

# AZ91D 镁合金酸性钒/锆酸盐转化膜的制备

郝建军, 代肇一, 王薪惠, 尹鸿鸽

(沈阳理工大学, 沈阳 110159)

**摘要:** 目的 提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性能。方法 用新型的酸性钒/锆酸盐体系在镁合金表面制备化学转化膜, 并研究转化膜的最佳工艺条件。选取偏钒酸钠、六氟锆酸以及氟化氢铵在镁合金表面制备钒/锆酸盐转化膜。使用电化学工作站, 分别测试转化膜的电化学交流阻抗曲线 (EIS)、Tafel 极化曲线、腐蚀电流、极化电阻, 使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜层的主要成分, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对转化膜的微观形貌进行分析。**结果** 在镁合金表面成功制备钒/锆酸盐转化膜, 其膜层颜色为灰褐色且致密、光滑、平整。该转化膜使镁合金的耐盐雾时间从 0.2 h 增加到 4.5 h, 腐蚀电流降至  $1.883 \times 10^{-5}$  A, 极化电阻增加到  $2200 \Omega$ 。钒/锆酸盐转化膜的主要组成为  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 。同时钒/锆酸盐转化膜的微观形貌显示出, 该转化膜由两层膜层构成, 底层为带有龟裂状的膜层, 顶层是带有颗粒状的化合物。**结论** 酸性钒/锆酸盐转化膜可以提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性。

**关键词:** 镁合金; 钒/锆酸盐; 酸性体系; 化学转化膜; 耐蚀性; 偏钒酸钠; 六氟锆酸

**中图分类号:** TG174.45   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0201-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.030

## Preparation of Acidic Vanadium/Zirconate Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy

HAO Jian-jun, DAI Zhao-yi, WANG Xin-hui, YIN Hong-kun

(Shenyang Ligong University, Shenyang 100159, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. A new type of acidic vanadium/zirconate system was used to prepare chemical conversion coatings on the surface of magnesium alloy, and optimum technological conditions of conversion coatings were studied. The acid vanadate/zirconate conversion coatings were prepared on the surface of magnesium alloy by using sodium vanadate, hexafluorozirconic acid and ammonium fluoride. Electrochemical workstation was applied to evaluate electrochemical ac impedance curve (EIS), Tafel polarization curve, corrosion current and polarization resistance of the conversion coatings. The main constituents of the coatings were analyzed with X-ray diffractometer (XRD). Microstructure of the conversion coatings was analyzed with scanning electron microscope (SEM). The vanadium/zirconate conversion coatings were successfully prepared on the surface of magnesium alloy. The film layers were grayish, dense and smooth, which made salt fog resistance duration of magnesium alloy increase from 0.2 h to 4.5 h, corrosion current decrease to  $1.883 \times 10^{-5}$  A and polarization resistance increase to  $2200 \Omega$ . The main constituents of vanadium/zirconate conversion coatings were  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$  and  $\text{MgF}_2$ . Meanwhile, the microstructure of vanadium/zirconate conversion coatings showed that the conversion coatings were composed of two layers of films, the bottom layer was polygonal film layer, and top layer was granular compound. The acidic vanadate/zirconate conversion coatings can improve corrosion resistance of AZ91D

收稿日期: 2017-10-27; 修订日期: 2018-01-08

Received: 2017-10-27; Revised: 2018-01-08

作者简介: 郝建军 (1970—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: HAO Jian-jun (1970—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

magnesium alloy successfully.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; vanadate/zirconate; acid system; chemical conversion coatings; corrosion resistance; sodium metavanadate; hexafluorozirconic acid

