

# 硅烷偶联剂对 30 $\mu\text{m}$ 铝镁合金粉表面改性的参数研究

赵然<sup>1</sup>, 高欣宝<sup>1</sup>, 鲁彦玲<sup>1</sup>, 杜风贞<sup>2</sup>, 张力<sup>1</sup>, 刘大志<sup>3</sup>

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 国家有色金属质量监督检验中心, 北京 100088;  
3. 唐山威豪镁粉有限公司, 河北 唐山 064406)

**摘要:** **目的** 提高铝镁合金粉抗氧化性能, 对其在含能材料中的应用进行探索。**方法** 选用硅烷偶联剂 KH845-4 对 30  $\mu\text{m}$  雾化球形铝镁合金粉进行表面改性, 选择反应温度、反应时间、反应浓度作为正交实验因素, 通过热分析测试数据对表面改性效果进行评价。以电子能谱、扫描电镜、粒度分析等手段对表面改性前后的铝镁合金粉氧元素含量、形貌和粒度进行分析。**结果** 经硅烷偶联剂处理后, 铝镁合金粉的熔融吸热起始温度和氧化放热起始温度都有所升高, 但升高幅度有限。反应温度、反应时间、反应浓度对防氧化性能均有影响。反应浓度对正交实验评价指标的影响最大, 反应温度的影响最小。硅烷膜层仅隔离了活性铝镁合金粉与空气之间的接触, 不会改变铝镁合金粉的晶体结构。**结论** 硅烷偶联剂能够明显提高铝镁合金粉的防氧化性。表面改性最优工艺参数组合为: 反应温度 40  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 1.5 h, 反应浓度 4% (质量分数)。

**关键词:** 铝镁合金粉; 硅烷偶联剂; 表面改性; 防氧化; 正交实验; 最优工艺

**中图分类号:** TG13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)00-0177-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.026

## Surface Modification Parameters of 30 $\mu\text{m}$ Al-Mg Alloy Powder Coated with Silane Coupling Agent

ZHAO Ran<sup>1</sup>, GAO Xin-bao<sup>1</sup>, LU Yan-ling<sup>1</sup>, DU Feng-zhen<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, LIU Da-zhi<sup>3</sup>

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. China National Centre for Quality Supervision and Test of Heavy Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 3. Tangshan Weihao Magnesium Powder Co., Ltd, Tangshan 064406, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the antioxidation property of Al-Mg alloy powder and explore the application in energetic materials. Silane coupling agent (SCA) KH845-4 was chosen for surface modification of 30  $\mu\text{m}$  atomized spherical Al-Mg alloy powder. Reaction temperature, reaction time, reaction concentration were chosen as the influence factors of the orthogonal experiment. The effect of surface modification was evaluated by thermal analysis test data. The oxygen content, morphology and particle size of Al-Mg alloy powder were analyzed by EDS, SEM and particle size analysis before and after the surface modification. After being treated by SCA, both onset temperature of the melting heat absorption and oxidative heat release of Al-Mg alloy powder increased, but the increasing range was limited. Antioxidation properties were affected by reaction temperature, reaction time and reaction concentration. The effect of reaction concentration on evaluation index of orthogonal experiment was the most significant and the effect of reaction temperature was the least. The silane film only isolated the contact between the ac-

收稿日期: 2017-09-15; 修订日期: 2018-02-20

Received: 2017-09-15; Revised: 2018-02-20

基金项目: 军械工程学院原始创新基金项目 (YSCX-1401)

Fund: Supported by the Original Innovation Fund Project (YSCX-1401)

作者简介: 赵然 (1983—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: ZHAO Ran (1983—), Male, Master, lecturer, Research focus: surface modification of metallic materials.

tive Al-Mg alloy powder and air. The crystal structure of Al-Mg alloy powder was not changed. SCA can effectively improve oxidation resistance of Al-Mg alloy powder. The best process scheme of surface modification is: reaction temperature at 40 °C, reaction time at 1.5 hours and reaction concentration at 40%.

