

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1087-12

# Mg 合金的腐蚀与防护<sup>①</sup>

余 刚, 刘跃龙, 李 瑛, 叶立元, 郭小华, 赵 亮

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

**[摘 要]** 介绍了 Mg 合金的腐蚀原理、腐蚀类型以及合金元素在镁合金中的作用。综述了 Mg 合金的化学转化膜、阳极氧化、微弧氧化、化学镀等经典的表面处理方法, 以及快速凝固工艺和表面改性技术对 Mg 合金表面耐蚀性能的影响。Mg 合金易发生全面腐蚀、电偶腐蚀、点蚀、应力腐蚀和高温氧化。解决 Mg 合金腐蚀的方法有: 一是研究新合金, 提高 Mg 合金自身的热力学稳定性, 稀土 Mg 合金是最有前途的耐蚀合金; 二是通过表面处理使 Mg 合金表面富 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、含 SiC 和 F<sup>-</sup> 等物质或获得的非晶态的涂层结构能有效地提高 Mg 合金的耐蚀耐磨性能; 三是改进加工工艺, 快速凝固和激光退火不仅能获得力学性能优秀的 Mg 合金产品, 还能获得纳米结构的表面涂层防护膜, 提高 Mg 合金的耐蚀耐磨性能。使镁合金表面涂层结构纳米化、玻璃化是表面处理工艺的发展趋势。

**[关键词]** Mg 合金; 腐蚀; 表面处理; 防护设计

**[中图分类号]** TG 174; TG 146.2

**[文献标识码]** A

在工业制造的过程中, 人们对设计的产品希望能降低能源的消耗、提高能源利用率、减小环境污染以及节约地球中的有限资源。由于 Mg 在地球中的含量丰富, Mg 合金产品对环境无污染, 开发利用 Mg 合金产品是当今世界发展的潮流<sup>[1~3]</sup>。Mg 合金具有密度低, 比强度、比刚度、比弹性模量高等特色, 且具有很好的铸造性能和切削加工性能。因而其压铸件被广泛应用于汽车制造、航空航天、通讯、光学仪器和计算机制造业。在轿车上应用 Mg 合金特别适合于大型、薄型、近净形的箱体、框架、壁架和汽车车身等零部件的制造<sup>[4, 5]</sup>。电子工业中应用 Mg 合金能减轻重量、有大的刚度和良好的薄壁铸造性能, 并且其导热性好、热稳定性高、电磁屏蔽特性好、阻尼性能优秀、可以回收利用。所以, 用于制造便携式电脑、摄录象器材和通讯器材的外壳<sup>[6]</sup>。

目前, 在工业上应用的压铸 Mg 合金主要有: AZ(Mg-Al-Zn), AM(Mg-Al-Mn), AS(Mg-Al-Si), AE(Mg-Al-RE) 等 4 个主要的系列。国外使用的压铸 Mg 合金以 AZ91 最为常用, 它可用于制造任何形式的部件。AM60 和 AM50Mg 合金具有高延伸性、韧性, 适合于制造抗弯曲性能的工件的制作; AS21 和 AS41 用于制造较高温度下使用的高强度部件; AE42 用于制造在高温下高蠕变强度的部件。我国自行开发的 Mg 合金主要有 Mg-Zr-Zr, Mg-

Zr-Zr-RE 和 Mg-Al-Zn 3 个系列<sup>[7]</sup>。

Mg 是在工程应用中最活泼的金属, Mg 及其 Mg 合金常常用作船舶壳体、埋地管线和钢架等结构保护的牺牲阳极<sup>[8]</sup>。不被保护的 Mg 比碳钢的耐蚀性要好。但是, Mg 合金的电极电势低, 化学活性很高。在潮湿的空气、含硫气氛和海洋大气中均会遭受严重的电化学腐蚀, 这阻碍了 Mg 合金产品在实际应用中发挥其优势, 限制其应用范围。作者就 Mg 合金的腐蚀原理及防护方法进行总结, 提出 Mg 合金防护的发展方向。

## 1 Mg 合金中的元素及其作用

纯 Mg 作为结构材料没有应用, 需要在 Mg 中加入其他合金元素提高 Mg 的强度及力学性能。Mg 合金中除了人为加入某些合金元素(如 Al, Zn, Mn, Si, Zr, Ca, RE)外, 在冶炼过程中还有一些有害的杂质元素(Fe, Co, Ni, Cu)引入。Mg 合金的各种元素对 Mg 合金的性能所产生的作用<sup>[9, 10]</sup>介绍如下。

1) Al Al 是形成 Mg 合金含量最高的元素, 它在固态 Mg 中具有较大的固溶度, 其极限固溶度为 12.7%, 然而随着温度的降低其溶解度显著下降。在室温时其固溶度只有 2.0% 左右。Al 能提高 Mg 合金的强度, 改善压铸件的可铸造性。但是, 在晶

① [收稿日期] 2002-07-12; [修订日期] 2002-08-20

[作者简介] 余 刚(1960-), 男, 教授, 博士。

界上析出  $Mg_{17}Al_{12}$  的金属间化合物会降低其合金的抗蠕变性能。在 AZ91 合金中,  $Mg_{17}Al_{12}$  析出量很高。在铸造 Mg 合金中 Al 的含量一般控制在 7%~8%, 而变形 Mg 合金中 Al 的含量控制在 3%~5% 之间。

2) Zn Zn 在 Mg 合金中的固溶度约为 6.2%, 其固溶度随温度的降低而降低。Zn 的含量大于 2.5% 时则对合金的防腐蚀性能产生负面影响, 因此, 原则上控制合金中的 Zn 含量在 2% 以下。Zn 在合金中的作用是能提高铸件的抗蠕变性能。

3) Mn 在 Mg 中加入 Mn 对合金的力学性能的影响不大, 但能降低合金的塑性。在 Mg 合金中加入 1%~2.5% Mn 的主要目的是提高合金的抗应力腐蚀的倾向, 从而提高耐腐蚀性能和改善合金的焊接性能。Mn 能略微提高合金的熔点, 在含 Al 的 Mg 合金中可形成  $MgFeMn$  化合物, 提高合金的耐热性。

4) Si, Zr, Ca, Si 用于改善压铸件的热稳定性和抗蠕变性能; Zr 可以细化晶粒, 减小热裂倾向, 提高力学强度和耐蚀性能。在 Mg 合金中加入 0.5%~0.8% 的 Zr, 其晶粒细化的效果最好。Ca 也能细化组织, 提高抗蠕变能力, 并且能降低生产成本。

5) 稀土元素<sup>[11]</sup> 在 Mg 合金中添加稀土元素有许多的作用, 它们能显著提高 Mg 合金的耐热性, 具有细化晶粒, 减小显微疏松和热裂倾向, 改善铸造性能和焊接性能, 提高合金的韧性。常用的稀土元素有 Ce, La, Nd, Pr 和 Y 等。

6) Fe, Co, Ni, Cu 这 4 种元素在 Mg 合金中的固溶量很小, 在其质量分数小于 0.2% 时就能对 Mg 合金产生非常有害的影响。在合金中较正电势的金属析出能形成许多电偶微电池, 大大提高合金的腐蚀速率<sup>[12]</sup>。

## 2 Mg 及 Mg 合金的腐蚀

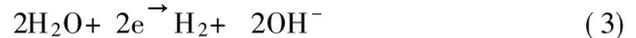
### 2.1 Mg 合金腐蚀的热力学与动力学

Mg 合金中几乎有 90% 是金属 Mg, Mg 是一种非常活泼的金属, Mg 的标准电势较负 (-2.37 V)。Mg 本身能够形成  $Mg(OH)_2$  膜, 可在较宽的 pH 范围内保护金属 Mg。但是, 在有电解质或杂质存在时, 就会阻碍这层膜的形成。

Mg 在水溶液中能与水发生电化学反应生成  $Mg(OH)_2$  和  $H_2$ , 这一反应机理对氧的浓度并不敏感。其总反应可以表示为



净反应可以表示为下列分步反应的总和

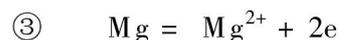


上述机理可能还包括某些中间步骤, 最为显著的初始产物是存在时间极为短暂的 +1 价的镁离子生成。对反应 (1), 当 pH 值小于 11 时, 腐蚀反应受反应物和产物通过表面膜的扩散过程所控制。近年来, 对 pH = 9~10 的缓冲溶液中的研究结果表明<sup>[13]</sup>, 在自然腐蚀状态下, 腐蚀反应受电荷转移的控制和扩散控制, 其稳定的膜可使 Mg 的电极电势达到 -2.4~-2.8 V 之间(与 pH 值有关)。

