

镁合金锌系磷酸盐化学转化膜的研究

邵忠财, 戴诗行, 魏守强

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 优化镁合金锌系磷酸盐化学转化膜的制备工艺。**方法** 制备锌系磷酸盐化学转化膜, 采用点滴实验、电化学测试对化学转化膜进行耐蚀性评价, 并通过激光共聚焦显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对膜层进行表征, 研究主盐、温度和添加剂对镁合金锌系磷酸盐化学转化膜的影响。**结果** 转化溶液中氧化锌、磷酸、氟化钠、酒石酸钠的浓度对转化膜的耐蚀性和膜厚具有较大影响, 在一定浓度范围内, 转化膜的耐蚀性随浓度的增加而增大。转化膜耐蚀性随温度的升高先增加后下降, 50 °C 时点滴时间达到 59 s, 膜层相对致密, 缝隙较小。选取的添加剂中, EDTA 能明显提高膜层的耐蚀性, 膜层均匀致密, 加入 0.3 g/L EDTA 的转化膜的腐蚀电位比未加添加剂的转化膜正移 0.05 V, 点滴时间提高到 68 s。镁合金锌系磷酸盐转化膜主要成分为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 + \text{AlPO}_4 + \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 。转化膜的电化学阻抗半径大, 自腐蚀电流密度低 ($2.594 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), 腐蚀电位正移较明显, 耐蚀性更好。转化膜粗糙度小 ($2.396 \mu\text{m}$), 平整光滑。**结论** 镁合金锌系磷酸盐转化最优配方及工艺为: 氧化锌 2.0 g/L, 磷酸 12 g/L, 氟化钠 1.0 g/L, 酒石酸钠 4.0 g/L, EDTA 0.3 g/L, 转化温度 50 °C, 转化时间 20 min。转化溶液加入 EDTA 后, 能够明显提高转化膜的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 转化膜; 磷酸盐; 耐蚀性; 温度; 电化学

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)04-0133-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.020

Study on Zinc-Phosphate Chemical Conversion Coating on Magnesium Alloy

SHAO Zhong-cai, DAI Shi-hang, WEI Shou-qiang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize preparation of zinc-phosphate chemical conversion coating on magnesium alloy. The influence of main salt, temperature and additives on the zinc-phosphate chemical conversion coating on magnesium alloy was studied and the zinc-phosphate chemical conversion coating on magnesium alloy was prepared. The corrosion resistance of the chemical conversion coatings was evaluated by drop test and electrochemical test. The coatings were characterized by laser scanning confocal microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD). The concentration of Zinc Oxide, phosphoric acid, sodium fluoride and sodium tartrate in the conversion solution had a great influence on the corrosion re-

收稿日期: 2017-08-12; 修订日期: 2018-01-12

Received: 2017-08-12; Revised: 2018-01-12

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (201602648)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602648)

作者简介: 邵忠财 (1967—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SHAO Zhong-cai (1967—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 魏守强 (1962—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: WEI Shou-qiang (1962—), Male, Master, Professor, Research focus: surface engineering.

sistance and thickness of the conversion coating. In a certain range of concentration, the corrosion resistance of the conversion film increased with the concentration. As temperature increased, the corrosion resistance of the conversion coating increased at first and then decreased, and the dropping time reached 50 °C at 59 s, the coating was relatively compact and the gap was smaller. In the selected additive, EDTA could obviously improve the corrosion resistance of the coating. The coating was homogeneous and compact, and the corrosion potential of the conversion coating with 0.3 g/L EDTA was 0.05 V higher than that without additives at positive shift and dropping time increased to 68 s. The main components of magnesium alloy zinc-phosphate conversion coating were: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 and $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. The electrochemical impedance radius of the conversion coating was large, the corrosion current density was low ($2.594 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), the corrosion potential was shifted obviously, and the corrosion resistance was better and the roughness of the conversion coating was small ($2.396 \mu\text{m}$) and smooth. The optimum formula of zinc-phosphate conversion on magnesium alloy is zinc oxide 2 g/L, phosphoric acid 12 g/L, sodium fluoride 1 g/L, sodium tartrate 4 g/L, conversion temperature at 50 °C and conversion time of 20 min. The corrosion resistance of the conversion solution can be obviously improved by adding EDTA.

