

# 镁合金表面腐蚀防护技术研究进展

夏先朝<sup>1</sup>, 潘玥<sup>1</sup>, 袁杏<sup>1</sup>, 聂敬敬<sup>1</sup>, 孙京丽<sup>1</sup>, 袁勇<sup>1</sup>, 董泽华<sup>2</sup>

(1.上海航天精密机械研究所, 上海 201600; 2.华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

**摘要:** 镁合金较差的耐腐蚀性能限制了其大规模应用。利用表面腐蚀防护技术可以有效改善镁合金的耐蚀性能, 延长镁合金的服役寿命。因此, 可靠的表面腐蚀防护技术是突破镁合金应用瓶颈的关键。从镁合金表面腐蚀防护技术的分类入手, 阐述了各种防护技术的基本原理。在此基础上, 综述了近年来镁合金腐蚀防护技术的研究进展, 包括电化学方法、化学方法及其他表面腐蚀防护方法等, 阐明了各种技术的优缺点及适用范围, 并对镁合金表面防护技术的发展趋势进行了展望。经过多年的发展, 镁合金表面防护技术的理论研究和应用日臻完善, 现有的表面防护方法一定程度上都能为镁合金基体提供腐蚀防护作用。然而, 随着镁合金应用范围的扩展, 相关结构件常会面临恶劣的服役环境。因此, 单一的表面腐蚀防护技术已经很难满足工业领域对镁合金材料的迫切需求, 多种表面处理技术联合制备的复合涂层具有广阔的应用前景。镁合金表面防护技术当前正朝着功能化和智能化的复合涂层方向发展, 同时对制备工艺的安全环保性也提出了更高要求。未来除了保证高耐蚀性外, 开发多功能智能涂层对提升防护层的长效防护能力、拓宽镁合金的应用范围具有重大的现实和长远意义。

**关键词:** 镁合金; 耐腐蚀性; 表面防护; 复合涂层; 功能涂层; 智能涂层

**中图分类号:** TL214.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0037-14

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.004

## Research Progress of Surface Corrosion Protection Technology for Mg Alloys

XIA Xian-chao<sup>1</sup>, PAN Yue<sup>1</sup>, YUAN Xing<sup>1</sup>, NIE Jing-jing<sup>1</sup>, SUN Jing-li<sup>1</sup>, YUAN Yong<sup>1</sup>, DONG Ze-hua<sup>2</sup>

(1. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT:** The relatively high corrosion susceptibility of Mg alloys seriously restricts their large-scale use. Surface corrosion protection technologies are used to improve the corrosion resistance and prolong the service life of Mg alloys. Hence, use of reliable surface corrosion protection coatings is the key to break through the bottleneck of Mg alloy application. Starting from the classification of surface corrosion protection technologies for Mg alloys, the basic principles of various protection technologies were expounded, and the advantages, disadvantages and application scope of various technologies were clarified.

收稿日期: 2022-05-16; 修订日期: 2023-01-05

Received: 2022-05-16; Revised: 2023-01-05

基金项目: 上海航天精密机械研究所自主研发项目

Fund: Independent Research and Development Project of Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute

作者简介: 夏先朝 (1995—), 男, 硕士。

Biography: XIA Xian-chao (1995-), Male, Master.

通讯作者: 孙京丽 (1985—), 女, 博士。

Corresponding author: SUN Jing-li (1985-), Female, Doctor.

引文格式: 夏先朝, 潘玥, 袁杏, 等. 镁合金表面腐蚀防护技术研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 37-50.

XIA Xian-chao, PAN Yue, YUAN Xing, et al. Research Progress of Surface Corrosion Protection Technology for Mg Alloys[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 37-50.

By comparing those surface corrosion protection technologies and introducing relevant research progress in China and abroad, the direction of future development was pointed out, which provided theoretical basis and technical support for the development of high-quality, multi-functional and anti-corrosive coatings for Mg alloys.

The research progress of corrosion protection technology for Mg alloys in recent years is reviewed, including electrochemical methods, chemical methods and other surface corrosion protection methods. Among them, the inherent defects of chemical conversion, anodic oxidation and micro-arc oxidation lead to great loss of corrosion protection performance and durability, and these coatings are rarely used as the final protective layer. Electroless plating/electroplating process has high difficulty and cost in recovery of treatment solution and plating solution, and it is easy to react with Mg alloy substrate, resulting in loose coating structure, which affects the corrosion resistance. Laser treatment, particle injection, vapor deposition, spraying and other technologies require higher equipment and cost more.

After years of development, the theoretical research and application of surface protection technologies for Mg alloys have been gradually perfected, and existing surface protection methods can provide corrosion protection for Mg alloys to a certain extent. However, with the expansion of Mg alloy applications, related structural parts face harsh service environments frequently. Therefore, single surface corrosion protection technology is difficult to satisfy the urgent demand for Mg alloys in the industrial field, and the composite coatings prepared by a combination of multiple surface treatment technologies have broad prospects. Nowadays, the surface protection technology of Mg alloys is developing in the direction of functional and intelligent composite coatings, and puts forward higher requirements in the safety and environmental protection of preparation process. In the future, in addition to ensuring high corrosion resistance, the development of multi-functional intelligent coatings is of great practical and long-term significance to improve the long-term protection of protective layer and broaden the application range of Mg alloys.

**KEY WORDS:** Mg alloys; corrosion resistance; surface protection; composite coatings; functional coatings; intelligent coatings

镁在地壳中含量丰富、密度小（约为钢的 1/4，铝的 1/3）、比强度大于钢和铝、减震性能优异、铸造性好，广泛应用于航空、航天、高铁和汽车等行业<sup>[1]</sup>，是目前装备制造业轻量化发展的首选材料，且镁合金在循环利用及节能减排等方面具有显著优势。然而，镁及镁合金的化学和电化学活性高、稳定性差、电极电位非常低（镁的电极电位为 $-2.34\text{ V}$ ）<sup>[2]</sup>、耐腐蚀性能差，在实际应用环境中很容易被氧化，很大程度上缩短了镁合金的使用寿命，限制了其应用。提高镁合金的耐腐蚀性能已经成为镁合金应用中亟待解决的问题，也是镁合金研究的热点之一。

研究表明，影响镁合金耐蚀性的因素主要有镁合金本体的合金成分、显微组织及外部的腐蚀环境<sup>[3]</sup>。镁合金中的一些重金属杂质（Ni、Fe、Cu 等）固溶度较低，往往会在镁合金中形成金属间化合物并与镁构成微电池，造成镁合金的电偶腐蚀<sup>[4]</sup>。此外，镁合金的熔炼工艺会影响其显微组织，进而影响其耐腐蚀性能，例如，快速凝固有利于镁合金中元素和组织的均匀分布，从而有效抑制电偶腐蚀，提升镁合金的耐蚀性；另有研究表明，晶粒细化能够降低镁合金的腐蚀速率<sup>[5]</sup>。对于不同的腐蚀环境，镁合金的腐蚀行为差异较大，在大多数含有机物及干燥的大气环境中，镁合金腐蚀速率很慢，而在潮湿的大气或含  $\text{Cl}^-$  的溶液中则会发生严重的局部腐蚀<sup>[3]</sup>。

针对上述影响镁合金腐蚀行为的因素，提高镁合金耐腐蚀性能的途径有以下 3 种：1）净化镁合金成

分，尽可能减少镁合金中的有害杂质元素；2）优化熔炼和热处理工艺，改善镁合金的显微组织；3）对镁合金进行表面改性或涂层处理，避免镁合金基体与腐蚀介质的直接接触。其中，净化合金成分和改善显微组织对镁合金耐蚀性的提升效果十分有限；而表面防护层能够阻碍镁合金与腐蚀介质的接触，延缓腐蚀介质的渗透，进而抑制镁合金基体的阳极溶解过程与阴极析氢过程，从而降低镁合金的腐蚀速率，起到较好的防护作用。表面防护技术是一种比较简单有效的能够提高金属耐腐蚀性能的方法，因此，镁合金材料在实际应用中通常通过表面防护技术来延长其使用寿命，表面防护也成为了目前镁合金应用研究的重中之重。文中总结了近年来镁合金常用的表面防护方法，并对镁合金表面防护技术的研究方向和发展趋势进行了展望。

## 1 电化学方法

电化学方法利用电极反应在工件表面形成镀层，从而赋予工件耐腐蚀、耐机械刮擦等优异性能。常见的镁合金电化学表面腐蚀防护技术主要有电化学沉积、阳极氧化及微弧氧化等。

### 1.1 电化学沉积

电化学沉积是指在外加电场的作用下，通过电解质溶液中正负离子的迁移并在电极上发生得失电子

的氧化还原反应而形成镀层的技术。利用该技术可灵活制备多种镀层, 如纯金属、二元/多元合金、金属-氧化物复合镀层等, 通过调节镀液组分、pH 值、电流密度等参数可以调节所制备镀层的微观组织结构与性能。柴泽等<sup>[6]</sup>采用电沉积技术在 AZ63 镁合金表面制备了 Cu/Ni-Co-Cu 镀层, 结果显示, 镀层试样在盐雾中保存 40 d 后依然保持表面光亮, 无明显腐蚀痕迹, 且表面硬度大大提高, 可达 481HV。Zhang 等<sup>[7-8]</sup>在预镀锌后的镁合金表面进行了熔盐电镀铝锰试验, 结果表明, 中间镀锌层提高了涂层与基体的结合力, 且电镀铝锰后的试样自腐蚀电位大幅正移, 耐蚀性得到了提高。Zhang 等<sup>[9]</sup>在 AZ91D 镁合金表面制备了耐腐蚀性能良好的 Cu/Ni-P 镀层, 其中, Cu 镀层作为保护性底层, Ni-P 镀层随着 P 含量的增大逐渐转变为非晶结构, 耐腐蚀性能提高, 电沉积后镁合金的腐蚀电流密度降低了近 2 个数量级。

