

镁合金表面化学转化膜的研究进展

曾荣昌¹, 兰自栋¹, 陈君¹, 莫鲜花¹, 韩恩厚²

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050;

2. 中国科学院 金属研究所 国家腐蚀工程中心, 沈阳 100016)

摘要: 综述镁合金化学转化膜: 铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、磷酸盐-高锰酸盐转化膜、锡酸盐转化膜、稀土转化膜、植酸转化膜等处理方法的工艺特点。讨论磷酸盐转化膜的成膜原理及工艺, 分析这些化学转化工艺存在的不足, 并展望镁合金化学转化膜的研究前景。

关键词: 镁合金; 化学转化膜; 磷酸盐; 锡酸盐; 稀土; 腐蚀

中图分类号: 174.46

文献标识码: A

Progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys

ZENG Rong-chang¹, LAN Zi-dong¹, CHEN Jun¹, MO Xian-hua¹, HAN En-hou²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Environmental Corrosion Center, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The state-of-the-art processes of chemical conversion films on magnesium alloy such as chromate, phosphate, stannate, rare-earth, phosphate-permanganate and phytate were reviewed. The emphasis on the mechanism of the formation and the processes of the phosphate conversion coatings were discussed. The disadvantages of the processes of the various coatings were analyzed. And the developmental trends of chemical conversion coatings on magnesium alloys were proposed.

Key words: magnesium alloy; chemical conversion coating; phosphate; stannate; rare earth; corrosion

镁合金是一种最轻的工程结构金属材料, 具有密度小、比强度高、良好的导电能力和电磁屏蔽性能、减振和阻尼性能好且容易回收利用等特点。镁合金可应用于汽车、航空航天以及 3C 产品(家用电器、计算机、通信电子器件)等领域^[1]。但是, 镁的电极电位很低(-2.37 V), 化学性质活泼。此外, 镁的氧化膜 PB 比(金属氧化时生成金属氧化膜的体积与生成这些氧化膜所消耗金属的体积的比值)小于 1, 不像铝的氧化膜那样致密而具有保护性^[1]。镁合金的耐蚀问题长期以来严重地制约了镁合金的开发和广泛应用^[2-3]。因此, 开展镁合金防腐蚀研究, 提高其耐蚀性具有重要的意义。

镁合金表面防护措施有阳极氧化、化学转化膜、离子注入、激光表面处理、铝扩散涂层等方法^[1, 3-6]。阳极氧化或微弧氧化膜虽然具有很高的硬度和良好的耐蚀性, 但设备占地大、投资较大、能耗高、膜层空隙率高。有关其使用性能, 还存在不少争议。虽然离子注入、激光表面处理等制备的涂层耐蚀性能优越, 但生产设备昂贵, 成本过高, 工件形状尺寸受到限制。铝扩散涂层耐蚀性能较好, 但需要加热扩散提高涂层结合力和耐蚀性能, 而且加热还有可能降低机械强度, 且涂层空隙率高。相比之下, 化学转化膜处理工艺特别是无铬化学转化膜工艺具有设备小、占地少、操作

基金项目: 重庆市科技攻关计划资助项目(CSTC, 2007AC4073); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC, 2008BB0063)

收稿日期: 2008-07-03; 修订日期: 2008-11-14

通讯作者: 曾荣昌, 教授, 博士; 电话: 023-68665616; E-mail: rczeng2001@yahoo.com.cn

简单、能耗低、成本低廉等优点而倍受青睐。化学转化膜涂层与基体结合良好,膜层薄,结晶细腻,拥有一定孔隙率,可以与涂漆良好结合。本文作者通过讨论镁合金表面化学转化的研究现状,分析其存在的科学和技术问题,以探索其应用途径和发展趋势。

1 镁合金表面化学转化处理方法

化学转化处理是目前镁合金常用的表面处理工艺之一。通过化学或电化学处理方法,可以在镁合金表面形成一层由氧化物、铬化物、磷化物或其他一些化合物组成的具有良好附着力的难溶膜层。目前用于镁合金的化学转化工艺主要有铬酸盐工艺、磷酸盐/高锰酸盐工艺、锡酸盐工艺以及稀土盐工艺和植酸转化膜工艺等。