合金的发展与应用对于重工业而言无异于人体心脏，其地位显而易见。而镁合金无论从密度、硬度，或是减振、防磁等方面，较其他合金又具有突出的优越性，也因其卓著的性能使之成为合金界的翘楚<sup>[1]</sup>，但换言之，其兼具金属材料所难以规避的易蚀等问题<sup>[2-3]</sup>，制约了镁合金的使用期限。虽然镁合金中的镁亲氧且化学性质较活泼，在自然气氛中易于生成氧化膜，但其所提供的保护不足以达到耐蚀的最终目的<sup>[4-5]</sup>。如今为进一步扩宽镁合金的应用范围，研究者着眼于对镁合金进行化学处理，并在其表面生成转化膜，一定程度上提高了其耐蚀性<sup>[6-9]</sup>。作为化学转化膜，膜层的外观形貌、组织结构、膜层质量、与基体的结合力都是衡量其提升基体耐蚀性的标准。钒酸盐作为一种环境友好的防腐缓蚀剂，可以在多种金属表面上实现良好的钝化效果<sup>[10-12]</sup>，作为新型化学转化处理技术缓解了各国工业生产、研究的防腐需求<sup>[13-14]</sup>。在防腐的过程中，偏钒酸盐能够抑制氯离子进入膜层内部，起到缓蚀的作用<sup>[15]</sup>。

本实验在众多转化膜类型中，选取钒/锆酸盐体系，重在分析研究偏钒酸钠、六氟锆酸的使用剂量以及转化时间、转化温度对膜层耐蚀性的影响。以中性盐雾实验、电化学性能测试作为表征手段，以测试结果为根据，直接证明了钒/锆酸盐转化膜可明显提高基体的耐蚀性，同时通过 XRD 与 SEM 研究了钒/锆酸盐转化膜的组成与微观结构。

## 1 实验部分

### 1.1 钒/锆酸盐转化膜的制备

本实验采用 AZ91D 镁合金，成分见表 1，规格为 2 mm×3 mm×0.5 mm，转化膜的制备工艺流程：碱洗除油（金属洗涤剂 5%，80 °C，1 min）→热水洗（60 °C，10 s）→纯水洗（常温，10 s）→活化（HF 0.1 mol/L，25 °C，1 min）→纯水洗（常温，10 s）→转化膜的制备（30~70 °C，20~60 min）→纯水洗（常温，10 s）→烘干（50 °C）。转化液成分为：偏钒酸

钠（NaVO<sub>3</sub>）2~10 g/L，六氟锆酸（H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>）1~9 g/L，氟化氢铵（NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>）1.2 g/L，硝酸根（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）适量。

### 1.2 性能测试

采用中性盐雾试验（NSS），用 5%NaCl 溶液测试钒/锆酸盐转化膜耐蚀性。采用 CHI650E 型电化学工作站，以 3.5%NaCl 溶液为电解质溶液，采用三电极体系对磷化膜进行 Tafel 曲线测试和交流阻抗测试（EIS）：以 251 型铂电极作为辅助电极，801 型饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，制备的镁合金钒/锆酸盐转化膜试样作为工作电极。采用岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪（铜靶），在扫描速度为 4 (°)/min、扫描角度范围为 15°~85° 的条件下，对钒/锆酸盐转化膜层的主要成分进行定性分析。采用 TESCAN 公司 VEGA3 XMU 型扫描电子显微镜测试钒/锆酸盐转化膜的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偏钒酸钠浓度对钒/锆酸盐转化膜耐蚀性的影响

选取 2、4、6、8、10 g/L 作为偏钒酸钠的浓度梯度，在转化温度为 40 °C、转化时间为 30 min、六氟锆酸质量浓度为 2 g/L 的条件下，考查偏钒酸钠浓度对膜层试样盐雾腐蚀时间的影响（表 2），得到偏钒酸钠的最优浓度。由表 2 可知，偏钒酸钠浓度对膜层的形成影响较大。随着偏钒酸钠用量的改变，钒/锆酸盐转化膜的外观出现了由疏松到光滑致密再到粗糙的过程。综合考虑，偏钒酸钠的最优质量浓度为 4 g/L，此时耐盐雾时间可达 2 h。