采用电化学沉积技术可以在镁合金表面制备金属镀层, 金属镀层具有良好的塑性、导电和导热性能, 在有效防止镁合金腐蚀的同时不会改变其金属特性, 因而具有广阔的应用前景。

## 1.2 阳极氧化

阳极氧化是一种比较成熟的表面处理技术, 其原理是以待处理的镁合金工件作为阳极, 并浸入配制的电解液中, 施加电流在基体表面强制产生氧化膜。氧化膜的性质可通过调节电参数 (电流密度、电压等) 及电解液配方等条件进行优化。从镁合金阳极氧化的发展历程来看, 影响阳极氧化膜层性能的因素主要有:

1) 电参数是影响镁合金阳极氧化膜层性能的关键因素之一<sup>[10]</sup>。目前, 镁合金的阳极氧化大多采用直流电源, 虽然得到的氧化膜耐蚀性较好, 但是直流电容易导致 OH<sup>-</sup> 富集, 使膜层中生成大量的 Mg(OH)<sub>2</sub>, 导致膜层稳定性变差。为了克服直流电的弊端, 研究者们开始将交流和脉冲电源用于镁合金的阳极氧化工艺中。吴昌胜等<sup>[11]</sup>采用交流电模式对 AZ31 镁合金进行阳极氧化, 得到的氧化膜层厚度为 22 μm, 耐中性盐雾 (质量分数为 3.5% 的 NaCl) 超过 300 h, 耐蚀性大幅提高。邓妹皓等<sup>[12]</sup>发现, 脉冲电源模式可以提高阳极氧化膜层的质量, 耐蚀性更好, 如图 1 所示。

2) 电解液成分是影响阳极氧化成膜过程和膜层性能的另一个重要因素<sup>[13]</sup>。目前, 镁合金的阳极氧化有酸性和碱性 2 种电解液体系, 但传统的阳极氧化电解液中含 Cr<sup>6+</sup> 和 F, 存在环境污染问题。因此, 研究者们纷纷致力于开发绿色环保型阳极氧化工艺, 如使用 NaOH-Al(OH)<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaOH-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 等无 Cr 环保型电解液<sup>[14-15]</sup>, 解决了传统阳极氧化电解液的环境污染问题。

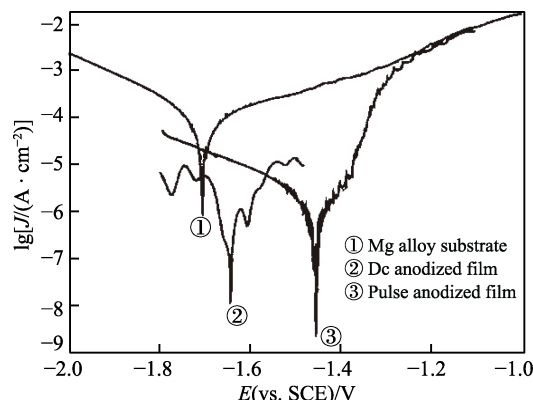


图 1 不同条件下氧化膜的极化曲线<sup>[12]</sup>

Fig.1 Polarization curves of anodized films formed under different conditions<sup>[12]</sup>

3) 此外, 合金相对阳极氧化成膜也有一定影响。不同合金相表面的阳极氧化膜生长难易程度、生长速率、微观形貌及耐蚀性能有很大不同。Shi 等<sup>[16]</sup>研究发现, α 相表面生长的阳极氧化膜厚度更大, 孔径更小, 而 β 相表面生长的阳极氧化膜厚度薄, 孔隙不规则。Lv 等<sup>[17]</sup>发现, 不同相的电化学活性不同, 导致其电场分布不均匀, α/β 相界面处的膜层不均匀, 甚至会形成高密度的“贯穿孔”, 而且 β 相相对比较稳定, 需要更大的能量才能成膜, 因此, 其形成的膜层孔径比 α 相上的大。

相较于化学转化膜, 阳极氧化膜无论在硬度、耐磨性、耐蚀性还是结合力等方面都更有优势, 使得阳极氧化成为镁合金工业化中广泛应用的防护手段。然而, 镁合金阳极氧化技术存在的电场分布不均匀问题造成阳极氧化膜层性质不均匀, 力学性能降低, 使得阳极氧化技术很难满足工业应用中的一些特殊需求。为此, 研究人员经过不断努力, 在阳极氧化的基础上成功开发出了更先进的微弧氧化技术。

## 1.3 微弧氧化

微弧氧化又称为等离子体电解氧化, 是一种在镁、铝、钛等金属表面原位生长陶瓷层的技术。相比于阳极氧化, 微弧氧化工作电压更高, 电流密度更大, 氧化过程中会产生瞬间高温将金属氧化烧结, 从而在基体表面形成一层高硬度的陶瓷氧化膜, 膜层厚度可控, 耐磨性和耐腐蚀性也更优异, 广泛应用于航空、航天、机械及电子等领域。微弧氧化突破了传统阳极氧化工作电压的限制, 采用高压脉冲模式, 在金属表面生成氧化膜并击穿产生剧烈的微弧放电, 放电产生的瞬间高温将氧化膜烧结熔化, 在电解液的冷凝下生成电解液元素掺杂改性的金属陶瓷氧化膜<sup>[18-19]</sup>。相对于化学转化、阳极氧化等其他表面处理技术, 微弧氧化工艺简单环保、涂层结构可设计性强, 引起了学术界与工程界的极大关注。经过多年的发展和改进, 微弧氧化已经成为一种应用广泛的镁合金表面处理技术。

Yerokhin 等<sup>[20]</sup>对微弧氧化的成膜过程进行了比较详尽的阐述,认为微弧氧化膜层的形成过程分为4个阶段(如图2所示):第1个阶段是阳极氧化阶段,此时电压小于膜层临界击穿电位( $U_3$ ),在此阶段镁合金表面会生成一层较薄的氧化膜;第2个阶段是火花放电阶段(电压介于 $U_3$ 和 $U_4$ 之间),氧化膜开始被击穿,膜层表面出现细小的白色电火花,膜层在此阶段快速生长;第3个阶段是真正的微弧阶段(电压介于 $U_4$ 和 $U_5$ 之间),此时膜层表面出现剧烈的微弧放电现象,电火花变大、变红,此阶段膜层生长速度开始减缓;第4个阶段是熄弧阶段(电压大于 $U_5$ ),此时电火花数量明显减少。微弧氧化成膜机理较为复杂,涉及到等离子体化学、电化学和热化学等的共同作用。尽管研究者们已经提出了许多模型来解释微弧成膜机制,如“电子雪崩”模型<sup>[21]</sup>、“电子隧道效应”模型<sup>[22]</sup>及“热电子散射”模型<sup>[23]</sup>等,但至今仍未形成一套全面且合理的理论来解释微弧氧化过程中火花放电的本质。

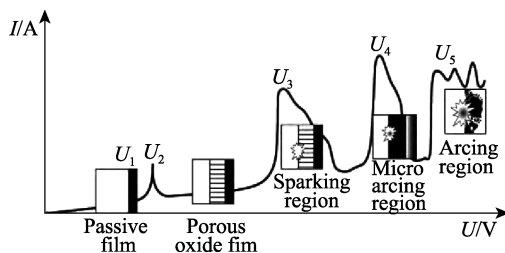


图2 微弧氧化过程中电流-电压关系示意图<sup>[20]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of current-voltage relationship in MAO process<sup>[20]</sup>

微弧氧化由于其独特的火花放电机制,氧化过程中高温、高压下的气体析出及熔融氧化物的喷发会在膜层中形成微孔,高温熔融物在接触到冷的电解液冷凝收缩后的热应力会形成微裂纹<sup>[24]</sup>,如图3所示,这些微孔和裂纹为腐蚀介质的快速渗透提供了路径,严重削弱了微弧氧化膜层对镁合金基体的腐蚀防护效果,因此,微弧氧化膜的腐蚀耐久性还有待改善。目前,针对微弧氧化膜腐蚀防护性能改善策略的相关研究主要集中在电解液成分和浓度的优化、电参数的优化及微弧氧化膜层后处理等方面。

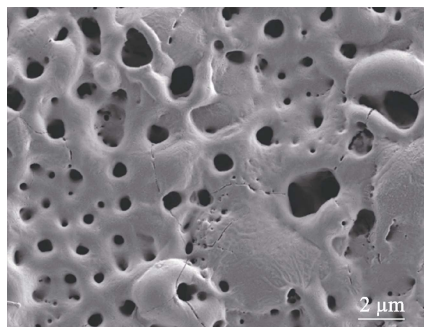


图3 微弧氧化膜的 SEM 形貌<sup>[24]</sup>

Fig.3 SEM morphology of the MAO film<sup>[24]</sup>

微弧氧化电解液的成分和浓度不仅可以改变膜层的化学组成,还能改变电解过程中的微弧放电行为,进而影响微膜层缺陷的形成,从而改变膜层微观结构和耐蚀性能等<sup>[25-26]</sup>。目前,微弧氧化电解液主要有酸性和碱性2种体系,碱性体系工艺更加成熟且能防止镁合金基体的过度溶解而被广泛应用。电解液的成分不同,制得的陶瓷膜颜色、厚度、化学组成、结构、耐磨性及耐蚀性能都会存在一定差异。张伟等<sup>[27]</sup>采用以KF为主盐的新型电解液,在AZ91D镁合金上制备了氟化物陶瓷层,取代了传统的MgO陶瓷层,大大降低了陶瓷层的孔隙率,提高了陶瓷层的耐蚀性,耐中性盐雾接近1000 h。Pak等<sup>[27]</sup>发现,在传统的硅酸盐电解液中加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷、丙三醇、三乙醇胺等有机物可以改变电解过程中的放电行为,使膜层微裂纹更少、微孔尺寸更小。Lim等<sup>[29]</sup>在硅酸盐电解液中掺杂了CeO<sub>2</sub>,发现CeO<sub>2</sub>可以有效堵塞膜层微孔,如图4所示,相较于传统硅酸盐体系制备的氧化膜,添加了30 g/L CeO<sub>2</sub>制备的氧化膜阻抗模值提高了约2个数量级,耐蚀性大大提高。