KEY WORDS: magnesium alloy; conversion coating; phosphate; corrosion resistance; temperature; electrochemistry

镁合金的含量非常丰富,且具有轻质耐用^[1]、比强度高、密度低^[2]和铸造加工性能强等众多优点^[3],被广泛地使用在汽车^[4]、飞机制造和化学、电子相关工业等领域^[5],如何更好地利用镁合金,提高其使用寿命是当今研究的热点^[6]。然而,镁合金化学性质十分活泼^[7],镁的氧化膜疏松、多孔,因而镁及镁合金本身的耐蚀性很差^[8],需通过相应的防护措施才能有更广泛的应用^[9]。如今,操作简单^[10]、成本低廉的化学转化处理技术越来越受到科研人员的广泛关注^[11]。传统的铬酸盐化学转化膜技术已十分成熟,但由于 Cr^{6+} 具有很强的毒性,会严重污染环境和威胁人类健康^[12],且其废弃溶液的处理成本极高^[13],所以必须向环境协调、友好型的无铬转化膜工艺发展^[14]。磷酸盐是一种低污染物质,对镁合金表面进行磷酸盐转化处理,可获得良好的转化膜^[15]。

1 试验

1.1 实验材料及工艺流程

选用尺寸为 30 mm×15 mm×10 mm 的 AZ91D 镁合金。工艺流程为:自动磨片机打磨→大量蒸馏水冲洗→化学法除油→大量蒸馏水冲洗→化学转化→大量蒸馏水冲洗→吹干→检测。

1.2 实验配方

锌系磷酸盐基础配方:氧化锌 1~3 g/L,磷酸 8~16 g/L,氟化钠 0.4~1.2 g/L,酒石酸钠 1~5 g/L,温度 30~60 °C,转化时间 20 min。

1.3 性能测试及组织观察

1) 采用点滴试验,用 3% 的硫酸铜溶液进行点滴测试,通过记录溶液由蓝变黑的时间来评价膜层耐

蚀性。

2) 采用 VEGA3 XMU 扫描电镜对化学转化成膜进行微观分析。

3) 采用岛津 6100 型 XRD 衍射仪分析转化膜成分。

4) 采用 OLYMPUS 激光共聚焦显微镜分析膜层粗糙度。

5) 采用三电极电解体系,在 CHI660E 电化学工作站上进行电化学测量实验。以饱和甘汞电极为参比电极,以铂片为辅助电极,以工作面积为 1.0 cm^2 的正方形镁合金电极为工作电极,非工作区以环氧树脂密封用去离子水配制 3.5% NaCl 溶液为测试溶液。扫描速率为 0.005 V/s,扫描频率为 $10^6 \sim 0.1 \text{ Hz}$ 。

2 结果及分析

2.1 氧化锌浓度的影响

图 1 为不同氧化锌浓度下的点滴试验和膜厚测试结果。由图 1 可知,随氧化锌浓度的逐渐增大,点

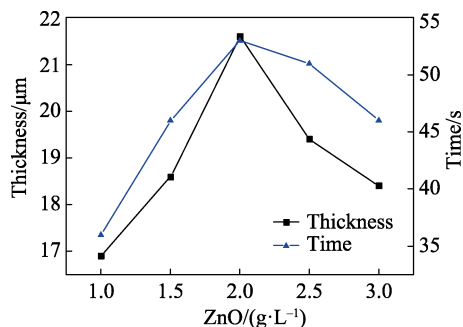


图 1 不同氧化锌浓度下的磷酸盐转化膜的厚度及点滴时间

Fig.1 Thickness and dropping time of phosphate conversion coatings with different zinc oxide

滴时间和转化膜层的厚度均呈先上升后下降趋势，最优数据出现在氧化锌浓度为 2 g/L 处。当质量浓度为 2~2.5 g/L 时，点滴时间变化幅度小，但膜厚开始明显减小。这是由于氧化锌浓度过低，不能满足成膜含量要求；氧化锌浓度过高，颗粒会粘附在表面阻挡反应进行。因此，当氧化锌质量浓度为 2 g/L 时，膜层效果最佳。

2.2 磷酸浓度的影响

图 2 为不同磷酸浓度下的点滴试验和膜厚测试结果。由图 2 可知，随着磷酸浓度的增加，点滴时间先增加后减少，而膜厚逐渐增加。当磷酸质量浓度为 12 g/L 时，点滴时间最长，说明此条件下的转化膜耐蚀性最好。之后点滴时间呈现极剧下降趋势，而膜厚继续增长，这是由于磷酸虽为主要成膜物质，但其过多会腐蚀基体和膜层，导致膜层疏松，所以膜层虽增厚，但点滴时间减少，膜层的耐蚀性下降。