结合图 1、图 2 和表 3 可知，随着偏钒酸钠浓度的增加，镁合金耐蚀性先增强后减弱。这是因为当偏钒酸钠浓度过低时，溶液中的 VO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度过低，反应进行缓慢；但当偏钒酸钠浓度过高时，随着反应的进行，VO<sub>3</sub><sup>-</sup>的水解反应加剧，阻碍反应进行。同时，由偏钒酸根离子浓度过高对镁合金有一定的活化作

表 1 AZ91D 镁合金成分含量表  
Tab.1 Composition content table of AZ91D magnesium alloy

Element	Mg	Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Ca	Fe
Content/wt%	Bal.	8.77	0.74	0.18	0.001	0.001	<0.01	<0.01

表 2 偏钒酸钠浓度对膜层耐蚀性的影响

Tab.2 Corrosion resistance of the coatings treated with different amounts of sodium vanadate

Sodium metavanadate/(g·L <sup>-1</sup> )	Coatings appearance	Coatings colour	Salt spray corrosion time/h
2	Loose	Gray	0.5
4	Dense and smooth	Gray	2.0
6	Dense	Gray	1.8
8	Dense	Yellowish-white	1.3
10	Rough	Yellowish-white	1.3
Raw material		Silvery white	0.2

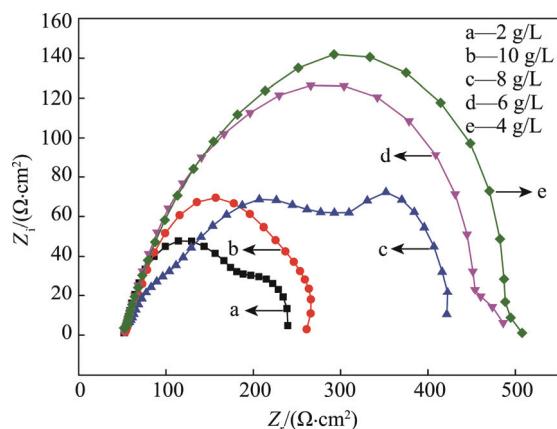


图 1 不同偏钒酸钠浓度下的交流阻抗

Fig. 1 AC impedance curve under different concentration of sodium vanadate

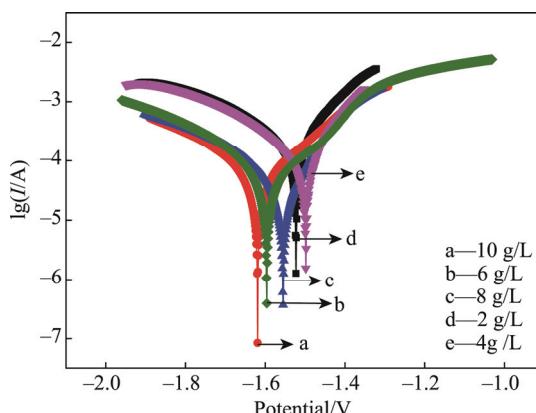


图 2 不同偏钒酸钠浓度下的极化曲线

Fig. 2 Polarization curve under different concentration of sodium vanadate

表 3 偏钒酸钠浓度对极化数据的影响

Tab.3 Polarization data under different concentration of sodium vanadate

Sodium metavanadate/(g·L <sup>-1</sup> )	$I_{corr}/(\times 10^{-5} A)$	$E_{corr}/V$	$R_p/\Omega$
2	9.391	-1.5236	495
4	5.195	-1.4766	896
6	6.202	-1.5560	762
8	6.404	-1.5876	609
10	9.451	-1.5526	559

用, 因此镁合金的耐蚀性有所降低。最终选定偏钒酸钠的质量浓度为 4 g/L, 此时的耐盐雾时间可达 2.5 h, 腐蚀电流为  $5.196 \times 10^{-5} A$ , 极化电阻为  $896 \Omega$ 。