电解液浓度也是决定微弧氧化膜质量和性能的重要因素。Ko等<sup>[30]</sup>发现,微弧氧化膜层的厚度随KOH浓度的增大而增大;Joni等<sup>[31]</sup>通过试验得出,当KOH浓度为0.5~1.5 mol/L时,膜层的孔隙尺寸和孔隙率有所下降,而当KOH的浓度超过1.5 mol/L时,微孔尺寸增大,微裂纹增多,如图5所示。Blawert等<sup>[32]</sup>研究发现,当电解液中KOH和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的浓度分别增大到10、15 g/L时,得到的氧化膜孔隙率降低到24/mm<sup>2</sup>。

在微弧氧化过程中,影响膜层结构和性能的电参数主要有电流密度、电压、占空比、脉冲频率等。一般来说,低电流密度和低电压制备的微弧氧化膜较为光滑、致密度高、孔隙率低,但厚度薄。随着电流密度和电压的升高,放电能量也会增加,膜层变厚,与基体的结合力增强,但会造成大孔径缺陷的产生<sup>[33]</sup>。

占空比和频率会影响膜层的致密性和孔隙率<sup>[34]</sup>。占空比增大,放电能量密度随之增大,等离子放电区的温度随之升高,放电区膜层的熔融量增多,熔融物在快速凝固后留下的微孔孔径更大,膜层致密性下降;频率增大则表明单个脉冲时间变短,单位时间内总能量降低,即单位时间内膜层击穿总能量降低,因此膜层表面微孔孔径变小,膜层更致密。Dehnavi等<sup>[35]</sup>研究发现,当占空比小于45%时,膜层的孔隙率和致密性无明显变化,但当占空比高于45%时,由于单个循环内电流/电压的作用时间增加,能量密度增大,膜层出现击穿破坏,耐蚀性显著降低。Hwang等<sup>[36]</sup>研究表明,脉冲频率的增大提高了膜层中MgO的体积分数,使得膜层更加致密(图6),耐蚀性更好。



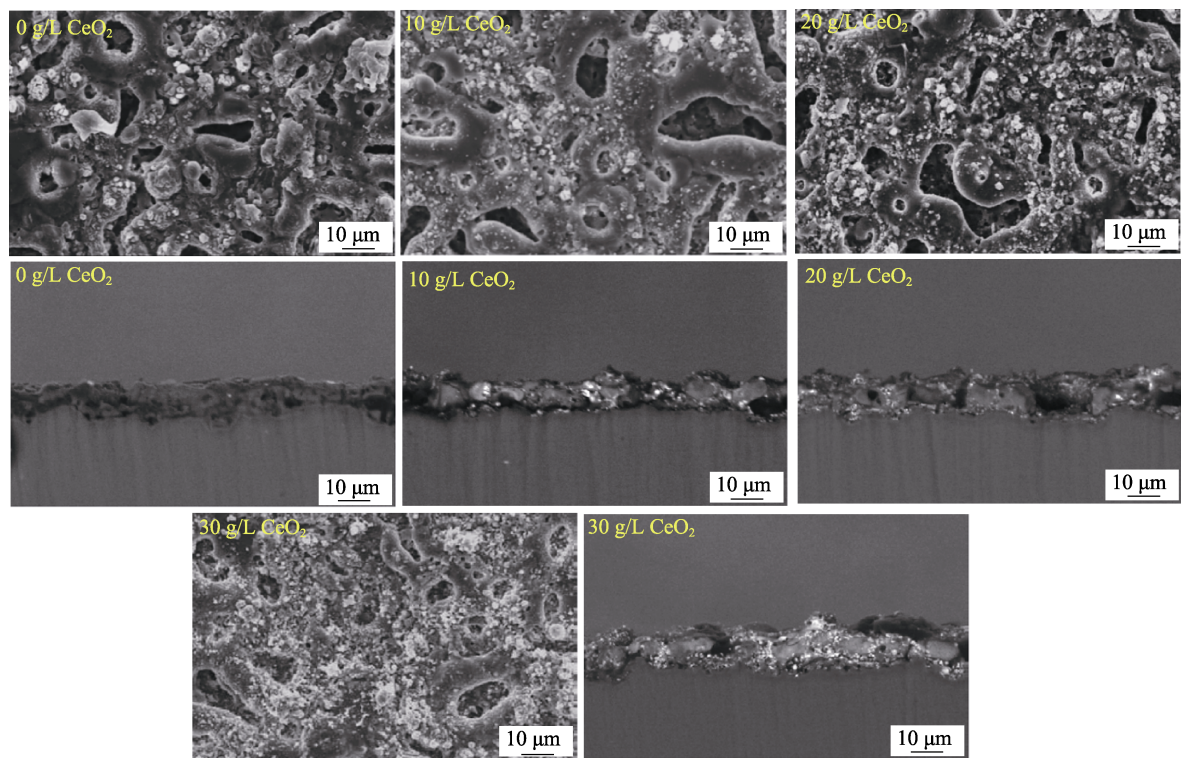


图 4 不同  $\text{CeO}_2$  含量的电解液所制备的 MAO 膜的表面和截面形貌<sup>[29]</sup>  
Fig.4 Surface and cross-sectional morphologies for the MAO films obtained in electrolytes with different  $\text{CeO}_2$  contents<sup>[29]</sup>

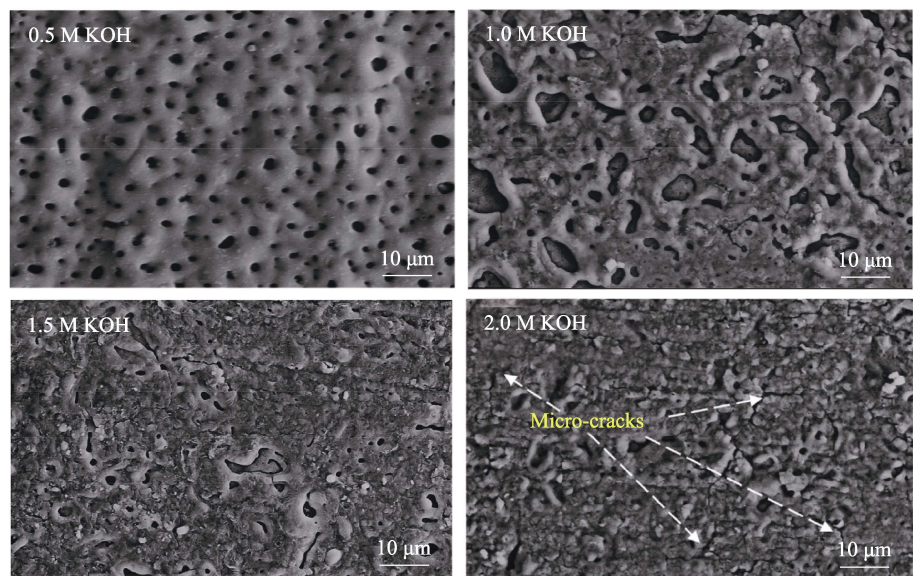


图 5 不同 KOH 含量的电解液所制备的 MAO 膜的 SEM 形貌<sup>[31]</sup>  
Fig.5 SEM morphologies of MAO films obtained in electrolytes with different KOH contents<sup>[31]</sup>

在微弧氧化过程中,膜层微缺陷的形成是不可避免的。一方面,作为膜层的主要成分, $\text{MgO}$  的体积与形成氧化镁的  $\text{Mg}$  原子体积比值(即 PB 比)为 0.81,小于 1<sup>[25]</sup>,这决定了微弧氧化膜的疏松多孔结构;另一方面,微弧氧化过程中的微弧放电机理导致膜层中必然存在微孔和微裂纹。因此,微弧氧化膜层的缺陷是材料性质与工艺特征共同影响所造成的必然结果,电解液和电参数的优化对微弧氧化膜致密性的改善效果十分有限。为此,近年来研究者们开始将焦点转

移到微弧氧化膜的后处理上,即通过整合其他表面防护技术对膜层进行后续封孔处理,提高膜层的物理屏障性能,以制备高耐蚀性的复合涂层,封孔方法主要包括水合封孔、溶胶-凝胶封孔、化学镀层封孔、有机涂层封孔等。翟彦博等<sup>[37]</sup>利用水合封孔的方法提高了镁合金微弧氧化膜的耐蚀性,并发现水合封孔时间过长或过短都不利于膜层孔洞的有效封闭。Li 等<sup>[38]</sup>通过钛酸四丁酯水解缩合制备了  $\text{TiO}_2$  溶胶-凝胶,并以此作为膜层封孔剂,结果表明,封闭处理后膜层的

腐蚀电流密度下降了 1 个数量级。Ezhilselvi 等<sup>[39]</sup>在活化后的微弧氧化膜层上进行化学镀处理,成功在膜层表面制备了致密的 Ni-P 镀层,显著增强了陶瓷膜的致密性及耐蚀性。Ivanou 等<sup>[40]</sup>利用环氧-硅树脂对微弧氧化膜进行封孔,封孔后的复合涂层在 0.6 mol/L NaCl 溶液中浸泡 30 d 后,其低频阻抗模值仍然高于  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,表现出了优异的耐久性。Jiang 等<sup>[24]</sup>通过电化学辅助沉积技术在微弧氧化预处理的镁合金上

电沉积了超疏水的  $\text{SiO}_2$  膜,同时将缓蚀剂 8-羟基喹啉负载在  $\text{SiO}_2$  骨架及微弧氧化膜层孔洞中对其进行封闭处理,如图 7 所示,封闭后涂层试样的腐蚀电流密度下降了近 2 个数量级。此外, Jiang 等<sup>[41]</sup>还通过水热法在微弧氧化预处理的镁合金表面原位生长了  $\text{MoO}_4^{2-}$  插层的 Mg-Al 水滑石 (LDH),并注入润滑液对微弧氧化膜进行封孔处理,如图 8 所示,大大提高了涂层的腐蚀防护性能和耐久性。

