



## 镁合金铈转化膜在 NaCl 溶液中的 腐蚀行为及腐蚀机理

雷 黎<sup>1,2</sup>, 王 昕<sup>1</sup>, 徐海港<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 青岛 266100;  
2. 中国海洋大学 化学化工学院, 青岛 266100)

**摘 要:** 通过静态浸泡腐蚀实验, 采用扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、电化学实验等研究镁合金铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为, 探讨膜层腐蚀机理。结果表明: 随着浸泡时间的延长, 膜层发生腐蚀和遭到破坏的程度也随之增强, 浸泡初级腐蚀产物组织疏松, 腐蚀后期腐蚀产物的致密性和紧实度增加; 腐蚀产物主要由镁、氧等元素组成。随浸泡时间的延长, 膜层电阻和腐蚀电位先增大后减小, 腐蚀电流密度呈现先减小后增大的趋势。

**关键词:** 镁合金; 铈转化膜; 腐蚀行为; 腐蚀机理

中图分类号: TG 174.4

文献标志码: A

## Corrosion behavior and corrosion mechanism of cerium conversion coating on magnesium alloy in NaCl solution

LEI Li<sup>1,2</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, XU Hai-gang<sup>1</sup>

(1. Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** The corrosion behavior and corrosion mechanism of the cerium conversion coating on magnesium alloy in 0.05 mol/L NaCl solution were investigated by using static immersing corrosion test, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and electrochemical methods. The results show that with increasing the immersion time, the corrosion and damage degree of coating increase. The initial corrosion product is loose and the density and compactness of the coating corrosion products of coating increase, the main compositions of corrosion product, are Mg and O elements. The film resistance and corrosion potential increase at the first stage, and then decrease with increasing the immersion time, while the corrosion current density changes in the opposite tendency.

**Key words:** magnesium alloy; cerium conversion coating; corrosion behavior; corrosion mechanism

镁合金以其质量轻、比强度高、导热性好、减振性能等优点, 成为新一代结构件及电子器材外壳材质的主流, 广泛应用于航空航天、汽车、电子通讯等领域。但是, 由于镁是极活泼的金属, 其耐蚀性较差制约了它的使用。近年来, 稀土转化处理因其环境友好、工艺易控、设备简单、处理成本低等优点成为镁合金无铬转化处理中广受关注的一种方法<sup>[1-3]</sup>。2000 年, RUDD 等<sup>[4]</sup>将钝镁和 WE43 镁合金浸泡在含铈、

镧和锆的硝酸盐溶液中, 发现形成的转化膜对镁合金具有防护作用。MONTEMOR 等<sup>[5]</sup>对转化膜的成膜机制进行了初步探讨, 同时使用不同的铈盐进行成膜发现<sup>[6]</sup>, 膜层成分取决于盐溶液类型和浸泡时间。国内对转化膜的制备工艺进行了大量的研究<sup>[7-10]</sup>, 发现稀土转化膜膜层覆盖度高, 对镁合金表面腐蚀有明显的阻挡作用。然而, 到目前为止对转化膜的形成及耐蚀机理还没有统一的结论, 因此, 转化膜的腐蚀机理研

究将是今后研究的重要内容<sup>[11-12]</sup>。

本文作者在 AZ31 镁合金表面制备了铈转化膜, 采用扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、电化学实验等分析手段从膜层在 NaCl 溶液腐蚀过程的表面形貌、元素组成、电化学性能入手, 对镁合金铈转化膜的腐蚀行为进行了研究, 对膜层的腐蚀机理进行了探讨, 并构建了腐蚀模型。

## 1 实验

实验材料为 10 mm×10 mm 的 AZ31 镁合金板, 该合金的化学成分(质量分数)为 3.20%Al, 0.80%Zn, 0.40%Mn, 0.014%Si, Mg 余量。成膜前试样表面依次使用 400 号、600 号、800 号至 1000 号砂纸打磨, 无水乙醇超声清洗, 蒸馏水冲洗。配置 0.1 mol/L CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 5 ml/L 30%(质量分数)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 成膜溶液, 室温下对经过前处理的镁合金试样进行浸渍成膜处理, 成膜时间为 5 min, 成膜后大量蒸馏水冲洗, 膜层干燥后称量试样质量。