**KEY WORDS:** Al-Mg alloy powder; silane coupling agent; surface modification; antioxidation; orthogonal experiment; optimal process scheme

与单质铝、镁金属粉相比,铝镁合金粉具有更高的体积能量密度和化学稳定性,这类可燃性合金粉是决定新型混合炸药的关键成分<sup>[1]</sup>。同时,高能炸药中一般需要对金属粉进行包覆预处理,以提升抗氧化能力<sup>[2]</sup>。雾化球形铝镁合金粉采用雾化和快速凝固工艺制备,具有活性高、偏析少、松装密度大等特点,在炸药领域具有潜在的应用价值,但其表面易被空气氧化,也必须进行防氧化处理。合金粉常用的表面改性工艺有:化学转化处理、电镀和化学镀、阳极氧化、有机涂层以及表面渗层处理等<sup>[3-5]</sup>,但这些处理方法主要为提高合金粉表面的耐腐蚀性能,因此,探索一种有效的合金粉防氧化表面改性方法,进而在含能材料领域发挥合金粉的优势作用,具有重要的现实意义。

硅烷偶联剂是一种优良的表面改性剂,由于其含有两个亲有机和亲无机的基团,发生水解反应后,缩合成的低聚物可以与铝镁合金粉表面的羟基形成的 Si—O—Si 键接枝在铝镁合金粉表面,从而达到防氧化的目的<sup>[6-9]</sup>。本文选用硅烷偶联剂 KH845-4 作为雾化球形铝镁合金粉的表面改性剂,探讨包覆条件对防氧化效果的影响,从而获得表面改性的最优工艺方案,为其进一步在含能材料领域的应用进行探索。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

本实验所用雾化球形铝镁合金粉(以下简称铝镁合金粉)由唐山威豪镁粉有限公司生产,在氩气保护下进行制备,抽真空保存,  $D_{50}=30\text{ }\mu\text{m}$ ,化学成分(以质量分数计)为:Al 78.72%, Mg 19.63%, Fe 0.0367%, Si 0.0072%, Cl 0.0035%,  $\text{H}_2\text{O}$  0.09%, Cu 0.001%。表面改性剂选用南京道宁化工有限公司生产的硅烷偶联剂 KH845-4(以下简称硅烷偶联剂),分子式为双-( $\gamma$ -三乙氧基硅丙基)四硫化物  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Si}_2\text{S}_4$ ,相对分子量为 539。

选取反应温度、反应时间、反应浓度作为正交实验因素<sup>[10]</sup>,每个因素 3 个水平,各因素水平见表 1。选用  $\text{L}_9(3^4)$  作为实验的正交表,实验共有 9 组。首先将硅烷偶联剂和乙醇配制成溶液。为避免铝镁合金粉氧化,在真空手套箱充入氩气,将真空包装的铝镁合

金粉拆封,加入到硅烷偶联剂乙醇溶液中,使硅烷偶联剂的反应浓度分别为 1%、2%、4%(质量分数,后同),分别在 25、40、55 °C 下磁力搅拌反应 1、1.5、2 h,用乙醇洗涤、过滤,在 60 °C 烘箱中干燥 2 h,冷却至室温,得到表面有硅烷膜层包覆的铝镁合金粉。

表 1 因素水平表  
Tab.1 Factors and levels

Levels	Reaction temperature( A )/°C	Reaction time ( B )/h	Reaction concentration ( C ) /wt%
1	25	1	1
2	40	1.5	2
3	55	2	4

### 1.2 性能测试

1) 采用 NETZSCH STA 449F3A-0669-M 型同步热分析仪对试样进行 DSC 测试。试验条件为:气体流量 50 mL/min,气氛采用空气(80%氧,20%氮),温度范围 25 ~ 800 °C,样品质量 18 mg,升温速率 10 °C/min。

2) 采用 OXFORD Instrument JEM-2000CX 型扫描电镜、BRUKE QUANTAX400 电子能谱仪、BRUKE TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱分析仪、BRUKE D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、Microtrac3500 型激光粒度仪分别测试试样表面形貌、成分及粒度变化。

## 2 结果及分析

### 2.1 正交试验结果及分析

在含能材料中加入合金粉后,其作用机理是合金粉与爆轰产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  产生二次反应<sup>[9]</sup>,从而释放大量的热。因此,经表面改性后的活性合金粉含量越高,参与氧化的合金粉含量越大,说明处理效果越好。DSC 测试中的铝镁合金粉熔融吸热量和氧化放热量越大表明活性越大,因此可以作为硅烷偶联剂对铝镁合金粉表面改性效果的评价标准。图 1 为试样的 DSC 测试结果, No.1—No.9 分别对应为每组正交实验样品编号(表 2)。

