

文章编号: 1004-0609(2004)04-0691-06

## 有机胺对镁合金阳极氧化的影响<sup>①</sup>

罗胜联<sup>1</sup>, 张 涛<sup>1</sup>, 周海晖<sup>1</sup>, 陈劲松<sup>2</sup>, 陈金华<sup>1</sup>, 旷亚非<sup>1</sup>

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘 要:** 以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{NaOH}$  组成基础电解液, 采用有机胺作为抑弧剂, 对 AZ91D 镁合金高压阳极氧化过程进行了研究。结果表明: 有机胺对镁合金的阳极氧化有着显著的抑弧效应, 可使镁合金的阳极火花放电电压提高 50~80 V。在抑制阳极发生弧光放电的状态下, 镁合金表面可以沉积一层致密、具有较高硬度和优良耐蚀性能的氧化膜层。分析了有机胺对氧化膜层性能和表面形貌的影响以及不同有机胺在镁合金阳极氧化过程中的抑弧能力, 并初步探讨了有机胺在镁合金阳极氧化过程中的抑弧机理。

**关键词:** 镁合金; 有机胺; 阳极氧化; 抑弧效应

中图分类号: TG 174.451

文献标识码: A

## Effect of organic amine on anodizing of magnesium alloys

LUO Sheng-lian<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, ZHOU Hai-hui<sup>1</sup>, CHEN Jin-song<sup>2</sup>,  
CHEN Jin-hua<sup>1</sup>, KUANG Ya-fei<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University,  
Changsha 410082, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University,  
Changsha 410082, China)

**Abstract:** The anodizing behavior of AZ91D magnesium alloys in base electrolyte containing  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaF}$  and  $\text{NaOH}$  at high voltage was investigated by using organic amine as additive of restraining sparking. The results show that the organic amines have remarkable effect on anodizing of magnesium alloys. Under restraining sparking, a compact oxidation film, which has high hardness and good corrosion resistance, can be deposited on the surface of magnesium alloys. The effects of organic amines on properties and morphologies of oxidation film, and on abilities of restraining sparking were studied in detail. Moreover, the mechanism of restraining sparking of organic amine about anodizing of magnesium alloys was discussed.

**Key words:** magnesium alloys; organic amine; anodizing; effect of restraining sparking

镁是地球上储量最丰富的元素之一, 镁及其合金具有密度低、比强度和比刚度高的特点, 兼有良好的阻尼减震和电磁屏蔽性能, 已成为现代汽车、电子、通讯等行业的首选材料之一<sup>[1, 2]</sup>。但是由于镁的电位非常负, 其氧化膜疏松多孔, 抗蚀性能很差, 所以镁合金材料在使用前需要进行适当的表面处理以提高其对环境适应性<sup>[3, 4]</sup>。阳极氧化是一

种有效的表面处理技术。镁合金在多数电解质溶液中, 只有在较高电压和电流下才可能形成氧化膜, 由于工作电压和电流密度较高, 一般镁合金进行阳极氧化时其表面常产生强烈的火花放电, 例如目前应用最为普遍的两种阳极氧化工艺: HAE 和 DOW17, 都是利用火花放电在镁及其合金表面沉

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2011); 湖南省科技计划资助项目(03GKY3100)

收稿日期: 2003-12-12; 修订日期: 2004-02-18

作者简介: 罗胜联(1962-), 男, 博士, 副教授。

通讯作者: 旷亚非, 电话: 0731-8821818; E-mail: slou@hnu.net.cn

积形成一层氧化膜<sup>[5-7]</sup>。但强烈的火花放电会释放大量的热,给安全生产带来隐患,同时,阳极火花放电沉积形成的氧化膜往往粗糙多孔,耐磨耐蚀性较差,严重影响材料的使用<sup>[8-14]</sup>。

本文作者在对铝高压阳极氧化进行研究时发现,将铝及其合金材料置于一定的复合电解液中,采用较高的直流或非连续脉动电压氧化时,铝合金在抑弧状态下表面可形成一层硬度高、耐蚀性好,并具有优异装饰性能的一类陶瓷膜。这种膜层的结构、组成与铝的常规氧化膜和微弧氧化膜均存在较大的差异<sup>[15, 16]</sup>。由于镁和铝具有相似的性能,我们就镁及其合金在法拉第氧化区和火花放电区之间的一段较高电压区域的阳极氧化行为进行了研究探讨。以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{NaOH}$  组成基础电解液,采用有机胺作为抑弧剂,对比研究了镁合金在抑弧状态和火花放电条件下的阳极氧化特征、膜层微观形貌和膜层性能变化。