1.1 铬酸盐转化膜

铬酸盐转化技术是目前化学转化工艺技术最为成熟的一种。道(Dow)化学公司开发的铬酸盐转化技术最具代表性(见表1^[7])。高瑾等^[8]采用Dow 1方法在镁合金表面制备的铬化膜形貌具有显微网状裂纹,膜层主要组成为 $MgO\cdot Cr_2O_3$ 、 CrO_3 及 $MgCrO_4$ 。铬化膜的形成主要依靠金属与六价铬之间的氧化还原反应。Mg、Cr共存说明了基体金属溶解参与成膜。并且,通过铬化膜对镁合金涂装体系失效行为的分析发现,铬化层自身的耐蚀性能及对介质屏蔽作用明显降低了镁合金表面的反应活性,阻滞了阳极过程的发生;铬化层改善了涂层与镁合金间界面结合状况,延缓了因界面腐蚀引起涂层破坏的过程。著名的Dow 7工艺采用重铬酸钠和氟化镁,在镁合金表面生成铬盐及基体金属化合物,膜层起着屏障作用,减缓了腐蚀,并有自修复功能。在纯镁上形成的转化膜,表面层为多孔层,底层为阻挡层,类似于阳极氧化所形成的膜层。

表1 Dow 1和Dow 7的处理工艺^[7]

Table 1 Processes of Dow 1 and Dow 7^[7]

Method	Bath composition	Concentration/(g·L ⁻¹)	Operating temperature/°C	Cycle time/min
Chromate-pickle treatment (Dow 1)	HF(50%)	230	21-32	0.5-5
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	180	21-32	0.5-2
	HNO ₃ (SG.1.42)	270		
Dichromate treatment (Dow 7)	HF(50%)	230	21-32	0.5-5
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	120-180	99-100(boiling)	30
	MgF ₂ or CaF ₂	2.5		

铬酸盐转化膜的防蚀机理^[9]为铬酸盐转化涂层在湿气和空气中起惰性的屏障作用,阻止了镁的腐蚀。六价铬具有自修复功能及缓蚀作用。铬酸盐转化膜在未失去结晶水时,保持吸湿性能;受到磨损和机械损坏时,吸水膨胀,具有自修复功能。因此,为了保持膜层的防护性能,膜不能经受高温。在80℃以上高温环境中,铬酸盐转化膜将失去结晶水而破裂,丧失自修复性。但若在转化膜上涂覆耐高温涂层,阻挡结晶水的挥发,镁合金就可应用于温度较高的环境中。

尽管铬酸盐转化处理工艺成熟,性能稳定,转化膜具有很好的防护作用,但该方法的致命弱点是处理液中含有毒性高且易致癌的六价铬,对人体健康有害,且污染环境,环保法规严格限制其应用,铬酸盐处理工艺逐步被取缔。因此,开发无铬化学转化膜工艺成为镁合金化学转化膜的发展方向和研究热点。

1.2 磷酸盐转化膜

磷化是在金属表面通过化学或电化学反应,形成一层非金属的、不导电的、难溶的多孔磷酸盐膜。根据不同的磷酸盐组成,镁及镁合金在适当的条件下同可溶性磷酸盐为主体的溶液相接触时,能在其表面形成两种不同类型的膜层:1)当磷酸的碱金属盐或铵盐作处理液时,在金属表面得到与镁对应的磷酸盐或氧化物组成的膜,即磷化转化膜;2)在含有游离磷酸、磷酸二氢盐(如 ZnH_2PO_4 、 MnH_2PO_4 等)及加速剂的溶液中进行处理时,表面能得到由二价金属离子一氢盐或正磷酸盐所组成的膜,称为磷化伪转化膜^[10]。镁合金磷化膜的化学组成因所用处理液的不同会有很大的差异。用前者处理所得的磷化膜主要是磷酸镁,例如,HAWKE等^[11]对镁合金AM60B进行磷酸盐转化处理,形成了以 $Mg_3(PO_4)_2$ 为主要组成物的磷化膜,膜厚约4~6 μm。而用后者处理所得到的磷化膜主要由二价金属磷酸盐 $Me_3(PO_4)_2$ 组成。因此,可以根据所要求的磷化膜的性质对镁合金进行不同的磷化处理。

LI 等^[12]指出, 镁合金表面磷化膜的生长可分为两个阶段: 第 I 阶段为镁合金表面微阳极(α 相)和微阴极(β 相)的形成; 第 II 阶段主要为 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和金属锌分别在基体的 β 相和 α 相沉积。当基体完全覆盖后, 不会发生锌和镁的置换, 只是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 继续长大形成厚片状晶体, 最终成膜。周婉秋等^[13]采用磷酸盐对镁合金 AZ91D 及 AZ31D 表面进行处理, 获得了厚度约为 10 μm 具有非晶态结构的转化膜涂层。AZ91D 镁合金基体的微观结构对初始形成的转化膜及膜的形貌都有直接的影响^[14]。加入一定量的缓蚀剂, 不仅可以提高转化膜的耐蚀性, 而且可使转化膜具