## 2.2 六氟锆酸浓度对钒/锆酸盐转化膜耐蚀性的影响

选取 1、3、5、7、9 g/L 作为六氟锆酸的浓度梯度, 在偏钒酸钠质量浓度为 4 g/L、转化温度为 40 °C、转化时间为 30 min 的条件下, 考查六氟锆酸浓度对膜层试样盐雾腐蚀时间的影响(表 4), 得到六氟锆酸的最优浓度。结合图 3、图 4 和表 5 可知, 六氟锆酸用量对钒/锆酸盐转化膜的影响趋势显而易见, 六氟锆酸用量的增加使膜层的质量得以提高, 膜层结晶紧密, 避免了盐雾侵蚀, 延长了耐盐雾时间, 从而提高了膜层的耐蚀性。但六氟锆酸的浓度并非越高越好, 当六氟锆酸浓度较低时, 溶液 pH 值较高, 酸性较低, 镁合金的反应不够充分, 因此膜层不均匀, 此时膜层的耐蚀性较差; 当六氟锆酸浓度较高时, 由于六氟锆酸酸性较强, 在一定程度上会活化镁合金, 加速镁合金的腐蚀速度。因此选定六氟锆酸的质量浓度为 5 g/L, 此时的耐盐雾时间可达 2.5 h, 腐蚀电流为  $5.556 \times 10^{-5} A$ , 极化电阻为  $930 \Omega$ 。

表 4 六氟锆酸浓度对膜层耐蚀性的影响

Tab.4 Corrosion resistance of the coatings treated with different amounts of hexafluorozirconic acid

Hexafluorozirconic acid/(g·L <sup>-1</sup> )	Coatings appearance	Coatings colour	Salt spray corrosion time/h
1	Smooth	Pale white	0.6
3	Dense	Pale white	1.0
5	Dense and smooth	Brown	2.5
7	Loose	Brown	1.7
9	Appears pinhole	Brown	1.1

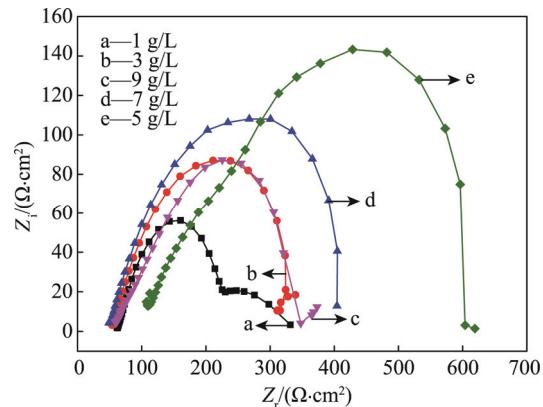


图 3 不同六氟锆酸浓度下的交流阻抗

Fig.3 AC impedance curve under different concentration of hexafluorozirconic acid

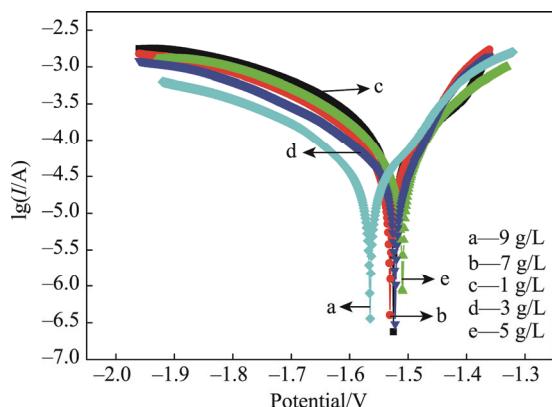


图4 不同六氟锆酸浓度下的极化曲线

Fig.4 Polarization curve under different concentration of hexafluorozirconic acid

**表5 六氟锆酸浓度对极化数据的影响**  
**Tab.5 Polarization data with different amounts of hexafluorozirconic acid**

Hexafluorozirconic acid/(g·L <sup>-1</sup> )	$I_{corr}/(\times 10^{-5} A)$	$E_{corr}/V$	$R_p/\Omega$
1	8.637	-1.5760	393
3	7.071	-1.5653	728
5	5.556	-1.5619	930
7	6.348	-1.5387	913
9	6.937	-1.6136	798

