷涂法。

有机涂层种类多、方法多样,工艺简单,可大幅度提高镁合金的防腐性能,然而通常只作为镁合金防护的辅助手段^[48]。这是因为有机膜层薄、有孔隙、力学性能与耐磨性较差,且与基体的结合力比较差,在高温下容易鼓泡,在强酸、强碱介质中以及冲刷、冲击等情况下易发生剥落现象^[49]。张微等^[50]研究 AZ31 镁合金表面环氧涂层的结合力与耐蚀性,结果表明,通过硅烷处理和胶粘涂层相结合的技术可显著改善环氧涂层的结合力与耐蚀性。目前,有机涂层的粘附力是制约其应用的主要问题之一,开发粘附力强且防护性能佳的有机涂料及其相应的涂覆工艺,应是当前有机涂层的重要研究内容。

1.7 其他表面改性技术

除以上所述的表面改性技术外,气相沉积、离子注入、达克罗涂层等也是常见的镁合金表面改性技术。气相沉积有化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)两种,目前国内外对后者研究较多。PVD是在真空气氛中,通过物理方法(如电阻加热、高频感应加热等)将固、液相的镀料转化为气相后沉积于基体表面形成固体防护薄膜的工艺,具有工艺简单、气相固化快、冷却速度快、无污染等特点,然而也存在设备投资大、膜层制备成本高等缺点。离子注入是在电场中将电离出的某种元素原子加速后射入镁合金表面,从而大大改善镁合金表面性能的一种离子束技术。离子在镁合金表面处于置换或间隙位置,形成了沉积相或亚稳定相,从而提高了镁合金表面的耐蚀性能。目前,该技术由于工艺成本高,在镁合金表面处理中的应用尚未推广。达克罗涂层是通过在高温下(300~350℃)烘烤达克罗液,使 Cr^{6+} 被还原,生成的 $n\text{CrO}_3 \cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 Zn 相互结合,同时在络酸的作用

下氧化并牢固附着在镁合金表面。达克罗涂层具有无氢脆、无污染、耐蚀性较好、与镁合金表面结合强度高优点,应用前景广阔。

2 镁合金表面改性的发展趋势

镁合金表面改性技术未来的发展趋势为:镁合金化学转化处理逐渐从络化处理向无污染的无络化学处理转变;电镀和化学镀还需进一步改善工艺,开发成本更低、更环保的处理液以及提高镀层与基材的结合力;微弧氧化是阳极氧化的重点发展方向,应该着重开发新型的电解液;激光表面处理仍需开发有应用价值的工艺,大力优化工艺参数、合理选用合金元素及熔覆材料;镁合金高温易氧化是制约热喷涂技术应用的重要因素,通过隔热性良好的热障涂层提高镁合金的高温抗氧化性能,将会是热喷涂处理的重要研究方向;有机涂层则应在厚质、提高力学性能上开发研究。

镁合金表面改性技术正朝着低污染、低成本、高效率的方向发展。单一的表面处理技术并不能全面改善镁合金表面的性能,因此,合理设计多层复合工艺,以更低的成本制得性能更好保护层,具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] KOJIMA Y. Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys[C]//Materials Science Forum, 2000.
- [2] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—a Critical Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1): 88—113.
- [3] FRIEDRICH H, SCHUMANN S. Research for a "New Age of Magnesium" in the Automotive Industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 276—281.
- [4] BARIL G, PEBERE N. The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Sodium Sulphate Solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 471—484.
- [5] SHIGEMATUS I, NAKAMURA M, SATIOU N, et al. Surface Treatment of AZ91D Magnesium Alloy by Aluminum Diffusion-coating[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(6): 73—74.
- [6] 吉泽升, 辛明德, 梁维中, 等. 压铸镁合金的研究现状及应用前景[J]. 新材料产业, 2003(7): 19—22.
JI Ze-sheng, XIN Ming-de, LIANG Wei-zhong, et al. Development Status and Prospect of Die-casting Magnesium[J]. Advanced Materials Industry, 2003(7): 19—22.
- [7] MATHIEU S, RAPIN C, HAZAN J, et al. Corrosion Behavior of High Pressure Die-cast and Semi-solid Cast AZ91D Alloys[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2737.
- [8] KWO Z. Conversion-coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-phosphate Solution[J]. Mater Chem Phys, 2003, 7: 80.
- [9] UMEHARA H, TAKAYA M, TERAUCHI S. Chrome-free Surface Treatments for Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169: 666—669.
- [10] 刘新宽, 向阳辉, 王渠东, 等. Mg合金的防蚀处理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 211—213.
LIU Xin-kuan, XIANG Yang-hui, WANG Qu-dong, et al. Corrosion Control Technologies for Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 211—213.
- [11] 《轻金属材料加工手册》编写组. 轻金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.
Editorial Committee of Light Metal Material Processing Manual. Light Metal Material Processing Manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980.
- [12] 钱建刚, 李荻, 郭宝兰. 镁合金化学转化膜[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 5.
QIAN Jian-gang, LI Di, GUO Bao-lan. Chemical Converting Film of Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(3): 5.
- [13] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1—5.
LI Ying, YU Gang, LIU Yue-long, et al. Surface Treatment and Development of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 1—5.
- [14] ZHOU W Q, SHAN D Y, HAN E H. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-cast AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 329—337.
- [15] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, et al. Growth of Zinc Phosphate Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1814—1820.
- [16] 高焕方, 张胜涛, 罗天元, 等. AZ31B镁合金表面锌系磷化膜制备工艺及性能研究[J]. 材料工程, 2009(9): 51—55.
GAO Huan-fang, ZHANG Sheng-tao, LUO Tian-tuan, et al. Phosphate Process and Performance of Zinc Phosphate Coating on AZ31B Magnesium Alloy. [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(9): 51—55.
- [17] UMEHARA H, TAKAYA M, TERAUCHI S. Chrome-free surface treatments for magnesium alloy[J]. Surface Coating Technology, 2003, 169: 666—669.