有一定的自愈合能力。KOUISNI 等^[15]对镁合金 AM60 进行磷化处理时发现, 转化液的成分不同, 膜的形成与长大的机制也不同。周婉秋等^[13-14, 16]提出了镁合金 AZ91D 磷酸盐化学转化膜的成膜机理(见图 1): 在处理液中首先发生局部微电池腐蚀过程, 阳极过程为 α -Mg 优先溶解, 阴极析氢既可发生于 α 相上, 又可发生于 β 相上。在成膜初期, 磷酸盐在 α 相和 β 相都发生沉积反应, 首先在阴极发生, 然后主要在阳极发生。结晶形态分别为球状和絮状。但反应初期, 在 α 相上沉积速度高于在 β 相上沉积的速度。

表 2 所列几种磷酸盐/高锰酸钾化学转化处理工

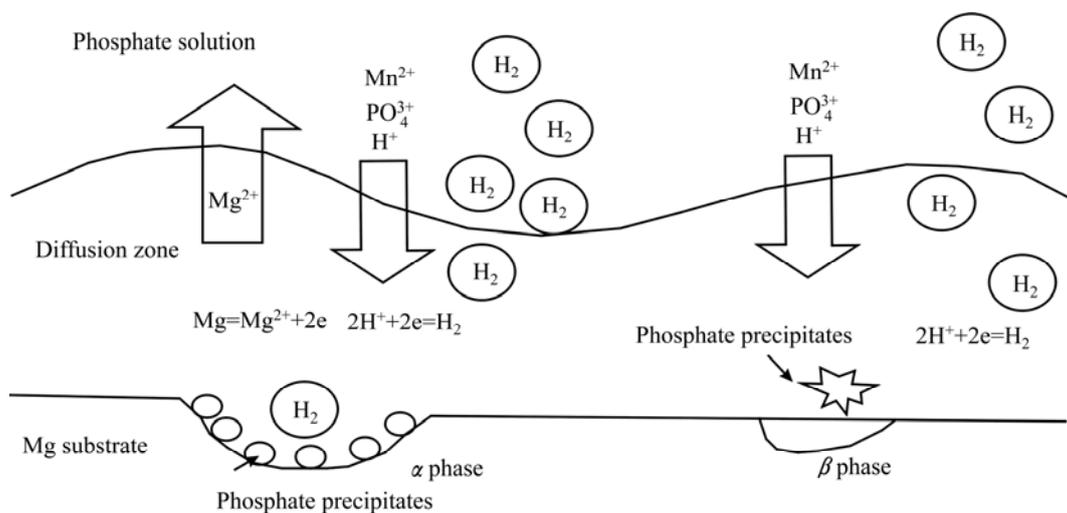


图 1 AZ91D 镁合金磷酸盐化学转化膜成膜机理示意图^[16]

Fig.1 Schematic diagram of formation mechanism of phosphate conversion film on AZ91D magnesium alloy^[16]

表 2 几种磷酸盐/高锰酸钾化学转化处理工艺^[12, 14-15, 17-19]

Table 2 Processes of several phosphate/potassium-permanganate chemical conversion films^[12, 14-15, 17-19]

Process No.	Bath composition	Parameter	Material	$J_{corr}/(mA \cdot cm^{-2})$
1 ^[12]	65 mmol/L H_3PO_4 , 40 mmol/L NaF, 29 mmol/L ZnO, 102 mmol/L $Zn(NO_3)_2$, 28 mmol/L $NaClO_3$, 34 mmol/L $NH_3 \cdot H_2O$, 7 mmol/L organic amine	pH=2.4 $\theta=40-45 \text{ }^\circ C$ $t=1-3 \text{ min}$	AZ91D	0.27(Substrate) 0.02(Coating)
2 ^[16]	Manganate and phosphate	pH=3-4 $\theta=45-55 \text{ }^\circ C$ $t=20-30 \text{ min}$	AZ91D	—
3 ^[15]	20 g/L Na_2HPO_4 , 7.4 mL/L H_3PO_4 , 3 g/L $NaNO_2$, 1.84 g/L $NaNO_3$, 5 g/L $Zn(NO_3)_2$, 1 g/L NaF	pH=3±0.2 $t=5 \text{ min}$	AM60	10.00
4 ^[17]	20 g/L $KMnO_4$, 60 g/L $MnHPO_4$	$\theta=50^\circ C$ $t=5 \text{ min}$	AZ91D	0.01
5 ^[18]	7.0-7.5 g/L $H_3PO_4(85\%)$, 2.36 g/L ZnO, 2.04 g/L NaF, 10.6 g/L $NaNO_3$, 3.0 g/L NaCl, 1.2 g/L organic amine	pH=2.15-2.5 $\theta=45-55 \text{ }^\circ C$ $t=3 \text{ min}$	AZ91D	0.27(Substrate) 0.014-0.029(Coating)
6 ^[19]	20 mol/m ³ $KMnO_4$, 100 mol/m ³ $Na_2B_4O_7$, 50~200 mol/m ³ HCl	pH=8	AZ91D	—