随着腐蚀的进行, 金属表面的附近由于  $Mg(OH)_2$  的形成而使 pH 值增大, 平衡的 pH 值约为 11。所以, 膜的保护作用与金属 Mg 所暴露的环境密切相关。若没有外来的侵入性物质的破坏, Mg 在少量的水中有很高的耐蚀性。在大气中 Mg 能与  $CO_2$  反应, 形成  $MgCO_3$ , 作为  $Mg(OH)_2$  膜的密封剂。所以, 高纯的 Mg 具有极强的耐蚀电势, Mg 合金在大气中比 Fe 耐蚀。原因就在于杂质元素的存在促进了微电偶电池的形成, 产生电偶腐蚀。

Mg 的表面钝化膜易被  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  等阴离子破坏。Mg 的合金化能影响这层膜的性能, Mg 及其 Mg 合金的腐蚀与杂质元素的溶限量(Tolerance limit)有关。

假若在 Mg 上的保护膜是  $Mg(OH)_2$ , 那么确定这层膜形成的热力学可以用 Pourbiac 图(电势-pH 图)<sup>[14]</sup>表示, 如图 1 所示。圆圈线所表示 Mg 和  $H_2O$  之间的反应如下:



方程式 ①和 ②是描述 MgO 的形成, 然而, 图 1 表明由对应的方程的破折线区所标注的是  $Mg(OH)_2$ 。Pourbiac 指出这是因为有水存在时  $Mg(OH)_2$  比 MgO 在热力学上更稳定。代表反应 ③和 ②的水平线和垂直平行线给出了不同  $Mg^{2+}$  浓度(mol/L, 以 10 为底数的指数)下的反应线。图 1 表明, 圆圈标注的直线将平面分成腐蚀区(溶解阳离子, 即  $Mg^{2+}$  区), 免蚀区(金属不反应区, 即 Mg 区)和钝化区(腐蚀产物区, 即  $Mg(OH)_2$ )。

Mg 腐蚀的动力学可归结到表面的这层膜上, 象大多数金属和合金那样, Mg 的耐蚀性控制取决于表面膜的性质。这层膜决定它的腐蚀速率、抗化

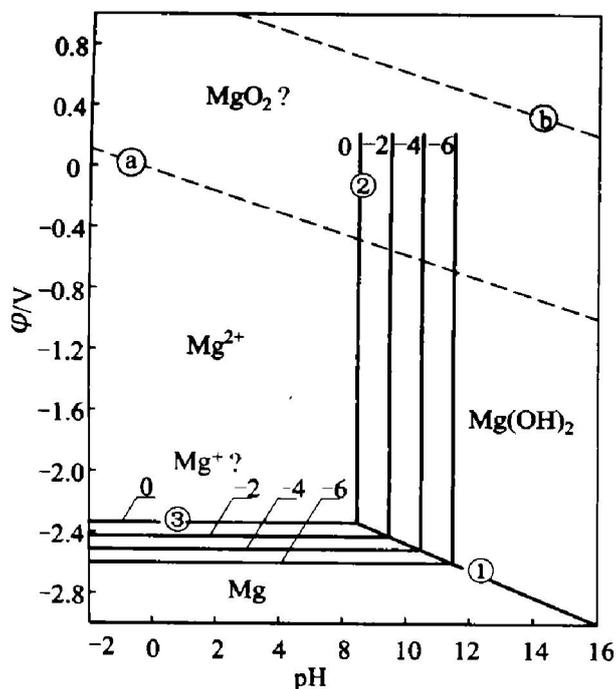


图 1 25 °C 时的 Mg-H<sub>2</sub>O 系的  
相平衡 Pourbiax 图(电势—pH 图)

**Fig. 1** Pourbiax (potential—pH) diagram  
showing phase equilibria for Mg-H<sub>2</sub>O  
system at 25 °C.

(The region of water stability lies  
between the broken lines marked a.m. and p.m.;  
at potentials below a.m. hydrogen is  
evolved, above p.m. oxygen is evolved)

学作用和机械作用的能力, 以及耐局部腐蚀(如点蚀、应力腐蚀开裂)的能力。由于表面膜是控制腐蚀动力学的关键, 膜的性质是决定腐蚀控制的效果。好的钝化膜应该能阻止阳离子从表面金属相向外流出, 阻止有害的阴离子、氧化剂从外部向膜内金属相表面流入, 并且当表面膜局部破损后能迅速自身修复。钝化膜的防护能力与膜本身的结构和成分紧密相关。钝化膜破裂引起的腐蚀常常导致灾难性的后果。

膜的热力学性能不能完全解释其 Mg 的耐蚀性, 从上述的情况可以看出, 热力学计算可以预示在 pH 值大于 11 的条件下形成稳定的 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜。Mg 在溶液中形成的 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜的晶体结构与大块晶粒 Mg(OH)<sub>2</sub> 略有不同。含 Al 的 Mg 合金形成的膜与 Al 的含量有关, 这意味着 Al 的含量控制膜的化学性质和物理性质<sup>[15]</sup>。在氢氧化钠溶液中阳极极化产生的氧化膜, 初生态的 MgO 层会很快被更稳定的 Mg(OH)<sub>2</sub> 所代替。在沸水中只形成 Mg(OH)<sub>2</sub> 晶体, 在 NaF 溶液中有微量的 MgF<sub>2</sub> 形成。MgF<sub>2</sub> 在 HF 中不溶解的特性保护着 Mg 免受

HF 的腐蚀。Kruger<sup>[16]</sup> 及其合作者研究发现使用快速凝固的工艺, 能改变 Mg 及其 Mg 合金表面膜的组成和结构, Mg(OH)<sub>2</sub> 晶体型转变成无定型的膜结构, 提高了膜的耐蚀性。

Mg 及 Mg 合金耐蚀性动力学研究的主要任务是对 Mg 及 Mg 合金表面钝化膜的保护能力进行研究探讨。

## 2.2 Mg 合金的腐蚀类型

### 2.2.1 全面腐蚀与电偶腐蚀

Mg 的高反应性使得纯 Mg 及其 Mg 合金受不同金相的内电偶腐蚀十分敏感。Fe 是最常见的杂质元素, 它的进入是由于使用钢制的熔炼坩埚的溶解而引起。杂质对纯 Mg 的腐蚀速率有很大的影响。商业纯 Mg(纯度为 99.9%) 在 3% 的氯化钠溶液中的腐蚀速率为 5~100 mg/(cm<sup>2</sup>·d), 而高纯 Mg(纯度为 99.994%) 的腐蚀速率为 0.15 mg/(cm<sup>2</sup>·d)。对于高纯 Mg 来说, Fe, Cu, Ni 3 种元素在 Mg 中的最高溶限量分别为 170×10<sup>-6</sup>, 1 000×10<sup>-6</sup> 和 5×10<sup>-6</sup>, 超过这些溶限值后 Mg 合金的腐蚀速率急剧升高<sup>[12]</sup>。Mn 和 Zn 可以提高 Ni 在 Mg 合金中的溶限量, 但对 Fe 和 Cu 的溶限量影响不显著。在 Mg 合金中 Al 含量增加到一定的水平后, 会降低 Fe 的溶限量。如果在同样的 Al 含量下, 添加 0.2% 的 Mn 到 Mg 合金中, Fe 的溶限量就不会降低。Fe, Cu, Ni 和 Co 是引起 Mg 腐蚀最有害的元素, 用快速凝固的方法, 可以提高 Ni 的溶限量, 但对改变 Cu 和 Fe 的溶限量没有作用。Mn 粒子可以包围 Fe 粒子减小 Fe 对 Mg 腐蚀的影响, Fe 陷入 Mn 粒子中对 Mg 的危害减小的原因是 Mn 与 Mg 的电偶活性比 Fe 与 Mg 的电偶活性低<sup>[15]</sup>。

