



Mg-Li 合金的腐蚀机理与表面防护

彭 翔, 吴国华, 刘文才, 徐仕豪, 刘宏杰

(上海交通大学 材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程中心, 上海 200240)

摘 要: Mg-Li 合金作为目前最轻的金属结构材料, 在航空航天、军事、电子产业等领域具有良好的发展前景。但较差的耐蚀性严重制约了 Mg-Li 合金的广泛应用, 因此研究其腐蚀机理和表面防护极为重要。基于国内外的研究进展, 综述了 Mg-Li 合金的腐蚀机理, 系统总结了 Mg-Li 合金的表面防护方法, 包括电镀、化学镀、化学转化、阳极氧化、涂层涂覆及其他表面防护方法。建议深入研究各种表面处理方法对 Mg-Li 合金的防护机理, 通过涂层的复合化、自愈化、疏水化来提高涂层对 Mg-Li 合金的防腐效果。

关键词: Mg-Li 合金; 腐蚀机理; 化学镀; 化学转化; 阳极氧化

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0001-14

中图分类号: TG146.22

文献标志码: A

引文格式: 彭 翔, 吴国华, 刘文才, 等. Mg-Li 合金的腐蚀机理与表面防护[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 1-14. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37948

PENG Xiang, WU Guo-hua, LIU Wen-cai, et al. Corrosion mechanism and surface protection of Mg-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 1-14. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37948

Mg-Li 合金是目前最轻的金属结构材料。Li 的密度为 0.534 g/cm^3 , 合金化 Li 可使 Mg 合金的密度下降至 $1.35\sim 1.65 \text{ g/cm}^3$, 比普通 Mg 合金轻 $1/4\sim 1/3$, 比 Al 合金轻 $1/3\sim 1/2$ ^[1]。此外, Mg-Li 合金还具有较高的比强度和比刚度、优异的电磁屏蔽性和阻尼性、良好的塑性变形能力以及较弱的各向异性等优点, 在航空航天、武器装备、电子产业等领域有着广阔的应用前景^[2-3]。然而, 较低的强度和较差的耐蚀性严重制约了 Mg-Li 合金的快速发展和广泛应用。关于 Mg-Li 合金强度低的问题, 可通过合金化、塑性变形以及热处理等途径来解决^[4-7]。KANG 等^[6]结合固溶处理和大应变轧制将 Mg-10.73Li-4.49Al-0.52Y 合金的抗拉强度提高至 328 MPa。YANG 等^[7]通过低应变旋锻向 Mg-4Li-3Al-2Zn 合金中引入大量的孪晶和层错, 将合金的强度提高至 405 MPa。因此, 耐蚀性差成为制约 Mg-Li 合金工程应用的真正瓶颈。由于 Mg 和 Li 的化学和电化学活性较高,

利用传统加工处理方式, 很难从根本上解决 Mg-Li 合金耐蚀性差的问题。因此, 做好 Mg-Li 合金的表面防护极为重要。近年来, 已有大量科研工作者尝试将多种表面处理方法用于 Mg-Li 合金表面防护, 并取得大量积极的成果。本文对 Mg-Li 合金的腐蚀机理和表面防护进行综述, 为耐蚀 Mg-Li 合金的开发与防护提供参考。

1 Mg-Li 合金的腐蚀机理

由于 Mg 的化学性质极其活泼且生成的氧化膜疏松多孔, Mg 及其合金在潮湿空气、酸性气氛或溶液以及海水等环境中极易发生严重腐蚀。Li 具有比 Mg 更负的电极电位, 合金化 Li 会加剧 Mg 基体的腐蚀。SONG 等^[8]研究了 Mg-8Li 合金在大气环境中的腐蚀行为, 发现 Mg-Li 合金在大气中氧化后会在表面形成多组分氧化膜, 并将其从外至内分为四

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771115, U2037601); 上海航天技术研究院-上海交大航天先进技术联合研究中心资助项目(USCAST2020-14); 航天一院高校联合创新基金资助项目(CALT2020-TS07)

收稿日期: 2021-03-23; **修订日期:** 2021-09-17

通信作者: 刘文才, 副研究员, 博士; 电话: 021-54742630; E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn

层: 最外层主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Li_2O ; 第二层含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Li_2O 和 MgO ; 第三层含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 、 Li_2O 、 MgO 和 Mg ; 最内层主要含 Li_2O 、 MgO 、 Li 和 Mg 。 Mg-Li 合金表面生成的氧化膜无法为合金基体提供有效的保护, 导致其在大气和海水等环境中不断被氧化腐蚀。

Mg-Li 合金在海水中的腐蚀行为与普通 Mg 合金相似, 因合金显微组织(比如基体相、第二相、晶界特性等)差异呈现出不同的腐蚀形貌。图 1 所示为 Mg-Li 合金中常见的腐蚀形貌。其中, 点蚀和丝状腐蚀是最为常见的腐蚀类型。只要 Mg-Li 合金中存在化学或者物理性质上的不均匀, 比如第二相、微孔穴、氧化膜裂缝, 在含有氯离子溶液中就可发生点蚀。海水中的氯离子优先吸附在氧化膜的缺陷处, 并与氧化膜中的阳离子结合, 使氧化膜上形成活性的溶解点, 从而发生点蚀。图 1(a)所示为在 Mg-5Li-3Al-2Zn 合金中观察到的丝状腐蚀, 与 SONG 等^[9]在双相 Mg-Li 合金中观察到的丝状腐蚀相似。丝状腐蚀通常从金属表面某些腐蚀薄弱的活

性点(比如点蚀坑、微孔等)开始, 以丝状的扩展行迹向外扩展。 Mg-Li 合金的丝状腐蚀主要是 Mg 阳极溶解反应造成的, Li 元素的加入仅仅是加速了合金的阳极溶解反应。在双相 Mg-Li 合金中, 由于 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 $\beta\text{-Li}$ 相存在电势差, 彼此之间形成电偶对并发生电偶腐蚀, 导致 $\beta\text{-Li}$ 相作为阳极被优先腐蚀(见图 1(c))^[10]。晶间腐蚀在 Mg 合金中极少见, 因为 Mg 合金的晶界通常比晶内更稳定。但 SUN 等^[11-12]在挤压态 $\alpha\text{-Mg}$ 相中观察到典型的晶间腐蚀(见图 1(d)), 并将其归因于沿晶界析出的 AlLi 颗粒及其周围形成的 Al 贫化区。 Mg-Li 合金在海水中的腐蚀产物以 Mg 和 Li 的氢氧化物和氧化物为主, 与在大气中形成的腐蚀产物相同。此外, ZENG 等^[13]研究了 Mg-Li-Ca 合金在模拟人体体液中的腐蚀行为, 合金表面形成的氧化膜除了含有氢氧化物和氧化物外, 还检测到碳酸盐。XU 等^[14]在 $\beta\text{-Li}$ 单相 Mg-Li 合金氧化膜上检测到 Li_2CO_3 , 并将合金优异的耐蚀性归因于均匀致密的 Li_2CO_3 膜。随后, YAN 等^[15-16]对该合金氧化膜进行研究并提出新的