### 2.3 转化温度对钒/锆酸盐转化膜耐蚀性的影响

选取的反应温度为30~70℃,在偏钒酸钠质量浓度为4 g/L、六氟锆酸质量浓度为5 g/L、反应时间为30 min的条件下,考查转化温度对膜层试样盐雾腐蚀时间的影响(表6),确定最优转化温度。由图5、图6和表7可知,温度对钒/锆酸盐转化膜有一定影响,不同温度下的阻抗弧及极化曲线彼此贴近,没有明显差别。但经过盐雾试验后发现,50℃下的耐盐雾时间最优可以达到3.1 h,其中低温时的反应活化能较低,因此反应速度慢,导致镁合金表面反应不完整,

**表6 转化温度对膜层耐蚀性的影响**  
**Tab.6 Corrosion resistance of coatings surface treated with different temperature**

Temperature / °C	Coatings appearance	Coatings colour	Salt spray corrosion time/h
30	Smooth	Hoary	1.6
40	Dense	Brown	2.5
50	Dense and smooth	Brown	3.1
60	Smooth	Hoary	2.0
70	Loose and rough	Hoary	1.0

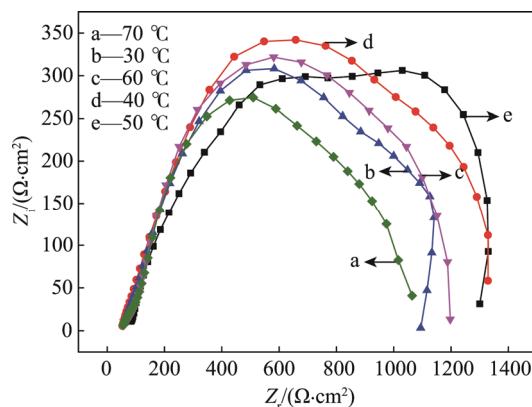


图5 不同转化温度下的交流阻抗

Fig. 5 AC impedance curve under different temperature treatments

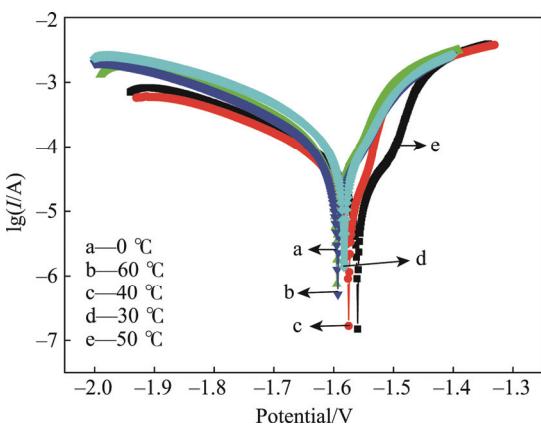


图6 不同转化温度下的极化曲线

Fig. 6 Polarization curve under different temperature treatments

**表7 转化温度对极化数据的影响**  
**Tab.7 Polarization data under different temperature treatments**

Temperature/ °C	$I_{corr}/(\times 10^{-5} A)$	$E_{corr}/V$	$R_p/\Omega$
30	6.379	-1.5191	878
40	5.437	-1.5317	978
50	2.740	-1.5189	1355
60	5.183	-1.5429	1013
70	7.172	-1.5265	743

堆积在表面的反应产物不够致密,膜层的耐蚀性能较差;但当温度逐渐升高后,偏钒酸钠开始出现变性,溶液从金黄色开始微微发橙色,这时表面成膜反应速度降低,成膜不完整。因此最终选定钒/锆酸盐转化膜的转化温度为50℃,此时腐蚀电流为 $2.740 \times 10^{-5}$  A,极化电阻为1355 Ω。