图 1 中可以看出,表面改性后样品的热性能表现出

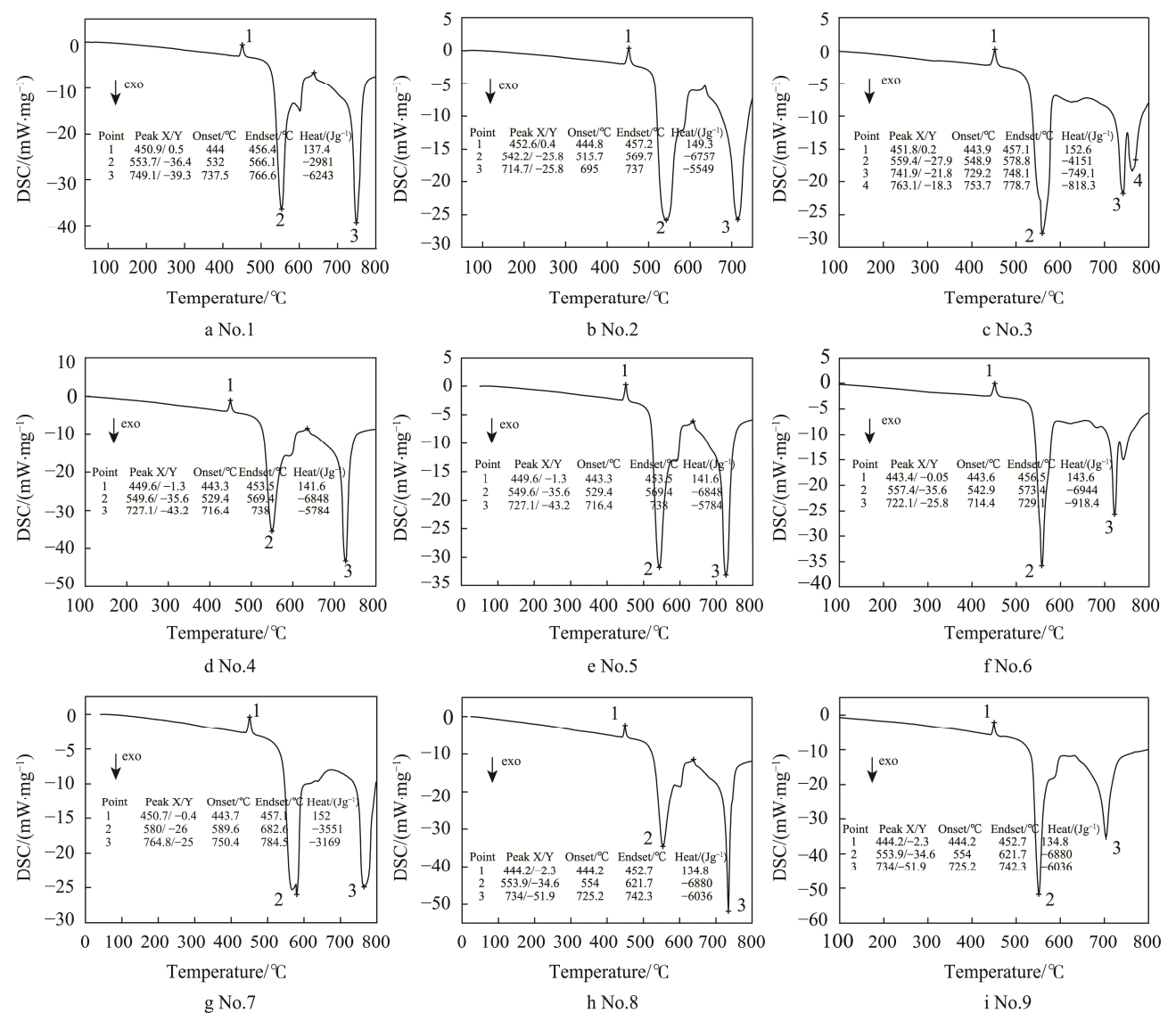


图 1 试样 DSC 图  
Fig.1 DSC diagram of samples

表 2 正交实验结果  
Tab.2 Results of orthogonal experiment

Sample	Reaction temper- ature/°C	Reaction time/h	Reaction concen- tration/%	Melting heat ab- sorption/(J·g <sup>-1</sup> )	Oxidative heat release/(J·g <sup>-1</sup> )
No.1 (A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )	25	1	1	137.4	9224
No.2 (A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )	25	1.5	2	149.3	12306
No.3 (A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> )	25	2	4	152.6	5718.4
No.4 (A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	40	1	2	141.6	12632
No.5 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	40	1.5	4	170.4	12717
No.6 (A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub> )	40	2	1	148.6	4862.4
No.7 (A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> )	55	1	4	152	6720
No.8 (A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )	55	1.5	1	134.8	12916
No.9 (A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	55	2	2	120.2	11619