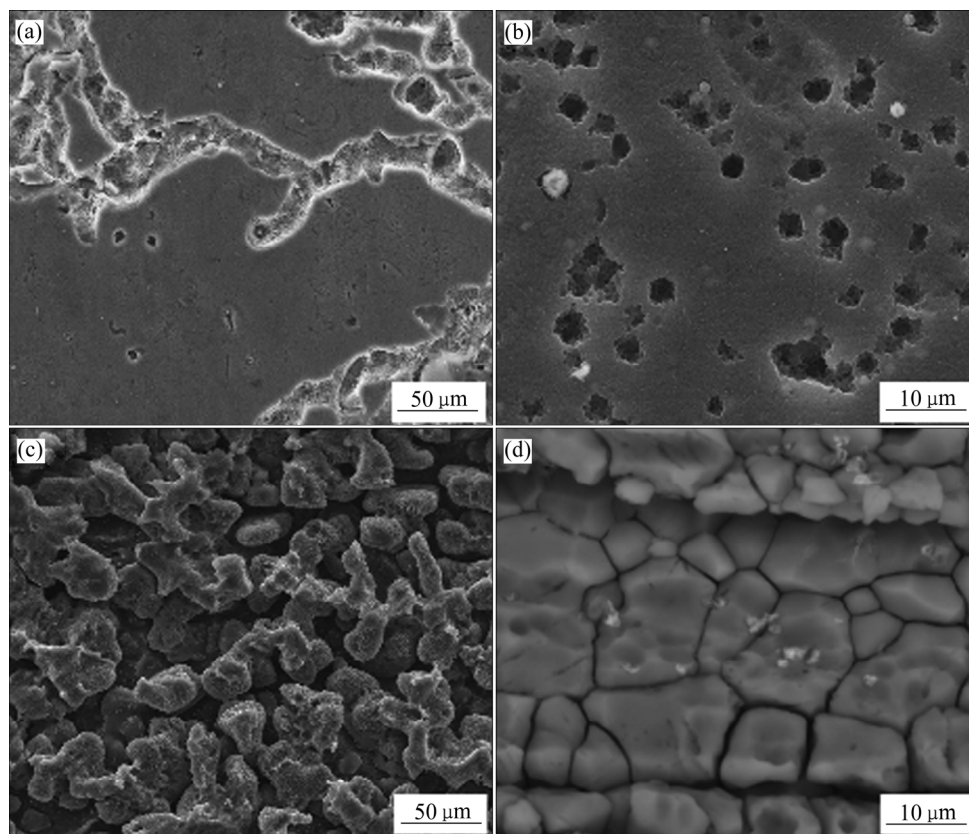


图 1 Mg-Li 合金常见的腐蚀形貌

Fig. 1 Common corrosion morphologies of Mg-Li alloys: (a) Filiform corrosion; (b) Pitting corrosion; (c) Galvanic corrosion^[10]; (d) Intergranular corrosion^[11-12]

腐蚀机理, 认为合金耐蚀性的提高与 MgO 的化学稳定性和催化活性的增强有关。

综上所述, Mg-Li 合金的腐蚀过程可用反应式 (1)~(9) 表示, 形成的腐蚀产物为以下部分或全部化合物。

阴极反应:



阳极反应:



腐蚀产物的形成:



表 1 列出了相关化合物的 Pilling-Bedworth 比 (PBR)、溶解度和标准生成焓^[11, 17]。在这些化合物中, MgO 和 Li_2O 的 PBR 值小于 1, 氧化膜表面将会产生拉应力, 易导致氧化膜的破裂; MgCO_3 的 PBR 值略大于 2, 氧化膜表面将会产生较大压应力, 可导致氧化膜的脱落; 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 和 Li_2CO_3 的 PBR 值介于 1~2 之间, 理论上生成的氧化膜表面产生一定的压力, 将会使氧化膜更加致密, 具有更强的保护作用。但是, LiOH 的溶解度为 12.8 g, 极易溶于水, 不具有保护性; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为 Mg 合金氧化膜的主要成分, 因其疏松多孔的显微结构, 无法

有效保护合金基体; Li_2CO_3 虽稳定致密, 但它的溶解度为 1.33 g, 长时间浸泡在溶液中也会溶解于水。此外, 氧化物(MgO 和 Li_2O)和氢氧化物($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 LiOH)的热稳定性明显低于碳酸盐, 可与空气中的 CO_2 或溶液中的 CO_3^{2-} 结合形成相应的碳酸盐。总体而言, MgCO_3 和 Li_2CO_3 的生成可获得相对致密的氧化膜, 有利于合金耐蚀性的提升, 但对合金基体的防护效果仍然很有限。

除了以上腐蚀反应, Mg 合金腐蚀过程中还伴随着负差数效应(NDE): 随着外电位的提高或外加电流密度的增大, 合金阳极溶解反应速度加快, 同时阴极析氢反应速度也加快。由于负差数效应的存在, Mg 及 Mg 合金在实际腐蚀条件下产生严重腐蚀。 Mg 合金的负差数效应是一个复杂的电化学过程, 无法采用简单的动力学过程进行解释, 迄今为止, 研究者提出四种机制^[18-20]: 1) 表面膜变化机制; 2) Mg 基体脱落产生质量损失; 3) 亚稳态 Mg^+ 的形成; 4) MgH_2 的形成。这些机理解释 Mg 金属电化学腐蚀的负差数效应都有一定的适用性, 也存在一些不足, 无法解释所有腐蚀行为。 Mg 合金的负差数效应依赖于溶液中的氯离子、溶解过程中的 pH 值和表面氧化膜的变化。研究表明: Mg 合金在 NaCl 溶液中形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化膜表现出明显的负差数效应, 在 Na_2SO_4 溶液中形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化膜表现出较弱的负差数效应, 在 NaHCO_3 溶液中形成的 MgCO_3 氧化膜可延缓负差数效应^[21-22]。LI 等^[23]研究了 Li 的添加对 Mg 合金负差数效应的影响, 结果表明: Mg-4Li 和 Mg-7.5Li 合金经阳极极化后以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主的氧化膜发生破裂, 暴露的基体与电解质(NaCl 溶液)发生反应, 从而提高负差数效应的催化活性; Mg-14Li 合金经阳极极化后表面形成一层均匀致密的 Li_2CO_3 氧化膜, 阻碍基体与电解质进一步反应, 从而抑制负差数效应。因此, 随着 Li 含量的增加, Mg-Li 合金中 $\beta\text{-Li}$ 相的生成促使均匀致密的 Li_2CO_3 氧化膜生成, 可有效抑制负差数效应。

表 1 相关化合物的 PBR、溶解度和标准生成焓^[11, 17]

Table 1 PBR, solubility (at 20 °C) and standard enthalpy of related compounds^[11, 17]

Compound	PBR	Solubility/g	Enthalpy/(kJ·mol ⁻¹)
MgO	0.80	8.6×10^{-3}	-601.7
Mg(OH) ₂	1.80	9.6×10^{-4}	-924.66
MgCO ₃	2.04	3.9×10^{-2}	-1096
Li ₂ O	0.57	6.67	-597.9
LiOH	1.26	12.8	-484.93
Li ₂ CO ₃	1.35	1.33	-1216.04

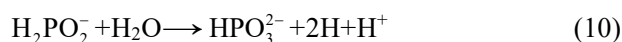
2 Mg-Li 合金的表面防护

2.1 电镀和化学镀

电镀是利用电解原理在金属表面镀上一层其他金属薄膜的工艺。通常, 在 Mg 合金表面沉积

Cr/Cu、Ni/Cu 和 Cu 镀层可有效防止合金基体氧化。目前, Mg-Li 合金表面主要以镀镍和镀铜为主。YIN 等^[24]以焦磷酸铜为主盐对 Mg-5Li-3Al 合金表面进行电镀, 最佳工艺参数如下: 主盐浓度为 50 g/L, 电流密度为 2.0 A/dm², 溶液温度为 40 °C, 电镀时间为 30 min。由图 2 可知, 电镀后 Mg-Li 合金表面形成一层约 10 μm 厚的均匀致密的球状结构 Cu 镀层。与合金基体相比, Cu 镀层的腐蚀电位向正方向移动近 1000 mV, 对应的腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 对应的硬度提高了 77 HV, 显著提升了 Mg-Li 合金的耐蚀性和耐磨性。HUANG 等^[25]先将 Mg-9Li-1Zn 合金放入碱性 Cu 电镀液中获得均匀的 Cu 镀层, 再将其放入酸性 Cu 和 Cr 电镀液中获得 Cr/Cu 镀层。Mg-Li 合金表面电镀的金属涂层不仅可提高合金的硬度、耐磨性和耐蚀性, 而且还能起到很好的装饰作用。

化学镀也称为自催化镀或者无电解镀, 是在无外加电流的条件下通过还原剂使镀液中的金属离子还原成金属并沉积到金属表面的一种工艺。根据原子氢理论, 还原剂 H₂PO₂⁻ 在加热条件下释放出原子 H, 或者由 H₂PO₂⁻ 催化脱氢产生 H⁺, 即:

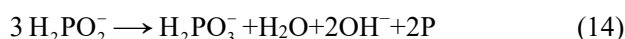
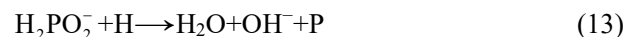