### 2.4 转化时间对钒/锆酸盐转化膜耐蚀性的影响

选取转化时间为20~60 min,在偏钒酸钠质量浓度为4 g/L、六氟锆酸质量浓度为5 g/L、转化温度为50℃的条件下,考查转化时间对膜层试样盐雾腐蚀

时间的影响(表 8), 确定最优转化时间。从图 7、图 8 和表 9 中可以看出, 转化时间对钒/锆酸盐转化膜的耐蚀性影响较大。这是由于当反应时间较短时, 镁合金与溶液反应不充分, 膜层不完整; 当反应时间过长时, 由于溶液的 pH 值较低, 酸性较强, 表面制备的转化膜会发生一定的腐蚀溶解, 这样转化膜的厚度会有一定程度的降低, 并且会造成转化膜表面呈现不致密的现象, 在很大程度上降低膜层的耐蚀性。因此选择钒/锆酸盐转化膜转化时间为 40 min, 此时能达到的盐雾时间为 4.5 h, 腐蚀电流为  $1.883 \times 10^{-5} \text{ A}$ , 极化电阻为  $2200 \Omega$ 。

表 8 转化时间对膜层耐蚀性的影响

Tab.8 Corrosion resistance of coatings surface under different reaction time

Time/min	Coatings appearance	Coatings colour	Salt spray corrosion time/h
20	Smooth	Gray	1.0
30	Dense	Brown	3.1
40	Dense and smooth	Taupe	4.5
50	Smooth	Taupe	2.0
60	Loose and rough	Taupe	1.5

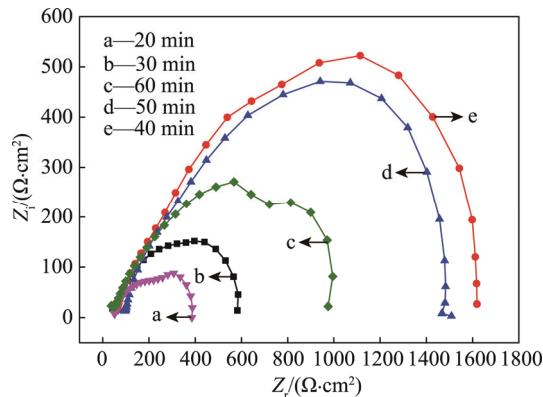


图 7 不同转化时间下的交流阻抗

Fig. 7 AC impedance curve under different time treatments

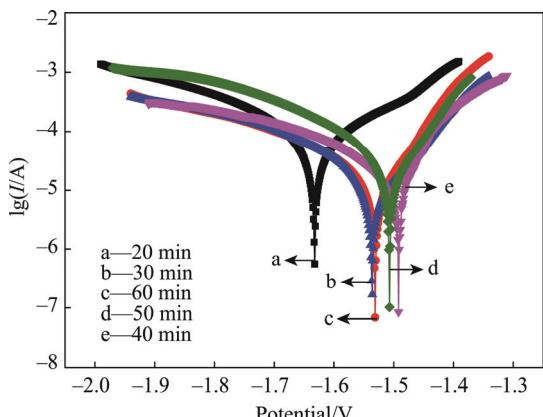


图 8 不同转化时间下的极化曲线

Fig. 8 Polarization curve under different time treatments

表 9 转化时间对极化数据的影响  
Tab.9 Influence of conversion time on polarization data

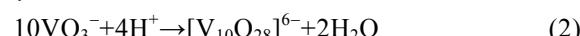
Time/min	$I_{corr}/(\times 10^{-5} \text{ A})$	$E_{corr}/\text{V}$	$R_p/\Omega$
20	7.237	-1.5699	764
30	2.731	-1.5571	1831
40	1.883	-1.5359	2200
50	5.107	-1.5234	1032
60	7.237	-1.5439	790

## 2.5 钒/锆酸盐转化膜的 XRD 分析

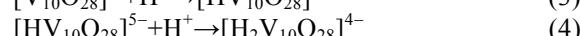
图 9 为 AZ91D 镁合金钒/锆酸盐转化膜的 XRD 图谱。根据图 9 所示, 镁合金钒/锆酸盐转化膜的主要成分为  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 。钒/锆酸盐转化膜的反应机理如下。