艺,其膜层表面形貌如图2所示。可见,由于工艺不同,得到的镁合金表面转化膜形貌及其质量差别较大。膜层越均匀、致密,耐蚀性能越好。例如,表2中工艺4获得的涂层腐蚀电流密度最低,仅为 0.01 mA/cm^2 ;而3号涂层耐蚀性最差,腐蚀电流密度高达 10 mA/cm^2 。不含高锰酸盐的单纯磷酸盐成膜液中,多以氯酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐等氧化性化合物为促进剂。促进剂的含量与高锰酸盐相比要低得多,但溶液稳定性较差。而对于高锰酸盐/磷酸盐体系, KMnO_4 起到了促进剂的作用,元素Mn还参与了成膜,其成膜机理与铬酸盐处理类似,不同的是高锰酸钾是强氧化剂,还原时可形成溶解度较低的低价锰氧化物进入膜层^[17]。随着时间的延长,膜层中锰的含量逐渐增加,膜层颜色也逐渐加深,这可能是由于膜层中形成锰的氧化物增多引起的。形成的磷化膜的主要成分为锰的氧

化物和镁的氟化物,膜厚为 $4\sim 6\ \mu\text{m}$ 。这种膜层为微孔结构,与基体结合牢固,具有良好的吸附性,其耐蚀性与铬化膜相当,可以用作镁合金加工工序间的短期防蚀或涂漆前的底层。

镁合金无论是用磷酸盐转化处理还是用磷酸盐/高锰酸盐转化处理,其最大的缺点是溶液的消耗很快,要不断地校正溶液的浓度与酸度,使得高锰酸盐/磷酸体系的应用受到了限制。pH值是最重要的影响因素。由于金属在酸性条件下较容易失去电子而转化为离子,这能促进合金基体与磷酸盐的反应。LI等^[18]研究了磷酸盐转化处理液的pH值对AZ91D镁合金表面形成转化膜的影响;当pH值为2.5时,转化液由小薄片堆积而成花簇状且膜层并未完全覆盖基体表面;当pH值下降到2.15~2.5时,基体完全由薄板样的磷酸盐转化膜所覆盖。同时,LI等^[18]还发现pH值对转