- [18] 赵明. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6): 328—331.
ZHAO Ming. Process for Phosphate Permanganate Conversion Coating of Mg Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 328—329.
- [19] 王章忠, 巴志新, 戴玉明, 等. AZ91D 镁合金钼酸盐化学转化表面处理工艺[J]. 金属热处理, 2010, 35(6): 93—98.
WANG Zhang-zhong, BA Zhi-xin, DAI Yu-ming, et al. Molybdate Chemical Conversion Surface Treatment of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(6): 93—98.
- [20] 张华. Mg-10Li-1Zn 合金锡酸盐转化膜的制备及其耐蚀性能研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(2): 31—35.
ZHANG Hua. Preparation and Corrosion Resistance of Stannate Conversion Coating on Mg-10Li-1Zn alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(2): 31—35.
- [21] 李智, 戴崇良, 刘娅莉, 等. 镁合金上硅酸盐/钨酸盐复合转化膜的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(1): 16—19.
LI Zhi, DAI Chong-liang, LIU Ya-li, et al. Study of Silicate and Tungstate Composite Conversion Coatings on Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(1): 16—19.
- [22] 郭洪飞, 安茂忠, 刘荣娟. 镁及其合金表面化学转化处理技术[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(8): 35—38, 41.
GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, LIU Rong-juan. Conversion Coating Technology of Magnesium and Its Alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2003, 31(8): 35—38, 41.
- [23] AMY L. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000(42): 275—288.
- [24] 高焕方. 镁合金环保型化学转化膜制备及其性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
GAO Huan-fang. Study on Preparation and Performance of Environmentally Friendly Chemical Conversion Coating on Magnesium Alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [25] 赵雅情. AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的制备及性能研究[D]. 上海: 华南理工大学, 2013.
ZHAO Ya-qing. Preparation and Performance of Phytic Acid Conversion Coatings for AZ91D Magnesium Alloys[D]. Shanghai: South China University of Technology, 2013.
- [26] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
AN Mao-zhong. Plating Theory and Technology[M]. Harbin: Publisher of HIT, 2004.
- [27] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 8—10.
GAO Fu-qi, GAO Bin, GAO Xiang. Electroplating Technology for Surface of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 33(1): 8—10.
- [28] BAKKAR A, NEUBERT V. Electrodeposition onto Magnesium in Air and Water Stable Ionic Liquids: From Corrosion to Successful Plating[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2428—2435.
- [29] 张道军, 邵红红. AZ91D 镁合金直接化学镀镍工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 146—148.
ZHANG Dao-jun, SHAO Hong-hong. A Direct Electroless Plating Process of AZ91d Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(2): 146—148.
- [30] AMBAT R, ZHOU W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179: 124—128.
- [31] 张永君, 严川伟, 楼翰一. Mg 及其合金的阳极氧化技术进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 214—217.
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, LOU Han-yi. Progress on Anodizing Technology for Magnesium and Its Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 214—217.
- [32] 陈小丽, 麻彦龙, 黄伟九, 等. 环保型铝合金阳极氧化表面处理研究进展[J]. 材料导报, 2015(7): 107—112.
CHEN Xiao-li, MA Yan-long, HUANG Wei-jiu, et al. Researches on Environmentally Friendly Anodizing Surface Treatments of Aluminum Alloys[J]. Materials Review, 2015(7): 107—112.
- [33] 杨艳玲, 杜爱玲. 镁合金 AZ61 碱性阳极氧化工艺研究[J]. 广东化工, 2012, 39(5): 21—22.
YANG Yan-ling, DU Ai-ling. Basic Anodizing Process for AZ61 Magnesium Alloy[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(5): 21—22.
- [34] 王英才, 陈岁元, 刘平平. LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜制备及表征[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 37—42.
WANG Ying-cai, CHEN Sui-yuan, LIU Ping-ping. Preparation and Characterization of Hard Anodic Oxidation Film on LC4 Aluminum Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 37—42.
- [35] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 74—80.
DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 74—80.