腐蚀实验采用静态浸泡的方法, 腐蚀介质为用蒸馏水做溶剂配置的 NaCl 溶液。由于镁合金化学性质活泼, 在中性氯化钠溶液中的腐蚀过程进行较快, 盐浓度越大腐蚀速率越大, 所以在腐蚀过程和腐蚀行为的研究中研究者们选用了较低 NaCl 浓度, 如文献[13-14]中的 NaCl 浓度为 5 mmol/L, 文献[15]中的 NaCl 浓度为 0.1 mol/L。本研究中参照文献[16], 将 NaCl 浓度选定为 0.05 mol/L, 实验温度为室温。将镁合金铈转化膜试样在 0.05 mol/L NaCl 溶液中浸泡不同时间后取出, 称量腐蚀后试样质量。膜层的腐蚀速率计算公式如下:

$$v = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

式中:  $\Delta m$  为腐蚀前后膜层质量差(g);  $S$  为试样表面积(m<sup>2</sup>);  $t$  为腐蚀时间(h)。实验数据为 3 次实验结果的平均值。

使用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对镁合金铈转化膜腐蚀不同时间的形貌进行观察。加速电压 8 kV, 束斑直径 8 mm, 探测深度 2~3 mm。结合扫描电子显微镜自带的英国牛津仪器公司生产的 INCA Energy 型能谱仪(EDS)对膜层元素组成进行分析, 以面扫描的方式获取膜层表面元素的种类和含量。

采用德国 ZAHNER 公司的 IM6e 电化学工作站完成膜层腐蚀过程电化学阻抗和极化曲线的测试。使用

三电极测量系统, 辅助电极为铂电极, 参考电极为饱和甘汞电极, 工作电极为腐蚀不同时间的铈转化膜试样。工作电极表面积 1 cm<sup>2</sup>, 非工作表面用环氧树脂涂封。电化学阻抗测试频率范围 10 Hz~10 kHz, 外加正弦波扰动的幅值为 5 mV, 测前试样在电解质溶液中稳定 10 min, 所有测试均在开路电位下测试完成。动电位极化曲线在电化学阻抗测试完毕后进行, 以 10 mV/s 的扫描速率从腐蚀电位-600 mV 扫描至 600 mV, 并用相应软件计算腐蚀过程膜层的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀速率

图 1 所示为镁合金铈转化膜室温浸泡在 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同时间的腐蚀速率。由图 1 可知, 随着浸泡时间的延长, 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀速率也发生变化。腐蚀速率的变化分为 3 个阶段: 第一阶段(<4 h), 膜层的腐蚀速率短时间内由 0.114 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> 大幅上升到 0.470 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 该阶段为膜层的快速腐蚀期; 第二阶段(4~48 h), 浸泡时间超过 40 h 后, 膜层的腐蚀速率增长至 0.933 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 该阶段为缓慢腐蚀期; 第三阶段(>72 h), 膜层的腐蚀速率变化不明显, 几乎稳定在 1.20 mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 该阶段为膜层的稳定腐蚀期。

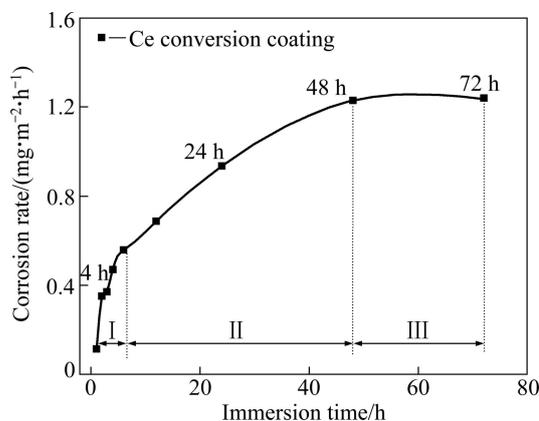


图 1 成膜试样在 0.05 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀速率

Fig. 1 Corrosion rate of coated samples in 0.05 mol/L NaCl solutions

### 2.2 铈转化膜的腐蚀形貌

图 2 所示为室温下经铈转化处理的镁合金试样在 0.05 mol/L 的 NaCl 溶液浸渍不同时间的表面形貌。由图 2 可看出, 浸泡 4 h 后, 转化膜大部分区域未出现

腐蚀迹象,只是局部发生了轻微的腐蚀,腐蚀区域不明显,部分膜层出现了起皮的现象;浸泡24 h后,转化膜层腐蚀区域增多,膜层表面随机分布着腐蚀坑,出现了腐蚀产物;浸泡48 h后,转化膜腐蚀严重,腐蚀产物长大,同时,随着浸泡时间的延长转化膜起皮严重,部分膜层脱落;浸泡时间延长至72 h时,转化