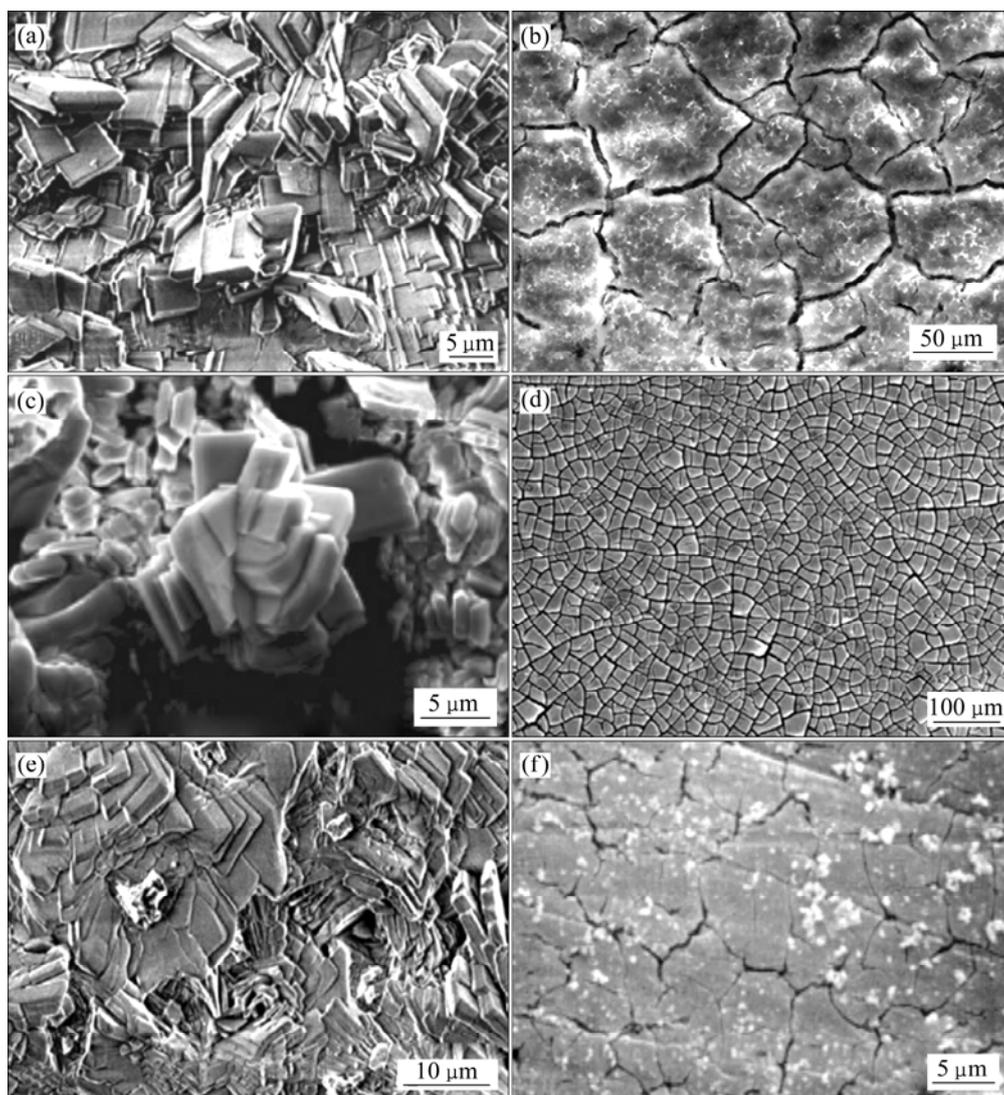


图2 镁合金经不同化学转化处理工艺所得膜层的的SEM像

Fig.2 SEM images of Mg alloys at different processes: (a) No.1; (b) No.2; (c) No.3; (d) No.4; (e) No.5; (f) No.6

化膜的厚度以及转化膜的抗腐蚀性能都有一定的影响。UMEHARA 等^[19]采用高锰酸钾、硼酸钠和盐酸组成的转化液,在 pH 值约为 8 时,对镁合金表面进行转化处理,获得膜层的耐蚀性与含铬成膜工艺相当。该膜层由 MnO_2 、Mg 的氧化物及氢氧化物组成,其优点是当样品表面积与溶液体积比小于 $350 \text{ cm}^2/\text{L}$ 时,该转化液的 pH 值基本不变,膜层质量十分稳定。赵明等^[20]通过镁合金表面化学转化处理获得磷酸盐/高锰酸盐膜层,发现处理液中 pH 值为影响转化膜层厚度和膜厚附着力最重要的因素:当 $\text{pH} > 4.0$ 时,其附着力很好;当 $\text{pH} < 3.0$ 时,虽然所得膜厚达 $20 \mu\text{m}$ 以上,但是不仅附着力很差,而且表面不致密。

1.3 锡酸盐转化膜

锡酸盐转化液成本低、污染轻,膜层几乎透明,外观均匀平整,厚度通常为 $1\sim 5 \mu\text{m}$,且表面富有光泽,装饰效果较好。GONZALEZ-NUNEZ 等^[21]和霍宏伟等^[22]分别研究了镁合金 ZC71 和 AZ91 锡酸盐转化膜。结果表明,经过锡酸盐化学转化处理的镁合金表面形成厚 $2\sim 5 \mu\text{m}$ 的膜层,膜层由水合锡酸镁($\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)颗粒组成,膜层耐蚀能力较基体有明显提高。通常采用的锡酸盐处理工艺^[23]为: 10 g/L NaOH 、 $50 \text{ g/L K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $10 \text{ g/L NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $50 \text{ g/L Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,溶液温度 $82 \text{ }^\circ\text{C}$,转化处理时间 10 min 。

镁合金化学转化预处理过程中酸洗溶液对镁合金表面转化膜质量有重要影响。ELSENTRIECY 等^[24]讨论了酸洗对 AZ91D 镁合金锡酸盐转化处理的影响。研究发现,用不同的酸溶液清洗,镁合金基体溶解的部位不同,所得膜层的质量也不同。金华兰等^[25]研究表明:预处理前后镁合金表面相组成基本不变,质量减少主要发生在酸洗阶段,但变化不大。膜的主要成分为 $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