## 1 实验

实验材料选用 AZ91D 镁合金,其化学组成为(质量分数, %): Al 8.3~9.7, Mn 0.35~1.0, Zn 0.35~1.0, Si 0.05, Cu 0.025, Ni 0.001, Pb 0.004, 金属杂质 0.01, 余量为镁。

试样为  $d\ 30\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  的圆柱,经金相砂纸逐级打磨,表面用丙酮清洗后进入氧化槽氧化。基础电解液成分为:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\ 6\ \text{g/L}$ ,  $\text{NaF}\ 4\ \text{g/L}$ , 用  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 值。采用 3 种具有较低分子量的有机胺作为抑弧添加剂: 有机胺 A 的结构为  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}$  (R 为碳链 1~4 的烷烃); 有机胺 B 的结构

为  $\text{HN}-\text{R}$  (R, R' 分别为碳链 2~6 的烷烃); 有机

胺 C 的结构为  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  (R 为碳链 1~10 的烷烃)。溶液用去离子水配制,所用试剂均为化学纯。电解液温度通过自来水冷却装置控制在 25~50 °C。实验电源为 ZDDKF 型直流氧化电源(广州电器科学研究所生产)。镁合金的阳极氧化实验过程如下:控制氧化电压使其在 1 min 内自 0 V 上升至设定值,并保持至实验结束,同时记录电解槽槽压及阳极氧化电流密度随时间的变化规律。

采用 CTG-10 型涡流测厚仪(北京时代集团公司)和 HVS-1000 型显微硬度计(上海材料试验机厂)测定膜层厚度和硬度。采用点滴实验法分别测

量氧化膜的耐酸性和耐碱性。测量耐酸性实验的溶液组成为: 25 mL 盐酸( $d = 1.19\ \text{g/mL}$ ), 3 g 重铬酸钾和 75 mL 蒸馏水; 测量耐碱性实验的溶液为 10%  $\text{NaOH}$ 。采用 JSM-5600LV 型扫描电镜(工作电压 20 kV)分析膜层表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镁合金阳极氧化曲线

图 1 所示为镁合金 AZ91D 在添加有机胺的电解液体系抑弧氧化过程中的电压、电流密度随时间变化的极化曲线。电解液由 60 g/L 有机胺、6 g/L  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和 4 g/L  $\text{NaF}$  复合而成(pH 值 11.5)。由阳极氧化电压随时间的变化曲线可知,开始极化后,槽压在 1 min 内由 0 V 线性升至 120 V,然后基本保持恒定,直至实验结束。根据电流密度—时间变化曲线,可将镁合金的抑弧氧化过程分为两个阶段。氧化电压刚开始上升时,电流密度迅速由零增大至 A 点( $10.8\ \text{A/dm}^2$ ),此时试样表面开始析出大量气泡,并有浅褐色膜层形成。由于膜层的形成,电流密度在瞬间降至 B 点( $6.4\ \text{A/dm}^2$ ),对应的电压为 54 V,这是氧化的第一个阶段。随后电压由 54 V 继续线性升高至 120 V,电流密度又继续上升并到达 C 点( $20.0\ \text{A/dm}^2$ )。之后,槽压基本保持不变,电流密度值稍保持稳定后又迅速下降。C 点对应的电流密度称为镁合金阳极氧化成膜的峰值电流密度。在阳极氧化电流密度下降过程中,试样表面继续析出气泡,膜层不断增厚,颜色不断加深,