膜开裂严重,腐蚀大大加剧,发生腐蚀的区域更加广泛,腐蚀产物增多,腐蚀面积增大,几乎覆盖了整个膜层,此时膜层遭到严重破坏。

使用扫描电镜对图2中发生腐蚀的局部区域进行放大观察,确定腐蚀产物的微观形貌,如图3所示。

由图3可看出,浸泡4 h时,腐蚀区域的形貌呈细条

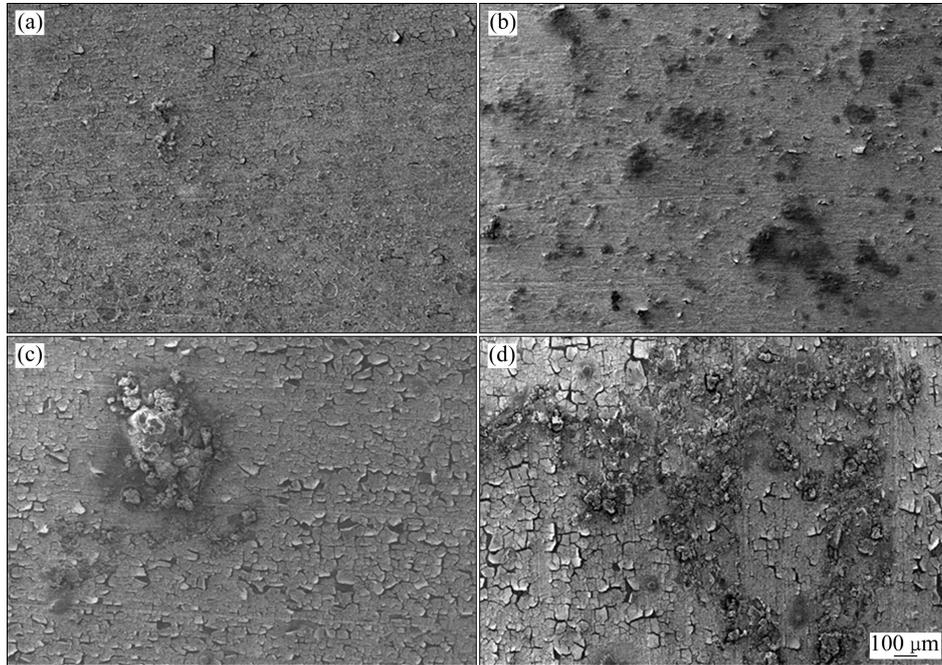


图2 铈转化膜在0.05 mol/L NaCl 溶液浸泡不同时间后的表面形貌

**Fig. 2** Surface morphologies of cerium conversion coatings after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solution for different times:

(a) 4 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h

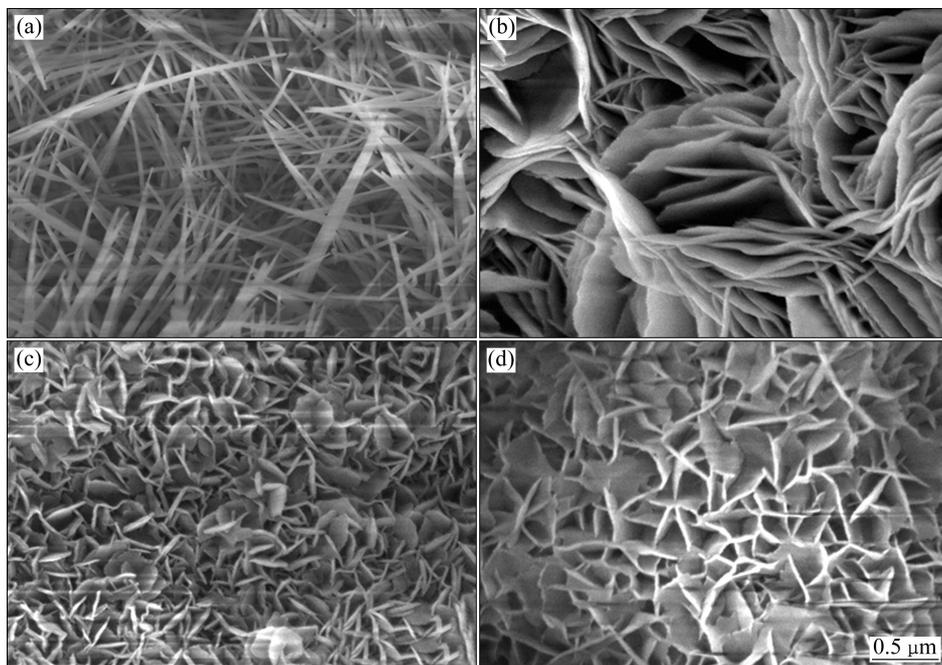


图3 铈转化膜在0.05 mol/L NaCl 溶液浸泡不同时间后腐蚀产物形貌

**Fig. 3** Morphologies of corrosion products formed after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solution for different times: (a) 4 h;