Ni²⁺的还原则是由活性金属 Mg-Li 合金表面吸附的 H 原子交换电子实现的, Ni²⁺吸收电子后立即还原成金属 Ni 沉积在合金表面, 即:

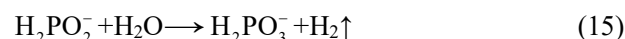


H₂PO₂⁻ 被原子 H 还原出 P, 或在催化加热条件

下发生自身氧化还原反应沉积出 P, 即:



H₂ 的析出既可以由初生态 H 原子结合生成, 也可以由 H₂PO₂⁻ 水解产生, 即:



上述化学反应在金属 Ni 沉积过程中将会同时发生。在化学镀镍前, 通常需要对 Mg-Li 合金进行预处理, 主要预处理溶液有 Na₂MoO₄·2H₂O 溶液^[26]和 Ce(NO₃)₃-KMnO₄ 溶液^[27]。化学镀镍所用的镀液主盐以 NiSO₄·6H₂O 为主, 也有采用 NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O 和 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 的^[26-29]。采用化学镀在 Mg-Li 合金表面形成的 Ni-P 镀层(见图 2(b))具有胞状结构, 与电镀获得的金属层相似。LUO 等^[28]先采用 NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O 作为主盐在 Mg-Li 合金表面预镀一层 4 μm 的镀层, 再采用 NiSO₄·6H₂O 作为主盐继续镀覆一层 16 μm 的镀层, 最终获得 20 μm 厚的 Ni-P 镀层, 将合金腐蚀电位从 -1.650 V 正移至 -0.249 V。ZOU 等^[27]发现采用超声辅助化学镀镍获得的 Ni-P 镀层具有更好的结合力和更加细小的胞状结构, 并且可大幅度提升镀层的耐蚀性。

电镀和化学镀采用的镀液可重复利用, 有望在 Mg-Li 合金表面形成均匀、耐腐蚀、耐摩擦、导电且可焊接的低成本镀层, 但目前存在环境污染、耐蚀性不高等问题。并且, 由于 Mg-Li 合金活性强, 导致电镀和化学镀之前的预处理工序复杂繁琐。

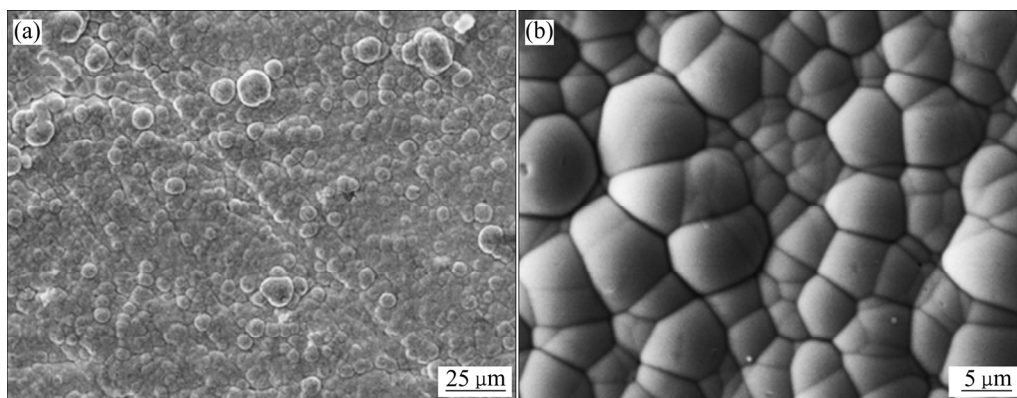


图 2 电镀制备的 Cu 涂层^[24]和化学镀制备的 Ni-P 涂层^[29]

Fig. 2 Cu coating prepared by electroplating^[24](a) and Ni-P coating prepared by electroless plating^[29](b)

2.2 化学转化

化学转化就是利用电化学或者化学反应使基体金属离子与溶液中的阴离子结合, 在金属表面形成由金属盐或氧化物组成的稳定钝化膜。其中, 铬酸盐转化膜因其处理简单和成本低廉成为 Mg 合金最常用的化学转化方法。但是, Mg 合金的铬酸盐化学转化处理所用溶液主要成分含有六价铬离子,

具有毒性, 污染环境。目前, 对 Mg-Li 合金的化学转化膜的研究主要集中于环境友好型的无铬转化膜, 主要包括磷酸盐转化膜、锰酸盐/高锰酸盐转化膜、锡酸盐转化膜、钒酸盐转化膜、钼酸盐转化膜、稀土转化膜、植酸转化膜等。Mg-Li 合金表面化学转化膜的制备方法和性能列于表 2, 对应的表面形貌如图 3 所示。

表 2 化学转化膜的制备方法和性能

Table 2 Preparation methods and properties of chemical conversion coatings

Type of chemical conversion coating	Conversion condition	Composition of conversion film	Corrosion current density/(A·cm ⁻²)	Ref.
Phosphate conversion coating	25 g/L Ca(NO ₃) ₂ +25 g/L NH ₄ H ₂ PO ₄ pH=3, 40 °C	CaHPO ₄ ·2H ₂ O, Ca ₃ (PO ₄) ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₂	1.07×10 ⁻⁵	[30]
Zn-Ca phosphate conversion coating	20 g/L Na ₂ HPO ₄ +4 g/L NaNO ₂ + 4 g/L Zn(NO ₃) ₂ +1 g/L NaF+1 g/L Ca(NO ₃) ₂ pH=3, 55 °C, 20 min	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O, Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.74×10 ⁻⁵	[31]
Zn-Mn phosphate conversion coating	50 g/L Zn(H ₂ PO ₄) ₂ +20 g/L NaH ₂ PO ₄ + 30 g/L 50% Mn(NO ₃) ₂ +5 g/L C ₆ H ₈ O ₇ + 0.2 g/L C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S pH= 2, 45 °C, 15 min	Zn, Zn ₃ (PO ₄) ₂ , MnHPO ₄	5.004×10 ⁻⁶	[32]
Permanganate conversion coating	0.1 mol/L KMnO ₄ pH=1.5, 40 °C, 10 s	MnO ₂ , MgO, Mg(OH) ₂	5.5×10 ⁻⁶	[33]
Phosphate/permanganate conversion coating	40 g/L KMnO ₄ +50 g/L KH ₂ PO ₄ 55 °C, 20 min	Mn ₂ O ₃ , MnO ₂	3.16×10 ⁻⁵	[34]
Stannate conversion coating	0.2 mol/L Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O + 0.1 mol/L Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O+0.125 mol/L NaOH+ 0.08 mol/L CH ₃ COONa·3H ₂ O 80 °C, 60 min	MgSnO ₃ ·3H ₂ O	1.282×10 ⁻⁵	[35]
Vanadate conversion coating	30 g/L NH ₄ VO ₃ +3.75 g/L K ₃ (Fe(CN) ₆) 80 °C, 10 min	Mg(OH) ₂ , V ₂ O ₅ , Li ₂ O	1.841×10 ⁻⁵	[36]
Molybdate conversion coating	14 g/L (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O pH=3, 50 °C, 10 min	MgO, MoO ₂ , MoO ₃ , (MoO ₃) _x (P ₂ O ₅) _y	1.843×10 ⁻⁵	[37]
Molybdate/permanganate conversion coating	3.5 g/L KMnO ₄ +14 g/L (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O pH=3, 50 °C, 10 min	MgO, MoO ₂ , MoO ₃ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ , Mn ₃ (PO ₄) ₂ , (MoO ₃) _x (P ₂ O ₅) _y	1.276×10 ⁻⁵	[37]
Rare-earth conversion coating	La 5 g/L La(NO ₃) ₃ pH=5, 25 °C, 20 min	La(OH) ₃	1.02×10 ⁻⁴	[38]
	La 0.05 mol/L La(NO ₃) ₃ 40 °C, 10 min, microwave-assisted	La(OH) ₃	1.95×10 ⁻⁶	[39]
	Ce 0.05 mol/L Ce(NO ₃) ₃ 35 °C, 20 min	Ce(OH) ₄ , Ce ₂ O ₃ , Ce(OH) ₃ , CeO ₂	1.08×10 ⁻⁶	[40]
	Ce+La 2 g/L Ce(NO ₃) ₃ +2 g/L La(NO ₃) ₃ + 2 g/L KMnO ₄ pH=4, 40 °C, 5 min	La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₂	3.061×10 ⁻⁵	[41]
Phytic acid conversion coating	20 g/L phytic acid solution pH=6, 35 °C, 10 min	MgRH ₁₀ , AlRH ₉ R=C ₆ H ₆ O ₆ (PO ₃) ₆	2.633×10 ⁻⁶	[42]