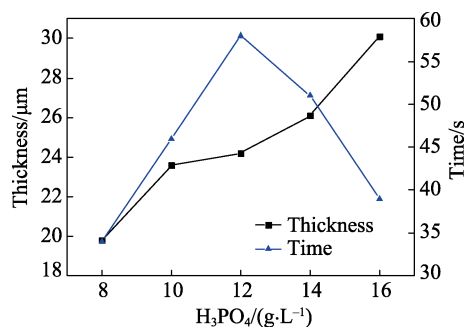


图 2 不同磷酸浓度下的磷酸盐转化膜的厚度及点滴时间
Fig.2 Thickness and dropping time of phosphate conversion coatings with different phosphoric acid

2.3 氟化钠浓度的影响

F^- 可以在镁合金表面吸附并形成一层 MgF 薄膜层， MgF 薄膜的存在可以很好地抑制和缓解镁合金在该磷化液中的自溶解反应，所以本实验配方选用 NaF 作为锌系磷酸盐转化膜配方中的缓蚀剂，使镁合金在酸性转化液中的自溶解反应速率降低。如图 3 所示，

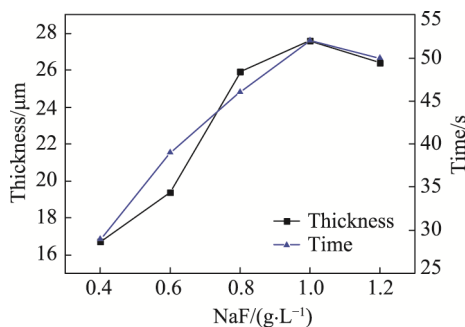


图 3 不同氟化钠浓度下的磷酸盐转化膜的厚度及点滴时间

Fig.3 Thickness and dropping time of phosphate conversion coatings with different sodium fluoride

点滴时间与膜厚均呈先增加后平稳的趋势，点滴时间和膜厚最大值在氟化钠为 1 g/L 时，此时膜层的耐蚀性最好。

2.4 酒石酸钠浓度的影响

络合剂的作用主要是消除和减少镁合金磷化处理过程中的沉渣。如果磷化液中不加入相应的络合剂，则在转化成膜的过程中，不溶性的磷酸一氢盐会形成沉渣附着在镁合金表面，严重影响磷酸盐转化膜的耐蚀性；另一方面，会导致配方中的主要成膜物质被白白消耗，造成很大的浪费且不利于实际生产。因此，在本实验中选用酒石酸钠作为锌系磷酸盐转化配方的络合剂成分。图 4 为不同酒石酸钠浓度对磷酸盐转化膜耐蚀性的影响。可看出当酒石酸钠质量浓度大于 3 g/L 时，膜厚趋于平稳，而点滴时间却在增长；当质量浓度超过 4 g/L 时，膜层的耐蚀性下降。所以酒石酸钠质量浓度选 4 g/L 最好。

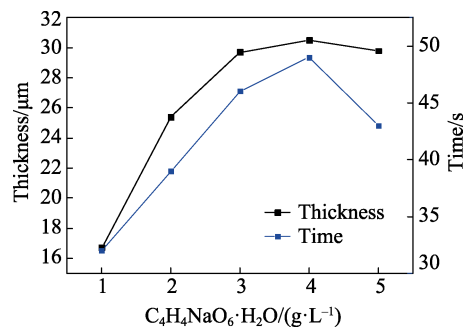


图 4 不同酒石酸钠浓度下的磷酸盐转化膜的厚度及点滴时间

Fig.4 Thickness and dropping time of phosphate conversion coatings with different sodium tartrate

2.5 温度的影响

图 5 为温度对转化膜层点滴时间和厚度的影响。伴随温度的上升，膜层耐蚀性呈先增加后下降的趋势，温度至 50 °C 时，膜层的点滴时间为 59 s，此时耐蚀性到达峰值；而随着温度进一步升高，膜层耐蚀性却有明显的下降。不同转化温度下所得转化膜表面形貌如图 6 所示。转化温度为 30 °C 和 40 °C 时，花瓣