(b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h

状, 腐蚀产物分布疏松, 类似“杂乱的草丛”; 浸泡 24 h 时, 条状的腐蚀产物生长为没有方向性的片状, 与之前相比腐蚀产物的致密性有所增强; 浸泡 48~72 h 时, 腐蚀产物的形貌特征相似, 均呈现错综交错的片状蜂窝结构, 片状结构紧密相连, 腐蚀产物的紧实度和致密性进一步增强。

为确定镁合金铈转化膜在 NaCl 溶液浸泡后的膜层成分, 对 0.05 mol/L NaCl 不同浸泡时间后的腐蚀试样进行 EDS 能谱分析, 其结果如图 4 所示。由图 4 可看出, 氯化钠腐蚀后膜层含有的主要元素一致, 均由 Mg、Al、Cl、Ce 和 O 等元素组成。其中 Mg、Al 元素来源于镁合金基体, Ce、O 元素来源于膜层, Cl 元素来源于浸泡介质。结果表明: 腐蚀后膜层的 O 元素和 Mg 元素含量均很高, 推测腐蚀产物主要由 Mg 和 O 元素组成。

### 2.3 铈转化膜腐蚀机理研究

电化学阻抗是溶液电阻、界面电容、反应电阻等联合的结果, 通常可以用 Nyquist 谱图分析<sup>[17]</sup>。开路电位下铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液浸泡不同时间的电化学阻抗谱随时间变化情况监测结果如图 5 所示。所有的电化学阻抗曲线均由容抗弧组成。膜层随着 NaCl 溶液浸泡时间的延长, 容抗弧半径呈现先增大后减小的趋势。为了研究膜层在腐蚀液中的变化情

况, 可使用等效电路图  $R(QR)(QR)$  进行拟合(见图 5)。等效电路图中  $R_{sol}$  代表工作电极和辅助电极之间的溶液电阻, 等效电路中具有两个时间常数, 其中高频容抗弧的产生与腐蚀产物的形成有关, 它们的存在抑制了电荷转移过程; 低频容抗弧的出现与电解质在腐蚀产物膜层空隙中的扩散有关<sup>[12, 18]</sup>。相应的  $R_{HF}$  表示 Ce 转化膜与溶液的极化电阻,  $C_{PE}^{HF}$  代表转化膜的电容,  $R_{LF}$  和  $C_{PE}^{LF}$  对应电荷转移过程<sup>[14]</sup>,  $R_{LF}$  表示电荷转移电阻,  $C_{PE}^{LF}$  代表双电层转移电容。由于实际固体表面缺陷而产生的弥散效应以及电荷的不均匀性, 本研究中使用常相位角元件代替理想中的纯电容, 当系数  $n$  为 1 时, 代表纯电容元件<sup>[17]</sup>。

使用等效电路拟合后的结果如表 1 所列。从表 1 中可看出, 浸泡至 72 h, 膜层的高频电阻值从 2294  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  首先上升, 超过 3908  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  后, 逐渐呈下降趋势, 之后电阻值维持在 1000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下。这说明在浸泡初期, 电解质吸附在膜层表面, 少量膜层溶解, 腐蚀产物生成, 它们覆盖在膜层表面, 腐蚀产物的生成填补了膜层的缺陷(气孔或裂纹), 腐蚀产物与膜层共同作用像屏障一样阻隔了  $\text{Cl}^-$  离子向基体的渗透, 导致膜层电阻在腐蚀初期有所升高, 推测此阶段电阻的升高也可能与  $\text{Ce}^{4+}$  离子的自愈性有关<sup>[19]</sup>。浸泡超过 4 h 以后, 随着浸泡时间延长, 容抗弧半径大幅减小, 说明随着浸泡时间的延长, 电解质渗入至基体, 形成原