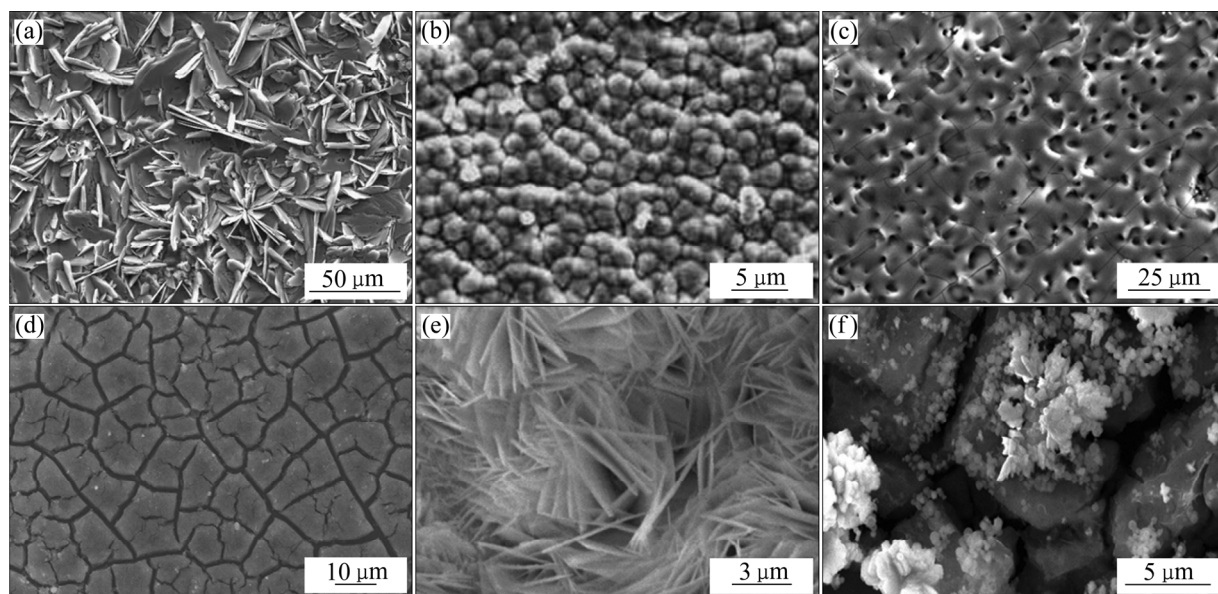


图3 磷酸盐转化膜^[30]、锡酸盐转化膜^[35]、钒酸盐转化膜^[36]、钼酸盐转化膜^[37]、La 稀土转化膜^[39]和植酸转化膜^[42]
Fig. 3 Phosphate conversion coating^[30](a), stannate conversion coating^[35](b), vanadate conversion coating^[36](c), molybdate conversion coating^[37](d), La rare-earth conversion coating^[39](e), and phytic acid conversion coating^[42](f)

在这些化学转化膜中，铬酸盐转化膜的相关工艺比较成熟，获得的转化膜性能稳定，但采用的六价铬有毒，易致癌，已逐渐被其他非铬处理工艺取代。磷酸盐转化膜的膜层生长速度快，有利于膜层的耐蚀性提升。但膜层薄，适用于工件的短期耐蚀防护，并且溶液中含有磷酸盐和锰酸盐，对水和土壤有污染。锡酸盐转化膜、钒酸盐转化膜和钼酸盐转化膜的膜表面存在微孔或微裂纹，为外部腐蚀介质提供了侵蚀通道，无法长时间有效保护合金基体。稀土转化膜在 Mg-Li 合金表面生成了稀土氧化物，增强了膜层的耐蚀性，是近年来耐蚀性较好的化学转化膜之一。但涂层的结合力较差，且稀土盐水溶液成本高。植酸转化膜是通过植酸与金属离子发生络合反应，在金属表面形成的致密单分子保护膜层。植酸转化膜绿色环保，耐蚀性好，与有机涂料具有相近的化学结构，可提高 Mg-Li 合金表面涂装的附着力。但植酸转化过程中 pH 值对膜层影响很大，成膜质量不易控制，而且但这些化学转化膜的耐蚀性和耐磨性都不足以在恶劣的环境中单独使用，因而通常被用作有机涂层的前处理。

2.3 阳极氧化

阳极氧化是 Mg 合金应用最为广泛的一种表面处理技术。在一定浓度的电解液中，利用外加电流

导致阴极(不锈钢或铂电极)与阳极(Mg 及 Mg 合金)发生电化学反应，在金属(阳极)表面形成阳极氧化膜。与化学转化膜相比，Mg 合金的阳极氧化膜具有较高的硬度和较好的耐蚀性。Mg-Li 合金的阳极氧化膜具有双层结构，即薄的致密内层和厚的多孔外层。外层的多孔结构可进行封闭和着色处理，也可作为复合涂层的基础层，进一步提高耐蚀性。

2.3.1 普通阳极氧化

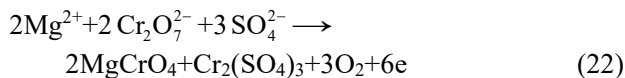
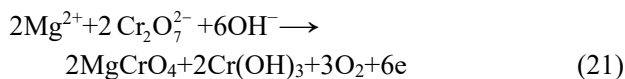
Mg-Li 合金用阳极氧化电解液可分为铬酸盐体系和硅酸盐体系。SHARMA 等^[43]最早利用铬酸盐($K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4$)电解液在 Mg-Li 合金表面制备出黑色阳极氧化膜。在外加电流作用下，六价铬离子被还原为三价铬离子，Mg-Li 合金被氧化，从而在合金表面形成一层薄而复杂的金属铬凝胶。这种软凝胶经热处理后变硬，可有效提高合金的抗腐蚀性能。这种铬酸盐电解液的阳极氧化过程中在阴极和阳极主要发生以下化学反应。

阴极反应：



阳极反应：



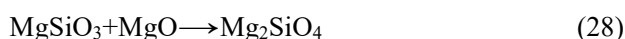


随后, LI 等^[44]采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 电解液在 Mg-Li 合金表面制备出黑色阳极氧化膜。该类氧化膜附着性好, 对合金表面具有防护作用。但由于铬酸盐电解液中含有高毒性铬, 不符合绿色环保要求。近年来, 许多研究者致力于环境友好型硅酸盐电解液的研究。采用 Na_2SiO_3 和 NaOH (或 KOH) 电解液在 Mg-Li 合金表面制备无铬阳极氧化膜, 具体阳极氧化过程中在阴极和阳极主要发生以下化学反应。

阴极反应:



阳极反应:



由于 Mg-Li 合金阳极氧化过程中, 阳极表面及其邻近区域将会释放大量的氧气和水蒸气, 从而在氧化膜上形成大量气体通道, 这是导致阳极氧化膜多孔的主要原因。已有研究表明, 助剂的加入可加强氧化膜的防护性。ONO 等^[45]的研究表明: 在硅酸盐电解液中添加 NaAlO_2 可使阳极氧化膜更加均匀致密。CHANG 等^[46]在电解液中添加乙氨酸、丙氨酸和丁氨酸, 结果表明: 添加氨基酸获得的阳极氧化膜比未添加氨基酸获得的阳极氧化膜更加光滑致密, 其中以乙氨酸为添加剂获得的氧化膜耐蚀性最佳, 并且抗腐蚀效果随着碳链的增加而减弱。