Mg 的腐蚀还有一个奇特的电化学现象, 即负差数效应<sup>[9]</sup>。电化学腐蚀反应分成阳极过程和阴极过程, 正常情况下随外加电势的提高或外电流密度的增大, 阴极反应速率减小, 阳极反应速率增加。因此, 对于大多数金属(如钢铁和 Zn), 在酸性环境中电势正移, 就会导致阳极的溶解速率增加, 同时阴极析氢减小。然而, Mg 的析氢行为与 Fe 和 Zn 的析氢行为相反, 随着电势正移, 析氢反而加速。这种负差数效应产生的原因不能简单地用动力学过程加以解释。腐蚀界提出了如下几种机理: 1) 金属的阳极极化使金属的表面状态同极化前相比有了剧烈的改变, 而这种改变又恰好能使金属的自腐蚀速率剧烈增加, 产生了负差数效应; 2) 某些金属在一定的条件下阳极极化时, 除了阳极溶解外, 还同时

有未溶解的金属微小晶粒或粉尘粒子的脱离,在这种情况下如果用称量试样来测定腐蚀速率,就会得到过大的自腐蚀速率数值,产生负差数效应<sup>[16]</sup>;

3)有些金属在腐蚀介质阳极溶解,直接产生低价离子,而低价离子再通过化学反应的途径氧化成更高价的离子成为最终产物。若按形成的最终产物的价态应用法拉第定律以外测阳极极化电流密度计算阳极溶解速率,就会得出金属的实际失重结果远大于法拉第定律计算所得的失重结果,从而得到一种表观的负差数效应<sup>[17]</sup>。李瑛<sup>[18]</sup>利用扫描隧道显微镜,在微观尺度观察腐蚀界面形貌特征,发现在pH为11的1 mol/L NaCl水溶液中,金属Mg表面形成块状氧化物,但微观尺度上氧化膜厚度不均匀,阳极极化后块状氧化物尺度变小,保护作用降低,导致Mg溶解出现负差数效应。Mg在0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和1 mol/L NaCl 2种介质中都产生负差数效应,但氧化膜的结构不同,负差数效应的强弱有别。

由于Mg的负差数效应是一个复杂的过程,负差数效应对Mg的腐蚀性能的影响机理还有待于进一步的研究和探索。

Mg合金发生电化学腐蚀的程度与以下几个因素有关<sup>[19, 20]</sup>:

1)溶液的pH值 Mg在酸性或中性溶液中易受腐蚀,但在碱性环境中特别是在强碱性环境(pH > 10.5)却相当稳定,不会受到腐蚀,有抗盐雾腐蚀性能。当pH值由2.0增到7.25时,其腐蚀速率减少了10倍。

2)溶液的性质 在含Cl<sup>-</sup>的水溶液中会加速Mg的腐蚀,Mg在3.5% NaCl溶液中的腐蚀速率比在去离子水中大约增加了4倍。而在铬酸和氢氟酸及含F<sup>-</sup>的溶液中由于在金属表面生成起保护作用的钝化膜,能降低腐蚀的速率。

3)Mg合金的成分 当Mg合金中含有Fe, Ni, Cu, Co等元素时,即使含量极少(< 0.02%),也会使Mg的腐蚀速率大大增加。特别是含Fe较多的Mg合金耐蚀性较差。若Mg合金中含有Zn, Ca, Ag, Cd等元素,对Mg合金的耐蚀性的影响较小。

4)所处的环境 Mg在空气中会受到腐蚀,但在潮湿空气和海洋大气中更易受到腐蚀,在含SO<sub>2</sub>或含Cl<sub>2</sub>气氛中会遭到严重腐蚀。

### 2.2.2 局部腐蚀

Mg及Mg合金不发生晶间腐蚀<sup>[9]</sup>,因为晶界相对于晶粒来说几乎总是阴极,所以阳极晶粒的区域将受到腐蚀,而不是晶间腐蚀。Mg合金也不发

生缝隙腐蚀,因为Mg腐蚀相对于氧浓差不敏感。但Mg合金容易发生点蚀,Mg是一种自然钝化的金属,当Mg及其Mg合金在非氧化性介质中遇到Cl<sup>-</sup>时,钝化膜极易破坏,在自腐蚀电势下就会发生点蚀<sup>[21]</sup>。在中性或碱性盐溶液中也发生点蚀,重金属污染物能加速Mg合金的点蚀<sup>[12]</sup>。AZ91腐蚀的初期阶段是以点蚀和丝状腐蚀为特征,丝状腐蚀发生在保护性涂层和阳极氧化层的下面,没有涂层的纯Mg不会遭受丝状腐蚀<sup>[7]</sup>。

纯Mg不发生应力腐蚀开裂,含Al的Mg合金却对应力腐蚀开裂非常敏感。合金的成分对应力腐蚀开裂有影响,MgAl合金随Al含量的增加其敏感性增大。Al含量在0.15%~2.50%就能导致应力腐蚀开裂,在6%的Al含量下其影响最大。Zn也能导致Mg合金的应力腐蚀开裂,含Al, Zn的AZ系列的Mg合金对应力腐蚀开裂的敏感性最大。不含Al的Mg-Zn合金中加Zr或稀土,如ZK60和ZE10,有中等的耐应力腐蚀能力<sup>[7]</sup>。

不含Al和Zn的Mg合金耐应力腐蚀开裂能力最强,如Mg-Mn系列中的M1 Mg合金是最耐应力腐蚀开裂的合金。

### 2.2.3 高温氧化

即使在室温下,Mg也会与干燥空气中的氧气直接反应,在300℃时能与氮气发生反应,生成Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>。熔融Mg在空气中剧烈燃烧。

在干燥的氧气中450℃以下和在潮湿的氧气中380℃时,Mg上的氧化膜具有很长时间的保护作用。因为在这样的温度下,氧化过程中形成的氧化物膜的体积( $V_{M0}$ )比生成这些氧化膜所消耗金属的体积( $V_M$ )要大,即PB(Pilling-Bedworth原理)比 $V_{M0}/V_M > 1$ ,所有氧化镁膜具有保护作用<sup>[22]</sup>。当Mg在450℃以上被氧化时形成的MgO膜的PB比为 $0.81 < 1$ ,故无保护性。

在含硫的气氛中,Mg合金的氧化膜更具有保护性。因此,在高温熔炼的铸造过程中,常常使用SO<sub>2</sub>或SF<sub>6</sub>气体<sup>[24]</sup>作为Mg合金的保护性气体,防止Mg合金的氧化。对于三元Mg合金,随着温度增加,其腐蚀速率的增加要比纯Mg相对静态的腐蚀速率高得多。这是由于存在于三元合金中的少量杂质在高温下其活性增加。但Mg-RE系合金具有较好的抗高温腐蚀能力。

## 3 Mg合金的腐蚀防护

有许多方法克服Mg合金的腐蚀:1)提高合

金的纯度或研究新合金; 2) 合成保护性的膜或涂层; 3) 采用快速凝固工艺; 4) 进行表面改性。前2种方法是传统的方法, 后2种方法较为新颖。

### 3.1 提高合金纯度或研究新合金

提高 Mg 合金的耐蚀性, 可以从提高材料本身纯度着手, 将 Mg 合金中的“危害元素” Fe, Ni, Cu, Co 等的含量降到临界值以下, 消除杂质元素后, 可大大改善 Mg 合金的耐蚀性。在 AZ91 Mg 合金中, 当控制 Fe, Ni, Cu 3 种有害元素的溶限量分别低于镁合金中最大 Mn 含量的 3.2%,  $50 \times 10^{-6}$ ,  $400 \times 10^{-6}$  时, 提高纯度后的 AZ91 合金耐盐喷腐蚀性能高于压铸 SAE380 (Al-4.5Cu-2.5Si) 合金和冷轧钢。不含 Zn 的 AM60 (Mg-6Al-0.3Mn) 合金的 Fe, Ni, Cu 的溶限量比 AZ91 略低, 但只要 3 种杂质的含量不超过允许的溶限量, 其盐喷耐蚀性与 380 Al 和钢相同或更好<sup>[15]</sup>。