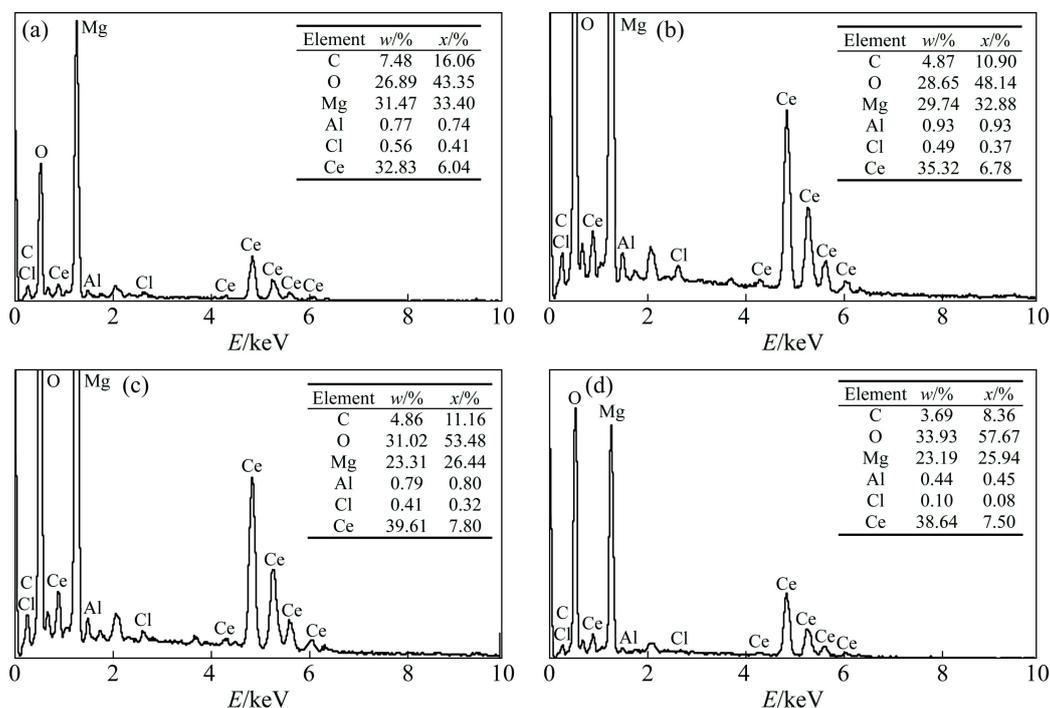


图 4 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液浸泡不同时间后的 EDS 谱

Fig. 4 EDS spectra for cerium conversion coatings after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solution for different times: (a) 4 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h

表 1 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同腐蚀时间的 Nyquist 谱图拟合值

Table 1 Fitting results of cerium conversion coatings after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solution for different times

| Time/h | $R_{sol}/(\Omega \cdot cm^2)$ | $C_{PE}^{HF}/(pF \cdot cm^2)$ | $n_1$  | $R_{HF}/(\Omega \cdot cm^2)$ | $C_{PE}^{LF}/(pF \cdot cm^2)$ | $n_2$  | $R_{LF}/(\Omega \cdot cm^2)$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|
| 0      | 64.98                         | 10.860                        | 0.9439 | 2294                         | 2.975                         | 0.9464 | 95.36                        |
| 4      | 59.98                         | 11.160                        | 0.8969 | 3908                         | 5.540                         | 0.9270 | 87.11                        |
| 24     | 50.75                         | 12.420                        | 0.9252 | 1307                         | 1.319                         | 0.8899 | 37.61                        |
| 48     | 65.26                         | 19.550                        | 0.9222 | 1033                         | 3.602                         | 0.9761 | 89.10                        |
| 72     | 59.34                         | 9.168                         | 0.9546 | 532.4                        | 3.109                         | 0.9384 | 26.30                        |

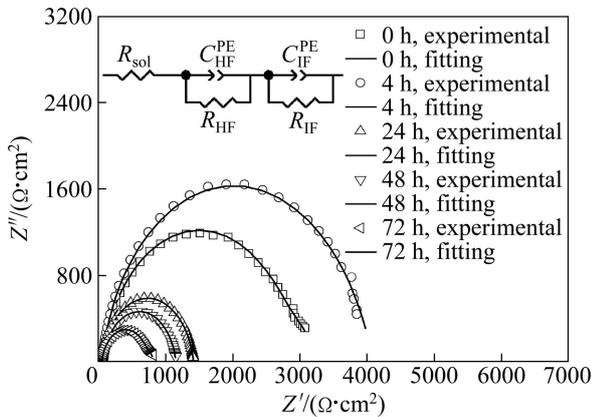


图 5 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同腐蚀时间后的 Nyquist 谱图拟合图

Fig. 5 Nyquist plot fitting results of cerium conversion coatings after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solutions for different times

电池, 膜层遭受到严重破坏, 膜层电阻降低。由扫描电镜(见图 2)观察到的膜层腐蚀形貌也可以看出, 浸泡 24 h 时膜层起皮和开裂严重, 膜层的开裂使基体严重暴露, 造成后期的腐蚀过程加剧, 膜层遭到破坏, 导致腐蚀后期膜层电阻值大幅减小。