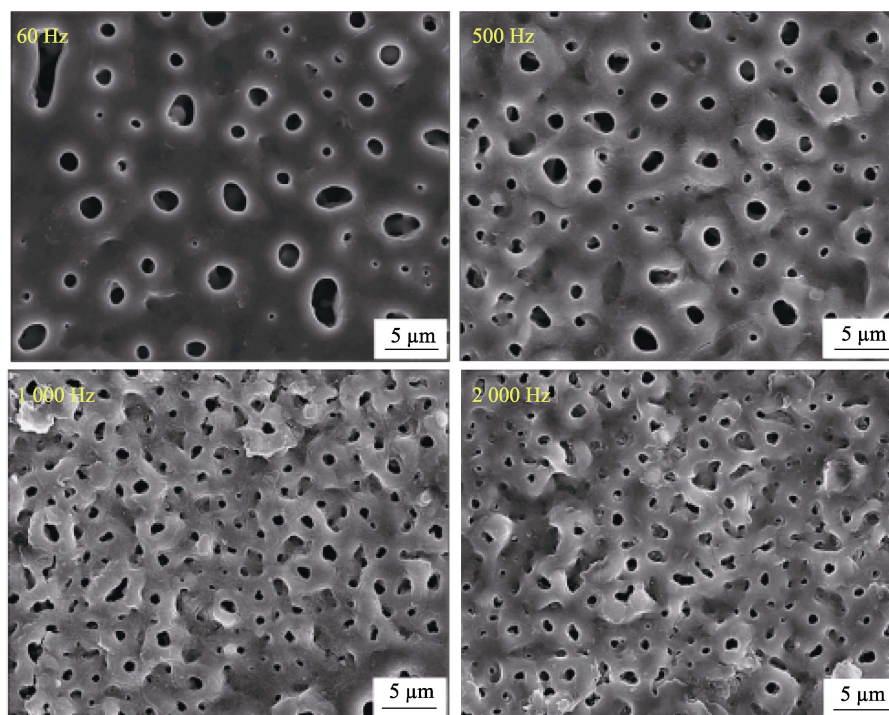


图 6 不同频率下制备的 MAO 膜的 SEM 形貌<sup>[36]</sup>

Fig.6 SEM morphologies of the MAO films at different current frequencies<sup>[36]</sup>

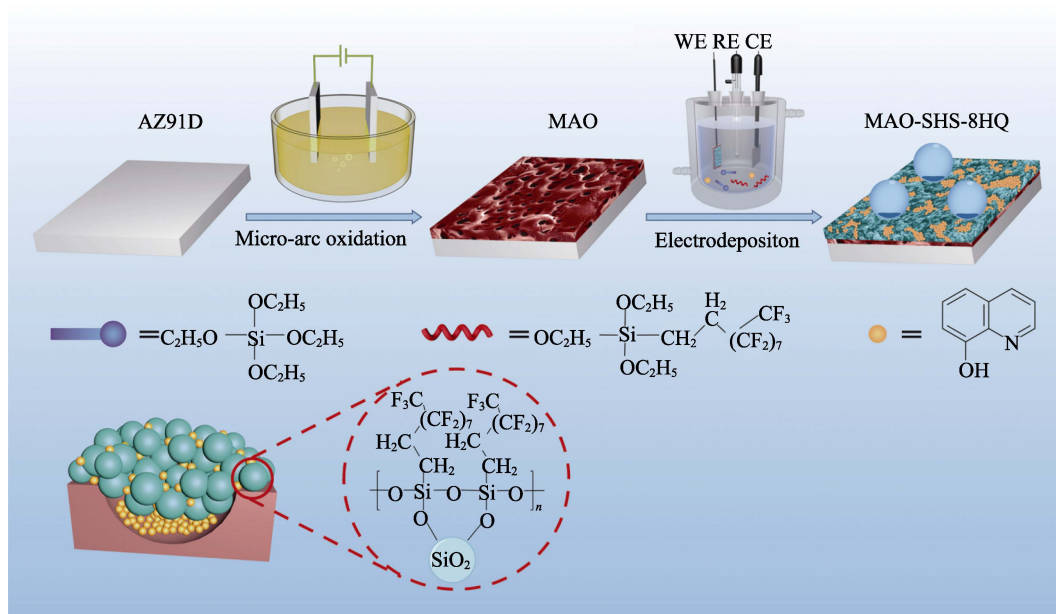


图 7 通过整合 MAO 和电沉积溶胶-凝胶技术在镁合金表面制备具有主动腐蚀防护性能的超疏水复合涂层的原理示意图<sup>[24]</sup>

Fig.7 Schematic diagram of fabricating superhydrophobic composite coating with active anti-corrosion property on Mg alloy by combination of MAO and electrodeposition of sol-gel<sup>[24]</sup>



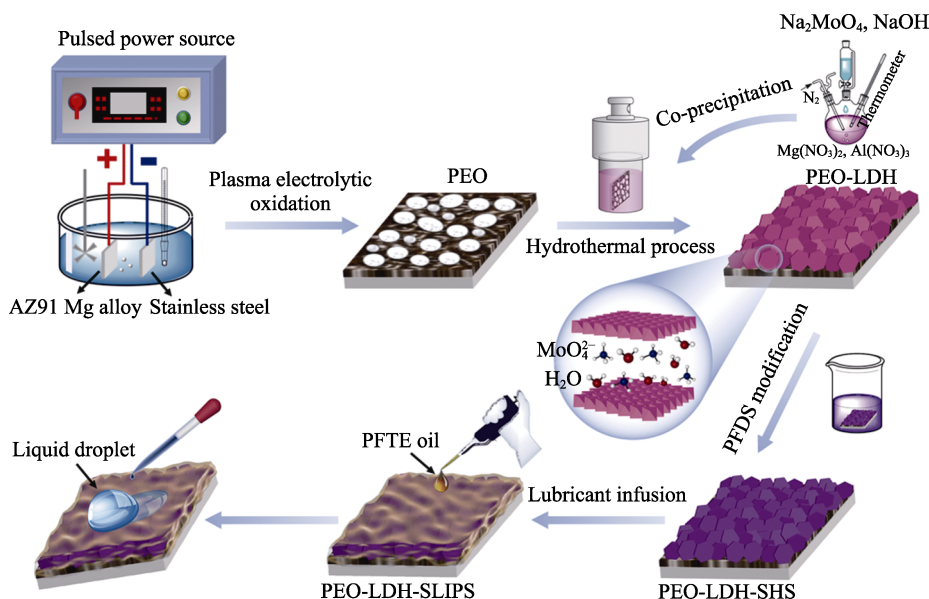


图 8 在 MAO 处理的镁合金表面构建具有自修复超滑表面和主动腐蚀抑制功效防护体系的过程示意图<sup>[41]</sup>

Fig.8 Schematic diagram of constructing protection system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition on surface of MAO modified Mg alloy<sup>[41]</sup>

综上所述,微弧氧化膜层均匀、硬度大,与镁基体的结合力强,致密的内层能够为基体提供良好的腐蚀防护屏障,而多孔的外层可提供机械互锁效应来增强与后续涂层的结合力<sup>[42]</sup>。但是微弧氧化膜的主要成分为  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}$  在腐蚀环境下易发生化学溶解,且由于工艺特征造成的膜层缺陷大大降低了微弧氧化层的腐蚀防护性能。因此,目前微弧氧化常与其他表面处理技术结合以制备高屏蔽性能的复合涂层。

## 2 化学方法

与电化学方法不同,化学方法无外加电流作用,而是利用镀覆溶液中的化学物质之间或化学物质与金属基体之间发生相互作用,从而在工件表面形成镀覆层。其中,镁合金最主要的化学沉积方法有化学转化、化学镀及溶胶-凝胶等。

### 2.1 化学转化

化学转化是镁合金最常用的表面改性方法之一,其基本原理是镁合金基体与化学转化处理液发生化学反应,通过镁基体的溶解使得金属/溶液界面的镁离子浓度及 pH 值发生变化,从而生成一层附着力良好的难溶沉淀物沉积在基体表面<sup>[43]</sup>。化学转化膜不仅可以作为钝化层延缓腐蚀介质的渗透,还可以作为打底层提高镁合金与后续涂层的黏附力。按照化学转化主盐的不同,化学转化膜可分为铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、钼酸盐转化膜、钒酸盐转化膜、锡酸盐转化膜、稀土转化膜、氟化膜等,以及几种盐的复合膜层。

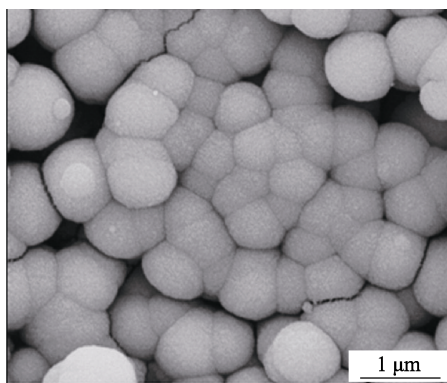
在所有的化学转化膜中,铬酸盐转化膜成膜时间

短,耐蚀性好且工艺成熟<sup>[44]</sup>。张亚博等<sup>[45]</sup>研究了重铬酸盐处理后的航空用镁合金的腐蚀行为,结果表明,重铬酸盐转化膜在潮湿的大气环境中能够起到很好的防腐屏障作用,可溶性的  $\text{Cr(VI)}$  会被还原为难溶性的  $\text{Cr(III)}$  覆盖在发生腐蚀的部位,进而阻止基体的继续腐蚀<sup>[43]</sup>,膜层中的六价铬具有一定的自修复和缓蚀作用,能够显著降低镁合金的反应活性,抑制镁合金的阳极腐蚀过程,且膜层上的微裂纹能够增强其与后续涂层的结合力,满足飞机适航要求。然而,铬酸盐化学转化液中含有危害环境且致癌性极强的  $\text{Cr(VI)}$ <sup>[46]</sup>,废水处理成本高,因此,六价铬已被明令禁止商业使用<sup>[47]</sup>。目前镁合金的化学转化主要向无铬化方向发展。表 1 总结了无铬转化膜的优缺点。