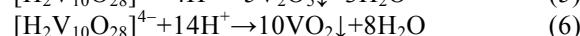
在酸性条件下,  $\text{VO}_3^-$  会经脱水缩合形成多钒酸根离子:



接着在酸性条件下, 多钒酸根离子会捕获  $\text{H}^+$  而发生如下反应:



由于六氟锆酸酸性较强,  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$  会在酸化的条件下进一步脱水氧化成为  $\text{V}_2\text{O}_5$  以及  $\text{VO}_2$ , 其反应机理如下:



对于六氟锆酸则发生如下反应:

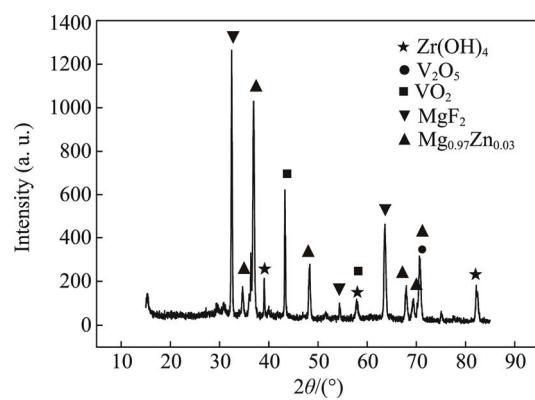
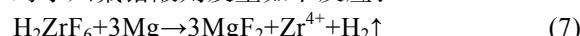


图 9 钒/锆酸盐转化膜 XRD 图谱  
Fig.9 XRD spectra of vanadium/zirconium conversion coating

## 2.6 钒/锆酸盐转化膜的微观形貌

图 10 为 AZ91D 镁合金钒/锆酸盐转化膜的 SEM 照片, 可知钒/锆酸盐转化膜由两层复合而成, 首层为在基体表面生成的龟裂状底层膜层, 次层呈现为分散着的颗粒状化合物。

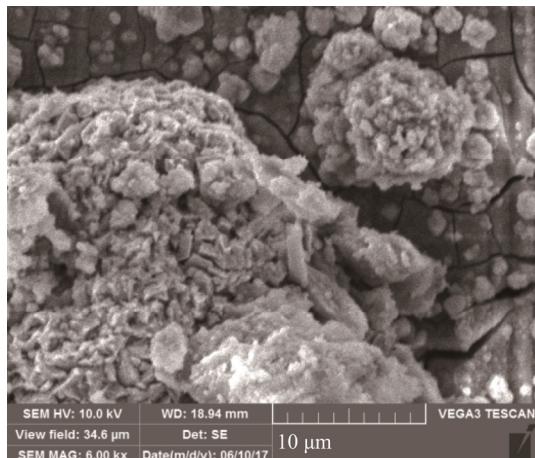


图 10 钒/锆酸盐转化膜的 SEM 照片

Fig.10 SEM of vanadium/zirconium conversion coatings

### 3 结论

1) 制备转化膜的最优工艺参数为：偏钒酸钠 4 g/L，六氟锆酸 5 g/L，转化温度 50 °C，转化时间 40 min。

2) 最优工艺条件下，钒/锆酸盐转化膜的耐盐雾时间可达 4.5 h，腐蚀电流为  $1.883 \times 10^{-5}$  A，极化电阻为  $2200 \Omega$ 。

3) 钒/锆酸盐转化膜的主要成分为  $Zr(OH)_4$ 、 $V_2O_5$ 、 $VO_2$ 、 $MgF_2$ ，且微观结构表明膜层由两层膜层组成——底层为龟裂状膜层，顶层为团状化合物。