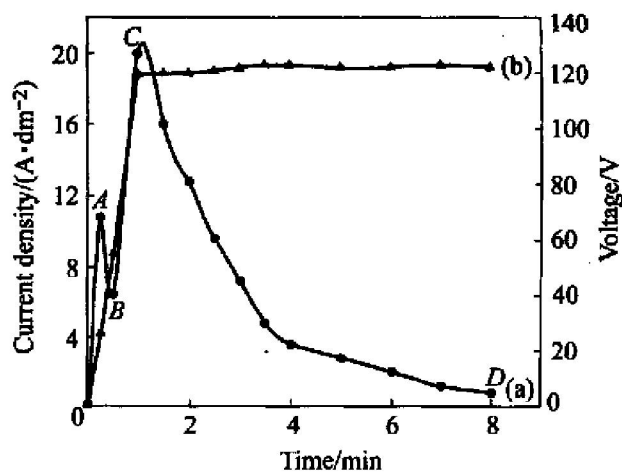


图 1 镁合金在有机胺复合体系中的抑弧氧化曲线

Fig. 1 Current density (a) and voltage (b) transients during anodizing of magnesium alloy under restraining sparking in organic amine multiplex solution

到  $D$  点 ( $2.0 \text{ A/dm}^2$ ) 时膜层表面出现细微的白色游离弧光并伴有放电嗡鸣声, 膜层表面不再有气泡析出。此时停止氧化, 可得到光滑致密、具有陶瓷光泽的褐色膜层。

图 2 所示为镁合金在火花放电状态下阳极氧化过程中电压、电流密度随时间变化的极化曲线。电解液由  $20 \text{ g/L NaOH}$ 、 $6 \text{ g/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $4 \text{ g/L NaF}$  复合而成 ( $\text{pH}$  值 11.5)。由图可知, 开始极化后, 阳极氧化电压在  $1 \text{ min}$  内由  $0 \text{ V}$  线性升至  $120 \text{ V}$ , 之后, 槽压基本保持不变, 直至实验结束, 但其电流密度一时间曲线与图 1 有明显不同。在阳极氧化初期, 随着电压的上升, 电流密度不断增大; 当氧化电压升高到  $50 \text{ V}$  时, 试样表面开始出现稀疏细微的黄色弧光, 并伴随有轻微的嗡鸣声, 此时的电流密度为  $11.2 \text{ A/dm}^2$ 。当氧化电压继续上升到设定值  $120 \text{ V}$  时, 电流密度随之升高到  $28.0 \text{ A/dm}^2$ , 在这个过程中, 试样表面的弧光越来越密集, 并且出现了一些异常粗大的弧光点, 伴随巨大的嗡鸣声。之后, 电流密度在  $28.0 \text{ A/dm}^2$  左右波动并呈下降趋势, 氧化过程中伴随剧烈放热, 槽液温度很快上升。实验结束后, 镁合金表面形成了一层灰白色粗糙膜层。比较图 1 和图 2 镁合金在不同电解液体系中的极化曲线可知, 有机胺的存在使镁合金在  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaF}$  体系中的阳极氧化行为发生了很大的变化。

## 2.2 有机胺对镁合金阳极氧化的影响

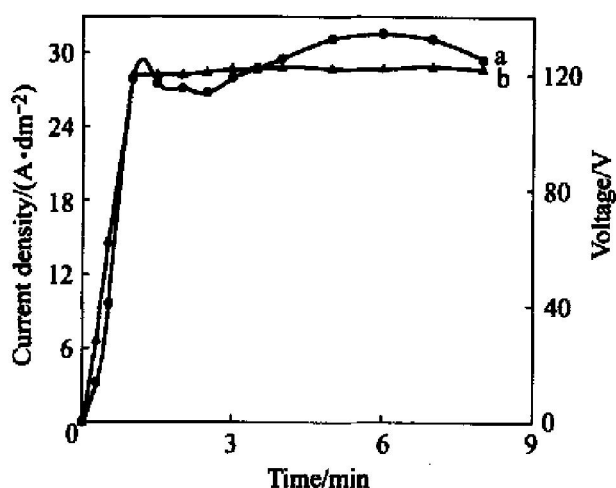


图 2 镁合金在  $\text{NaOH}$  复合体系中的阳极氧化曲线

Fig. 2 Current density (a) and voltage (b) transients during anodizing of magnesium alloy under sparking in  $\text{NaOH}$  multiplex solution