为了评估镁合金表面铈转化膜的耐蚀性能, 将不同腐蚀时间的试样浸入 0.05 mol/L NaCl 溶液中进行动电位极化测试。图 6 所示为极化曲线的测试结果。由图 6 可看出, 阴极极化曲线和阳极极化曲线的交点为膜层的腐蚀电位, 即金属开始发生腐蚀的电位。腐蚀电位是衡量腐蚀的热力学参数, 它的大小用来评价腐蚀发生的倾向。在腐蚀电位为 60~120 mV 区域, 阴极与阳极极化曲线的 Tafel 直线区切线交点为腐蚀电流密度。腐蚀电流是衡量腐蚀的动力学参数, 它的大小用来评价腐蚀进行的速率。由于所有曲线的阴极部分和阳极部分几乎对称, 所以对各个曲线的 Tafel 区进行外推, 进行线性拟合, 延长线交点为膜层的腐蚀电流密度, 拟合出的腐蚀电化学参数如表 2。本文作者使用自腐蚀电位( $\phi_{corr}$ )和腐蚀电流密度( $J_{corr}$ )评估铈转化膜层的耐腐蚀性能。

腐蚀过程电极发生的阳极和阴极反应如式(2)和(3):



试样在浸泡过程中表面局部有气体释放, 可能是由于氯离子穿透局部膜层腐蚀基体, 发生阳极反应(2), 造成氢气的析出<sup>[20]</sup>。浸泡前 4 h, 腐蚀电位由 -1.381 V 向 -1.190 V 移动, 腐蚀电流密度由  $6.902 \times 10^{-7} A/cm^2$  降低至  $5.309 \times 10^{-8} A/cm^2$ 。腐蚀电位的正向移动和腐蚀电流密度的负向移动说明, 腐蚀初期电解质分子不停地透过铈转化膜到达基体, 使得基体不断的溶解, 伴随着腐蚀产物的生成, 逐渐形成了腐蚀产物层, 腐蚀产物层与铈转化膜共同作用, 覆盖在基体表面, 一方面阻隔了电解质的渗入, 另一方面减小了活性区域, 阻碍了反应(2)的进行, 因此, 推迟了基体的进一步腐蚀, 所以腐蚀电位和腐蚀电流密度会有上述变化倾向。而当腐蚀时间超过 24 h 以后, 腐蚀电位由 -1.375 V 逐渐负移至 -1.602 V, 腐蚀电流密度也呈上升趋势(增加了一个数量级), 此变化趋势说明随着浸

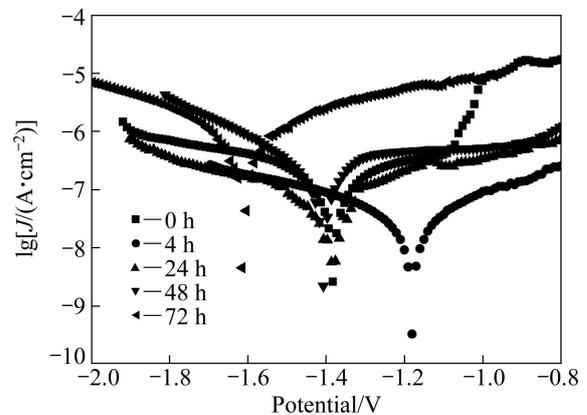


图 6 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同腐蚀时间后的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves for cerium conversion coating after being immersed in 0.05 mol/L NaCl solutions for different times

表 2 铈转化膜在 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同腐蚀时间的极化拟合参数

Table 2 Fitting results for the samples after being immersed for different times in 0.05 mol/L NaCl solution

| Corrosion time/h | $\phi_{\text{corr}}/\text{V}$ | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|------------------|-------------------------------|---|
| 0                | -1.381                        | $6.902 \times 10^{-7}$                          |
| 4                | -1.190                        | $5.309 \times 10^{-8}$                          |
| 24               | -1.375                        | $1.422 \times 10^{-7}$                          |
| 48               | -1.402                        | $8.012 \times 10^{-6}$                          |
| 72               | -1.602                        | $2.244 \times 10^{-6}$                          |

泡延长, 生成的腐蚀产物已经不能够阻碍腐蚀反应(2)和(3)的进行, 膜层遭到不间断破坏。此外铈转化膜在浸泡初期(前 4 h)腐蚀产物生成也暗示了制备的铈转化膜存在过多的微孔和微裂纹缺陷, 它们为  $\text{Cl}^-$  提供了扩散通道,  $\text{Cl}^-$  一旦渗透进入, 将引起电极反应的不断进行。