明显变化,根据表面改性效果评价标准,对正交实验结果进行分析后,将结果和极差分析列于表 2—3。由表 2—3 可知,评价标准 1 (熔融吸热量)中 3 列因素的极差分别为 17.8、11、21.3,因此因素 C (反应浓度)对熔融吸热量的影响最大,其对应的  $\kappa_3$  达到 158.3,取第三水平反应浓度 4%;因素 A (反应温度)对熔融吸热量的影响次之,其对应的  $\kappa_2$  达到 153.5,取第二水平反应温度 40 °C;因素 B (反应时

表 3 正交实验的极差分析  
Tab.3 Orthogonal experiment range analysis

	Melting heat absorption			Oxidative heat release		
	Factor A	Factor B	Factor C	Factor A	Factor B	Factor C
$K_1$	439.3	431	420.8	27248.4	28576	27002.4
$K_2$	460.6	454.5	411.1	30211.4	37939	36557
$K_3$	407	421.4	475	31255	22199.8	25155.4
$\kappa_1$	146.4	143.7	140.3	9082.8	9525.3	9000.8
$\kappa_2$	153.5	151.5	137	10070.5	12646.3	12185.7
$\kappa_3$	135.7	140.5	158.3	10418.3	7399.9	8385.1
$R$	17.8	11	21.3	1335.5	5246.4	3800.6
Optimal scheme	$A_2$	$B_2$	$C_3$	$A_3$	$B_2$	$C_2$

间)对熔融吸热量的影响最小,其对应的 $\kappa_2$ 达到151.5,取第二水平反应时间1.5 h。各因素对评价标准1(熔融吸热量)的影响按大小次序依次为C、A、B,最优方案是 $C_3A_2B_2$ 。同理,各因素对评价标准2(氧化放热量)的影响按大小次序依次为B、C、A,最优方案是 $B_2C_2A_3$ 。对两个不同的评价标准,分别得到了不同的最优方案,但还需要进一步分析因素与指标间的关系。

对表3中 $R$ 值进行归一化处理后,指标1中 $R$ 值分别为1.62、1、1.94,指标2中 $R$ 值分别为1、3.93、2.84,可知反应浓度C对指标1和2均很显著,反应时间B对指标2的影响比反应温度A对指标1的影响大,对于因素 $B_2$ , $A_2$ 、 $C_3$ 显著性更大。经过综合分析可得,因素A、B、C的 $K$ 值极差分别为 $C>B>A$ ,选择 $A_2B_2C_3$ 作为最优表面改性工艺条件,即:反应温度40℃,反应时间1.5 h,反应浓度4%。

正交实验样品5为最优表面改性试样,因此可以将该试样与未处理试样进行DSC测试对比。未处理DSC试样如图2所示,可以看到经最优工艺处理后,试样的熔融吸热量由159.3 J/g提高到170.4 J/g,氧化放热量由12 239 J/g提高到12 717 J/g,增加幅度较明显。这说明未进行表面处理的试样在持续加热的空气

气氛中,表面合金粉和固溶体被氧化,有效活性合金粉降低,导致两项指标低于经表面处理后的试样,反映了表面处理能够起到很好的防氧化作用。

## 2.2 表面改性对铝镁合金粉晶型的影响

采用最优表面改性工艺对铝镁合金粉进行表面改性,对表面改性前后的铝镁合金粉进行XRD测试,结果如图3所示,其中曲线1是改性前试样衍射曲线,曲线2是改性后试样衍射曲线,2 $\theta$ 在33.982°、36.112°、40.078°、41.942°、43.741°、60.814°、62.206°、64.938°、76.617°处时出现衍射峰,与 $Al_{12}Mg_{17}$ 的标准图谱(PDF卡片:73-1148)一致,物相中大部分为 $\gamma$ 相( $Al_{12}Mg_{17}$ )以及少量Al、Mg固溶体,随着硅烷偶联剂中Si元素的引入,衍射峰并未发生明显偏移,这说明最优表面改性工艺没有改变铝镁合金粉的晶格。衍射曲线中除了 $Al_{12}Mg_{17}$ 基体的峰,没有含Si元素的衍射峰,一方面原因是生成的硅烷膜厚度小于X射线探测深度,另一方面说明硅烷膜为非晶态。

