

镁合金表面化学转化膜研究进展

金和喜, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 石 凯, 陈 彬

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 总结镁合金表面化学转化膜的研究现状, 介绍铬酸盐转化膜、锡酸盐转化膜、磷酸盐/高锰酸盐转化膜、稀土转化膜、植酸转化膜和钼酸转化膜的处理工艺, 讨论磷酸盐/高锰酸盐转化膜的成膜机理, 分析各种化学转化膜的优缺点, 展望今后镁合金表面化学转化膜的发展方向。

关键词: 镁合金; 化学转化膜; 腐蚀防护; 磷酸盐

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Research progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys

JIN He-xi, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, SHI Kai, CHEN Bin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The research progress of the chemical conversion coatings on magnesium alloys was summarized and the treatment technologies of chromate films, stannate films, phosphate/permanganate films, rare-earth films and phytate films were reviewed. The formation mechanisms of the phosphate/permanganate conversion films were discussed. The merits and demerits of the various coatings were analyzed. And the developmental trends of the chemical conversion coatings on magnesium alloys were proposed.

Key words: magnesium alloys; chemical conversion coatings; corrosion prevention; phosphate

镁合金具有密度小、比能量大、强度高和电磁屏蔽性能好等优点, 广泛用于汽车、航天电子通信和工程结构材料等领域^[1]。但纯镁的标准电极电位非常负 (-2.37 V , vs SHE), 其腐蚀电位因介质而异, 一般在 $-1.65\sim+0.5\text{ V}$ 之间^[2]。大部分镁合金性质活泼, 容易在各种使用环境中被腐蚀, 极大地限制了镁合金的开发与应用。适当的表面处理能够极大地改变镁合金的耐腐蚀性能, 扩大镁合金的使用范围^[3]。镁合金的表面处理方法很多, 如电镀或者化学镀、金属涂层、阳极氧化、化学转化膜处理、激光处理和离子注入等^[4-6]。镁性质活泼, MgO 会在合金表面迅速形成, 阻碍沉积金属与基底形成金属键; 基底的空隙和夹杂会成为镀层空隙的来源, 使得金属涂层质量欠佳; 镁在普通镀液中与其他金属离子的置换反应十分强烈, 导致置换

层松散无力^[3]。激光处理和离子注入等制备的涂层耐腐蚀性能优越, 但生产设备昂贵, 成本过高, 工件形状尺寸受到限制^[2]。阳极氧化或微弧氧化膜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, 难以大规模推广应用。化学转化膜法也称为化学氧化法, 是使金属工件表面与处理液发生化学反应, 生成一层保护性钝化层, 化学氧化法生成的氧化膜比自然形成的保护膜有更好的保护效果, 是提高镁合金防蚀性能最常用、最有效的方法。与阳极氧化处理工艺相比, 化学转化膜比较薄 ($0.5\sim3.0\text{ }\mu\text{m}$), 可用于保护涂层的基底, 尤其适用于在特定环境下的防护, 比如运输或储存过程中镁的防护和镁合金机械加工工件表面的长期防护; 而且化学转化膜工艺设备简单, 投资少, 处理成本低, 并能够显著提高镁

合金的腐蚀抗力，在镁合金表面处理中占较大比例^[5-6]。目前，镁合金表面化学处理工艺主要有铬酸盐转化膜和无铬转化膜两大类，无铬转化膜包括锡酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、植酸转化膜、稀土盐转化膜和有机物转化膜等。本文作者总结镁合金表面化学转化膜的研究现状，指出各种化学转化膜的优缺点，展望镁合金表面化学转化膜的发展趋势。

1 铬酸盐转化膜

目前主要采用铬酐或者重铬酸盐为主要成分的溶液化学处理，即铬化处理。铬化反应机理是金属表面的原子溶于溶液，引起金属表面和溶液界面的 pH 值上升，从而在金属表面沉积一层薄的混合胶状物。这种混合胶状物由六价和三价铬酸盐和基体金属组成^[3-4]。铬酸转化膜是化学转化膜工艺中发展最早且最

为成熟的一种处理工艺。美国道屋(DOW)公司根据工业需要，开发出一系列镁合金铬化处理剂。铬化一般有重铬酸盐处理和铬酸盐处理，二者的区别在于重铬酸盐处理不能去除大量的金属杂质，一般用于机械抛光的镁合金表面；铬酸盐处理主要用于锻造合金，也是铸造镁合金良好的涂料基底^[2]。有代表性的几种铬酸盐处理工艺如表 1 所列^[5]。