化学镀镍层作为防腐、耐磨的功能性镀层在镁合金的防护方面倍受关注,如果能将镁合金的化学转化和化学镀镍结合在一起,不但可以解决化学转化膜防护能力稍差的问题,还可解决镁合金化学镀镍前处理过程存在的一些难题和提高合金的耐腐蚀性能。霍宏伟等^[22]采用碱性的锡酸盐对 AZ91D 镁合金进行化学转化处理,然后再化学镀镍处理,最终得到的 Ni-P 镀层在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中表现出良好的耐蚀性。ELSENTRIECY 等^[26]运用恒电位仪施加阳极极化电位以改善 AZ91D 镁合金表面锡酸盐转化处理性能。研究表明,在转化处理期间,阳极极化作用会加速镁的

溶解,促进膜层的形成。在 -1.1V (相对于 Ag/AgCl 电极) 时,试样表面膜层的均匀性得到显著改善,膜层抗腐蚀性能明显提高。

锡酸盐膜层具有良好的导电性,因而在 3C 电子产品中的应用具有特殊意义。但因膜层的性能不佳(如柔韧性、抗摩擦性和耐蚀性较差)使材料得不到有效的防护,通常还需要其它的防护措施。

1.4 稀土转化膜

目前,稀土转化处理是镁合金无铬转化处理中倍受关注的一种新方法,通过调节适当的浓度、温度和成膜时间,可直接在镁合金表面得到性能良好的化学转化膜层,能一定程度地提高镁合金的耐蚀性,而且其转化膜毒性低,对环境及人体危害较小。

当前的研究工作集中在含铈的稀土转化膜。ARDELEAN 等^[27]对镁合金 AZ91 和 AM50 进行稀土转化处理,膜层由 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 MgO 和 MgF_2 组成。膜层在 Na_2SO_4 溶液中的电化学腐蚀实验表明, Ce^{4+} 有所减少,而 Ce^{3+} 却得到增加,其中的锆、铌的氧化物不受影响;膜层在 SO_2 气体中的加速腐蚀实验表明,膜层具有很高的抗蚀性,且与涂漆有良好的结合力。许越等^[28]采用以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主要成分的处理液,在 AZ91 镁合金表面形成稀土铈转化膜。该转化膜自腐蚀电位升高,腐蚀电流密度下降,阳极极化曲线出现钝化现象。因此,有效地提高了基体的耐蚀性能。DABALA 等^[29]研究了由 $\text{CeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系组成的处理液得到的铈转化膜的形貌和成分。研究表明:铈转化膜在镁合金表面并非均匀分布,在晶间颗粒和合金相上有混合镁/铈氧化物存在。经盐酸预处理的试样表面的铈转化膜更均匀,且表面铈元素的平均含量大约增大了一倍,表面铝氧化物/氢氧化物的量也有所增加。铈转化膜提高了镁合金抗点蚀电位。

BRUNELLI 等^[30]改进了稀土膜层与基体结合力差的缺点,并指出在成膜前将基体浸入盐酸溶液中可在保持淡黄色膜层的基础上,增强膜层与镁合金基体的附着力,降低扩散作用,膜层耐蚀性能可保持不变。RUDD 等^[31]将钝镁和 WE43 镁合金浸泡在含铈、镧和锆的硝酸盐溶液中,镁合金表面形成了稀土转化膜。在硼酸盐缓冲溶液($\text{pH}=8.5$)中对稀土转化膜稳定性进行电化学测试,证实了稀土转化膜对镁合金的防护作用显著,但膜层耐蚀性呈现先增强后减弱的趋势。这是浸泡初期膜中 Mg 及稀土的氧化物/氢氧化物向热力学稳定性更高物质的转变和后期膜层不断溶解变薄以

及腐蚀介质的侵蚀作用不断向膜/基体界面推进并破坏膜完整性的结果^[32]。因此, 稀土转化膜只能对镁基体提供短时间的腐蚀防护。

1.5 植酸转化膜

植酸(肌醇六磷酸酯)是从粮食等作物中提取的天然无毒有机磷酸化合物, 它是一种少见的金属多齿螯合物。当其与金属络合时, 易形成多个螯合环, 且所形成的络合物稳定性极强。同时, 该膜表面富含羟基和磷酸基等有机官能团, 这对提高镁合金表面涂装的附着力进而提高其耐蚀性具有非常重要的意义。崔秀芬等^[33]采用植酸对镁合金表面进行转化处理, 其转化膜覆盖度高, 无开裂现象, 成膜后自腐蚀电流密度降低 6 个数量级, 可以明显地提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性。这是由于植酸中的磷酸基与镁合金表面的镁离子络合形成稳定的螯合物, 在表面形成了一层致密的保护膜。然而, 植酸转化膜处理与磷酸盐转化膜处理一样, 处理液消耗过快, pH 值对其影响很大, 成膜质量不易控制。崔秀芬等指出^[34], AZ91D 镁合金在植酸溶液中制备植酸转化膜的过程中, 植酸溶液存在一个临界 pH 值(pH=8)。该条件下转化膜生长速度最快, 完整性最好, 致密度最高, 且其耐蚀性最好; pH 值高于临界值时, 由于金属的溶解速度减缓, 转化膜生长速度降低, 其耐蚀性稍差; pH 低于临界值时, 金属/溶液界面难以达到生成难溶物的条件, 转化膜生长速度最低, 且有裂纹, 其耐蚀性最差, 但仍然高于未处理试样。因此, 植酸转化膜对镁合金的防护可以起到一定的保护作用。植酸体系具有绿色环保、耐蚀性好、颜色可调、膜层平整及与顶层有机涂层的附着力优异等优点, 是镁合金转化膜的一个重要研究方向。