红外图谱可以确定硅烷偶联剂已成功附载在铝镁合金粉上。图4中,1100.29.74~1241.49  $cm^{-1}$ 是Si—O—Si吸收峰和C—O键的伸缩振动,2901.11~

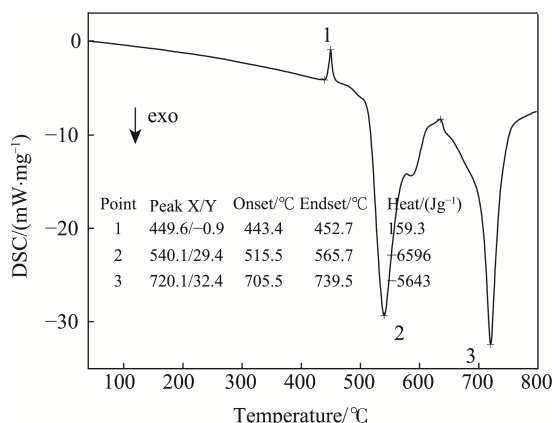


图2 未处理试样 DSC 图  
Fig.2 DSC diagram of untreated samples

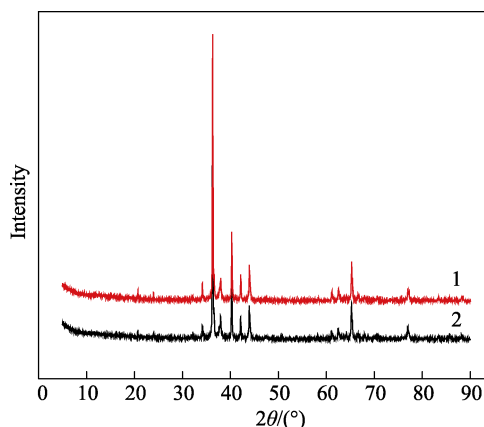


图3 改性前后试样 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of samples before and after surface modification

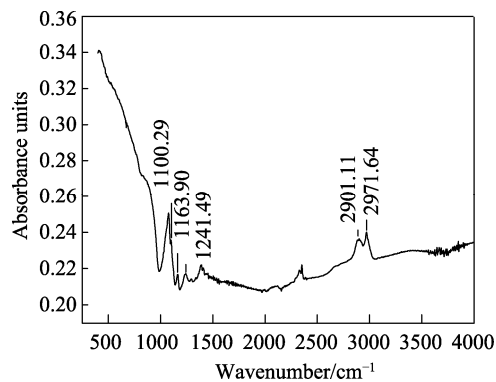


图 4 试样 IR 图  
Fig.4 IR spectra of samples

2971.64 cm<sup>-1</sup> 是饱和烃基—CH<sub>3</sub> 的 C—H 伸缩振动峰。

2.3 表面改性对铝镁合金粉表面形貌和粒径的影响

图 5 为未处理雾化球形铝镁合金粉和采用最优工艺表面改性处理后试样的表面形貌对比。可以看出，表面改性前，铝镁合金粉表面吸附了大量的细小颗粒，经过硅烷偶联剂处理后，表面粗糙度明显降低，这是由于表面改性过程中，铝镁合金粉表面互相摩擦，导致细小颗粒脱落后表面包覆了一层硅烷膜，硅烷膜很好地包覆在铝镁合金粉表面，同时也去除了铝镁合金粉周围的细小颗粒。