### 2.2.1 有机胺的抑弧能力

图 3 所示为镁合金阳极氧化过程中膜层被击穿产生火花放电的电压与有机胺含量的关系曲线。当电压处于曲线之上时, 镁合金阳极氧化发生火花放电, 而处于曲线之下则阳极氧化在抑弧状态下进行。电解液由  $6 \text{ g/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $4 \text{ g/L NaF}$  和不同浓度的有机胺复合而成。在有机胺浓度为零时, 氧化电压升至  $50 \text{ V}$  后试样表面开始出现明显的弧光放电, 并伴有嗡鸣声。在加入一定浓度的有机胺后, 起弧电压明显升高。有机胺浓度由  $0 \text{ g/L}$  升至  $60 \text{ g/L}$  的过程中, 起弧电压升高较快, 之后, 随着有机胺浓度的升高, 起弧电压平稳上升, 当有机胺浓度达到  $140 \text{ g/L}$  后, 起弧电压基本保持不变。图 3 中 3 条曲线表明实验所选择的 3 种有机胺对镁合金高压阳极氧化均有明显的抑弧能力。比较 3 条曲线可知, 不同种类有机胺的抑弧能力有着显著差异: 有机胺 A 和有机胺 B 体系的起弧电压始终高于有机胺 C 体系, 表明有机胺 A 和有机胺 B 具有更强的抑弧能力。比较曲线 1 和曲线 2 两条曲线, 当有机胺浓度在  $0 \text{ g/L}$  到  $60 \text{ g/L}$  范围内时, 有机胺 B 体系的起弧电压高于有机胺 A 体系, 但随着有机胺浓度继续升高, 有机胺 A 体系的起弧电压又逐渐高于有机胺 B 体系, 表明两种有机胺的相对抑弧能力与浓度有关。曲线 4 为镁合金在由  $6 \text{ g/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $4 \text{ g/L NaF}$  和不同浓度  $\text{NaOH}$  组成的

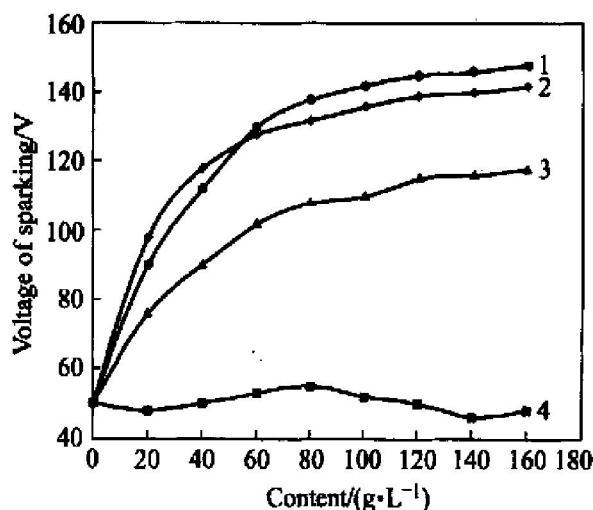


图 3 镁合金阳极氧化过程中起弧电压与有机胺含量的关系曲线

Fig. 3 Dependence of breakdown voltage on content of organic amine during anodizing of magnesium alloys under restraining sparking  
1—Organic amine A; 2—Organic amine B;  
3—Organic amine C; 4— $\text{NaOH}$

电解液体系中的火花放电电压曲线。从图中可以看出,随着 NaOH 浓度的升高,起弧电压始终在 50 V 左右波动,表明溶液的 pH 值( $\text{OH}^-$  离子浓度)对镁合金的阳极氧化无抑弧作用。这同 Zozulin<sup>[7]</sup>, Barton<sup>[8]</sup> 和 Khaselev<sup>[11]</sup> 等对镁合金在火花放电状态下阳极氧化的研究结果是一致的。

### 2.2.2 有机胺对镁合金氧化膜性能的影响

表 1 列出了当固定  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  6 g/L、NaF 4 g/L,成膜电压 120 V 时,有机胺 A 含量对膜层性能的影响。由表 1 可知,当溶液中无有机胺 A 存在时,阳极氧化发生火花放电,膜层粗糙疏松,厚度不均,显微硬度低,耐酸性较差。加入含量大于 20 g/L 的有机胺 A 后,镁合金表面可获得光滑致

密的膜层,耐酸性显著提高。随有机胺 A 含量升高,膜层颜色变深,厚度逐渐降低,硬度却逐渐升高,耐蚀性实验表明膜层耐酸性略有降低,而耐碱性几乎不变。有机胺 B 和有机胺 C 对膜层性能的影响与有机胺 A 的影响相似,所获膜层厚度为 12~40  $\mu\text{m}$ ,显微硬度为 HV 200~420,耐蚀性良好。进一步的研究表明,有机胺有降低阳极氧化峰值电流密度,延缓电流变化的作用。因此,随有机胺浓度的升高,由于峰值电流密度降低,且其下降速度减缓,导致成膜速度降低,膜层厚度减小,同时却使膜层致密,显微硬度增加。