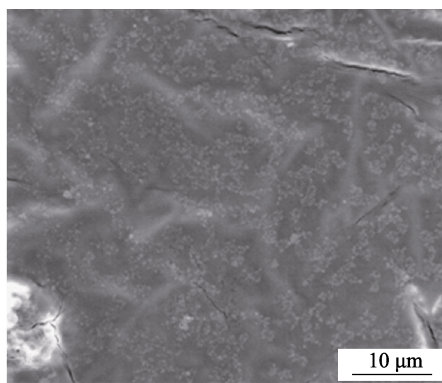
从表 1 中可以看出,大多单一的非铬转化膜耐蚀性较差,因此,为了满足更高的耐蚀性要求,研究者们开始将多种转化膜相结合以提升转化膜的性能。Mu 等<sup>[48]</sup>在镁合金表面制备了一种由  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Mg(OH)}_2$  组成的  $\text{Mo/Ce}$  转化膜,极化曲线结果表明,复合膜层的腐蚀电流密度相较于裸镁合金下降了约 2 个数量级。Chong 等<sup>[49]</sup>在 AZ 系列镁合金上制备了高锰酸盐-磷酸盐转化膜,发现复合膜层的耐蚀性优于单一膜层且与铬酸盐转化膜的耐蚀性相近。Wang 等<sup>[50]</sup>研究了镁合金表面钼酸盐/高锰酸盐复合膜层的耐蚀性,结果表明,复合膜层兼具钼酸盐的局部腐蚀抑制作用且防腐蚀性能优于单一的钼酸盐转化膜。Bagala 等<sup>[51]</sup>在 AZ91D 镁合金上成功制备了氧化铈-锡酸盐复合膜层,结果表明,相比于锡酸盐转化膜,复合膜层粗糙度更小,膜层更均匀,表面几乎无裂纹(图 9),结合力好。

表 1 无铬转化膜的优缺点  
Tab.1 Advantages and disadvantages of non-chromate conversion film

Film forming modes	Advantages	Disadvantages
Phosphate conversion film	Strong adhesion	The conversion liquid is consumed quickly and it has poor corrosion resistance, generally used as a transition layer
Stannate conversion film	Low cost, less pollution	Poor corrosion resistance, generally used for subsequent coating pretreatment stage
Rare-earth conversion film	Non-toxic and harmless	Loose, poor corrosion resistance, high preparation temperature, long preparation time
Phytic acid conversion coating	Uniform and compact	Waste liquid treatment is complicated
Tungstate conversion film	Low cost, non-toxic, little pollution	Poor corrosion resistance
Fluorozirconate conversion film	Has a three-dimensional structure	Poor corrosion resistance, the preparation of the conversion solution is complicated, and the waste solution containing fluorine is harmful to the environment
Permanganate conversion film	Excellent anticorrosion	The stability of the conversion liquid is poor, and manganese ions are harmful to the environment
Molybdate conversion film	Excellent corrosion resistance, environmental protection	High cost



a 锡酸盐转化膜层



b 氧化铈-锡酸盐复合膜层

图 9 锡酸盐转化膜层和氧化铈-锡酸盐复合膜层的表面形貌<sup>[51]</sup>

Fig.9 Surface morphologies of stannate conversion film and ceria/stannate composite film<sup>[51]</sup>: a) stannate conversion film; b) ceria/stannate composite film

镁合金化学转化工艺简单、成本较低，但生成的膜层厚度较薄且存在较多的孔隙和裂纹。因此，化学转化膜层一般只作为打底层或过渡层使用，不能为镁合金提供长期的腐蚀防护效果。

## 2.2 化学镀

在电解质溶液中，工件表面经催化处理，无需外加电流，而是通过溶液中化学物质的还原作用将某些物质沉积于工件表面形成金属/化合物涂层的过程称为化学镀。镁合金常见的化学镀层主要有化学镀 Ni、Cu、Ni-P、Ni-W-P 等，化学镀可以在一定程度上提高镁合金的耐刮擦、耐腐蚀及焊接性能。霍宏伟等<sup>[52]</sup>对传统化学镀镍的镀液成分和操作进行了改进，在 AZ91D 镁合金表面制备了均匀、致密、无明显表面缺陷的 Ni-P 涂层，使得基体的耐蚀性和耐磨性大大提高。Sharma 等<sup>[53]</sup>以碱式碳酸镍、次磷酸钠为还原剂，在 ZM21 镁合金表面进行了化学镀镍，得到了具有良好力学性能、耐蚀性能、可焊性能和环境稳定性的镀层。尽管化学镀镍的相关研究很多，但单一化学

镀镍层在某些情况下并不能为镁合金提供高效的防护性能，因此，复合镀层开始引起研究者的关注。Ambat 等<sup>[54]</sup>将化学镀 Ni 和电镀 Au 结合，在镁合金表面制备了复合镀层，该复合镀层能耐受-196~150℃的极端温度循环，且镀层的物理光学性能不会降低，满足航天要求的优良性能。高志恒等<sup>[3]</sup>研究发现，经 Ni-P 与 Ni-P-SiC 化学镀后的 AZ91 镁合金腐蚀电位明显正移（见表 2），腐蚀电流大幅降低，说明化学镀层可以提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性，而 SiC 颗粒的添加对耐蚀性影响不大。

表 2 AZ91 镁合金及镀层试样在质量分数 3.5% NaCl 中的腐蚀电化学参数<sup>[3]</sup>

Tab.2 Electrochemical parameters of AZ91 Mg alloys and plating samples in 3.5wt.% NaCl solution<sup>[3]</sup>

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/\text{mV}$	$\beta_c/\text{mV}$
AZ91	-1.593	209.46	7.06	39.01
Ni-P	-0.404	0.340	85.54	31.49
Ni-P-SiC	-0.427	0.354	37.56	32.35



尽管金属/化合物镀层可以为金属基体提供优异的耐蚀性和电学、电磁学及装饰性能, 但该方法目前仍然存在以下难题亟待解决: 1) 镁合金在空气中极易被氧化形成氧化膜且不易清除, 氧化膜会影响镀层与基体间的结合力; 2) 镁合金的化学和电化学活性高, 极易与镀液发生反应造成基体腐蚀, 使得后续镀层结构疏松; 3) 镁合金中存在电化学特性不同的二次相, 可能导致镀层不均匀; 4) 镁合金的电极电位远低于镀层金属, 一旦镀层与基体界面之间出现孔隙缺陷则会引发严重的电偶腐蚀, 加快镁合金的腐蚀; 5) 处理液和镀液中的重金属和 F 等对环境污染较大, 回收难度及成本高。因此, 开发绿色环保的镀层工艺及提高镁合金镀层的结合力和致密性成为研究者们在该领域的重点突破方向。

## 2.3 溶胶-凝胶

溶胶-凝胶 (sol-gel) 技术是利用含高化学活性物质的前驱体溶液的水解、缩合反应形成稳定的溶胶体系, 溶胶经过陈化缓慢聚合形成三维网状结构的凝胶, 进而通过干燥、固化在基体表面获得有机/无机膜层的湿化学方法<sup>[55]</sup>。溶胶-凝胶膜层使用较多的前驱体主要有金属醇盐、有机硅烷及其混合物。作为前驱体的有机硅烷 (结构通式为  $R_nSiX_{4-n}$ , R 为有机官能团, X 为水解基团) 中通常同时含有有机官能团 (烷基、巯基、氨基等) 和可水解基团 (卤素原子、烷氧基等)。溶胶-凝胶膜层的制备工艺主要包括浸渍、旋涂、喷涂等, 可实现镁合金结构件的大面积、连续化涂装。姜鹏等<sup>[56]</sup>以钛酸四丁酯为原料, 水解得到

$TiO_2$  溶胶, 然后涂覆在镁合金表面, 经干燥和热处理后得到  $TiO_2$  膜层, 测试结果表明,  $TiO_2$  膜层与基体结合力良好, 表面几乎无裂纹, 并使镁合金的腐蚀电位升高了约 150 mV, 腐蚀电流密度降低了约 2~3 个数量级。Hernández-Barrios 等<sup>[57]</sup>以 3-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS)、正硅酸四乙酯 (TEOS)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 原料, 采用浸渍提拉法在镁合金表面制备了溶胶-凝胶复合膜层, 涂覆后的镁合金试样的极化曲线中出现了明显的宽钝化区, 腐蚀电流密度下降了 1 个数量级, 如图 10 所示。刘焯焯等<sup>[58]</sup>以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性的蒙脱土和 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷为原料, 在镁合金表面制备了复合膜层, 电化学测试结果表明, 相比于裸金属, 膜层试样的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度下降了 2 个数量级。

溶胶-凝胶法和化学转化都具有反应温度低、设备及制备工艺简单、薄膜化学组成易控制、可大面积涂覆等优点。相比于化学转化, 溶胶-凝胶法的优点在于: 1) 对基体材料的适应性更广, 不仅适用于金属材料, 也适用于玻璃、陶瓷等材料; 2) 工艺适应性更强, 可通过浸渍、提拉、涂覆、电沉积等多种方法制备, 并且可以对工件进行局部处理; 3) 溶胶-凝胶法的前驱体中含有大量官能团, 可以均匀、定量地掺杂其他物质, 从而同时兼具有机高分子材料的高弹性和无机陶瓷材料的耐刮擦性质。然而, 溶胶-凝胶膜层厚度较小, 而且膜层在干燥和烧结过程中由于收缩和气体逸出易出现微孔和裂纹, 因此常与其他表面处理技术结合使用。