2.3.2 微弧氧化

微弧氧化(MAO)又称等离子体电解氧化(PEO), 是在阳极氧化技术的基础上发展起来的。它将普通阳极氧化与高压电火花/电弧放电相结合, 并依靠产生的瞬时高温高压在合金表面原位形成优质的陶瓷氧化膜。与普通阳极氧化相比, 微弧氧化膜具有更小的空隙和更低的孔隙率, 并且在结合强度、耐磨性和耐蚀性方面有很大的提升。

目前, 微弧氧化所用的电解液主要有酸性/碱性

硅酸盐和磷酸盐体系。其中, 碱性电解液更加环保, 符合绿色发展的要求。XU 等^[47]采用碱性硅酸盐电解液在 Mg-5Li 合金表面获得微弧氧化膜, 该陶瓷氧化膜主要含有氧化镁和硅酸盐化合物, 具有良好的抗腐蚀性能。景晓燕等^[48]采用碱性磷酸盐电解液进行微弧氧化, 获得的陶瓷氧化膜主要含有氧化镁和磷酸盐化合物, 显著提高基体的耐蚀性。此外, Mg-Li 合金的等离子体电解氧化膜常采用硅酸盐/铝酸盐、硅酸盐/钼酸盐以及硅酸盐/钨酸盐等混合电解液体系进行制备。其中, 采用硅酸盐/铝酸盐电解液制备的氧化膜主要含有 MgO 、 Mg_2SiO_4 和 MgAl_2O_4 ^[49]; 采用硅酸盐/钼酸盐电解液制备的氧化膜主要含有 MgO 、 MoO_3 、 Mg_2SiO_4 和 MgMoO_4 ^[49]; 采用硅酸盐/钨酸盐电解质制备的氧化膜主要含有 MgO 、 WO 和 Mg_2SiO_4 ^[50]。由于生成的 MgAl_2O_4 、 MoO_3 和 WO_3 具有较高的热力学稳定性, 可促使致密稳定的陶瓷氧化膜形成, 从而有利于合金耐蚀性的改善。

微弧氧化过程中产生的高温高压会导致 Mg-Li 合金表面的 Li 不断地被氧化而溶解到电解液中, 使微弧氧化膜的显微结构变差。此外, 膜层中生成的 MgO 易与水和腐蚀介质反应, 不利于膜层耐蚀性的提高。因此, 向电解液中添加助剂有望改善氧化膜的微观结构, 从而提高其抗腐蚀性能。SONG 等^[51]在碱性磷酸盐电解液中添加 K_2TiF_6 后制备出含 Ti 微弧氧化膜, 该氧化膜由致密的内层、半封闭的多孔中间层和致密的外层组成。与未添加 K_2TiF_6 形成的含 P 微弧氧化膜相比, 含 Ti 微弧氧化膜更加致密, 耐蚀性较好。SHI 等^[52]的研究表明: 向碱性硅酸盐/磷酸盐电解液中添加 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 EDTA 助剂并不改变膜层的成分组成。其中, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的添加使膜层变得更加厚实且致密, 提高微弧氧化膜的抗点蚀性能; 而添加 EDTA 形成的膜层较为单薄且均一, 整体耐蚀性较好。此外, 还可向电解液中添加溶胶以提高涂层的质量, 比如硅溶胶和钛溶胶^[53-55]。向碱性硅酸盐电解液中添加硅溶胶可改变涂层成分, 即涂层中的 MgO 被 SiO_2 代替。而向碱性硅酸盐或磷酸盐电解液中添加钛溶胶可获得含钛氧化物(比如 TiO_2 和 Ti_2O_3)的涂层。这类含 SiO_2 、 TiO_2 和 Ti_2O_3 的涂层具有更优的耐磨性和耐蚀性。图 4 所示为采用不同电解液制备的普通阳极氧化膜和微弧氧化膜形貌。

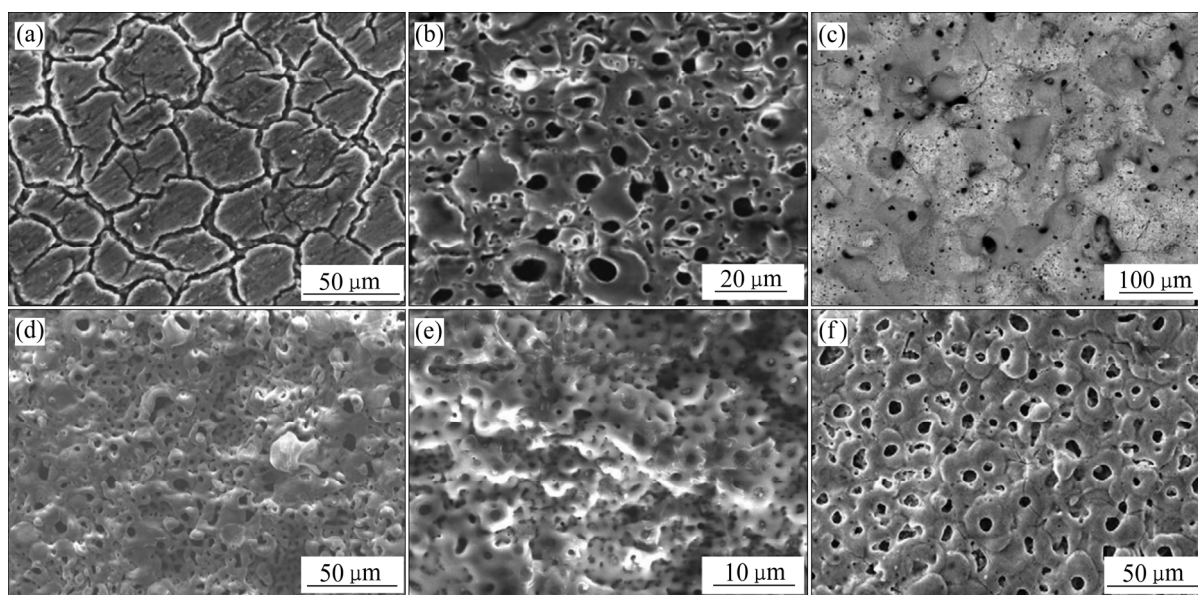


图 4 采用不同电解液制备的普通阳极氧化膜和微弧氧化膜

Fig. 4 Ordinary oxidation coatings and micro-arc oxidation coatings prepared with different electrolytes: (a) Chromate electrolyte^[44]; (b) Silicate electrolyte^[56]; (c) Silicate electrolyte with K_2TiF_6 ^[51]; (d) Silicate electrolyte with aluminate^[49]; (e) Silicate electrolyte with tungstate^[50]; (f) Silicate electrolyte with titania sol^[54]

2.4 涂层涂覆

涂层涂覆是将涂料涂覆在基体表面形成具有防护或特定功能的涂层，是一种有效的表面防护手段。其中，有机涂料是涂层涂覆最常见的涂料，广泛应用于各个行业。目前，有机涂料主要为环氧涂料，因其具有优异的黏结强度、良好的物理化学性质以及较小的收缩率。已有研究表明：在 Mg-Li 合金表面，含有聚苯胺(PANI)的环氧涂层比传统的环氧涂层具有更好的耐蚀性^[57]。PANI 的添加可改变 Mg-Li 合金表面腐蚀产物的化学结构，降低腐蚀扩展速率。GAO 等^[58]在硅烷溶胶中添加掺杂植酸的聚苯胺(PANI-PhA)，获得涂层的腐蚀电流密度比单一硅烷涂层要低 2 个数量级。此外，LIU 等^[59]仿照荷叶的疏水特性，采用氟硅烷($CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, FAS)乙醇涂料在 Mg-Li 合金表面获得具有微/纳米级层次结构的有机涂层，该涂层表现出良好的耐蚀性和超疏水性。有机涂层易被氧气和水蒸汽渗透，力学性能较差，易脱离，只适用于短期表面防护，或涂覆在其他转化涂层上形成复合涂层。

有机-无机杂化涂层是在无机涂层的基础上发展起来的，是有机化合物和无机颗粒在纳米尺度

上结合形成的均匀多相涂层。与常规有机涂层相比，有机-无机杂化涂层由于有机相与无机相的复合效应，具有更优的防腐蚀性能和抗老化性能。在有机-无机杂化涂料中，常见的有机组分有环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯和聚苯胺，而添加的无机组分可以是纳米氧化物(如 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 MnO_2)^[60-61]、沸石分子筛(如 Ce-MCM-22、ZSM-5)^[62-63]、纳米钼酸盐阴离子柱撑水滑石/ ZnO 复合物(HTMZ)^[64]等。这些无机颗粒的添加提高了涂层的强度、耐磨性以及结构的稳定性和复杂性，从而改善涂层的防腐蚀性能。