### 2.2.3 有机胺对镁合金氧化膜表面形貌的影响

图 4 所示为镁合金在不同体系中阳极氧化所得

表 1 有机胺 A 含量对膜层性能的影响

Table 1 Effect of content of organic amine A on properties of anodic film on AZ91D

| Organic amine<br>content/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Appearance      | Color       | Thickness/ $\mu\text{m}$ | Hardness,<br>HV | Corrosion resistance |            |
|-----------------------------------------------------------|-----------------|-------------|--------------------------|-----------------|----------------------|------------|
|                                                           |                 |             |                          |                 | Acid/min             | Alkaline/h |
| 0                                                         | Non homogeneous | Brown       | 28                       | 72              | 5.4                  | 12.5       |
| 20                                                        | Homogeneous     | Light brown | 27                       | 271             | 12.5                 | 15.5       |
| 40                                                        | Homogeneous     | Light brown | 30                       | 282             | 13.6                 | 18         |
| 60                                                        | Homogeneous     | Brown       | 26                       | 306             | 11.2                 | 16         |
| 80                                                        | Homogeneous     | Brown       | 19                       | 311             | 8.8                  | 16.5       |
| 100                                                       | Homogeneous     | Dark brown  | 13                       | 330             | 8.8                  | 15.5       |

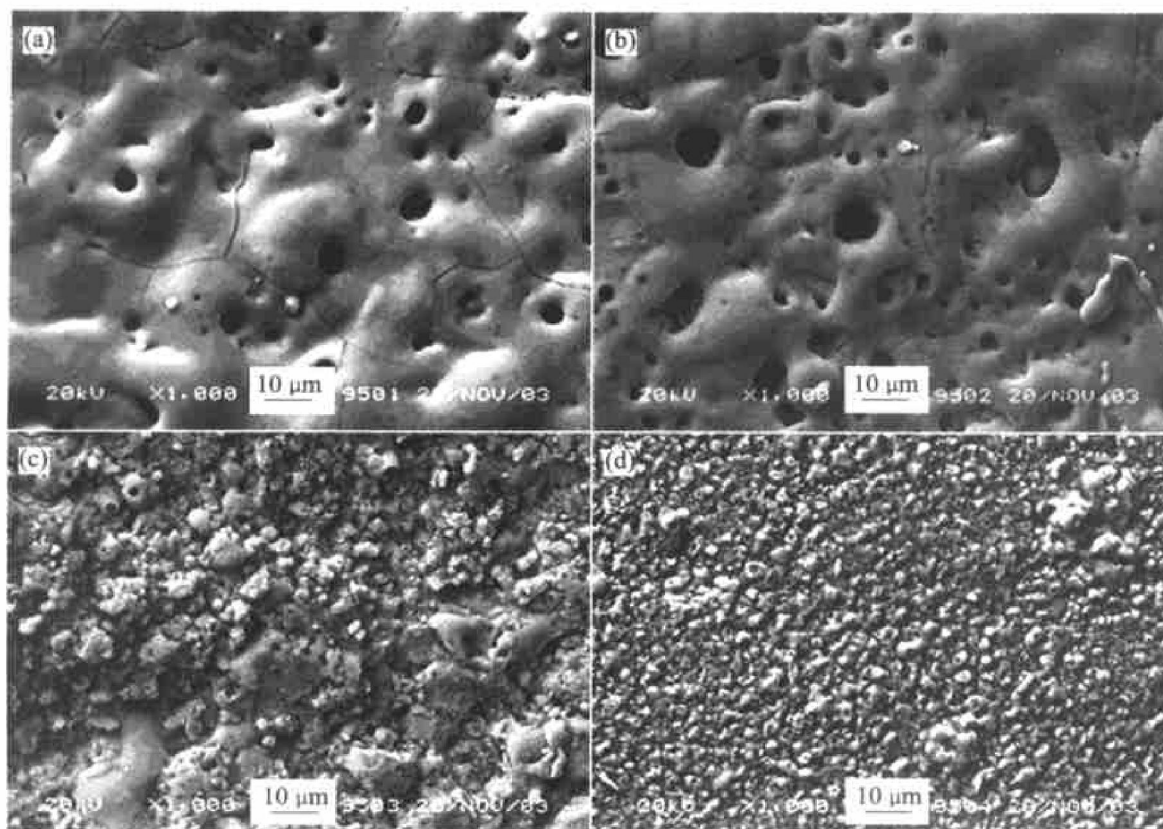


图 4 不同体系镁合金阳极氧化膜原始表面的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM micrographs of initial anodizing film surface of magnesium alloys