### 参考文献：

- [1] 赵明, 吴树森, 罗吉荣, 等. 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): 328-329.  
ZHAO Ming, WU Shu-sen, LUO Ji-rong, et al. Process for Phosphate-Permanganate Conversion Coating of Mg-alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 328-329.
- [2] 钱伯章. 合理采用防腐蚀技术可免近半损失[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008(3): 40.  
QIAN Bo-zhang. Reasonable Use of Anti-corrosion Technology Can Avoid the Loss of Nearly Half[J]. Corrosion and Protection in Petrochemical Industry, 2008(3): 40.
- [3] HAMDY A S, DOENCH I, MHWALD 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): 686-692.
- [4] 于湘, 王君, 杨黎晖, 等.  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  柱撑纳米水滑石在 AZ31 镁合金有机防腐涂层中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(9): 50-53.  
YU Xiang, WANG Jun, YANG Li-hui, et al. Application of Nano-sized  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  Pillared Hydrotaicite in Organic Anticorrosion Coating for AZ31 Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(9): 50-53.
- [5] 姜丽丽, 郭瑞光. AZ31B 镁合金无铬转化膜的制备及性能[J]. 材料保护, 2012, 45(7): 31-33.  
JIANG Li-li, GUO Rui-guang. Preparation of Chromate-free Conversion Coating on Magnesium Alloy and Evaluation of Its Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(7): 31-33.
- [6] 赵晴, 王帅星, 朱文辉, 等. AZ91D 镁合金钒酸盐转化膜的最佳制备工艺[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 30-32.  
ZHAO Qing, WANG Shuai-xing, ZHU Wen-hui, et al. Optimal Preparation Technology of Vanadate Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Protection, 2011, 44(2): 30-32.
- [7] 赵明, 何广平, 孙德辉. AZ91D 镁合金多元转化膜结构及耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 28-30.  
ZHAO Ming, HE Guang-ping, SUN De-hui. Study on the Structure and Corrosion Resistance of Multi-elements Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 28-30.
- [8] BANDYOPADHYAY N, JHA G, SINGH A K, et al. Corrosion Behaviour of Galvannealed Steel Sheet[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14-15): 4312-4319.
- [9] 卫英慧, 许并社. 镁合金腐蚀防护的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.  
WEI Ying-hui, XU Bing-she. The Theory and Practice of Magnesium Alloy Corrosion Protection[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [10] HAMDY A S, BUTT D P. Novel Anti-corrosion Nano-sized Vanadia-based Thin Films Prepared by Sol-Gel Method for Aluminum Alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 181(1): 76-80.
- [11] 罗小萍, 夏兰廷, 臧东勉. 镁合金表面化学转化处理研究现状[J]. 铸造设备与工艺, 2007(2): 44-47.  
LUO Xiao-ping, XIA Lan-ting, ZANG Dong-mian. Chemical Surface Treatment of Magnesium Alloys Research Status[J]. Foundry Equipment and Technology, 2007(2): 44-47.
- [12] 王辰浩, 夏兰廷, 臧东勉, 等. AZ91D 镁合金表面无铬化学转化膜的研究[J]. 铸造设备与工艺, 2008, 29(3): 307-309.  
WANG Chen-hao, XIA Lan-ting, ZANG Dong-mian, et al. Non-chrome Chemical Conversion Coating on Surface of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Foundry Equipment and Technology, 2008, 29(3): 307-309.
- [13] 韩强, 郭瑞光. AZ31B 镁合金表面钒/锆复合转化膜[J]. 材料保护, 2014, 47(5): 4-7.  
HAN Qiang, GUO Rui-guang. Preparation of Vanadium/Zirconium Composite Conversion Coating on AZ31B Mg Alloy and Evaluation of Its Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Protection, 2014, 47(5): 4-7.
- [14] 许乔瑜, 左茜. 热浸镀锌层表面偏钒酸盐转化膜[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(1): 34-36.  
XU Qiao-yu, ZUO Qian. Metavanadate Conversion Coating on the Surface of Hot-dip Galvanized Coating [J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(1): 34-36.
- [15] 翟丽军, 胡志勇, 牛宇岚. 电导率法对偏钒酸铵在草酸溶液中的溶解研究[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1032-1034.  
ZHAI Li-jun, HU Zhi-yong, NIU Yu-lan. The Solubility of Ammonium Metavanadate in Oxalic Acid Solution by Conductivity Method[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(9): 1032-1034.