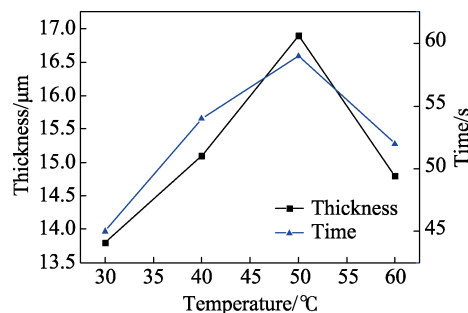


图 5 转化温度对锌系磷酸盐转化膜耐蚀性和膜厚的影响
Fig.5 Effect of conversion temperature on corrosion resistance and film thickness of zinc-based phosphate conversion coating

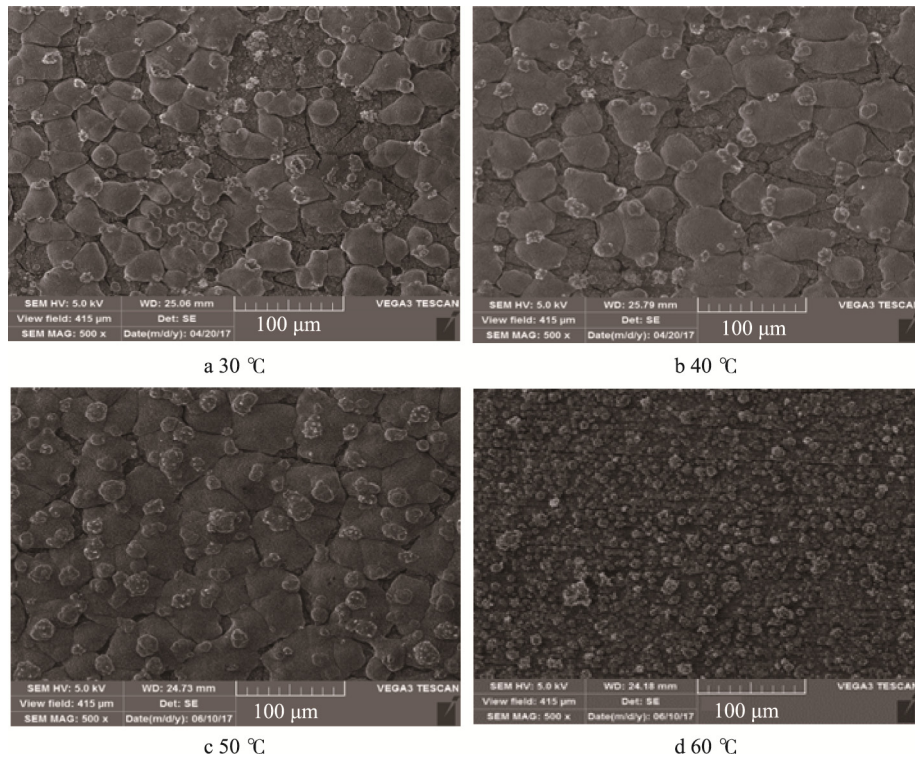


图 6 不同转化温度下的锌系磷酸盐转化膜表面形貌

Fig.6 Surface morphology of zinc-based phosphate conversion coatings at different conversion temperature

膜层不致密,可明显看见较大裂纹,且膜层表面有较多杂乱分布的颗粒,从点滴时间可知膜层的耐蚀性也较低。因为转化温度较低时,成膜速率过低,使得厚度较薄且反应不完全。当转化温度为 50 °C 时(图 6c),膜层相对致密,缝隙较小,花瓣状膜层边缘圆滑,接触较好,所以膜层的耐蚀性能较好。但温度太高使成膜难以进行,花瓣状膜层几乎没有,相应的膜层大大减薄,如图 6d 所示,此时膜层的耐蚀性相对变差。

2.6 添加剂的影响

在镁合金磷化处理过程中,作为添加剂组分的一般是具有螯合结构的物质,所以本实验选用实际工业生产中常用的三种螯合物:EDTA、焦磷酸钠和次氮基三(亚甲基磷酸)。

表 1 中 A 表示焦磷酸铵的添加量, C 表示 EDTA 的添加量, E 表示次氮基三(亚甲基磷酸)的添加量, B、D、F 分别表示对应的点滴时间。点滴时间越长,