(a) —With organic amine; (b) —With organic amine and voltage increasing;  
(c) —Without organic amine; (d) —With NaOH

膜层的原始表面 SEM 形貌。图 4(a) 为在基础电解液( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  6 g/L,  $\text{NaF}$  4 g/L)中添加 60 g/L 有机胺 A, 控制阳极氧化电压为 120 V, 镁合金在抑弧状态下形成的阳极氧化膜的微观形貌。从图中可以观察到氧化膜光滑致密, 表面分布着直径 0.5~3  $\mu\text{m}$  的小孔, 膜的孔隙率约为  $5 \times 10^{-3}$  个/ $\mu\text{m}^2$ , 这些小孔是成膜过程中氧气从膜表面析出留下的通道。将体系的成膜电压升高至 180 V, 这时阳极氧化峰值电流密度明显增大, 但极化电流密度的变化规律与图 1(a) 相同。这时由于阳极氧化电压太高, 成膜过程中膜层表面出现微弱弧光, 所得膜层的微观形貌如图 4(b) 所示。由图可知, 氧化膜表面分布着许多直径 1~10  $\mu\text{m}$  的小孔, 孔隙率约为  $1 \times 10^{-2}$  个/ $\mu\text{m}^2$ 。一些较小的孔是气体逸出的通道, 而较大的孔则是某些弧点在试样的局部位置停留并多次放电而留下的较大气孔通道<sup>[8]</sup>。比较图 4(a) 和 (b) 可知, 即使是在有机胺存在的体系中, 太高的阳极氧化电压同样会导致弧光放电, 由此而产生的较大气孔和较高的孔隙率会使膜层耐蚀性变差。图 4(c) 所示为镁合金在未加入有机胺的基础电解液中阳极火花放电条件下所形成的表面膜层的微观形貌。此时氧化膜的微观形貌与添加有机胺时所形成的氧化膜(抑弧或火花放电)的微观形貌明显不同, 膜表面无明显的气体析出通道, 膜由许多细小的沉积物颗粒堆积而成, 显得粗糙疏松。图 4(d) 所示为用  $\text{NaOH}$  代替抑弧体系中的有机胺后所得氧化膜的微观形貌。此时所形成的氧化膜的微观形貌与镁合金在未加  $\text{NaOH}$  的基础电解液中阳极氧化所得氧化膜的微观形貌十分相似, 只是沉积颗粒直径变得细小了一些而已。镁合金氧化膜的这种表面形貌与 Sharma 等<sup>[10]</sup>对镁合金在碱性体系中阳极氧化时所获得的氧化膜的表面形貌是一致的。

#### 2.2.4 有机胺抑弧机理初探

综合上述研究结果可知, 有机胺对镁合金在  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaF}$  体系中的阳极氧化起着非常重要的作用, 它的加入使镁合金表面氧化膜抗击穿电压的能力大幅度提高。根据 Zozulin 等<sup>[7]</sup>的研究结果, 镁在由  $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{KF}$  组成的电解液中阳极氧化时, 产生火花放电是由于施加电压高于电极表面已有膜层击穿电压的结果。Khaselev 等<sup>[12]</sup>则将阳极氧化过程中的火花放电现象归因于阳极氧化过程中的电子放电。他们认为火花放电前, 在阳极氧化过程中就存在有偶发的电子放电, 当膜达到某一临界值时, 小范围的电子放电发展为大范围的持续性的电子雪崩, 阳极膜发生剧烈的破坏, 出现火花放