2 展望

由于镁合金化学转化膜薄而软, 因此, 镁合金的化学转化处理除作涂装底层处理和中间工序防护外, 一般很少单独使用。表面膜层是控制腐蚀动力学的关键, 膜层的质量决定腐蚀控制的效果, 好的化学转化膜层可以有效阻止腐蚀介质向膜内金属表面的侵蚀, 并且当表面膜层局部破损时能快速自修复。因此, 今后镁合金化学转化处理发展的方向应集中在以下几方面:

1) 研究镁合金表面环境友好型转化膜处理工艺, 比如磷酸-高锰酸钾转化膜、锡酸盐转化膜、稀土转化

膜、植酸盐转化膜等多种体系。

2) 各种转化膜成膜机理、结构、性能研究; 同时开发具有满足导电性等特殊功能、具有自修复性能的化学转化膜。

3) 溶液、工艺稳定性控制以及相关设备的研发。由于转化膜处理工艺存在转化处理液消耗快、成膜不均匀等缺点, 还不能满足实际生产的要求, 因此亟待开发新的高效成膜工艺, 研究适合大批量处理的方法, 如溶液浓度控制、溶液成分及 pH 值在线检测、成膜速度及膜层均匀性的提高等。

4) 转化膜与涂装配套性和适应性研究, 主要体现在面漆与基体涂层的结合性能以及环境适应情况的研究。

5) 复合转化膜涂层研究。有时单一的表面处理技术不能满足实际复杂的需要, 可以结合多种表面处理技术, 如镀层加涂层、化学转化和化学镀镍相结合及复合转化层等。

REFERENCES

- [1] 曾荣昌, 柯伟, 徐光波, 韩恩厚, 朱自勇. 镁合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, HAN En-hou, ZHU Zi-yong. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673-685.
- [2] ZENG Rong-chang, ZHANG Jin, HUANG Wei-jiu, DIETZEL W, KAINER K U, BLAWERT C, KE Wei. Review of studies on corrosion of magnesium alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(s1): s763-s771.
- [3] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance[J]. Adv Eng Mater, 2005, 7(5): 837-858.
- [4] BLAWERT C, DIETZEL W, GHALI E, SONG GL. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments[J]. Adv Eng Mater, 2006, 8(6): 511-33.
- [5] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 韩恩厚, 柯伟. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护, 2002, 35(7): 1-3.
ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, ZENG Rong-chang, HAN En-hou, KE Wei. Corrosion behavior and surface protection of magnesium alloys[J]. Mater Protect, 2002, 35(7): 1-3.
- [6] ZHANG Jin, WANG Ying, ZENG Rong-chang, HUANG Wei-jiu. Effects of post heat treatment on the interfacial characteristics of aluminum coated AZ91D magnesium alloy[J]. Mater Sci Forum, 2007, 546/549: 529-532.
- [7] AVEDESIAN M M, BAKER H. ASM specialty handbook, magnesium and magnesium alloys[M]. OH: ASM, 1999:

- 142-144.
- [8] 高瑾,涂运骅,李久青. 镁合金涂装保护体系失效特性及铬酸盐转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 169-171.
GAO Jin, TU Yun-hua, LI Jiu-qing. Degradation of paints on magnesium alloys and influence of chromate conversion coating[J]. Corros Sci & Protect Technol, 2005, 17(3): 169-171.
- [9] EPPENSTEINER F W, JENKINS M R. Chromate conversion coatings[J]. Metal Finishing, 2002, 100(1): 479-491.
- [10] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006: 25.
NIU Li-yuan. Investigation on film formation mechanism, microstructure and performance of complex zinc phosphate coating of magnesium alloys[D]. Changchun: Jilin University, 2006: 25.
- [11] HAWKE D, ALBRIGHT D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium[J]. Metal Finishing, 1995, 93(10): 34-38.
- [12] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, JIANG Z H, JIANG Q. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf & Coatings Technol, 2006, 201(3/4): 1814-1820.
- [13] 周婉秋, 单大勇, 韩恩厚, 柯伟. 镁合金无铬化学转化膜的耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 12-14.
ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, KE Wei. Studies on corrosion resistance of a non-chromate coating for magnesium alloy[J]. Mater Protect, 2002, 35(2): 12-14.
- [14] ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, KE Wei. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Corros Sci, 2008, 50(2): 329-337.
- [15] KOUISNI L, AZZI M, ZERTOUBI M, DALARD F, MAXIMOVITCH S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 (part I): Study of the formation and the growth of zinc phosphate films[J]. Surf & Coatings Technol, 2004, 185(1): 58-67.
- [16] 周婉秋. 镁合金磷酸盐转化膜及其耐蚀性研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2004: 109.
ZHOU Wan-qiu. Phosphate conversion coating and corrosion resistance in magnesium alloy[D]. Shenyang: Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, 2004: 109.
- [17] KWO Z C, TENG S S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution[J]. Mater Chemistry & Physics, 2003, 80(1): 191-200.
- [18] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, JIANG Z H. Influence of pH of phosphating bath on the zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Adv Eng Mater, 2006, 8(1/2): 123-127.
- [19] UMEHARA H, TAKAYA M, TERAUCHI S. Chrome-free surface treatments for magnesium alloy[J]. Surf & Coatings Technol, 2003, 169/170(2): 666-669.
- [20] 赵明, 吴树森, 罗吉荣, 李东南. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6): 328-329.
ZHAO Ming, WU Su-seng, LUO Ji-long, LI Dong-nan. Process for phosphate-permanganate conversion coating of Mg alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 328-329.
- [21] GONZALEZ-NUNEZ M A, NUNEZ-LOPEZ C A, SKELDON P, THOMPSON G E, KARIMZADEH H, LYON P, WILKS T E. A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites[J]. Corros Sci, 1995, 37(11): 1763-1772.
- [22] 霍宏伟, 李瑛, 王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 267-272.
HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Effect of chemical conversion film plus electroless nickel plating on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 267-272.
- [23] LIN C S, LIN H C, LIN K M, LAI W C. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys[J]. Corros Sci, 2006, 48(1): 93-109.
- [24] ELSENTRIECY H H, AZUMI K, KONNO H. Effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannate conversion coatings formed on AZ91 D magnesium alloy[J]. Surf & Coatings Technol, 2007, 202(3): 532-537.
- [25] 金华兰, 杨湘杰, 危仁杰, 陈祥. 化学转化膜对镁合金抗腐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 963-967.
JIN Hua-lan, YANG Xiang-jie, WEI Ren-jie, CHEN Xiang. Effect of chemical conversion film on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 963-967.
- [26] ELSENTRIECY H H, AZUMI K, KONNO H. Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91D magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(12): 4267-4275.
- [27] ARDELEAN H, FRATEUR I, MARCUS P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium based conversion coatings[J]. Corros Sci, 2008, 50(7): 1907-1918.
- [28] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 李英杰. 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, LI Ying-jie. Preparation and corrosion resistance of rare earth conversion coatings on AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(1): 40-43.
- [29] DABALA M, BRUNELLI K, NAPOLITANI E, MAGRINI M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium

- alloy[J]. Surf & Coatings Technol, 2003, 172(2/3): 227-232.
- [30] BRUNELLI K, DABALA M, CALLIARI I, MAGRINI M. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys[J]. Corros Sci, 2005, 47(4): 989-1000.
- [31] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corros Sci, 2000, 42(2): 275-288.
- [32] 张永君, 严川伟, 王福会. Mg及Mg合金表面稀土转化处理及其耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(增刊): 467-470.
- ZHANG Yong-jun, YAN Chuang-wei, WANG Fu-hui. Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance[J]. Corros Sci & Protect Technol, 2001, 13(suppl.): 467-470.
- [33] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 I: 植酸转化膜成膜机理与耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 203-206.
- CUI Xiu-fang, LI Qing-fen. Study on phytic acid conversion coatings for magnesium alloy I: Formation mechanism and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings[J]. Corros Sci & Protect Technol, 2007, 19(3): 203-206.
- [34] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 II: pH 值对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 275-277.
- CUI Xiu-fang, LI Qing-fen. Study on phytic acid conversion coatings for magnesium alloy II: Influence of pH on phytic acid conversion coatings on magnesium alloy[J]. Corros Sci & Protect Technol, 2007, 19(4): 275-277.

(编辑 李向群)