表示耐蚀性越好。由表 1 点滴时间得出三种添加剂各自最优用量为:焦磷酸钠 0.5 g/L, EDTA 0.3 g/L, 次氮基三(亚甲基磷酸) 0.5 g/L。

由图 7 和表 2 可知,三种添加剂中,添加 EDTA 时的腐蚀电流最小并且腐蚀电位最大,说明加入 EDTA 时转化膜的耐蚀性最优。图 8 为不同添加剂下锌系磷酸盐转化膜的表面形貌。图 8a 是未加添加剂的膜层形貌,可看出表面颗粒虽少,但花瓣状成膜大小不均匀,且接触不好,有较大空隙。图 8b 是加入 EDTA 的膜层形貌,可看出颗粒大小均等,均匀分布,花瓣状膜层较小且接触十分紧密。图 8c 和图 8d 分别

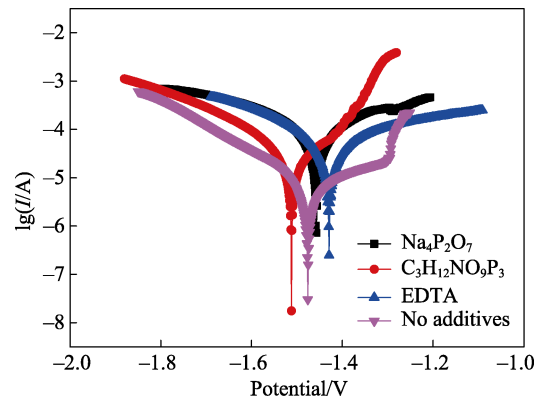


图 7 不同添加剂下的锌系磷酸盐转化膜极化曲线
Fig.7 Polarization curves of zinc-based phosphate conversion coatings for different additives

表 1 添加剂单因素点滴水平表
Tab.1 Additive single factor drip level table

| Serial number | A/(g·L ⁻¹) | B/s | C/(g·L ⁻¹) | D/s | E/(g·L ⁻¹) | F/s |
|---------------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|
| 1 | 0.1 | 59.6 | 0.1 | 58.1 | 0.1 | 45.4 |
| 2 | 0.3 | 64.1 | 0.3 | 68.6 | 0.3 | 49.7 |
| 3 | 0.5 | 65.3 | 0.5 | 65.5 | 0.5 | 51.5 |
| 4 | 0.7 | 57.1 | 0.7 | 59.7 | 0.7 | 46.9 |
| 5 | 0.9 | 53.2 | 0.9 | 57.9 | 0.9 | 40.2 |

是加入焦磷酸钠和次氨基三（亚甲基磷酸）的膜层形貌，与图 8b 对比可发现，图 8c 中颗粒大小不一，分布不均匀，膜块接触相对不紧密，这些都会导致膜层的耐蚀性变差。而图 8d 中的颗粒较多，花瓣状膜层较小，对镁合金的保护较差，从电化学测试中也能明显看出加入次氨基三（亚甲基磷酸）的膜层的耐蚀性差。所以试验中，锌系配方添加剂的量定为 EDTA0.3 g/L。

表 2 图 7 对应的腐蚀电流和腐蚀电位
Tab.2 Corresponding to the corrosion current and corrosion potential

| Samples | Corrosion current / ($\times 10^{-5}$ A·cm $^{-2}$) | Corrosion potential/V |
|------------------------------|--|-----------------------|
| No additives | 3.542 | -1.476 |
| EDTA | 0.2974 | -1.421 |
| Na $_4$ P $_2$ O $_7$ | 1.742 | -1.455 |
| C $_3$ H $_4$ NO $_9$ P $_3$ | 5.458 | -1.521 |