EDS 成分分析结果和中位径变化列于表 4 中，各

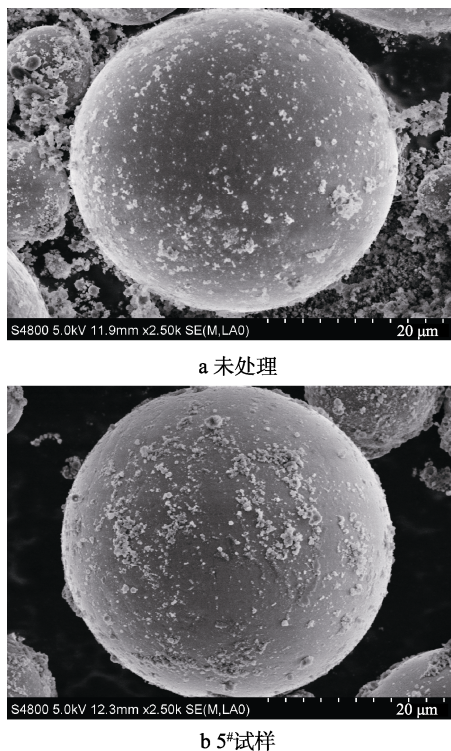


图 5 表面改性前后铝镁合金粉的表面形貌  
Fig.5 SEM of Al-20Mg alloy powder before and after surface modification: a) untreated Al-20Mg alloy powder, b) No.5 samples

表 4 包覆处理前后试样表面氧元素含量及中位径变化  
Tab.4 Comparison of oxygen content and median diameter in the surface of samples before and after coating

Sample number	D <sub>50</sub> /μm	Coating thickness /μm	unn.C /wt%	norm.C /wt%	Atom.C /at%	Error /wt%
Uncoated	29.57		1.2	1.6	2.21	0.4
No.1	30.56	0.99	1.26	1.72	2.32	0.4
No.2	30.38	0.81	1.09	1.47	2.01	0.3
No.3	29.85	0.28	1.32	1.76	2.45	0.4
No.4	30.24	0.67	1.37	1.91	2.62	0.4
No.5	30.13	0.56	1.46	2.16	2.99	0.4
No.6	30.36	0.79	1.2	1.63	2.25	0.3
No.7	31.19	1.62	1.23	1.69	2.39	0.4
No.8	30.25	0.68	1.3	1.81	2.57	0.4
No.9	30.41	0.84	2.09	2.89	4.03	0.5

试样中的 O 含量相近，说明在表面改性过程中，受到氩气保护的影响，铝镁合金粉表面没有与空气中的氧气发生氧化反应。硅烷偶联剂在合金表面的反应是一个非常复杂并且呈现振荡现象的过程<sup>[11]</sup>，决定包覆层厚度和抗氧化效果的 Si—O—Si、Si—O—Me 等各键的形成，是各实验条件综合作用的结果。本实验中样品包覆层厚度从 0.28 ~ 1.62 μm 不等，说明反应温度、反应时间、反应浓度都会对膜层厚度产生影响，这些反应条件决定了硅烷分子枝接在铝镁合金粉表面的成膜动力学过程<sup>[11]</sup>，结合表 2 可知，正交实验样品的确在熔融吸热量和氧化放热量等指标中有不同表现。当采用最优工艺处理铝镁合金粉表面时，所对应的包覆层厚度为 0.56 μm，说明仅仅从包覆层厚度这一现象看，厚度不是越厚越好。

3 结论

1) 以熔融吸热量和氧化放热量作为正交实验结果评价标准，在氩气保护下，用硅烷偶联剂 KH845-4 对 30 μm 雾化球形铝镁合金粉 Al-20Mg 进行表面改性的最优工艺方案为：反应温度 40 ℃，反应时间 1.5 h，反应浓度 4%。

2) 硅烷偶联剂 KH845-4 包覆在雾化球形铝镁合金粉 Al-20Mg 表面，能够有效提高铝镁合金粉的抗氧化性，降低其表面粗糙度。表面改性会提高铝镁合金粉的熔融吸热和氧化放热起始温度，但温度升高的幅度很小。

3) 文中仅对硅烷偶联剂包覆 30 μm 铝镁合金粉（Al-20Mg）进行了研究，后续工作还应围绕表面处理前后，不同铝镁质量分数配比、不同粒径的雾化球形铝镁合金粉中所形成的不同铝镁固溶体（如 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>、Al<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> 等）的热性能开展研究。