最近研究的许多新合金, AZ91E 比 AZ91C 耐蚀性强是由于降低了 Fe, Ni, Cu 的含量。Mg-Zr 合金<sup>[24]</sup> (WE43 (Mg-4Y-2.25Nd-1Hf) 和 WE54 (Mg-5.25Y-1.75Nd-1.75Hf)) 的盐雾腐蚀速率比 AZ91C 合金低 2 个数量级。AZ 系列的 Mg 合金显示的高温力学性能差和多微孔, 而 Mg-Zr 系列合金具有优良的可铸造性和无孔特性。AZ91E 和 Mg-Zr 系列合金的耐点蚀能力比 AZ91C 好, 抗电偶腐蚀能力差不多。但 AZ91E 和 WE43 几乎不存在热潮腐蚀, 而 AZ91C 腐蚀却相当严重。

加入新元素利用相结构和微观结构的分布开发新合金, 也是提高 Mg 合金耐蚀能力的一个方向。如 Mg-Li 合金以及加 Ca 的高温合金, 实现了汽车 Mg 基动力系统的商业化<sup>[25]</sup>。

### 3.2 保护膜与涂层

化学转化膜和电化学氧化以及金属表面涂覆等工艺是提高 Mg 合金防蚀性能最常用最有效的防蚀方法。通过表面处理后可在 Mg 合金表面形成一层致密的保护膜或涂层, 以达到增强 Mg 合金的耐蚀性。

#### 3.2.1 化学转化膜

Mg 合金的化学转化膜处理的目的除了提高耐蚀性外, 其转化膜也可作为涂层打底的作用, 以增强涂装涂层的附着力。其方法有 2 类: 一类是磷酸盐作成膜剂, 另一类是铬酸盐作成膜剂。目前技术较成熟的化学转化膜处理方法是铬化处理, 以铬酐酸和重铬酸盐为主要成分的水溶液进行化学处理获

得保护膜。Sharma<sup>[26]</sup> 研究了 Mg-Li 合金的铬酸盐化学转化膜, 通过超声波清洗 → 碱洗 → 酸洗 → 化学抛光 → 铬酸盐转化处理 → 封孔 → 热处理, 能得到厚度为 8~11 μm 的铬酸盐膜。美国 Dow 公司<sup>[27]</sup> 开发了一系列较成功的 Mg 合金铬化转化膜处理工艺, 对 Mg 合金的表面耐蚀性有一定的提高。虽然含铬转化膜具有较好的防腐效果, 与涂层相结合后可在较高温度的环境中使用, 但铬酸盐处理工艺中含  $\text{Cr}^{6+}$  离子, 具有毒性, 污染环境, 且废液的处理成本高。因此, 人们正在寻找一种无铬化学转化膜处理工艺, 如磷酸盐膜、磷酸-高锰酸盐膜、多聚磷酸盐膜、氟锆酸盐膜等<sup>[28]</sup>, 也具有较好的防护效果。周婉秋等<sup>[29]</sup> 采用磷酸盐和锰盐体系通过化学除油 → 酸洗 → 活化 → 化学处理 → 封闭, 在 AZ31D Mg 合金表面形成了保护性化学转化膜, 这种转化膜在 5% 的氯化钠溶液中具有有一定的自愈合能力。曾爱平等<sup>[27]</sup> 研制了以食用有机酸为主的 Mg 合金化学转化膜处理液, 可以根据需要来控制化学转化膜的厚度。AHC 公司<sup>[30]</sup> 开发了不含任何毒素的无铬转化液, 所得膜的效果与铬转化膜相当, 且处理液易于回收, 有利于环境的保护。

#### 3.2.2 阳极氧化

阳极氧化是利用电解作用使金属表面形成氧化膜的过程, 是一种特殊的化学转化膜。早期的阳极氧化处理是用含铬的有毒化合物的处理液, 如 Dow 17<sup>[12]</sup> 和 Cr-22 工艺<sup>[31]</sup> 进行的 Mg 阳极氧化处理。后来逐渐发展了处理液以高锰酸盐、可溶性硅酸盐、硼酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氢氧化物和氟化物为主的无毒阳极氧化(例如 HAE 工艺)<sup>[12]</sup>。在 Mg 合金阳极氧化过程中, 由于处理液的成分强烈影响阳极氧化膜的结构和组成, 所以对氧化液的改进, 可得到不同性能的阳极氧化膜。Mg 合金阳极氧化工艺根据氧化处理液的成分分为酸性氧化液和碱性氧化液 2 种类型, 以 Dow 17 氧化液和 HAE 氧化液这 2 种处理液最有代表性。Sharma 等<sup>[33]</sup> 开发的用于 Mg-Li 合金的黑色转化膜阳极氧化工艺, 它属于一种含铬的处理工艺, 得到的氧化膜具有保护作用, 它是一种功能型氧化膜, 对太阳能有高的吸收和热发射作用, 应用于热控制装置。Sharma 等<sup>[34]</sup> 也研究了 ZM21 Mg 合金阳极氧化过程, 发现膜沉积速度随着电极温度的升高和电流密度的增大而增加。所得到的氧化膜在恶劣的环境中具有高的稳定性, 能很好地吸收太阳光, 发射红外光, 能耐高温, 因此可应用于热控装置。

Mg 合金的阳极氧化膜具有多孔的特点, 具有

双层结构<sup>[35]</sup>:内层为较薄的致密层;外层为较厚的多孔层。外膜层的孔并没有穿透内膜层,外层的孔隙可以吸附油和蜡,使其孔封闭,封闭后的氧化膜能提高膜的耐蚀性。若Mg合金阳极氧化膜不被封闭,则其空隙大、不规则、分布不均匀,且得到的氧化膜不透明。因此,还要对其进行着色与封闭等后处理,使其既美观又耐蚀<sup>[36]</sup>。否则其耐蚀性比Mg合金化学转化膜还差。进行封孔处理的封孔液根据工艺的不同有不同的配方,如Dow 17, HAE, Cr-22这3种工艺分别采用 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ <sup>[37]</sup>。其工艺流程通常为:温水漂洗 $\rightarrow$ 热水漂洗(约75℃)或热风干燥 $\rightarrow$ 着色/封孔。也可采用有机物,如乙烯树脂、环氧树脂、环氧酚醛等进行充填密封,提高氧化膜的耐蚀性。

### 3.2.3 微弧氧化

微弧氧化又称为微等离子阳极氧化或阳极火花沉积,是利用电化学方法,将材料置于电解质溶液中,利用高电压高电流的作用在其表面原位生成陶瓷膜层的阳极氧化方法<sup>[38]</sup>。此技术主要应用在Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta等金属或其合金中。AHC公司推出的MAGOXID-COAT在Mg合金表面上形成一种氧化陶瓷转化膜,不仅防腐耐磨,而且能防止电化学腐蚀。

一般认为微弧氧化过程经过4个阶段<sup>[40, 41]</sup>:第1阶段,表面生成氧化膜;第2阶段,氧化膜被击穿,并发生等离子微弧放电;第3阶段,氧化进一步向深层渗透;第4阶段为氧化、熔融、凝固平稳阶段。在微弧氧化过程中,当电压增大至某一值时,Mg合金表面微孔中产生火花放电,使表面局部温度高达1000℃以上,从而使金属表面生成一层陶瓷质的氧化膜。其显微硬度在HV1000以上,最高可达HV2500~3000<sup>[42]</sup>。在微弧氧化过程中,氧化时间越长,电压值越大,生成的氧化膜越厚。但电压最高不应超过650V,当电压超过650V时,氧化过程中会发出尖锐的爆鸣声,使氧化膜大块脱落,并在膜表面形成一些小坑,从而大大降低氧化膜的性能<sup>[40]</sup>。其膜与一般的阳极氧化膜一样,具有2层结构:致密层和疏松层。与普通的阳极氧化膜相比,微弧氧化膜的空隙小,空隙率低,生成的膜与基体结合紧密、质地坚硬、分布均匀,从而具有更高的耐蚀耐磨性能。

Zozulin等<sup>[43]</sup>研究了AZ91D和AE41A Mg合金阳极氧化的阳极火花沉积,得到了比HAE和Dow 17工艺所得膜层的耐磨防蚀性能更好的MgO膜,此工艺是在含KOH,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 和KF的溶液中,