电现象。由镁合金在有机胺体系中的阳极氧化曲线可知, 当体系中加入有机胺后, 镁合金在  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaF}$  溶液中的击穿电压可由 50 V 上升至 120 V 以上, 此时阳极氧化电流密度也可达到 20 A/ $\text{dm}^2$  左右, 高电压、大电流密度产生巨大的界面焦耳热, 使界面形成的氧化膜发生浓缩脱水直至熔融, 从而形成一层致密的、膜阻非常大的氧化膜; 正是由于该膜阻的存在而使得极化电流密度迅速下降, 并且随着膜层厚度的增加, 极化电流密度变得越来越小。镁合金在有有机胺和无有机胺体系中形成的氧化膜的表观形貌差异进一步说明了这一点。因此可以说有机胺在镁合金阳极氧化中所起的作用是促使生成了完整致密的阳极氧化膜, 从而使其具有更高的耐击穿电压和更优良的硬度和耐蚀性能。至于有机胺在基体/溶液界面的具体作用机理有待进一步研究探讨。

### 3 结论

1) 将镁合金置于添加有机胺的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaF}$  碱性电解液中进行高压阳极氧化, 可在抑制火花放电的条件下, 表面生成一层厚度 12~40  $\mu\text{m}$ , 显微硬度 HV 200~420, 耐蚀性良好的致密氧化膜。

2) 有机胺对镁合金阳极氧化的抑弧能力随其含量的升高而增强, 不同种类的有机胺在镁合金阳极氧化过程中的抑弧能力有着显著差异, 并且在不同的含量范围内有机胺的相对抑弧能力也有差别。

3) 随有机胺含量升高, 镁合金表面形成的氧化膜颜色变深, 厚度逐渐降低, 膜表面微观形貌连续致密, 呈现较高的显微硬度和良好的耐蚀性能。

4) 有机胺对镁合金阳极氧化过程的抑弧作用可能是由于它的加入使镁合金在较高氧化电压和氧化电流密度的作用下, 表面快速形成一层致密的、膜阻非常大的氧化膜, 从而使形成的镁合金表面氧化膜具有更高的耐击穿电压, 并获得较高的硬度和耐蚀性能。

### REFERENCES

- [1] Emley E F. Principles of Magnesium Technology[M]. London: Pergmon Press, 1966.
  - [2] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5~6.
- SHI C X, LI H D, WANG D Z, et al. A proposal on ac-

- celerating development of metallic magnesium industry in China[J]. Materials Review, 2001, 15(4): 5-6.
- [3] Makar G L, Kruger J. Corrosion of magnesium[J]. International Materials Review, 1993, 38(3): 135-138.
- [4] Froes F H, Eliezer D, Aghion E J. The science, technology and application of magnesium[J]. J Mine Metals and Mater Soc, 1998, 5(9): 30-34.
- [5] Kozak O. Anti-corrosive Coating on Magnesium and Its Alloys[P]. US Patent 4184926. 1980.
- [6] Kozak O. Method of Coating Articles of Magnesium and an Electrolytic Bath Therefore[P]. US Patent 4620904. 1986.
- [7] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. Met Finish, 1994, 92(3): 39-44.
- [8] Barton T F, Johnson C B. The effect of electrolyte on the anodized finish of a magnesium alloy[J]. Plat Surf Finish, 1995, 82(5): 138.
- [9] Sachiko O, Katsuhiko A, Tesuya O, et al. Structure of anodic films formed on magnesium[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): L62-L63.
- [10] Sharma A K, Rani R U, Giri K. Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control applications[J]. Met Finish, 1997, 95(3): 43-51.
- [11] Khaselev O, Yahalom J. Constant voltage anodizing of Mg-Al alloys in KOH-Al(OH)<sub>3</sub> solutions[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 190-193.
- [12] Khaselev O, Yahalom J. The anodic behavior of binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solution[J]. Corros Sci, 1998, 40: 1149-1160.
- [13] Khaselev O, Weiss D. Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5): 1757-1761.
- [14] Bonilla F A, Berkani A, Skeldon P, et al. Formation of anodic films on magnesium alloys in an alkaline phosphate electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(1): B4-B13.
- [15] Kuang Y F, Liu J P, Hou Z H, et al. Preparation and analysis of films on aluminium by high voltage anodization in phosphoric acid and sodium tungstate solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31: 1267-1271.
- [16] Luo S L, Tang H, Zhou H H, et al. Preparation and characteristics of oxide films on AA339.1 cast aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168: 91-97.

(编辑 袁赛前)