由于镁合金具有优良的导电性, 同时 NaCl 溶液是离子导体, 当镁合金浸泡在 NaCl 溶液中时发生的腐蚀是电化学腐蚀。NaCl 溶液中的活性阴离子  $\text{Cl}^-$  的渗入破坏了铈转化膜层的结构, 这归因于氯化物的溶解度大和  $\text{Cl}^-$  半径很小的缘故。在腐蚀的过程中, 阳极反应为镁合金的失电子溶解过程, 阴极反应为  $\text{H}_2\text{O}$  得电子的过程。镁合金表面的铈转化膜是电子的绝缘体, 当转化膜形成以后, 起到了物理阻隔的作用, 抑制了镁合金表面阳极离子的扩散过程, 使电化学腐蚀速率变小。因此, 铈转化膜的存在阻碍了氧气的传输和电子的传递, 对腐蚀的阴阳反应均有不同程度的抑制, 从根本上降低了腐蚀动力, 有效地保护了基体不受腐蚀介质的侵蚀, 提高基体的耐蚀性能<sup>[21]</sup>。结合腐蚀形貌随不同浸泡时间的变化和电化学性能测试结果, 本文作者提出了如图 7 所示的腐蚀模型。

第一阶段: 当铈转化膜试样浸入 NaCl 溶液后,

溶液中的  $\text{Cl}^-$  离子在铈转化膜表面选择性吸附(见图 7(a));

第二阶段:  $\text{Cl}^-$  离子渗入铈转化膜的缺陷部位, 成为电解液的一部分, 这时转化膜表面形成原电池,  $\text{Mg}^{2+}$  离子就更容易地迁移进入 NaCl 溶液, 增加了阳极的电流密度, 吸附区域的膜层迅速溶解变薄, 电阻明显降低<sup>[17]</sup>。膜层的溶解和镁合金基体的暴露使上述反应(2)和(3)发生, 直至转化膜  $\text{Cl}^-$  吸附区被穿透, 腐蚀点形成(见图 7(b));

第三阶段: 根据腐蚀反应(4), 初期少量腐蚀产物的生成覆盖在铈转化膜表面, 增大了膜层的致密性, 在此阶段腐蚀产物与转化膜协同作用, 一定程度上抑制了阳极反应的继续进行, 增大了膜层的电阻(见图 7(c));



第四阶段: 随着浸泡时间继续增长,  $\text{Cl}^-$  离子穿透腐蚀产物到达基体, 腐蚀产物屏蔽层遭到破坏,  $\text{Mg}^{2+}$  离子的生成使腐蚀向更深更广的区域进行, 直至膜层严重破坏(见图 7(d))。

### 3 结论

- 1) 膜层在腐蚀初期腐蚀不明显, 形成的产物疏松, 随着浸泡时间延长, 腐蚀产物数量增多, 致密度增大, 膜层遭到破坏。
- 2) 腐蚀产物主要由 Mg 和 O 等元素组成。
- 3) 膜层电阻和腐蚀电位先增大后减小, 腐蚀电流密度先减小后增大, 说明膜层的耐蚀性先增强后减弱。最大膜层电阻和最大腐蚀电位以及最小腐蚀电流密度均出现在浸泡 4 h, 其值分别为  $3908 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $-1.190 \text{ V}$  和  $5.309 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

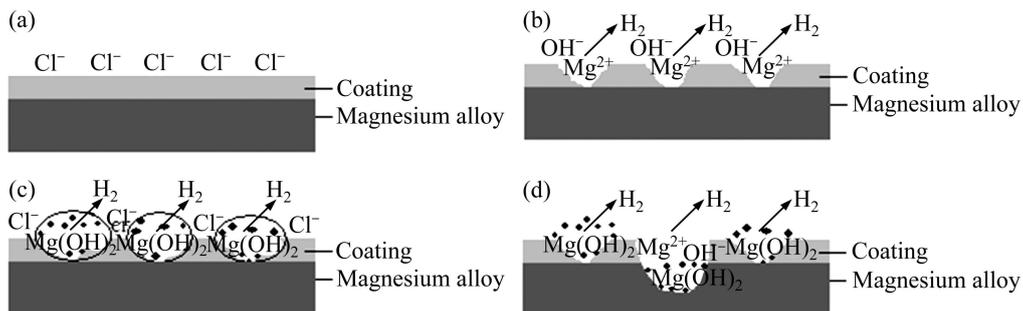


图 7 铈转化膜腐蚀机理示意图

Fig. 7 Corrosion mechanism of cerium conversion coatings: (a) Stage 1; (b) Stage 2; (c) Stage 3; (d) Stage 4