2.5 其他方法

2.5.1 等离子喷涂

等离子喷涂是采用直流电驱动的等离子电弧作为热源，将陶瓷、金属、合金等材料加热至熔融或半熔融状态，以高速喷向工件表面形成附着牢固的表面层的技术。等离子喷涂制备的表面涂层具有耐磨、耐蚀、隔热、耐高温氧化等优点，但在冲击载荷下容易产生裂纹。金属 Al 因其具有良好的塑性变形能力和致密的氧化膜，成为 Mg-Li 合金表面层的最佳选择。OKI 等^[65]和 TSUJIKAWA 等^[66]利用

等离子热喷涂在 Mg-Li 合金表面形成一层具有保护性的纯铝层, 并对喷涂板进行冷轧处理以提高合金基体与铝层的结合力。获得的铝膜层在冷轧压下量高达 91.9% 的情况下都未发生分离, 表现出良好的延展性。该工艺适用于可冷加工的 BCC 结构 Mg-Li 合金。

Mg-Li 合金由于较强的化学活性和较低的熔点, 在空气中进行喷涂时易造成合金表面发生严重的氧化和熔化, 导致喷涂层结合强度低。因此, 等离子喷涂不适用于 Mg-Li 合金的表面处理。

2.5.2 气相沉积

气相沉积主要是通过金属蒸汽或化学气体在基体表面沉积或反应合成涂层。Mg-Li 合金活性强, 其表面易生成氧化膜从而影响沉积效果, 易造成沉积膜的脱落。因此, 气相沉积对 Mg-Li 合金预处理要求较高, 不利于批量生产。WANG 等^[67]采用原子层沉积技术在 Mg-Li 合金表面沉积一层 LiAl_xO_y 膜, 该膜层呈无定形结构, 均匀致密, 显著提高合金的耐蚀性。曹得莉等^[68]采用直流反应磁控溅射法在 Mg-Li 合金表面低温沉积 Ti/TiN 薄膜, 薄膜厚约为 $1.6\ \mu\text{m}$, 其腐蚀电流较合金基体下降了 1 个数量级。此外, 类金刚石(DLC)由于具有高硬度、化学惰性和优异的耐磨性, 可沉积在 Mg-Li 合金表面形成防护涂层^[69]。为了增强类金刚石涂层与基体之间的结合力, 可利用离子束溅射法在 DLC 膜和基体之间沉积一层金属(如 Si 或 Cr)薄膜作为中间层, 也可使用非金属介质(如碳化硅和石墨)对基体进行机械预处理^[70-71]。

2.5.3 热加工技术

SONG 等^[72-73]采用热压技术将 ZSM-5 分子筛组装到 Mg-Li 合金表面, 并对比了不同大分子模板(四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵和正丁胺)制备的 ZSM-5 沸石涂层。其中, 以四丙基溴化铵和四丙基氢氧化铵为模板制备的 ZSM-5 沸石主要呈椭球结构, 形成的涂层厚度约为 $110\ \mu\text{m}$ 。以正丁胺为模板制备的 ZSM-5 沸石主要呈正六边形结构, 且完整均匀地覆盖在合金基体表面。ZHANG 等^[74]通过热挤压和热轧在 Mg-Li 合金表面覆上一层均匀的 Al 涂层, 该涂层与合金基体结合良好, 具有优异的延展性, 即使在酸性溶液中也表现出良好的耐蚀性。

2.5.4 复合涂层

通常, 单一的表面处理技术难以为合金基体提供有效的防护。近年来, 部分研究者结合两种或两种以上的表面处理技术在 Mg-Li 合金表面制备复合涂层, 可有效提升涂层的耐蚀性。SUN 等^[75]结合微弧氧化和化学转化技术, 在 Mg-Li 合金基体表面获得微弧氧化膜/钼酸盐转化膜(PEO/MoC)的复合涂层。与单一的 PEO 氧化膜相比, PEO/MoC 复合涂层的表面存在大量大小均匀的球形颗粒, 且表面微孔的数量和尺寸均减小, 表现出优异的耐蚀性。CHEN 等^[76]结合化学镀和电镀在 Mg-Li 合金表面获得 Ni-P/Cu/Ni 复合镀层, 最外层的 Ni 镀层显著提高了点蚀电位并为中间的 Cu 镀层提供了阴极保护。ZHANG 等^[77]采用水热法在微弧氧化膜上获得一层 Mg-Al 层状双氢氧化物(LDH), 制备的 MAO/LDH 复合膜层具有比单一 MAO 陶瓷层更好的耐蚀性, 并提高了 Mg-Li 合金基体的长期耐蚀性。

2.6 各种表面处理方法的比较

表面处理是 Mg-Li 合金耐蚀性提升的有效途径, 表 3 总结了各种 Mg-Li 合金表面处理的优缺点。

3 结语

大多数表面处理方法均可用于 Mg-Li 合金的表面防护, 但目前仍未达到理想的处理效果。膜层的空隙率、膜层厚度的可控性、膜层与基体的结合强度、以及膜层的渗透性等都是影响膜层防腐性能的重要因素。比如, 电镀、化学镀以及化学转化等制备的膜层较薄, 提供的防护效果较弱; 阳极氧化膜具有多孔结构, 需要对其封孔处理; 有机涂层厚度可控, 但与基体的结合强度和对氧气和水的防渗透性都较差。未来对于 Mg-Li 合金的表面防护研究将主要集中在以下几方面。

1) 深入研究 Mg-Li 合金的腐蚀机理和各种表面处理对 Mg-Li 合金的防护机理, 为表面防护提供理论基础。Mg-Li 合金中除了常见的点蚀、丝状腐蚀和电偶腐蚀外, 还发现了典型的晶间腐蚀, 但目前 Mg-Li 合金的晶间腐蚀机理还不清楚。此外, Mg-Li 合金表面处理的成膜机理还未完善, 比如微

表 3 各种 Mg-Li 合金表面处理方法的优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of surface treatment methods for Mg-Li alloys

Surface treatment methods	Advantages	Disadvantages
Electroplating and electroless plating	Simple process; wide application range; good bonding strength between film and substrate; low cost; recyclable solution	Thin film; pretreatment is required
Chemical conversion	Simple operation; low cost; uniform film	Thin film; weak bonding strength; accompanied by complex chemical, electrochemical and physicochemical processes
Anodizing	Thick film; the film has high hardness, high strength and wear resistance	The film is rough and porous, and it needs to be sealed and organic coating
Organic coating	Simple process; low cost; controllable film thickness	Poor mechanical properties; poor bonding strength; easy to fall off; easy to be penetrated by oxygen and water vapor
Plasma spraying	High efficiency; dense film; high bonding strength and high temperature oxidation resistance	Poor spraying environment; the film has directivity, porosity and residual stress
Vapor deposition	The deposition temperature is low and the deposition rate is high	Large investment in equipment; high cost of film preparation
Hot working	Simple process; environmental protection; low cost	Mechanical bonding; poor bonding strength

弧氧化过程中伴随着一系列热化学、电化学、等离子体化学反应以及导电电解和电解质之间的质能输运等复杂过程，导致其成膜机理至今仍不清楚。

2) 研究析氢反应和负差数效应对 Mg-Li 合金膜层质量和防护效果的影响，有利于提升膜层的耐蚀性。Mg-Li 合金的大多数表面处理过程中都伴随有析氢反应和负差数效应，释放出大量的氢气，影响膜层的形成速率和显微形貌，进而影响膜层的质量和防护效果。但目前关于 Mg-Li 合金这方面的研究极少。

3) 开发表面处理复合工艺，发挥各种表面处理方法的优点，通过多种膜层复合以提高防腐性能。单一的表面处理工艺由于各自的局限性，获得的膜层存在多孔、膜层薄、不耐磨或不导电等问题，无法为合金基体提供有效防护。此时需要结合两种及以上的表面处理工艺，综合各自优势，提升膜层的耐蚀性和其他使用性能。此外，简单环保的表面处理工艺一直是 Mg-Li 合金表面处理研究的导向，在此基础上开发低成本且高质量的处理工艺是最终目标。

4) 探索表面处理工艺的功能化，包括膜层的自愈性、疏水性等。膜层的疏水性可减少膜层与水溶液的长时间接触，有效隔离膜层和腐蚀介质。而膜层的自愈性可在膜层局部被侵蚀后自我愈合，有效阻碍腐蚀介质的深入侵蚀。因此，Mg-Li 合金表面处理工艺的功能化可有效提升膜层的耐腐蚀性能，是未来研究的热点之一。表面防护直接关系到 Mg-Li 合金的应用推广，因此 Mg-Li 合金的表面防护任务艰巨，还需国内外研究者积极探索和深入研究。

REFERENCES

[1] 张密林, ELKIN F M. 镁锂超轻合金[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
ZHANG Mi-lin, ELKIN F M. Magnesium lithium superlight alloy[M]. Beijing: Science Press, 2010.