## 参考文献:

- [1] 杨志剑, 刘晓波, 何冠松, 等. 混合炸药设计研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 2-11.  
YANG Zhi-jian, LIU Xiao-Bo, HE Guan-song, et al. Advances in Design and Research of Composite Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1): 2-11.
- [2] ELITZUR S, ROSENBAND V, GANY A. Study of Hydrogen Production and Storage Based on Aluminum-Water Reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(12): 6328-6334.
- [3] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-129.  
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 124-129.
- [4] 何益艳, 范修涛, 陆瑞卿, 等. 铜粉表面包覆硅烷偶联剂改性研究[J]. 腐蚀与防腐, 2006, 27(2): 69-71.  
HE Yi-yan, FAN Xiu-tao, LU Rui-qing, et al. Anti-oxidation Silane Coupling Agent Enwrapped in the Surface of Copper Powder[J]. Corrosion & Protection, 2006, 27(2): 69-71.
- [5] 姚二岗, 赵凤起, 安亭. 纳米铝粉表面包覆改性研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2014, 8(2): 81-90.  
YAO E G, ZHAO F Q, AN T. Research Progress of the Surface Coating Modification[J]. Nanotechnology, 2014, 8(2): 81-90.
- [6] 施冬梅, 杜仕国, 田春雷, 等. 铜系电磁屏蔽涂料防氧化技术研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2003, 38(3): 33-34.  
SHI Dong-mei, DU Shi-guo, TIAN Chun-lei, et al. Research Progress of Anti-oxidization Technology of Copper-based Electromagnetic Shielding Coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2003, 38(3): 33-34.
- [7] 毋伟, 陈建峰, 屈一新. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 570-575.  
WU W, CHEN J F, QU Y X. Influence of the Kinds and Structure of Silane Coupling Agent on Polymer Grafting Modification of the Ultrafine Silicon Dioxide Surface[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(5): 570-575.
- [8] 姚超, 高国生, 林西平, 等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 315-318.  
YAO Chao, GAO Guo-sheng, LIN Xi-ping, et al. Surface Modification of Nanosized  $\text{TiO}_2$  with Silane Coupling Reagent[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 315-318.
- [9] 曾桂生, 邹建平, 彭强, 等. 硅烷类偶联剂 KH-570 对  $\text{T-ZnO}_w$  的表面改性研究[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 410-413.  
ZENG Gui-sheng, ZOU Jian-ping, PENG Qiang, et al. Surface Modification of  $\text{T-ZnO}_w$  with Silane Coupling Agent KH-570[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(3): 410-413.
- [10] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 124-128.  
LI Y Y, HU C R. Experiment Design and Data Processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 124-128.
- [11] 刘明星. 金属表面硅烷分子吸附及成膜动力学机理[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012.  
LIU Ming-xing. The Adsorption and Film Forming Kinetics Mechanisms of Silane Molecules on Metal Surface[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2012.
- [12] 刘冠鹏, 郭效德, 段红珍, 等. Mg 粉的新型包覆处理及其水反应特性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 1999-2001.  
LIU Guan-peng, GUO Xiao-de, DUAN Hong-zhen, et al. New Surface Coating on Mg Powders and Their Characteristics of Reaction with Water[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 1999-2001.
- [13] YURIY L, SHOSHI N, RUSHA N, et al. Preparation and Characterization of Energetic Al-Mg Mechanical Alloy Powder[J]. Combustion and Flame, 2002, 128: 259-269.
- [14] 王锦良. 铜锌合金粉表面性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.  
WANG Jin-liang. Study on the Surface Properties of Copper and Zinc Alloy Powder[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [15] 郑伟超, 李双寿, 汤彬, 等. Mg-Al 二元合金组织和性能的研究[J]. 铸造, 2006, 55(1): 15-16.  
ZHENG Wei-chao, LI Shuang-shou, TANG Bin, et al. Study on the Microstructures and Properties of Mg-Al Binary Alloys[J]. Foundry, 2006, 55(1): 15-16.
- [16] 杨富宝, 吴希俊. 纳米晶 Al 及 Al-Mg 合金的合成与性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 18(9): 30-34.  
YANG Bao-fu, WU Xi-jun. Advances in Research on Synthesis and Properties of Nano Crystalline Al and Al-Mg Alloy[J]. Materials Review, 2014, 18(9): 30-34.
- [17] 王红霞, 梁伟, 赵琦, 等. 二元 Mg-Al 合金铸态及 ECAP 态组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(11): 2005-2007.  
WANG Hong-xia, LINAG Wei, ZHAO Qi, et al. Microstructure and Mechanical Properties of the As-cast and ECAPed Mg-Al Binary Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(11): 2005-2007.
- [18] KIM S K. Surface Treatment Method of Copper Foil with Silane Coupling Agent: United States, 6878261[P]. 2005-04-12.