- [36] 郝建民,蒋百灵. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐腐蚀性对比[J]. 材料保护,2003,36(1):26—27.
HAO Jian-min, JIANG Bai-ling. Corrosion Resistances of Magnesium Alloys by Micro-Arc Oxidation and Anodic Oxidation[J]. Materials Protection,2003,36(1):26—27.
- [37] 张荣发,单大勇,韩恩厚,等. Development of Microarc Oxidation Process to improve Corrosion Resistance on AZ91HP Magnesium Alloy[J]. 中国有色金属学会会刊:英文版,2007,16(2):685—688.
ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou, et al. Development of Microarc Oxidation Process to improve Corrosion Resistance on AZ91HP Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2007,16(2):685—688.
- [38] FISET A. Couture Characterization and Performance of Laser Melted AZ91D and AM60B [J]. Materials Science and Engineering A,2001(299):38—45.
- [39] 陈长军,王东生. 镁合金激光表面改性研究进展[J]. 材料保护,2003,36(1):25—26.
CHEN Chang-jun, WANG Dong-sheng. Laser Surface Modification of Mg-Base Alloy [J]. Materials Protection,2003,36(1):25—26.
- [40] 曾爱平,薛颖. 镁合金表面改性新技术[J]. 材料导报,2000,14(3):19—20.
ZENG Ai-ping, XUE Yin. New Technology of Magnesium Alloy Surface Modification[J]. Materials Review,2000,14(3):19—20.
- [41] 高波,郝仪,江飞,等. Mg73Zn26Y 准晶合金强流脉冲电子束表面改性[J]. 中国科技论文,2012,7(2):124—129.
GAO Bo, HAO Yi, JIANG Fei, et al. Surface Modification of Mg73Zn26Y Quasicrystal Alloy Using a High Current Pulsed Electron Beam Treatment[J]. China Science Paper,2012,7(2):124—129.
- [42] JUN Y, SUN G P, JIA S S. Characterization and Wear Resistance of Laser Surface Melting AZ91D Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds,2008,455(1):142—147.
- [43] WANG H Y, JIANG Q C, LI X L, et al. Effect of Al Content on the Self-propagating High-temperature Synthesis Reaction of Al-Ti-C System in Molten Magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds,2004,366(1):L9—L12.
- [44] CHIU L H, CHEN C C, YANG C F. Improvement of Corrosion Properties in an Aluminum-sprayed AZ31 Magnesium Alloy by a Post-hot Pressing and Anodizing Treatment[J]. Surface and Coatings Technology,2005,191(2):181—187.
- [45] 王敬丰,覃彬,吴夏,等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术,2008,37(5):71—74.
WANG Jing-feng, QIN Bin, WU Xia, et al. Current Status and Development of Research on Anti-corrosion Technology for Magnesium Alloys [J]. Surface Technology,2008,37(5):71—74.
- [46] 马壮,邹积峰. 镁合金热喷涂 Al_2O_3 纳米陶瓷涂层性能研究[J]. 兵器材料科学与工程,2010,33(4):39—43.
MA Zhuang, ZOU Ji-feng. Properties of Al_2O_3 Based Nano-structured Ceramic Coatings on Magnesium Alloy Surface by Thermal Spraying[J]. Ordnance Material Science and Engineering,2010,33(4):39—43.
- [47] 梁永政,郝远,张汉茹,等. 镁合金表面技术的研究近况[J]. 铸造设备研究,2003(5):48—51.
LIANG Yong-zheng, HAO Yuan, ZHANG Han-ru, et al. The Development of Surface Technology of Magnesium Alloy [J]. Research Studies on Foundry Equipment,2003,(5):48—51.
- [48] 王宾,叶宏,闫忠琳,等. 镁合金表面铝涂层研究进展[J]. 表面技术,2010,39(1):85—88.
WANG Bin, YE Hong, YAN Zhong-lin, et al. The Researches of Al Coating on Magnesium Alloys[J]. Surface Technology,2010,39(1):85—88.
- [49] 王梅,刘建睿,沈淑娟,等. 镁合金表面处理技术的发展现状[J]. 铸造技术,2006,27(3):295—298.
WANG Mei, LIU Jian-rui, SHEN Shu-juan, et al. Development of Surface Treatment Technology for Magnesium Alloys [J]. Foundry Technology,2006,27(3):295—298.
- [50] 张微,龙军峰,张津,等. 硅烷增强镁合金防腐有机涂层的研究[J]. 表面技术,2009(6):51—53.
ZHANG Wei, LONG Jun-feng, ZHANG Jin, et al. Study on the Anticorrosive Organic Coating for Magnesium Alloy by Silane Pretreatment [J]. Surface Technology,2009(6):51—53.