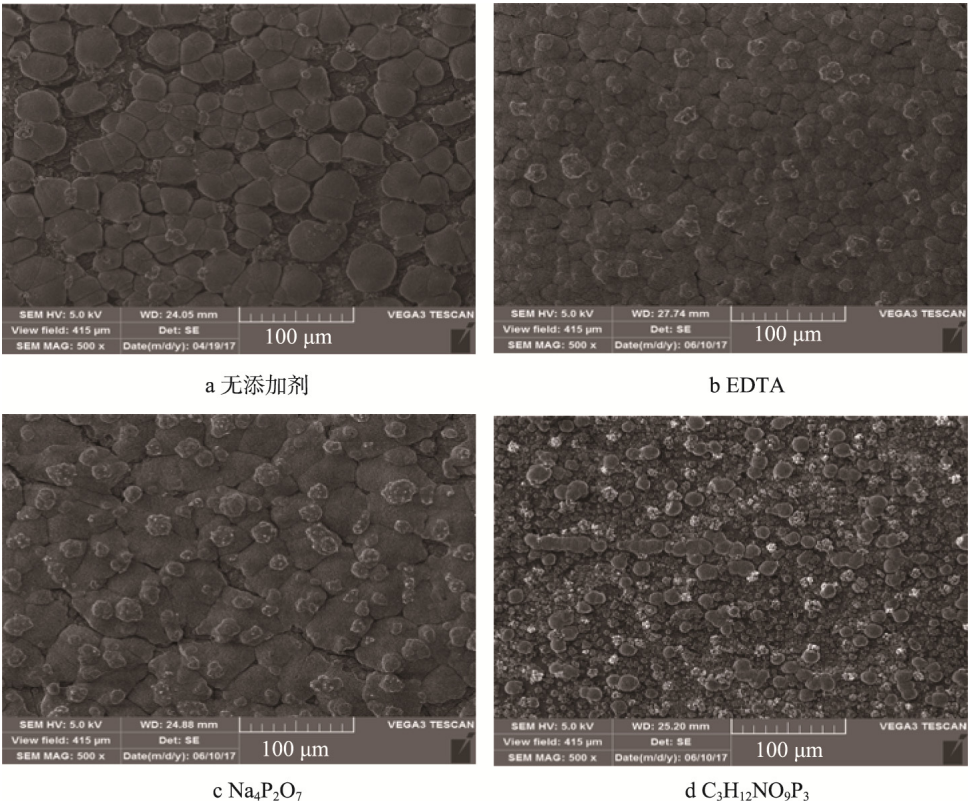


图 8 不同添加剂下的锌系磷酸盐转化膜表面形貌
Fig.8 Surface morphology of zinc-based phosphate conversion coatings at different conversion additive

2.7 镁合金锌系磷酸盐转化膜性能

图 9 为镁合金锌系磷酸盐转化膜 XRD 图谱。由图 9 可知，锌系磷酸盐转化膜的相组成是 $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Zn_2Mg(PO_4)_2$ 、 $AlPO_4$ 和 $Al_{12}Mg_{17}$ 。 $Al_{12}Mg_{17}$ 是镁合金基体的组成物质，由于 X 射线的穿透能力很强，能够穿透磷酸盐转化膜，所以出现了镁合金基体的成分。

图 10 为镁合金锌系磷酸盐转化膜、锰系磷酸盐转化膜和基体的极化曲线对比，表 3 为对应腐蚀电流和腐蚀电位。锌系磷酸盐转化膜的自腐蚀电流密度为 2.594×10^{-6} A/cm 2 ，且膜层腐蚀电位比锰系转化膜正移了 0.064 V，说明优化工艺制备的锌系镁合金磷酸盐转化膜层的耐蚀性较好。

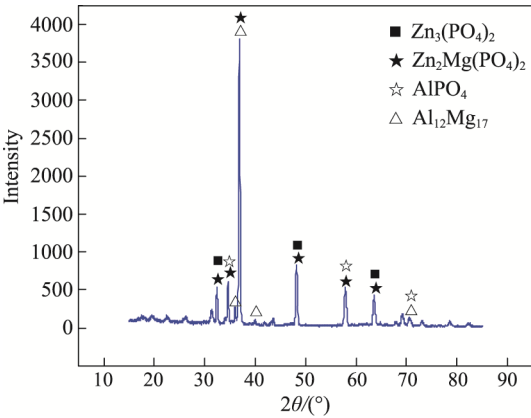


图 9 镁合金锌系磷酸盐转化膜 XRD 分析
Fig.9 XRD analysis of zinc phosphate conversion coating on magnesium alloy

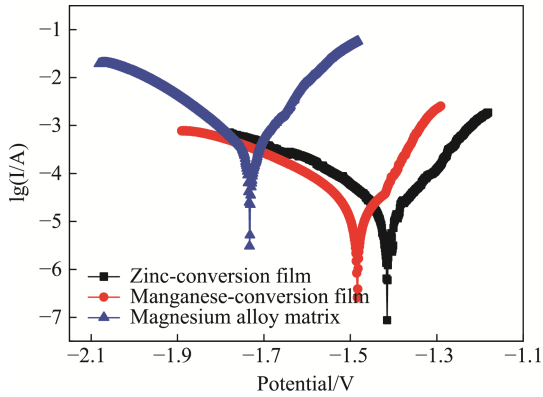


图 10 不同镁合金磷酸盐转化膜及基体的极化曲线
Fig.10 Polarization curve of different phosphate conversion coatings on magnesium alloys and matrix