并在温度为10~20℃,电流密度为5~15 A/dm<sup>2</sup>,电压 $\leq 340$  V的条件下进行的。

薛文彬等<sup>[44]</sup>在质量浓度为10 g/L的 $\text{NaAlO}_2$ 溶液中,采用30 kW微等离子体氧化装置对MB15 Mg合金进行2 h的微弧氧化处理,得到由立方结构的MgO和分量的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 尖晶石相组成的致密氧化膜,膜厚超过100  $\mu\text{m}$ ,大大提高了Mg合金的耐蚀性。薛文彬等<sup>[45, 46]</sup>也研究了ZM5 Mg合金微弧氧化陶瓷膜的生长规律,发现在微弧氧化初始阶段,氧化膜的向外生长速度大于向内生长速度,达到一定厚度后,氧化膜完全转向基体内部生长。在整个过程中,热扩散和电迁移对膜生长起较大作用。生成的氧化膜由表面疏松层和致密层组成,致密层厚度占总膜厚度的90%,生成的膜除少量孔洞外无明显的裂纹,具有较好的致密性。

微弧氧化工艺流程一般为:除油 $\rightarrow$ 去离子水漂洗 $\rightarrow$ 微弧氧化 $\rightarrow$ 自来水漂洗,比普通的阳极氧化工艺简单。应用微弧氧化技术,根据需要,可制备防腐膜层、耐磨膜层、装饰膜层、电防护膜层、光学膜层、功能性膜层等<sup>[47]</sup>,在航空航天、汽车、机械、电子、纺织、医疗、装饰等领域得到广泛应用。

### 3.2.4 金属涂层

一般采用电镀、化学镀方法来获得金属涂层。电镀是阴极沉积所需金属元素工艺,被沉积的金属在工件表面形成结合牢固的致密镀层。Mg合金表面电镀或化学镀比较困难<sup>[48]</sup>,所以一般采用化学转化镀金属。电镀工艺流程为:脱脂 $\rightarrow$ 酸洗 $\rightarrow$ 活化 $\rightarrow$ 浸Zn $\rightarrow$ 预镀Cu $\rightarrow$ 电镀<sup>[49]</sup>。这种方法虽能得到具有一定防护作用的镀层,但费时费力。

化学镀是采用金属盐和还原剂在同一镀液中进行氧化还原反应,并在金属表面形成金属镀层,其中应用最广的是化学镀Ni-P。Mg合金的化学镀Ni-P主要有浸Zn法和直接化学镀2种<sup>[26]</sup>。浸Zn法以Dow公司开发的浸Zn工艺为标准,其工艺流程为:表面处理 $\rightarrow$ 活化 $\rightarrow$ 浸Zn $\rightarrow$ 镀Cu $\rightarrow$ 化学镀Ni-P<sup>[50]</sup>。但浸Zn法存在工艺复杂,镀液中含有CuCN, KCN, NaCN等氰化物,毒性大,后处理麻烦,并且对含Al量高的合金不适用等问题。因此,采用直接化学镀Ni-P的方法,其工艺简单,镀液中不含氰化物,逐渐受到重视。Sharma等<sup>[51]</sup>讨论了热传导性高的ZM21 Mg合金在下列工艺配方中直接化学镀Ni-P的过程:碱式碳酸镍 10 g/L, HF(40%) 12 mL/L, 柠檬酸 5 g/L,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  10 g/L,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) 30 mL/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  20 g/L, 硫脲 1 mg/L, pH值(6.5 $\pm$ 1.0), 温度(80 $\pm$ 2)℃, 时间60 min, 得到的镀

层具有良好的力学性能、耐蚀性、可焊性和对环境的稳定性。直接化学镀 Ni-P 工艺流程为: 碱性除油 → 酸性浸蚀 → 活化 → 化学镀 Ni-P, 得到的镀层比 Dow 工艺得到的镀层要好。AHC 公司开发的直接化学镀 Ni-P 只需酸性浸蚀 → 活化 → 化学镀 Ni-P 3 个过程, 能形成厚度达 100 μm 的镀层, 具有较好的抗蚀性, 并且热稳定性及导电性能也较好<sup>[30]</sup>。

Fairweather<sup>[52]</sup>用铬酸酸洗, 并在含氟溶液中研究了 AZ91 Mg 合金的化学镀 Ni-P 过程, 通过 SEM, EPS 和 EDX 研究了 Mg 合金表面初始沉积的各个阶段, 并很好的解释粘附和沉积机理。向阳辉等<sup>[53, 54]</sup>研究了铸态 AZ91 Mg 合金直接化学镀 Ni-P 活化表面状态对镀速的影响及初始沉积的机理发现: 镀速与活化后表面状况, 即 F/O 比值有关, F/O 比值小, 镀速快; 这也说明了直接化学镀 Ni-P 时, Ni 的初始沉积是通过置换反应, 在活化中形成的氟化膜下面形成核的。胡文彬等<sup>[49]</sup>研究了铸态 AZ91 Mg 合金化学镀 Ni-P 于处理过程的表面状况, 得出了 Mg 合金在碱性除油和活化阶段受到的腐蚀很小, 而在不同配方的酸性溶液浸湿溶液中会发生不同程度的腐蚀, 形成不同的表面形貌。

化学镀 Ni-P 工艺可以得到厚度非常均匀的镀层, 具有良好的耐蚀性和耐磨性, 也易于钎焊, 同时还可赋予其他方面某些功能特性, 是 20 世纪 80 年代以来发展较快的表面处理方法。

镀层不同的性能与镀层中磷的含量有很大关系, 比如, 含磷量高时, 镀层为非磁性, 但硬度低; 含磷量低时, 硬度较高, 具有较好的耐磨性。向阳辉等<sup>[55]</sup>研究了 Mg 合金化学镀 Ni-P 影响磷含量的因素, 通过改变镀液的 pH 值、还原剂浓度、络合剂种类和浓度, 使 Mg 合金中磷含量在 1%~14% 内变化, 以满足不同的性能要求。

### 3.2.5 有机涂层及特殊涂层

Mg 合金采用环氧树脂、乙烯树脂、聚氨酯以及橡胶等材料获得有机涂层防护膜。在 Mg 合金上涂覆油、油脂、油漆、蜡和沥青也可作为短时间的防护处理的一种方法。DJB-823 保护剂也可用来防止 Mg 合金零件表面局部腐蚀, 它是一种人工合成的有机物质, 具有优良的三防性能和抗蚀防护, 能起到保护作用<sup>[56]</sup>。但是有机涂层及特殊涂层只能用来短时间地保护金属, 不能长期用作保护涂层。采用特殊涂层如陶瓷涂层能对 Mg 合金达到一定的防腐耐磨目的。

### 3.3 离子注入、激光退火和快速凝固工艺

这 3 种工艺有一个共同的特点是使金属表面形成一层成分均匀、无定型的表面结构膜。

离子注入法<sup>[57]</sup>是将一束高能离子在真空条件下加速注入固体表面的方法, 此法几乎可以注入任何离子。注入的深度与离子的能量、状态和靶状态有关, 一般在 50~500 nm 间变化。离子在固溶体中处于置换或间隙位置, 形成不能达到相平衡的均匀组织表面层, 提高合金的耐蚀性。离子注入的优点是可在合金表面形成一层新的表面合金, 改变表面状态, 解决了其他工艺制备的涂料表面与基体的粘结问题。通过离子注入提高合金的耐蚀性与注入何种离子有关, 注入耐蚀的元素(如 Cr)能提高合金的耐蚀性, 其原因是影响了膜的成分和结构。在纯 Mg 表面注入硼, 可使 Mg 的开路电势正移 200 mV, 扩大钝化区电势范围, 降低临界钝化电流密度。在 AZ91C 合金上注入硼, 不改变开路电势, 但降低维钝电流密度, 改变膜的性质<sup>[15]</sup>。

激光退火也能改变金属表面形成亚稳态结构固溶体。在纳秒范围内脉冲激光可以产生高达  $10^{10}$  °C/s 的冷却速率, 使金属进行快速凝固。激光退火除了具有离子注入的优点外, 还具有处理复杂几何状态的表面, 处理深度可以达到几个 μm, 对表面层改性后的浓度范围控制更大, 加工成本低廉。缺点是由于处理后的尺寸变化, 还需额外机械加工。Akavipat 等<sup>[58]</sup>在 AZ91C 涂上 100 nm 厚的 Al, Cr, Cu, Fe 和 Ni 薄层, 进行激光退火, 在硼酸-硼酸盐溶液中加  $1\ 000 \times 10^{-6}$  的氯化钠, 用动电势法测定击穿电势, 评定其耐点蚀能力。涂 Al 的合金表面经激光处理后击穿电势正移 600 mV, 所有的其他这些经过激光处理的 AZ91C 合金表面形成了一层氧合金和玻璃状的混合氧化物。Mg 合金表面的均相和无晶体化的表面处理有利于提高抗点蚀能力。