4) 腐蚀初期,少量腐蚀产物的生成增加了膜层致密性,抑制了腐蚀反应。随着浸泡延长,腐蚀产物层破坏,腐蚀向更深更广的区域进行,膜层遭到严重破坏。

## REFERENCES

- [1] 尚庆波. 镁合金稀土转化膜结构与耐腐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 18-20.  
SHANG Qing-bo. Research on microstructure and corrosion properties of rare earth conversion coating on magnesium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 18-20.
- [2] 曾荣昌, 兰自栋, 陈君, 莫鲜花, 韩恩厚. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397-404.  
ZENG Rong-chang, LAN Zi-dong, CHEN Jun, MO Xian-hua, HAN En-hou. Progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 397-404.
- [3] 金和喜, 王日初, 彭超群, 冯艳, 石凯, 陈彬. 镁合金表面化学转化膜研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2049-2059.  
JIN He-xi, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, SHI Kai, CHEN Bin. Research progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2049-2059.
- [4] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275-288.
- [5] 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(16): 6922-6931.
- [6] MONTEMOR M F, SIMOES A M, FERREIRA M G S, CARMEZIM M J. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(6): 1806-1814.
- [7] 许越, 陈湘, 吕祖舜. AZ91 镁合金表面稀土转化膜的制备及耐蚀性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 40-43.  
XU Yue, CHEN Xiang, LÜ Zu-shun. Preparation and corrosion resistance of rare earth conversion coating on AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(1): 40-43.
- [8] CUI Xiu-fang, YANG Yu-yun, LIU Er-bao, GUO Lin, ZHONG Jing-gao, LI Qing-fen. Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23): 9703-9709.
- [9] 谢昭明, 邹勇, 高焕方, 胡玲, 赵波, 李羽. 镁合金铈基转化膜研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 84-87.  
XIE Zhao-ming, ZOU Yong, GAO Huan-fang, HU Ling, ZHAO Bo, LI Yu. Study on Ce based conversion coating of magnesium alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 84-87.
- [10] 郭毅, 鲁彦玲, 杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 63-65.  
GUO Yi, LU Yan-ling, DU Shi-guo. The development of rare earth conversion coatings on magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 63-65.
- [11] 孔纲, 吴双, 林德鑫, 王霞, 黎汉昌, 卢锦堂. 热镀锌层柠檬酸改进型铈盐转化膜的生长机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1390-1397.  
KONG Gang, WU Shuang, LIN De-xin, WANG Xia, LI Han-chang, LU Jin-tang. Growth mechanism of cerium salt conversion coating modified with citric acid on galvanized steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1390-1397.
- [12] 吴海江, 卢锦堂. 热镀锌钢表面铈转化膜表征与腐蚀电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1009-1015.  
WU Hai-jiang, LU Jin-tang. Characterization and electrochemical corrosion behavior of cerium conversion coating on hot-dip galvanized steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1009-1015.
- [13] MONTEMOR M F, ROSQVIST A, FAGERHOLM H, FERREIRA M G S. The early corrosion behavior of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(3): 188-194.
- [14] TRABELSI W, CEDILIO P, FERREIRA M G S, MONTEMOR M F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanized steel substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(4): 276-284.
- [15] PALOMINO L M, SUEGAMA P H, AOKY I V, MONTEMOR M F, DE MELO H G. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1238-1250.
- [16] TRABELSI W, CECILIO P, FERREIRA M G S, YASAKAU K, ZHELUDKEVICH M L, MONTEMOR M F. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3): 214-223.
- [17] 赵明. 镁合金表面无铬化学转化处理新技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006: 103-105.

- ZHAO Ming. A study on new technology of chromium-free chemical conversion surface treatment for magnesium alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006: 103-105.
- [18] CORREA P S, MALFATTI C F, AZAMBUJA D S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(4):739-747.
- [19] ARAMAKI K. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  solution and modification with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1285-1298.
- [20] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2006: 54-70.
- NIU Li-yuan. Investigation on film formation mechanism, microstructure and performances of complex zinc phosphate coatings of magnesium alloy[D]. Jilin: Jilin University, 2006: 54-70.
- [21] 章江洪. 电镀锌稀土转化膜工艺及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010: 156-167.
- ZHANG Jiang-hong. Technical and mechanism study of rare earth conversion coating on galvanized steel[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010: 156-167.

(编辑 李艳红)