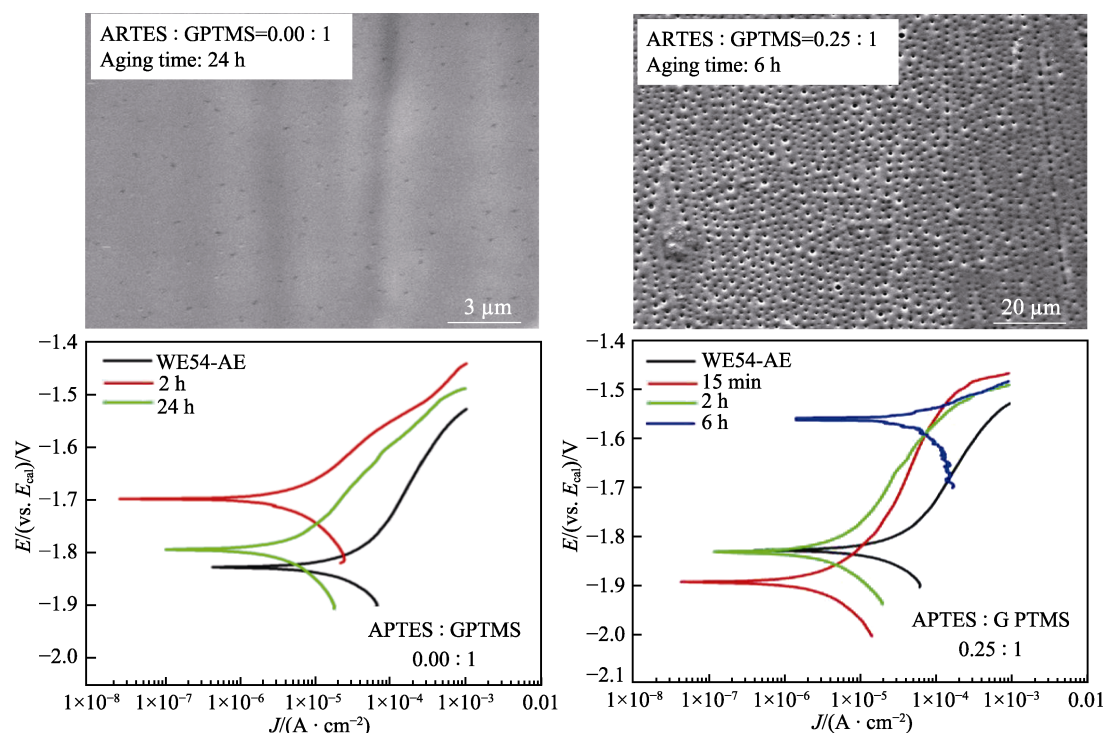


图 10 不同条件下制备的溶胶-凝胶膜层的 SEM 形貌和极化曲线<sup>[57]</sup>

Fig.10 SEM morphologies and polarization curves of different sol-gel films formed under different conditions<sup>[57]</sup>

### 3 其他方法

#### 3.1 激光处理

激光处理技术包括激光表面热处理和激光表面合金化。激光表面热处理又称激光退火,是一种金属表面快速凝固的处理方法;激光表面合金化是利用激光辐照源的熔覆作用在金属表面制得单层或多层不同硬度的合金化层。Khalfaoui 等<sup>[59]</sup>研究了激光熔凝处理对 ZE41 镁合金表面性能的影响,结果表明,熔凝层的晶粒尺寸更细小,经激光熔凝处理后,镁合金表面硬度提高了 70%,且可耐盐雾 131 h。Galun 等<sup>[60]</sup>研究了合金元素对激光合金化层性能的影响,发现添加铜元素能够提高合金化层的耐磨损性能,而添加铝元素能够显著改善合金化层的耐腐蚀性能。Zhou 等<sup>[61]</sup>研究发现,交变磁场下激光表面熔化能够使  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) 细化且均匀分布在 AZ91D 镁合金基体表面,熔化层组织更加细小均匀,耐蚀性得到提高,腐蚀电位正移了 273 mV,腐蚀电流密度下降了 37% (见图 11),同时硬度也得到显著提高。

激光处理技术适用于各种复杂几何形状的金属表面,并能提高基体金属表面的硬度、弹性模量、耐磨性和耐腐蚀性。但由于镁合金很活泼,在激光处理时易被氧化、蒸发并产生汽化、气孔及热应力等问题,

因此,相关处理工艺的设计仍有待改善。

#### 3.2 离子注入

离子注入是高真空下的高能离子 (Al、Cr、Cu 等金属离子) 经高压静电场加速后冲击并注入金属样品内部的方法。注入的离子会被电中和并留在金属固溶体的空位或间隙处,形成致密的非平衡表面层,从而提高基体金属的耐蚀性。离子注入技术在镁合金中的应用研究主要聚焦在镁合金表面耐蚀性改善方面,通过注入铁、铬、氮等元素进入镁合金表面来改善镁合金的表面性能。Tian 等<sup>[62]</sup>利用离子注入技术在 AZ31B 镁合金表面注入 N 元素,使基体表面的耐腐蚀性能得到提高。Bruckner 等<sup>[63]</sup>通过离子注入的方法在镁合金表面注入 Cr 元素,对工艺参数进行优化后进行电化学测试,结果表明,相较于未处理的镁合金,改性后的镁合金腐蚀电位升高了 620 mV,耐腐蚀性能得到大幅提高。

离子注入能够改变基体表面的成分和结构,从而使基体金属获得优异的表面性能。注入的离子与材料表面的原子形成的改性层与基体之间没有明显界面,与基体之间的结合非常牢固,在使用过程中几乎不存在脱落现象,适用于产品和零部件表面的后处理。然而,由于在注入过程中离子是沿直线注入的,因此对处理部件的形状有一定要求,对于复杂部件很难处理,而且离子注入设备系统复杂、价格昂贵。

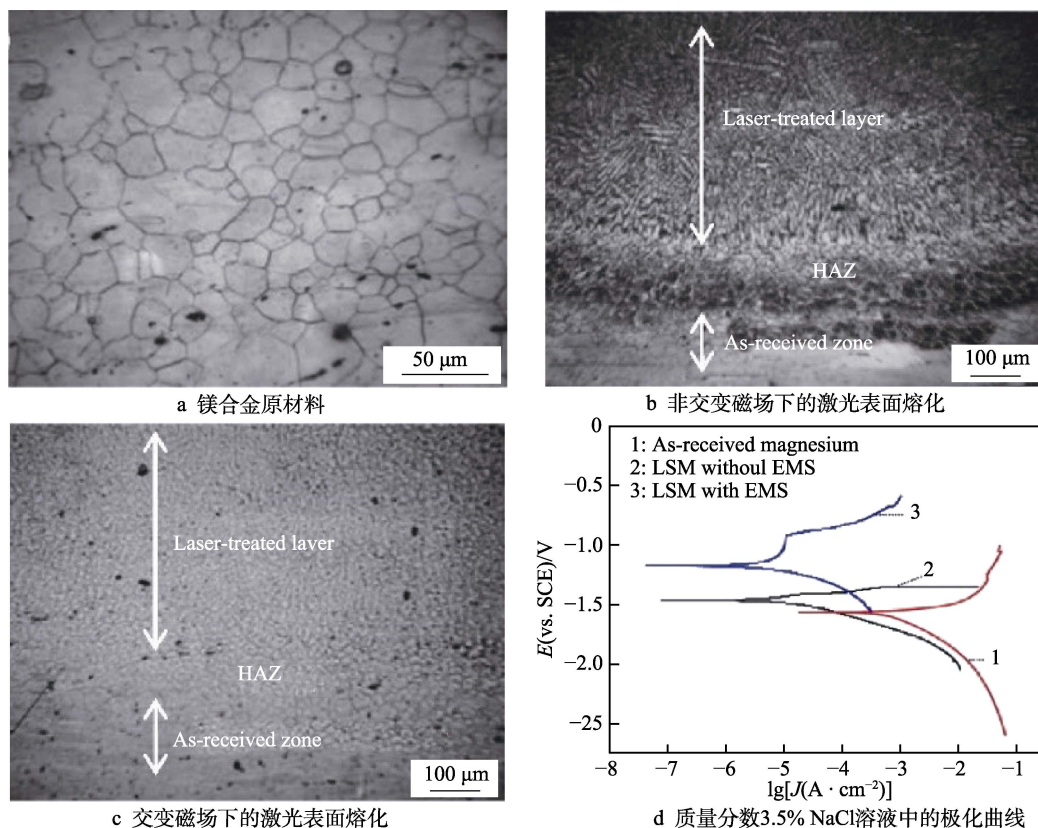


图 11 AZ91D 镁合金激光熔覆耐蚀性涂层的金相图及极化曲线<sup>[61]</sup>

Fig.11 Metallographs and polarization curves of laser-surface melted corrosion-resistant coatings on AZ91D Mg alloy<sup>[61]</sup>: a) as-received Mg alloy; b) LSM without EMS; c) LSM with EMS; d) polarization curves in 3.5wt.% NaCl solution

### 3.3 气相沉积

气相沉积分为物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD), 是利用气相中的物理、化学变化改变基体表面成分, 形成具有特殊性能的表面膜层的技术, 被广泛应用于各类模具的表面硬化处理。气相沉积技术可以覆盖金属基体的缺陷, 避免局部腐蚀电池的形成, 从而起到改善耐蚀性能的作用。Hoche 等<sup>[64]</sup>通过溅射 PVD 法及稀土元素 Y 和 Gd 合金化调控法在 AZ31 镁合金表面制备了 TiMgN 涂层, 可耐盐雾 300 h, 显著改善了其耐蚀性。李思思等<sup>[65]</sup>采用 CVD 法在镁合金表面制备了致密均匀且与基体结合良好的钨涂层, 使得基体表面硬度和耐磨性大幅提高, 并降低了镁合金表面活性, 使得涂层试样的腐蚀电位相对于镁合金基体正移了 1.21 V, 显著提高了其耐蚀性能。

通过气相沉积形成的薄膜与基体表面的结合力较强, 膜层致密均匀。然而, 镁合金表面处理中采用的气相沉积技术所需装置较为复杂, 成本也比较高昂, 多数情况下仅用于特殊用途产品的表面处理。