表 3 图 10 对应的腐蚀电流和腐蚀电位
Tab.3 Corresponding to the corrosion current and corrosion potential

| Samples | Corrosion current/ ($\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) | Corrosion potential/V |
|---------------------------|---|-----------------------|
| Magnesium alloy matrix | 203.9 | -1.737 |
| Manganese-conversion film | 9.542 | -1.482 |
| Zinc-conversion film | 2.594 | -1.418 |

不同镁合金磷酸盐转化膜及基体的交流阻抗谱图如图 11 所示。电阻的大小和电化学阻抗的半径大小成正比，电化学阻抗的半径越大，相应的电阻也越大，材料的耐腐蚀性能就越好。比较图 7 的阻抗谱可

以得出，锌系磷酸盐转化膜的阻抗半径更大，说明其耐蚀性更好。

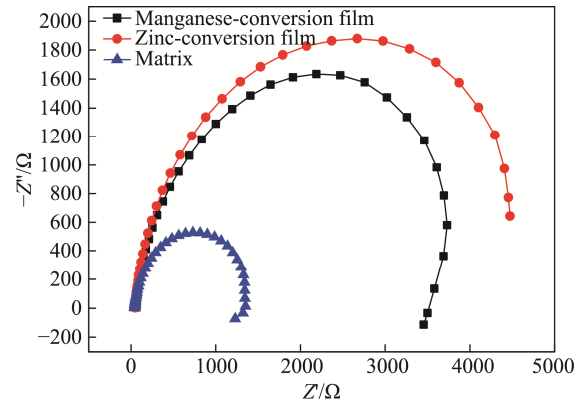
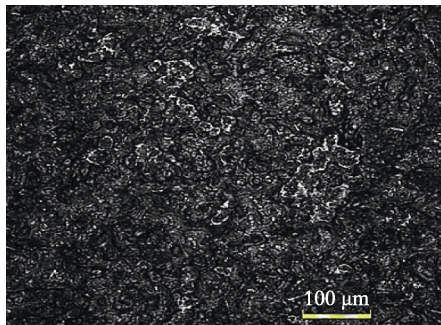
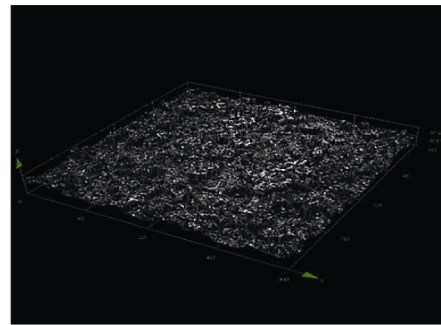


图 11 不同镁合金磷酸盐转化膜及基体的交流阻抗谱图
Fig.11 AC Impedance spectroscopy of different phosphate conversion coatings on magnesium alloys and matrix

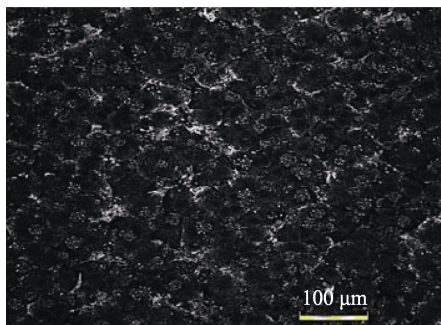
图 12 为激光共聚焦测试的表面形貌。由图 12a 可看出，锰系转化膜层表面粗糙、颗粒大小不等且分布不均匀，有堆积处。由图 12c 可看出，锌系转化膜层表面呈花瓣状紧密排列，且连接缝隙处分布着颗粒，更好地保护基体防止腐蚀。对比图 12b 和图 12d 可明显看出两种体系膜层粗糙度的情况，经过测试，锰系磷酸盐转化膜的粗糙度为 $4.023 \mu\text{m}$ ，锌系磷酸盐转化膜的粗糙度为 $2.396 \mu\text{m}$ 。所以，锌系比锰系转化膜更光滑、平整。