快速凝固可以减小杂质的有害作用有 2 个原因, 其一是快速凝固增加了有害杂质的固溶极限, 形成成分范围较宽的新相, 使有害元素在少量的位错和相中存在。其二是快速凝固是表面的成分均匀化, 减小局部微电偶电池的活性。同时, 还能形成玻璃状的氧化膜, 提高合金的耐蚀性。Mg 合金表面富 Al, 一般有利于形成好的钝化膜, 而玻璃状结构膜也是有效钝化膜的基础<sup>[16]</sup>。在 Mg-Al-Zn 合金中加 Mn, Si 和稀土(Ce, Nd, Pr 和 Y)通过快速凝固生产的压铸件, 在 3% 氯化钠溶液中比非快速凝固件有更好的耐蚀性。快速凝固能提高 Mg 合金的耐蚀性应归功于合金的均匀化和膜结构性质的改

变。而 Makar 和 Kruger<sup>[16]</sup> 认为 Al 是能降低快速凝固 Mg 合金的腐蚀速率的惟一元素。

#### 4 Mg 合金防腐蚀涂层工艺研究趋势

近年来随着纳米科技的发展和以纳米粉末的制作为主, 纳米材料研究的不断深入, 越来越倍受关注的是纳米材料的结构化问题。特殊的表面性能是纳米材料的重要独特性能之一。由于表面工程对纳米材料的成功应用, 以及用表面工程技术制备纳米结构涂层的发展, 正在形成纳米表面工程技术新领域。

通过控制非晶物质的再结晶, 可以制成纳米块材。在热喷涂过程中, 高速飞行的粒子撞击冷基体, 冷却速度极高, 能够制备出非晶态涂层。控制随后的再结晶温度和时间, 可以得到纳米结构涂层<sup>[59]</sup>。

Mg 合金表面涂层纳米化的研究是设法使表面涂层的孔隙率降低, 硬度提高, 涂层与基体之间粘附力加强, 从而提高 Mg 合金的耐蚀耐磨性能, 解决 Mg 合金腐蚀的关键问题。

Mg 合金表面形成含 MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 为纳米晶粒膜或涂层的结构, 有利于提高 Mg 合金表面的耐蚀性。研究实现该涂层结构的工艺是 Mg 合金表面处理的研究新趋势。

使用脉冲电可以有效控制阳极氧化区附近适当阴阳离子比, 促进耐磨性和耐蚀性等各项综合性能更好的阳极氧化膜的形成。因此, 利用控制电流密度的恒电流源, 特别是恒电流脉冲电源或能将直流、交流和脉冲电信号叠加的电源进行阳极氧化, 是 Mg 合金氧化的发展方向。

在含 KOH, KF, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和/或铝酸盐的电解质溶液中进行阳极氧化时, 阳极氧化的膜的原子组成和相组成受合金基体及氧化电参数和电解质溶液组成等的控制和影响。阳极氧化膜中 Mg, Al 氧化物的存在是决定其耐蚀性的主要因素, 膜中 Al 含量越高, 其耐蚀性越好, 含 Al 高的阳极膜能与染料发生化学反应将牢牢固定, 不易脱色<sup>[60]</sup>。在含 KOH, KF, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的电解液中处理得到的表面膜主要由 Mg, Si, O, F 以及少量的 K 组成, Si 是以硅酸根离子而不是二氧化硅的形式存在, 氟以 F<sup>-</sup> 形式存在<sup>[44]</sup>。在含 NH<sub>4</sub>HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的电解液中形成的阳极氧化膜, 其膜中由 MgF<sub>2</sub>, NaMgF<sub>3</sub>, Mg<sub>x+y/2</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 膜与基体之间只有 MgF<sub>2</sub>, 无 MgO 晶体。中

间有 MgF<sub>2</sub>, NaMgF<sub>3</sub> 晶粒存在<sup>[61]</sup>。Mg 合金阳极氧化膜是双层结构, 外层为较厚的多孔层 (Porous, Layer), 内层为较薄的致密层 (Barrier Layer), 膜部分玻璃化, 内有球状气泡。氧气和水蒸汽是造成膜多孔的主要原因<sup>[62]</sup>。电解质溶液浓度越低, 温度越低, 阳极氧化工作电压越高, 所得阳极氧化膜孔隙率越低。

在 Mg 合金的基体表面, MgF<sub>2</sub> 比 MgO<sub>2</sub> 在基体表面附着力强。大部分专利工艺的涂层都是 MgF<sub>2</sub> 和 MgO<sub>2</sub> 的混合物, 而不是单一的 MgO<sub>2</sub>。微弧阳极氧化工艺获得的涂层非常坚硬, 对 Mg 合金的力学性能有副作用, 造成强度的损失。应避免火花产生膜结构的不均匀性。采用无火花工艺用染料在生产广泛的颜色和纹理方面是有效的, 而且将增加涂层的耐盐雾性能。有些彩色染料通过表面化学反应粘附在合金表面上可以保证好的附着力, 阳极氧化膜即使被划伤或穿透也不会发生腐蚀<sup>[36]</sup>。

超声对结晶过程有 2 个方面的影响<sup>[63]</sup>: 一方面是对过饱和溶液晶体生长的影响; 另一方面是在金属熔液的凝固过程中对晶粒结构的影响。强超声能加速有机和无机饱和溶液晶核的形成过程, 抑制晶体生长而得到更细更均匀的晶粒, 其原因是由于空化使晶团、树枝状晶破碎和分散, 使每一个晶体形成许多新的晶核, 从而使晶粒细化。

化学镀 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉复合镀工艺是复合表面技术。复合表面技术使工件材料表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果, 克服了单一表面技术存在的局限性, 解决了一系列工艺关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。而早期的复合镀层主要是加入一些微米量级的微粒, 如 SiC, MoS<sub>2</sub>, 金刚石, 石墨等。黄新民等<sup>[64]</sup>研究了分散方法对纳米颗粒化学复合镀层的影响, 得到了添加表面活性剂的化学分散方法可显著增加纳米离子复合量, 但最有效的方法是超声波分散法, 由它获得的纳米颗粒分散很均匀, 复合量大; 并利用超声波分散与表面活性剂结合的分散方法获得的 Ni-P-纳米 TiO<sub>2</sub> 化学复合镀层的硬度和高温抗氧化性能均比 Ni-P 涂层高<sup>[65]</sup>。曹茂盛等<sup>[66]</sup>研究了 Ni-P-Si 纳米粒子化学复合镀的基本工艺, 当加入 Si 为 1 g/L 左右, pH 值为 4.3 左右, 温度约为 78 °C 时, 得到具有较高硬度的镀层。

纳米复合镀技术是新兴的成膜技术, 它能使材料表面晶粒细化, 能得到多种功能的镀层。若将这些技术应用到 Mg 合金上, 使其表面镀上化学复合镀层, 特别是纳米颗粒化学复合镀处理, 将会大大