### 3.4 表面纳米化

金属表面纳米化是通过再结晶、晶粒破碎或相变等手段处理材料的表面, 使材料表面的粗晶细化至纳米级, 从而达到提升材料性能的目的。近年来, 该技术发展迅猛, 相关研究人员已经成功在多种金属材料表面制备出一定厚度的纳米晶层, 相比表面未纳米化, 金属材料的表面性能和整体性能实现了综合提升。雷达等<sup>[66]</sup>运用“机械锤击+退火”的方法对 AZ31B 镁合金材料进行了表面纳米化处理, 处理后的镁合金表面相对耐磨性提高了 2.67 倍, 摩擦因数明显降低, 同时腐蚀电流密度降低了 94.4%, 腐蚀电位正移了 0.223 V, 耐蚀性也得到了提高。Ge 等<sup>[67]</sup>对 AZ31B 表面进行了激光冲击强化 (LSP) 处理, 成功制备出了纳米晶层, 并研究了其在模拟体液 (SBF) 中的应力腐蚀开裂行为。结果表明, AZ31B 镁合金表面纳米化后的腐蚀电位提高了 131 mV, 腐蚀电流密度降低了 85.4%, 抗应力腐蚀性能得到明显改善。

相比于上述其他几类表面改性方法, 表面纳米化技术工艺难度更低、更环保, 基本能实现“零排放”。另外, 金属经表面纳米化处理后基本不会改变材料原有加工尺寸, 这一点特别有利于医用植入体的加工生产。

### 3.5 喷涂

喷涂是将高速运动的涂层物质 (有机或无机) 打到基材上实现沉积, 从而在工件表面形成涂层的过程, 根据喷涂工作温度可分为热喷涂和冷喷涂。热喷涂是以电弧、火焰、等离子体或激光为热源, 加热粉末至融化或半融化状态, 再喷涂于工件表面形成涂层

的过程; 冷喷涂则是在较低的温度下将高速运动的粉末颗粒打到基材上实现沉积。喷涂技术能够有效提高基材的耐磨性和耐蚀性, 近年来, 国内外学者对镁合金的喷涂技术进行了大量研究。Wang 等<sup>[68]</sup>利用冷喷涂技术对 AZ91D 镁合金进行了表面处理, 获得从表面到心部由纳米晶层、细晶层、形变粗晶层和心部基体层连续梯度变化的组织, 表面硬度相较于基体层提高了 2 倍左右。陈杰等<sup>[69]</sup>采用冷喷涂法在 AZ80 镁合金表面制备了纳米 WC-17Co 涂层, 表面显微硬度约为 1 400HV, 磨损率为  $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 其耐磨性较镁合金基材提高了 3 个数量级。宋信强等<sup>[70]</sup>在微弧氧化处理后的镁合金上通过超音速火焰热喷涂技术制备了微弧氧化-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜层, 中性盐雾试验 500 h 后试样边缘才开始腐蚀, 在很大程度上提高了镁合金的耐蚀性。

喷涂技术适用性广, 不受基材限制, 可喷涂的涂层材料极为广泛, 涂层厚度可以达到几毫米或十几毫米。然而, 喷涂技术目前也存在一些问题: 热喷涂过程中由于温度较高, 会存在粉末氧化、相变、脱碳或改变原始粉末的物理和化学性质等问题, 同时也可能会对基体产生不良的热影响; 冷喷涂某些粉末颗粒时, 必须采用价格昂贵的氦气作为工作气体才能得到高质量涂层; 且喷涂不能绕射, 无法对形状复杂的部件表面进行喷涂。

## 4 总结与展望

镁合金的大规模应用受制于耐腐蚀性能较低的“卡脖子”难题。本文从影响镁合金耐蚀性的因素出发, 介绍了镁合金腐蚀防护技术的分类, 阐述了各种防护技术的基本原理, 阐明了各种技术的优缺点及适用范围, 为镁合金耐蚀涂层的开发提供了理论基础和技术支撑。

通过总结近年来的研究发现, 镁合金表面防护技术的理论研究和应用日臻完善, 现有的表面防护方法一定程度上都能为镁合金基体提供腐蚀防护作用。然而, 随着镁合金应用范围的扩展, 现有镁合金防护涂层在面临恶劣的服役环境 (酸雨引起的酸性溶液环境、高 Cl<sup>-</sup>含量的海洋大气环境、盐雾紫外环境等) 时综合防护性能往往差强人意。其中, 化学转化、阳极氧化、微弧氧化等技术存在的固有缺陷导致腐蚀防护性能和耐久性大打折扣, 一般很少作为最终防护层使用; 化学镀/电镀工艺的处理液和镀液回收难度及成本高, 且容易与镁合金基体反应造成镀层结构疏松, 从而影响其耐蚀性; 激光处理、粒子注入、气相沉积、喷涂等技术对设备要求较高, 成本比较昂贵。因此, 未来镁合金涂层腐蚀防护技术将朝着功能化、智能化的方向发展, 但适应性强的高性能镁合金防护层的开发及应用仍然有许多关键问题需要解决:

1) 镁合金防护层在实际服役环境下的失效机制



缺乏系统化、规范化的分析,涂层性能多维度衰退机制亟待探究。

2) 单一涂层的综合防护性能有所欠缺,很难满足工业应用需求,多种表面处理技术联合制备的复合涂层具有良好的应用前景,但层与层之间的相容性、界面效应、结合强度等问题缺乏完善的理论,仍需进一步探索;此外,复合涂层的结构组成与性能的量化关系仍缺乏系统研究,组织与性能关系网的建立颇为重要。

3) 面向复杂环境应用的多功能智能涂层技术起步晚,当前对于多功能智能涂层的大部分工作仍停留在实验室研究阶段,与产业化还存在一段距离。此外,智能涂层材料的结构设计及如何保障多功能智能涂层特殊性能与耐腐蚀性能兼容的问题亟需解决。

#### 参考文献:

- [1] 王增辉, 卫中领, 李春梅, 等. 镁合金表面处理技术进展[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(8): 32-34.  
WANG Zeng-hui, WEI Zhong-ling, LI Chun-mei, et al. Progress of Surface Treatments for Magnesium Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(8): 32-34.
- [2] 尚伟, 王旭峰, 温玉清, 等. 镁合金表面处理技术的研究进展[J]. 铸造技术, 2015, 36(12): 2884-2886.  
SHANG Wei, WANG Xu-feng, WEN Yu-qing, et al. Research Progress of Surface Treatment Technology for Magnesium Alloys[J]. Foundry Technology, 2015, 36(12): 2884-2886.
- [3] 高志恒. 镁合金的腐蚀特性及防护技术[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 169-177.  
GAO Zhi-heng. Corrosion Characteristics and Protection Techniques for Mg Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 169-177.
- [4] ZENG Rong-chang, ZHANG Jin, HUANG Wei-jiu, et al. Review of Studies on Corrosion of Magnesium Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: s763-s771.
- [5] 李肖丰, 李全安, 陈君, 等. 镁合金的腐蚀特性及耐腐蚀性研究[J]. 材料保护, 2009, 42(2): 37-42.  
LI Xiao-feng, LI Quan-an, CHEN Jun, et al. Progress in Research on Corrosion Characteristics and Corrosion Resistance of Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2009, 42(2): 37-42.
- [6] 柴泽. 镁合金表面电沉积 Cu/Ni-Co-Cu 镀层及其组织结构与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.  
CHAI Ze. Study on Electrodeposition of Cu/Ni-Co-Cu Coating on Magnesium Alloy Surface and Its Microstructure and Properties[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [7] ZHANG Ji-fu, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui. Electrodeposition of Al-Mn Alloy on AZ31B Magnesium Alloy in Molten Salts[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(9): 4926-4932.
- [8] ZHANG Ji-fu, ZHANG Wei, YAN Chuan-wei, et al. Corrosion Behaviors of Zn/Al-Mn Alloy Composite Coatings Deposited on Magnesium Alloy AZ31B (Mg-Al-Zn)[J]. Electrochimica Acta, 2009, 55(2): 560-571.
- [9] ZHANG Sha, CAO Fa-he, CHANG Lin-rong, et al. Electrodeposition of High Corrosion Resistance Cu/Ni-P Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(21): 9213-9220.
- [10] 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.
- [11] 吴昌胜. AZ31 镁合金阳极氧化工艺及其腐蚀行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
WU Chang-sheng. Study on Anodic Oxidation Process and Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [12] 邓姝皓, 易丹青, 姜嘉, 等. 镁合金脉冲阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 32-35.  
DENG Shu-hao, YI Dan-qing, LOU Jia, et al. Pulsed Anodizing Process of Magnesium Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(2): 32-35.
- [13] 张永君, 严川伟, 王福会, 等. 镁及镁合金环保型阳极氧化电解液及其工艺[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 35-36.  
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui, et al. Environmental Friendly Bath Solution and Process for Anodization of Magnesium and Its Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(3): 35-36.
- [14] 贺春林, 刘江涛, 马国峰, 等. AZ61 镁合金无铬阳极氧化新工艺[J]. 材料保护, 2010, 43(12): 35-38.  
HE Chun-lin, LIU Jiang-tao, MA Guo-feng, et al. Chrome-Free Anodizing Process for AZ61 Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2010, 43(12): 35-38.
- [15] 章珏, 郑鑫, 梁金, 等. 镁合金阳极氧化电解液优化及膜性能研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(9): 34-37.  
ZHANG Jue, ZHENG Xin, LIANG Jin, et al. Formula Optimization of Anodizing Electrolyte and Anodic Oxide Film Performance of Magnesium Alloys[J]. Plating & Finishing, 2014, 36(9): 34-37.
- [16] SHI Zhi-ming, SONG Guang-ling, ATRENS A. Influence of the  $\beta$  Phase on the Corrosion Performance of Anodised Coatings on Magnesium-Aluminium Alloys[J]. Corrosion Science, 2005, 47(11): 2760-2777.
- [17] LV Guo-hua, CHEN Huan, LI Li, et al. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Process on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 126-130.
- [18] DOU Jin-he, CHEN Yang, YU Hui-jun, et al. Research Status of Magnesium Alloys by Micro-Arc Oxidation: A Review[J]. Surface Engineering, 2017, 33(10): 731-738.
- [19] BLAWERT C, SAH S P, SCHARNAGL N, et al. 8-Plasma Electrolytic Oxidation/Micro-Arc Oxidation of