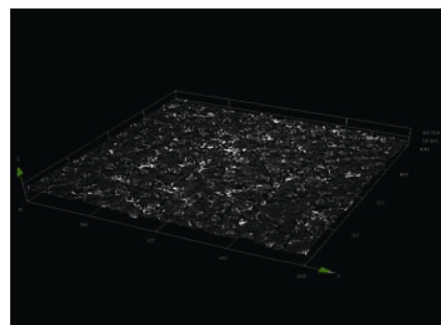
a 锰系转化膜平面图



b 锰系转化膜3D图像



c 锌系转化膜平面图



d 锌系转化膜3D图像

图 12 镁合金不同磷酸盐转化膜的表面形貌

Fig.12 Surface morphology of different phosphate conversion coatings on magnesium alloys: a) manganese-conversion film plan, b) manganese-conversion film 3D diagram, c) zinc-conversion film plan, d) zinc-conversion film 3D diagram

3 结论

1) 实验确定镁合金锌系磷酸盐化学转化膜的制备工艺: 氧化锌 2.0 g/L, 磷酸 12 g/L, 氟化钠 1.0 g/L, 酒石酸钠 4.0 g/L, EDTA 0.3 g/L, 转化时间 20 min, 转化温度 50 ℃。加入 EDTA 能明显提高膜层的耐蚀性能。

2) 镁合金锌系磷酸盐转化膜的主要成分是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 、 AlPO_4 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 。

3) 镁合金锌系磷酸盐转化膜比锰系转化膜的腐蚀电流低, 电化学阻抗半径大, 耐蚀性更好, 且更光滑、平整。其粗糙度为 2.396 μm , 比锰系转化膜减少 1.627 μm 。

参考文献:

- [1] 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 for Magnesium Alloys [J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 74-80.
- [2] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 86-90.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application of Magnesium Alloy and Its Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 86-90.
- [3] HUANG Xin-sheng, CHINO Y, YUASA M, et al. Microstructure and Mechanical Properties of AZX912 Magnesium Alloy Extruded at Different Temperatures[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 679: 162-171.
- [4] TANG Hui, GAO Yang. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Containing Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 699-708.
- [5] HU Bo-nian, SUN Rui-xue, YU Gang, et al. Effect of Bath pH and Stabilizer on Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: 84-91.
- [6] YAO Zhong-ping, XIA Qi-xing, CHANG Li-min, et al. Structure and Properties of Compound Coatings on Mg Alloys by Micro-arc Oxidation/Hydrothermal Treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 663(6): 435-442.
- [7] 王敬丰, 覃彬, 吴夏, 等. 镁合金防腐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. Research Status and Future Development of Anti-corrosion Technology of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 71-74.
- [8] 崔作兴, 顾云飞, 邵忠财. 镁合金化学转化膜的制备及其性能研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(1): 57-61.
CUI Zuo-xing, GU Yun-fei, SHAO Zhong-cai. Preparation and Properties of Magnesium Alloy Chemical Conversion Coatings[J]. Journal of Molecular Science, 2012, 28(1): 57-61.
- [9] CUI Xiu-fang, LI Qing-fen, LI Ying, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings for Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2098-2103.
- [10] SUN Jie, WANG Gang. Preparation and Corrosion Resistance of Cerium Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy by a Cathodic Electrochemical Treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 254(9): 42-48.
- [11] WU K, WANG Y Q, ZHENG M Y. Effects of Microarc Oxidation Surface Treatment on the Mechanical Properties of Mg Alloy and Mg Matrix Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 447(1-2): 227-232.
- [12] HU Li-fang, MENG Qing-sen, CHEN Shao-ping, et al. Effect of Zn Content on the Chemical Conversion Treatments of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 816-823.
- [13] SHAO Zhong-cai, CAI Zhi-qiang, HU Rong, et al. The Study of Electroless Nickel Plating Directly on Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 249(25): 42-47.
- [14] MONTEMOR M F, SIMOES A M, CARMEZIM M J. Characterization of Rare-earth Conversion Films Formed on the AZ31 Magnesium Alloy and Its Relation with Corrosion Protection[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 6922-6931.
- [15] JIAN Shun-yi, CHU Yu-ren, LIN Chao-sung. Permanganate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloys with Enhanced Corrosion Resistance[J]. Corrosion Science, 2015, 93(4): 301-309.