改善 Mg 合金的耐蚀性,并且还可能会伴随其他性能的改善。这将会更加促进 Mg 合金的应用。

## 5 总结

Mg 合金是一种超轻型、性能优良的环保型工程结构材料。然而, Mg 又是一种最活泼的工程金属材料。因此, Mg 及其 Mg 合金的耐蚀性很差,易发生全面腐蚀、电偶腐蚀、点蚀、应力腐蚀和高温氧化。解决 Mg 合金腐蚀的方法可以从下列方面入手: 研究新合金,提高 Mg 合金自身的热力学稳定性,稀土 Mg 合金是最有前途的耐蚀合金;通过表面处理使 Mg 合金表面富 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,含 SiC 和 F<sup>-</sup> 等物质或获得的非晶态涂层结构,能有效地提高 Mg 合金的耐蚀耐磨性能。改进加工工艺,快速凝固和激光退火不仅能获得力学性能优良的 Mg 合金产品,还能获得纳米结构的表面涂层防护膜,提高 Mg 合金的耐蚀耐磨性能。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] 李玉兰,刘江,彭晓东. 镁合金压铸件在汽车上的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(1): 120 - 122.  
LI Yu-lan, LIU Jiang, PENG Xiao-dong. Application of magnesium die casting in automotive industry[J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 1999(1): 120 - 122.
- [ 2 ] 陈晓阳,曾大本. 镁合金铸件的应用及发展前景[J]. 铸造, 1999(11): 53 - 55.  
CHEN Xiao-yang, ZENG Da-ben. The application status quo and developing prospect of die-casting magnesium alloy[J]. Foundry, 1999(11): 53 - 55.
- [ 3 ] 刘正,王越,王中光,等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究学报, 2000, 14(5): 449 - 456.  
LIU Zheng, WANG Yue, WANG Zhong-guang, et al. Developing trends of research and application of magnesium alloys[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(5): 449 - 456.
- [ 4 ] 吕宜振,王渠东,曾小勤,等. 镁合金在汽车上的应用现状[J]. 汽车技术, 1999(8): 28 - 31.  
LU Yi-zhen, WANG Qu-dong, ZENG Xiao-qin, et al. The application actuality of magnesium alloys in automotive industry[J]. Automobile Technology, 1999(8): 28 - 31.
- [ 5 ] 孙伯勤. 镁合金压铸件在汽车行业中的巨大应用潜力[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(3): 40 - 41.  
SUN Bo-qin. Great applied potentialities of magnesium alloy die-castings in automobile trade[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1998(3): 40 - 41.
- [ 6 ] 刘长瑞,王伯建,胡裕邦. 镁合金材料在电子行业的开发应用前景[J]. 铝镁通讯, 2001(2): 53 - 55.  
LIU Chang-rui, WANG Bo-jian, HU Yu-bang. The developing and application prospect of magnesium alloys in electronic trade[J]. Messages of Aluminum & Magnesium, 2001(2): 53 - 55.
- [ 7 ] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg 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, et al. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673 - 685.
- [ 8 ] 化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册——耐蚀金属材料及防蚀技术(第1版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 897 - 898.  
The Research Institute of Chemical Machinery of Chemical Industry Ministry. Handbook of Corrosion and Protection——Metal Materials of Corrosion Resistance and Protection Technology (1st ed)[M]. Beijing: China Chemical Industry Press, 1990. 897 - 898.
- [ 9 ] Song G, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1): 11 - 33.
- [ 10 ] 崔昆. 钢铁材料及有色金属材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981. 385.  
CUI Kun. Ferrous Materials and Nonferrous Materials [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981. 385.
- [ 11 ] WANG Qiu-dong, LU Yi-zhen, ZENG Xiao-qin, et al. Effect of RE on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc Chin, 2000, 10(2): 235 - 239.
- [ 12 ] Froats A, Aune T K, Hawke D, et al. Metals Handbook (9th ed) [M]. Ohio: ASM, 1987, 13: 740 - 754.
- [ 13 ] Cowan K G, Harrison J A. The dissolution of magnesium in Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> containing aqueous solutions[J]. Electrochem Acta, 1979, 24: 301 - 308.
- [ 14 ] Pourbax M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution[M]. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 141.
- [ 15 ] Makar G L, Kruger J. Corrosion of magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3): 138 - 153.
- [ 16 ] Makar G L, Kruger J. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloy[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(2): 414 - 421.
- [ 17 ] Gulbrandsen E, Tafto J, Olsen A. The passive behavior of Mg in alkaline fluoride solutions, electrochemical and electron microscopical investigation [J]. Corros Sci, 1993, 34(9): 1423 - 1440.

- [18] 李 瑛, 宋光铃, 林海潮, 等. 金属镁在腐蚀介质中界面结构特征与负差数效应关系研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(4): 202 - 208.  
LI Ying, SONG Guang-ling, LIN Hai-chao, et al. Study on the relationship between the corrosion interface structure and negative difference effect for pure magnesium[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(4): 202 - 208.
- [19] Ambat R, Aung N N, Zhou W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy [ J ]. Corrosion science, 2000, 42: 1433 - 1455.
- [20] 姚美意, 周邦新. 镁合金耐蚀表面处理的研究进展 [ J ]. 材料保护, 2001, 34(10): 19 - 21.  
YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Research progress of surface treatment of corrosion resistance for magnesium alloys [ J ]. Materials Protection, 2001, 34(10): 19 - 21.
- [21] Tunold R, Holtan H, Berfe M B H, et al. The Corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions [ J ]. Corros Sci, 1977, 17: 353.
- [22] 朱日彰. 金属腐蚀学 (第 1 版) [ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 22 - 32.  
ZHU Ri-zhang. Corrosion Science of Metals [ M ]. 1st ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. 22 - 32.
- [23] 黄晓锋. 镁合金压铸过程中的阻燃研究及进展 [ J ]. 特种铸造及有色合金, 2001 (3): 45 - 47.  
HUANG Xiao-feng. Research and progress of inflame resistance in process of die casting of magnesium alloys [ J ]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 2001(3): 45 - 47.
- [24] Lyon P, King J F, Fowler G A. Developments in magnesium-based materials and process [ J ]. J Eng Gas Turbines Power Trans ASME, 1993, 115(1): 193 - 199.
- [25] Ding W N. Papers of Sinomag Die Casting Magnesium Seminar Sinochem [ M ]. Beijing: Beijing Eastern Garden, 2000. 213.
- [26] Sharma A K. Chromate Conversion Coatings for Magnesium-Lithium Alloys [ J ]. Metal Finishing, 1989, 87 (2): 73 - 74.
- [27] 曾爱平, 薛 颖, 钱宇峰, 等. 镁合金的化学表面处理 [ J ]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 55 - 56, 63.  
ZENG Ai-ping, XUE Ying, QIAN Yu-feng, et al. Chemical surface treatment for magnesium alloys [ J ]. Corrosion & Protection, 2000, 21(2): 55 - 56, 63.
- [28] Lvar J, Walter M, Albright D. Characteristics and Applications of Magnesium in Automotive design [ M ]. Warrendale Pa: Society of Automotive Engineers, 1997. 7.
- [29] 周婉秋, 单大勇, 韩恩厚, 等. 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 Wang-qiu, SHENG Da-yong, HAN En-hou, et al. Studies on corrosion resistance of a non-chromate coating for magnesium alloys [ J ]. Materials Protection, 2002, 35(2): 12 - 14.
- [30] 倪小平. 镁合金及其压铸件的表面处理 [ J ]. 材料保护, 2001, 34(9): 42.  
NI Xiao-ping. Surface treatment for magnesium alloy and its die casting [ J ]. Materials Protection, 2001, 34(9): 42.
- [31] Emley E F. Principles of Magnesium Technology [ M ]. Headington Hill Hall, Oxford: Pergamon Press Ltd, 1966. 670 - 705.
- [32] Busk R S. Magnesium Products Design [ M ]. New York: Marcel Dekker Inc, 1985. 517 - 534.
- [33] 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.
- [34] Sharma A K, Rani R U, Giri K. Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control application [ J ]. Metal Finishing, 1997, 95(3): 43 - 51.
- [35] 张永君, 严川伟, 楼翰一, 等. 镁及其合金的阳极氧化技术进展 [ J ]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 214 - 217.  
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, LOU Yan-yi, et al. Progress on anodizing technology for magnesium and its alloys [ J ]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 214 - 217.
- [36] 郭兴伍, 丁文江. 镁合金阳极氧化的研究与发展现状 [ J ]. 材料保护, 2002, 35(2): 1 - 3.  
GUO Xing-wu, DING Wen-jiang. Developing status quo of anodizing process for magnesium alloys [ J ]. Materials Protection, 2002, 35(2): 1 - 3.
- [37] 张永君, 严川伟, 楼翰一, 等. 镁及镁合金阳极氧化工艺综述 [ J ]. 材料保护, 2001, 34(9): 24 - 29.  
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, LOU Yan-yi, et al. Review of anodizing process for magnesium and its alloys [ J ]. Materials Protection, 2001, 34(9): 24 - 29.
- [38] 李淑华, 尹玉军, 程金生, 等. 微弧氧化技术与材料表面陶瓷化 [ J ]. 特种铸造及有色合金, 2001(1): 36 - 37.  
LI Shu-hua, YIN Yu-jun, CHENG Jin-sheng, et al. Microarc oxidation technique and formation of ceramic coating on surface of materials [ J ]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2001(1): 36 - 37.
- [39] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧

- 化技术评述[J]. 金属热处理, 2000, 25(1): 1-3.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of microarc oxidation technique on surface of non-ferrous metals [J]. Heat Treatments of Metals, 2000, 25(1): 1-3.
- [40] 李淑华, 程金生, 尹玉军, 等. 微弧氧化过程中电流和电压变化规律的探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(3): 4-5.
- LI Shu-hua, CHENG Jin-sheng, YIN Yu-jun, et al. Discussion about the rule of current and voltage change during microarc oxidation[J]. Special Casting and Non-ferrous Alloy, 2001(3): 4-5.
- [41] 邓志威, 薛文彬, 汪新福, 等. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. 材料保护, 1996, 29(2): 15-16.
- DENG Zhi-wei, XUE Wen-bin, WANG Xin-fu, et al. Microarc oxidation technique on aluminum alloys[J]. Materials Protection, 1996, 29(2): 15-16.
- [42] 来永春, 陈如意, 邓志威, 等. 微弧氧化技术在纺织工业中的应用[J]. 腐蚀科学与防腐技术, 1998, 10(1): 49-52.
- LAI Yong-chun, CHEN Ru-yi, DENG Zhi-wei, et al. Application of microarc oxidation in textile industry[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998, 10(1): 49-52.
- [43] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. Metal finishing, 1994, 92(3): 39-43.
- [44] 薛文彬, 来永春, 邓志威, 等. 镁合金微等离子体氧化膜的特性[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89-92.
- XUE Wen-bin, LAI Yong-chun, DENG Zhi-wei, et al. The properties of coating formed by microplasma oxidation on magnesium alloy [J]. Material Science & Technology, 1997, 5(2): 89-92.
- [45] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(3): 42-45.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. The growth rule of coating formed by microarc oxidation on ZM5 magnesium alloy [J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1998, 19(3): 42-45.
- [46] 薛文彬, 邓志威, 张通知, 等. 铸造镁合金微弧氧化机理[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(6): 353-356.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, ZHANG Tong-zhi, et al. Microarc oxidation mechanism of a cast magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(6): 353-356.
- [47] 刘凤岭, 骆更新, 毛立信. 微弧氧化与表面陶瓷化[J]. 材料保护, 1998, 31(3): 22-24.
- LIU Feng-ling, LUO Geng-xin, MAO Li-xin. Microarc oxidation and formation of ceramic coating on surface[J]. Materials Protection, 1998, 31(3): 22-24.
- [48] 刘新宽, 向阳辉, 王渠东, 等. Mg合金的防蚀处理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 211-213.
- LIU Xin-kuan, XIANG Yang-hui, WANG Qu-dong, et al. Corrosion control technologies for magnesium alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 211-213.
- [49] 胡文彬, 向阳辉, 刘新宽, 等. 镁合金化学镀镍预处理过程表面状况的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(6): 340-344.
- HU Wen-bin, XIANG Yang-hui, LIU Xin-kuan, et al. A study on surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(6): 340-344.
- [50] Delong H K. Plating on magnesium[J]. Metal Finishing Guidebook, 1978. 83-175.
- [51] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, et al. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 96(3): 10-18.
- [52] Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium[J]. Trans IMF, 1997, 75(3): 113-117.
- [53] 向阳辉, 胡文彬, 沈彬, 等. 镁合金直接化学镀镍活化表面状态对镀速的影响[J]. 电镀与环保, 2000, 21(2): 21-23.
- XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, SHEN Bin, et al. Effect of surface state after activation on deposition rate of direct electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 2000, 20(2): 21-23.
- [54] 向阳辉, 胡文彬, 沈彬, 等. 镁合金直接化学镀镍的初始沉积机制[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(12): 1638-1640.
- XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, SHEN Bin. Initial deposition mechanism of direct electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2000, 34(12): 1638-1640.
- [55] 向阳辉, 刘新宽, 胡文彬, 等. 镁合金化学镀镍的磷含量控制[J]. 电镀与环保, 2001, 21(2): 25-27.
- XIANG Yang-hui, LIU Xin-kuan, HU Wen-bin, et al. Control of phosphorous in electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 2001, 21(2): 25-27.
- [56] 文斯雄. 镁合金零件局部的抗蚀保护[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(5): 31-32.
- WEN Si-xiong. Local corrosion protection of magnesium parts[J]. Plating and Finishing, 1999, 21(5): 31-

- 32.
- [57] Hirvonen J K. Ion Implantation, Treatise on Materials Science and Technology [M]. New York: Academic Press, 1980. 176 - 256.
- [58] Akavipat S, Hale E B, Habermann C E, et al. Effects of iron implantation on the aqueous corrosion of magnesium [J]. Mater Sci Eng, 1984, 69: 311 - 316.
- [59] 徐滨士, 欧忠文, 马世宁. 纳米表面工程基本问题及其进展[J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 6 - 12.  
XU Binshi, OU Zhongwen, MA Shirning. Basic problems and progress of nanometer surface engineering [J]. China Surface Engineering, 2001, 14(3): 6 - 12.
- [60] Kobayashi, Waichi, Takahata, et al. Aqueous anodizing solution and process for coloring article of magnesium or magnesium-base alloy [P]. US Patent: 4551211, 1985.
- [61] Ono S, Asmi K, Osaka T, et al. Structure of anodic films formed on magnesium [J]. Electrochem Soc, 1996, 143(3): L62 - L63.
- [62] Bartion T F, Johnson C B. The effect of electrolyte on the anodized finish of a magnesium alloy [J]. Plating and Surface Finishing, 1995, 82(5): 138.
- [63] 吴鹏. 超声波对磷化成膜的促进作用[J]. 表面技术, 1993, 23(2): 83 - 85.
- WU Peng. Promotion of ultrasound to the coating formed by phosphorization [J]. Surface Technology, 1993, 23(2): 83 - 85.
- [64] 黄兴民, 吴玉程, 郑玉春, 等. 分散方法对纳米颗粒化学复合镀层组织及性能的影响[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(5): 12 - 15.  
HUANG Xingmin, WU Yucheng, ZHENG Yuchun, et al. Effect of nanometer particle disperse method on the structure and properties of electroless composite coating [J]. Plating and Finishing, 1999, 21(5): 12.
- [65] 黄兴民, 吴玉程, 谢跃勤, 等. Ni-P-纳米TiO<sub>2</sub>化学复合镀层[J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 30 - 32.  
HUANG Xingmin, WU Yucheng, XIE Yueqin, et al. The electroless composite coating of (Ni-P)-TiO<sub>2</sub> nanometer particles [J]. China Surface Engineering, 2001, 14(3): 30 - 32.
- [66] 曹茂盛, 杨会静, 刘爱东, 等. Ni-P-Si纳米粒子化学复合镀工艺及力学性能研究[J]. 中国表面工程, 2000, 13(3): 42 - 45.  
CAO Maosheng, YANG Huijing, LIU Aidong, et al. Study of process and mechanics characteristics of the electroless composite coating of Ni-P-Si nanometer particles [J]. Chinese Surface Engineering, 2000, 13(3): 42 - 45.

## Corrosion and protection of magnesium alloys

YU Gang, LIU Yue-long, LI Ying, YE Liyuan, GUO Xiao-hua, ZHAO Liang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**[Abstract]** Corrosion principle, corrosion types and effects of alloying elements in Mg alloys are introduced. The conventional processes of chemical conversion film, anode oxidation, micro-arc oxidation and electroless plating, and effect of rapid solidification as well as surface modification on corrosion resistance of magnesium alloys are reviewed. Mg alloys are apt to suffer from general, galvanic, pitting, SCC and high temperature oxidation. Approaches toward overcoming corrosion problems are: 1) developing new alloys to increase their thermodynamic stability, RE alloys are promising in resistance to high temperature oxidation; 2) the treatment surface of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich coatings and containing SiC, F<sup>-</sup> or amorphous coatings to improve the corrosion and wearing resistance; 3) improvement of the processes, such as rapid solidification and laser annealing, not only excellent mechanical products of Mg alloys are gained by these processes, but also nano-structural coatings on surface are produced to increase the resistance to corrosion and wear. The new developments of surface treatment are to investigate the processes of nano-structural or glassy coatings on the surface of Mg alloys.

**[Key words]** magnesium alloy; corrosion; surface finishing; protection design

(编辑 陈爱华)