[2] 李瑞红, 蒋斌, 陈志军, 等. Li 元素对热轧及退火态 AZ31 镁合金板材的组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1118–1124.

- LI Rui-hong, JIANG Bin, CHEN Zhi-jun, et al. Effect of Li addition on microstructure and mechanical properties of rolled and annealed AZ31 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1118–1124.
- [3] KARAMI M, MAHMUDI R. Orientation-dependent microstructure and shear flow behavior of extruded Mg-Li-Zn alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 636: 493–501.
- [4] 徐春杰, 徐信锋, 马 涛, 等. 钆对 Mg-8Li-4Zn-xGd 合金铸态组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(4): 793–800.
- XU Chun-jie, XU Xin-feng, MA Tao, et al. Effects of Gd on microstructures and mechanical properties of as-cast Mg-8Li-4Zn-xGd alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(4): 793–800.
- [5] 孔 晶, 刘 秦, 康志新. 等通道转角挤压双相 Mg-10.73Li-4.49Al-0.52Y 合金的组织与力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2415–2423.
- KONG Jing, LIU Qin, KANG Zhi-xin. Microstructure and mechanical properties of two-phase Mg-10.73Li-4.49Al-0.52Y alloy processed by ECAP[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2415–2423.
- [6] KANG Z X, LIN K, ZHANG J Y. Characterisation of Mg-Li alloy processed by solution treatment and large strain rolling[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(5): 498–506.
- [7] YANG Y, CHEN X, NIE J, et al. Achieving ultra-strong magnesium-lithium alloys by low-strain rotary swaging[J]. *Materials Research Letter*, 2021, 9(6): 255–262.
- [8] SONG Y, SHAN D, CHEN R, et al. Investigation of surface oxide film on magnesium lithium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1/2): 585–590.
- [9] SONG Y, SHAN D, CHEN R, et al. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 1087–1094.
- [10] SUN Y, WANG R, PENG C, et al. Microstructure and corrosion behavior of as-homogenized Mg-xLi-3Al-2Zn-0.2Zr alloys ($x=5, 8, 11\text{ wt.}\%$)[J]. *Materials Characterization*, 2020, 159: 110031.
- [11] SUN Y, WANG R, PENG C, et al. Microstructure and corrosion behavior of as-extruded Mg-xLi-3Al-2Zn-0.2Zr alloys ($x=5, 8, 11\text{ wt.}\%$)[J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108487.
- [12] SUN Y, WANG R, REN J, et al. Microstructure, texture, and mechanical properties of as-extruded Mg-xLi-3Al-2Zn-0.2Zr alloys ($x=5, 7, 8, 9, 11\text{ wt.}\%$)[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 755: 201–210.
- [13] ZENG R, QI W, ZHANG F, et al. In vitro corrosion of Mg-1.21Li-1.12Ca-1Y alloy[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(5): 492–499.
- [14] XU W, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1229–1235.
- [15] YAN Y, QIU Y, GHARBI O, et al. Characterisation of Li in the surface film of a corrosion resistant Mg-Li(-Al-Y-Zr) alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 1066–1071.
- [16] YAN Y M, MALTSEVA A, ZHOU P, et al. On the in-situ aqueous stability of an Mg-Li(-Al-Y-Zr) alloy: role of Li[J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 108342.
- [17] ZENG R C, SUN L, ZHENG Y F, et al. Corrosion and characterisation of dual phase Mg-Li-Ca alloy in Hank's solution: the influence of microstructural features[J]. *Corrosion Science*, 2014, 79: 69–82.
- [18] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1: 11–33.
- [19] FAJARDO S, BOSCH S, FRANKEL G S. Anomalous hydrogen evolution on AZ31, AZ61 and AZ91 magnesium alloys in unbuffered sodium chloride solution[J]. *Corrosion Science*, 2019, 146: 163–171.
- [20] BENDER S, GOELLNER J, HEYN A, et al. A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion[J]. *Materials and Corrosion*, 2012, 63(8): 707–712.
- [21] CAIN T W, GONZALEZ-AFANADOR I, BIRBILIS N, et al. The role of surface films and dissolution products on the negative difference effect for magnesium: comparison of Cl versus Cl free solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): C300–C311.
- [22] GORE P, RAJA V S, BIRBILIS N. Use of sodium bicarbonate as a chloride-free aqueous electrolyte to explore film formation and the negative difference effect on pure magnesium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(13): C849–C859.
- [23] LI C Q, XU D K, ZHANG Z R, et al. Influence of the lithium content on the negative difference effect of Mg-Li alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 57: 138–145.
- [24] YIN T, WU R, LENG Z, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 225: 119–125.

- [25] HUANG C A, LIN C K, YEH Y H. The corrosion and wear resistances of magnesium alloy (LZ91) electroplated with copper and followed by 1 μm -thick chromium deposits[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(15): 4774–4780.
- [26] YANG L, LI J, ZHENG Y, et al. Electroless Ni-P plating with molybdate pretreatment on Mg-8Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1): 562–566.
- [27] ZOU Y, ZHANG Z, LIU S, et al. Ultrasonic-assisted electroless Ni-P plating on dual phase Mg-Li alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(1): C64–C70.
- [28] LUO H, SONG B, LIU Y, et al. Electroless Ni-P plating on Mg-Li alloy by two-step method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(10): 2225–2230.
- [29] XU C, CHEN L, YU L, et al. Effect of pickling processes on the microstructure and properties of electroless Ni-P coating on Mg-7.5Li-2Zn-1Y alloy[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(6): 655–662.
- [30] SONG Y, SHAN D, CHEN R, et al. Formation mechanism of phosphate conversion film on Mg-8.8Li alloy[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 62–69.
- [31] ZENG R, SUN X, SONG Y, et al. Influence of solution temperature on corrosion resistance of Zn-Ca phosphate conversion coating on biomedical Mg-Li-Ca alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3293–3299.
- [32] WANG G X, CAO N N, WANG Y Y. Characteristics and corrosion studies of zinc-manganese phosphate coatings on magnesium-lithium alloy[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 59772–59778.
- [33] HUNG S, LIN H, CHEN H, et al. Corrosion resistance and electrical contact resistance of a thin permanganate conversion coating on dual-phase LA91 Mg-Li alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 1953–1968.
- [34] ZHANG H, YAO G, WANG S, et al. A chrome-free conversion coating for magnesium-lithium alloy by a phosphate permanganate solution[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(9): 1825–1830.
- [35] YANG L, ZHANG M, LI J, et al. Stannate conversion coatings on Mg-8Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471(1): 197–200.
- [36] MA Y, LI N, LI D, et al. Characteristics and corrosion studies of vanadate conversion coating formed on Mg-14 wt%Li-1 wt%Al-0.1 wt%Ce alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261(22): 59–67.
- [37] WANG G, ZHANG M, WU R. Molybdate and molybdate/permanganate conversion coatings on Mg-8.5Li alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2648–2654.
- [38] YANG L, LI J, YU X, et al. Lanthanum-based conversion coating on Mg-8Li alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2338–2341.
- [39] SONG D, JING X, WANG J, et al. Microwave-assisted synthesis of lanthanum conversion coating on Mg-Li alloy and its corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(11): 3651–3656.
- [40] GAO Li-li, ZHANG Chun-hong, ZHANG Mi-lin. Cerium chemical conversion coating on a novel Mg-Li alloy[J]. *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*, 2010, 25(1): 112–117.
- [41] YANG X, WANG G, DONG G, et al. Rare earth conversion coating on Mg-8.5Li alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1/2): 64–68.
- [42] GAO L, ZHANG C, ZHANG M, et al. Phytic acid conversion coating on Mg-Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1/2): 789–793.
- [43] SHARMA A K, RANI R U, BHOJARAJ H, et al. Galvanic black anodizing on Mg-Li alloys[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23(5): 500–507.
- [44] LI J F, ZHENG Z Q, LI S C, et al. Preparation and galvanic anodizing of a Mg-Li alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 433(1): 233–240.
- [45] ONO S, SUZUKI Y, ASOH H, et al. Microstructure of anodic films grown on magnesium-lithium-yttrium ultra light alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 426/432(1): 581–586.
- [46] CHANG L M, WANG P, LIU W. Effect of amino acids on the structure and corrosion resistance of Mg-Li alloy anodic oxide film[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 146/147: 785–788.
- [47] XU Y, LI K, YAO Z, et al. Micro-arc oxidation coating on Mg-Li alloys[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(2): 160–163.
- [48] 景晓燕, 袁 艺, 于 方, 等. 镁锂合金表面耐蚀微弧氧化膜的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(7): 1154–1157.
- JING Xiao-yan, YUAN Yi, YU Fang, et al. Study on corrosion resistance coating formed on magnesium-lithium alloy by micro-arc oxidation[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(7): 1154–1157.