- Magnesium and Its Alloys[J]. Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications, 2015, 2: 193-234.
- [20] YEROKHIN A, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma Electrolysis for Surface Engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122(2): 73-93.
- [21] WOOD G C, PEARSON C. Dielectric Breakdown of Anodic Oxide Films on Valve Metals[J]. Corrosion Science, 1967, 7(2): 119-125.
- [22] IKONOPISOV S. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films[J]. Electrochimica Acta, 1977, 22(10): 1077-1082.
- [23] MI T, JIANG B, LIU Z, et al. Plasma Formation Mechanism of Microarc Oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 123: 369-377.
- [24] JIANG Dan, XIA Xian-chao, HOU Jian, et al. Enhanced Corrosion Barrier of Microarc-Oxidized Mg Alloy by Self-Healing Superhydrophobic Silica Coating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(1): 165-178.
- [25] 陈振宁, 雍兴跃, 陈晓春. 镁合金微弧氧化膜中微缺陷问题研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(1): 1-8.
- CHEN Zhen-ning, YONG Xing-yue, CHEN Xiao-chun. Micro-Defects in Micro-Arc Oxidation Coatings on Mg-Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(1): 1-8.
- [26] NARAYANAN T S N S, PARK I S, LEE M H. Strategies to Improve the Corrosion Resistance of Microarc Oxidation (MAO) Coated Magnesium Alloys for Degradable Implants: Prospects and Challenges[J]. Progress in Materials Science, 2014, 60: 1-71.
- [27] 张伟. 基于 PEO 的生物功能性和防护性涂层的制备与性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008.
- ZHANG Wei. Preparation and Properties of Biofunctional and Protective Coatings Based on PEO[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [28] PAK S N, YAO Zhong-ping, JU K S, et al. Effect of Organic Additives on Structure and Corrosion Resistance of MAO Coating[J]. Vacuum, 2018, 151: 8-14.
- [29] LIM T S, RYU H S, HONG S H. Electrochemical Corrosion Properties of CeO<sub>2</sub>-Containing Coatings on AZ31 Magnesium Alloys Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Corrosion Science, 2012, 62: 104-111.
- [30] KO Y G, SEUNG N, DONG H S. Correlation between KOH Concentration and Surface Properties of AZ91 Magnesium Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2525-2531.
- [31] JONI M S, FATTAH-ALHOSSEINI A. Effect of KOH Concentration on the Electrochemical Behavior of Coatings Formed by Pulsed DC Micro-Arc Oxidation (MAO) on AZ31B Mg Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 237-244.
- [32] BLAWERT C, HEITMANN V, DIETZEL W, et al. Influence of Electrolyte on Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Conversion Coated Magnesium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21): 8709-8714.
- [33] 崔学军, 王荣, 魏劲松, 等. 电参数对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜微观形貌及耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(6): 495-501.
- CUI Xue-jun, WANG Rong, WEI Jin-song, et al. Effect of Electrical Parameters on Micromorphology and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on AZ31B Mg Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(6): 495-501.
- [34] 王蓉莉, 李卫, 罗健业. 电参数对铝材微弧氧化膜层厚度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(6): 1110-1114.
- WANG Rong-li, LI Wei, LUO Jian-ye. Effects of Electrical Parameters on the Thickness of Micro-Arc Oxidation Coating of Zirconium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(6): 1110-1114.
- [35] DEHNAVI V, LUAN B L, SHOESMITH D W, et al. Effect of Duty Cycle and Applied Current Frequency on Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating Growth Behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 100-107.
- [36] HWANG I J, HWANG D Y, KO Y G, et al. Correlation between Current Frequency and Electrochemical Properties of Mg Alloy Coated by Micro Arc Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(15): 3360-3365.
- [37] 翟彦博, 陈红兵, 梅镇. 封孔方式对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜耐腐蚀性的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(4): 173-179.
- ZHAI Yan-bo, CHEN Hong-bing, MEI Zhen. Effect of Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coatings for AZ31B Mg Alloy[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2014, 36(4): 173-179.
- [38] LI Zhi-jun, JING Xiao-yan, YUAN Yi, et al. Composite Coatings on a Mg-Li Alloy Prepared by Combined Plasma Electrolytic Oxidation and Sol-Gel Techniques[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 358-366.
- [39] EZHILSELVI V, BALARAJU J N, SUBRAMANIAN S. Chromate and HF Free Pretreatment for MAO/Electroless Nickel Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 325: 270-276.
- [40] IVANOU D, STARYKEVICH M, LISENKOV A, et al. Plasma Anodized ZE41 Magnesium Alloy Sealed with Hybrid Epoxy-Silane Coating[J]. Corrosion Science, 2013, 73: 300-308.
- [41] JIANG Dan, XIA Xian-chao, HOU Jian, et al. A Novel Coating System with Self-Repairable Slippery Surface and Active Corrosion Inhibition for Reliable Protection of Mg

- Alloy[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 285-297.
- [42] TANG Yu-ming, ZHAO Xu-hui, JIANG Kui-sheng, et al. The Influences of Duty Cycle on the Bonding Strength of AZ31B Magnesium Alloy by Microarc Oxidation Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(6): 1789-1792.
- [43] 廖赏举. 界面反应控制的镁合金磷酸盐转化膜研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- LIAO Shang-ju. Study on Phosphate Conversion Film of Magnesium Alloy Controlled by Interfacial Reaction[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [44] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—A Critical Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88-113.
- [45] 张亚博, 赵芯, 苏正良, 等. 重铬酸盐处理镁合金在航空化学品中的腐蚀行为研究[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(5): 36-40.
- ZHANG Ya-bo, ZHAO Xin, SU Zheng-liang, et al. Effect of Airplane Maintenance Materials on Corrosion Behavior of Dichromate Conversion Coating on Magnesium Alloy[J]. Total Corrosion Control, 2014, 28(5): 36-40.
- [46] HAGANS P L, HAAS C M. Chromate Conversion Coatings[M]//Surface Engineering. USA: ASM International, 1994: 405-411.
- [47] POMMIERS S, FRAYRET J, CASTETBON A, et al. Alternative Conversion Coatings to Chromate for the Protection of Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 135-146.
- [48] MU Song-lin, DU Jun, JIANG Hui, et al. Composition Analysis and Corrosion Performance of a Mo-Ce Conversion Coating on AZ91 Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254: 364-370.
- [49] CHONG K Z, SHIH T S. Conversion-Coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-Phosphate Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(1): 191-200.
- [50] WANG Gui-xiang, ZHANG Mi-lin, WU Rui-zhi. Molybdate and Molybdate/Permanganate Conversion Coatings on Mg-8.5Li Alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 2648-2654.
- [51] BAGALÀ P, LAMASTRA F, KACIULIS S, et al. Ceria/Stannate Multilayer Coatings on AZ91D Mg Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(23): 4855-4863.
- [52] 霍宏伟, 李瑛, 王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-17.
- HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(1): 14-17.
- [53] SHARMA A K, SURESH M R, BHOJRAJ H, et al. Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 96(3): 10-16.
- [54] 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(2/3): 124-134.
- [55] HENCH L L, WEST J K. The Sol-Gel Process[J]. Chemical Reviews, 1990, 90(1): 33-72.
- [56] 姜鹏. AZ91D 镁合金表面化学转化及溶胶-凝胶技术制备复合涂层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- JIANG Peng. Study on Surface Chemical Transformation of AZ91D Magnesium Alloy and Preparation of Composite Coating by Sol-Gel Technology[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [57] HERNÁNDEZ-BARRIOS C A, DUARTE N Z, HERNÁNDEZ L M, et al. Synthesis of Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of we54-ae Magnesium Alloy[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2013, 466: 012011.
- [58] 刘焯焯, 于金山, 高燕, 等. APTES 改性蒙脱土对镁合金表面杂化溶胶-凝胶涂层防护性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(3): 464-470.
- LIU Xuan-xuan, YU Jin-shan, GAO Yan, et al. Effect of APTES Modified Montmorillonite on Protective Property of Hybrid Sol-Gel Coating on Mg-Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(3): 464-470.
- [59] KHALFAOUI W, VALERIO E, MASSE J E, et al. Excimer Laser Treatment of ZE41 Magnesium Alloy for Corrosion Resistance and Microhardness Improvement[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(9): 926-931.
- [60] GALUN R, WEISHEIT A, MORDIKE B L. Laser Surface Alloying of Magnesium Base Alloys[J]. Journal of Laser Applications, 2012, 8(6): 299.
- [61] ZHOU Jian-zhong, XU Jia-le, HUANG Shu, et al. Effect of Laser Surface Melting with Alternating Magnetic Field on Wear and Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 212-219.
- [62] TIAN X B, WEI C B, YANG S Q, et al. Corrosion Resistance Improvement of Magnesium Alloy Using Nitrogen Plasma Ion Implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198(1/2/3): 454-458.
- [63] BRUCKNER J, RICHTER E, MOLLER W, et al. Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (MPIIID): Chromium on Magnesium[J]. Surface & Coatings Technology, 1998: 227-230.
- [64] HOCHÉ H, GROß S, OECHSNER M. Development of New PVD Coatings for Magnesium Alloys with Improved Corrosion Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 259: 102-108.
- [65] 李思思, 马捷, 贾平平, 等. AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 40-44.
- LI Si-si, MA Jie, JIA Ping-ping, et al. Abrasive Resistance and Corrosion Resistance of Tungsten Coating Prepared on AZ31 Magnesium Alloy by Chemical Vapor Deposition[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(1): 40-44.

(下转第 70 页)