- [49] LI Z J, YUAN Y, JING X Y. Comparison of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy formed in molybdate/silicate and aluminate/silicate composite electrolytes[J]. *Materials and Corrosion*, 2014, 65(5): 493–501.
- [50] LI Z, YUAN Y, SUN P, et al. Ceramic coatings of LA141 alloy formed by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3682–3690.
- [51] SONG L, KOU Y, SONG Y, et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidation (MAO) coatings on Mg-Li alloy in alkaline polyphosphate electrolytes without and with the addition of K₂TiF₆[J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62(12): 1124–1132.
- [52] SHI L, XU Y, LI K, et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-Li alloy by micro-arc oxidation[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): 719–723.
- [53] LIU J, LU Y, JING X, et al. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol[J]. *Materials and Corrosion*, 2015, 60(11): 865–870.
- [54] MA C, LU Y, SUN P, et al. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg-Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(2/3): 287–294.
- [55] MA C, ZHANG M, YUAN Y, et al. Tribological behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on the surface of Mg-8Li-1Al alloy[J]. *Tribology International*, 2012, 47: 62–68.
- [56] LI Z, YUAN Y, JING X. Effect of current density on the structure, composition and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541(22): 380–391.
- [57] SHAO Y, HUANG H, ZHANG T, et al. Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(12): 2906–2915.
- [58] GAO X, JING X, LI Y, et al. Synthesis and characterization of phosphorized polyaniline doped with phytic acid and its anticorrosion properties for Mg-Li alloy[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2018, 55(1): 24–35.
- [59] LIU K, ZHANG M, ZHAI J, et al. Bioinspired construction of Mg-Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 183103.
- [60] CHEN X, SHEN K, ZHANG J. Preparation and anticorrosion properties of polyaniline-SiO₂-containing coating on Mg-Li alloy[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2010, 39(6): 322–326.
- [61] ZHANG C H, LI R M, GAO L L, et al. Corrosion protection of Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy using hybrid epoxy/silica conversion coatings[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2013, 48(4): 276–281.
- [62] WANG Y, ZHU Y, LI C, et al. Smart epoxy coating containing Ce-MCM-22 zeolites for corrosion protection of Mg-Li alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 384–389.
- [63] WANG Y, YAN D, ZHU Y, et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM-5 zeolites on Mg-Li alloys[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(7): 1222–1229.
- [64] YU X, WANG J, ZHANG M, et al. Synthesis, characterization and anticorrosion performance of molybdate pillared hydrotalcite/in situ created ZnO composite as pigment for Mg-Li alloy protection[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(3/4): 250–255.
- [65] OKI S, TSUJIKAWA M, MORISHIGE T, et al. Thin protective aluminum layer on Mg-Li alloy by plasma spraying and cold rolling[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2009, 6(S1): s954–s957.
- [66] TSUJIKAWA M, ADACHI S, ABE Y, et al. Corrosion protection of Mg-Li alloy by plasma thermal spraying of aluminum[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(S1): s593–s596.
- [67] WANG P C, SHIH Y T, LIN M C, et al. A study of atomic layer deposited LiAl_xO_y films on Mg-Li alloys[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24): 7501–7504.
- [68] 曹得莉, 陈玉强. Mg-Li合金表面沉积 Ti/TiN 复合薄膜提高合金抗腐性的研究[J]. *黑龙江科技信息*, 2010(28): 36–37.
- CAO De-li, CHEN Yu-qiang. Study on improving the corrosion resistance of Mg-Li alloy by depositing Ti/TiN composite coating[J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2010(28): 36–37.
- [69] YAMAUCHI N, UEDE N, OKAMOTO A, et al. DLC coating on Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9/11): 4913–4918.
- [70] YAMAUCHI N, DEMIZU K, UEDE N, et al. Friction and wear of DLC films on magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 193(1/3): 277–282.

- [71] YAMAUCHI N, DEMIZU K, UEDE N, et al. Effect of peening as pretreatment for DLC coatings on magnesium alloy[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506/507: 378–383.
- [72] SONG D, JING X, WANG J, et al. The assembly of ZSM-5 layer on Mg-Li alloy by hot-pressing using silane coupling agent as bond and its corrosion resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 510(1): 66–70.
- [73] SONG D, JING X, WANG J, et al. Corrosion-resistant ZSM-5 zeolite coatings formed on Mg-Li alloy by hot-pressing[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1732–1737.
- [74] ZHANG T, TOKUNAGA T, OHNO M, et al. Fabrication of Al-coated Mg-Li alloy sheet and investigation of its properties[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 32: 169–177.
- [75] SUN P, LU Y, YUAN Y, et al. Preparation and characterization of duplex PEO/MoC coatings on Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4500–4506.
- [76] CHEN D, JIN N, CHEN W, et al. Corrosion resistance of Ni/Cu/Ni-P triple-layered coating on Mg-Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 254(18): 440–446.
- [77] ZHANG J, WANG K, DUAN X, et al. Effect of hydrothermal treatment time on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation/layered double hydroxide composite coatings on LA103Z Mg-Li alloy in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(6): 4032–4039.

Corrosion mechanism and surface protection of Mg-Li alloy

PENG Xiang, WU Guo-hua, LIU Wen-cai, XU Shi-hao, LIU Hong-jie

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming,
School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As the lightest metal structural material, Mg-Li alloy has a good development prospect in the fields of aerospace, military, and electronic industry. However, the poor corrosion resistance seriously limits the wide application of Mg-Li alloy, so it is important to study the corrosion mechanism and surface protection of Mg-Li alloy. Based on the research progress at home and abroad, the corrosion mechanism of Mg-Li alloy was reviewed. The surface protection methods for Mg-Li alloy, including electroplating, electroless plating, chemical transformation, anodic oxidation, overlay coating, and other methods, were systematically summarized. It is suggested that the protection mechanisms of various surface treatment methods on Mg-Li alloy should be further studied, and the anti-corrosion effects of coatings on Mg-Li alloy can be improved by the compositing, self-healing, and hydrophobing of coating.

Key words: Mg-Li alloy; corrosion mechanism; electroless plating; chemical transformation; anodic oxidation

Foundation item: Projects(51771115, U2037601) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(USCAST2020-14) supported by the Research Program of SAST-SJTU Joint Research Center of Advanced Spaceflight Technologies, China; Project(CALT2020-TS07) supported by the Joint Innovation Fund of CALT and College, China

Received date: 2021-03-23; **Accepted date:** 2021-09-17

Corresponding author: LIU Wen-cai; Tel: +86-21-54742630; E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn

(编辑 龙怀中)