DOW 1 工艺采用重铬酸和氢氟酸，用于涂装底层、运输和室内储存保护，可用于所有镁合金锻件^[2]。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，膜层起屏障作用，能有效减缓腐蚀，并具有自修复功能。DOW20 和 NH85 为改进的铬酸盐处理工艺，可以提供良好的基底，而且 Cr⁶⁺浓度不到标准浓度的 1/4；这两种处理工艺成本较低，废水处理费用低，已被广泛应用。铬酸盐转化膜的成膜机理和防蚀机理如表 2 所列^[7-8]。

表 1 几种铬酸盐处理工艺^[5]

Table 1 Processes of chromate treatment methods^[5]

Method	Composition	Concentration/(g·L ⁻¹)	Operating temperature/℃	Cycle time/min
Chromate-pickle treatment (DOW1)	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	180	21-32	0.5-5
	HF(50%)	230	21-32	
	HNO ₃ (SG1.42)	270		0.5-2
Dichromate treatment (DOW7)	HF(50%)	230	21-32	0.5-5
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	120-180		
	MgF ₂ or CaF ₂	2.5	99-100(boiling)	30
DOW20	70%HNO ₃	57	21-32	30
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	4.7		
	NaHF ₂	3.3	50-60 or	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	4	90-95	5
NH85	70%HNO ₃	43		
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	35	99-100(boiling)	90-120
	NaHF ₂	2.5		30
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	34	50-60 or 90-95	30

表 2 铬酸盐转化膜的成膜机理和防蚀机理^[7-8]

Table 2 Formation mechanisms and protection mechanism of chromate treatment coatings^[7-8]

Mechanism	First stage	Second stage	Final stage
Formation mechanism	Occurrence of oxidation of substrate metal and H ₂ evolution	pH value between metal surface and solution rising	Compound consisting of chromate and metal forming
Protection mechanism	Mixed layer of chromate absorbing water	Self-repair completed after absorbing water, but effect weakened at high temperature	Nice protection capacity obtained in dry environment

铬酸盐处理后表面可以涂上从灰色到金色的各种不同颜色。有效涂层一般经过清洗和预处理,用稀释的铬酸预处理后,必须用冷水冲洗并吸干。铬酸盐转化膜在 80℃以上高温环境中,铬酸盐失去结晶水而破裂,丧失自修复性^[9]。但如果在转化膜上涂覆耐高温涂层,阻挡结晶水的挥发,镁合金就可用于温度较高的环境中。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,但这种方法的缺点是处理液中含有毒性高且易致癌的 Cr^{6+} ,危害人体健康且污染环境,各国环保法规严格限制其应用,除用于恶劣环境下的镁合金(军事和航空用的砂模铸造镁合金)外,铬酸盐转化膜工艺逐步被取缔。因此,近年来各国科研工作者都在寻找替无铬转化膜方面做了大量工作。

2 无铬转化膜

2.1 锡酸盐转化膜

与铬酸盐不同,锡酸盐转化液无毒、无污染、低成本、膜层几乎透明,外观均匀平整,装饰效果较好,逐渐受到人们的关注。化学转化膜的防护性能取决于膜的几个特性,比如厚度、缺陷(膜自身的缺陷)数量和类型、与基体金属的结合牢固度、化学侵蚀液下的耐侵蚀能力等^[10]。镁合金表面的锡酸盐防护膜层连续而致密,由形核和长大两个阶段形成^[10-13]。许多研究者用实验确定膜层成分,但结果并不完全一致,主要有 $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[12]、 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[11,13]、 $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ ^[14]和镁锡氧化物^[15]几种结果。LIN 等^[15]提出一种用于 AZ61 的镁合金锡酸盐处理工艺,其成分和处理温度如表 3 所列^[15]。

人们对镁合金表面锡酸盐转化膜进行了深入研究,膜形成过程分为两个阶段^[2]:孕育阶段和周期生

长阶段。每个阶段都包含形核和溶解过程,前一阶段由形核过程主导,而后一阶段由溶解过程控制。镁合金表面的锡酸盐转化膜为双层结构^[15]:一层为相对靠近基体的多孔层,覆盖面积相对较小;另一层为半球形颗粒状,是主要覆盖层。在半球形颗粒形核过程中存在孕育期,而且降低 pH 值和增加锡酸浓度能缩短孕育期。NIU^[16]比较锡酸盐转化膜和其他转化膜的耐腐蚀性能,研究在不同条件下锡酸盐膜用于镁合金防护的效果。GONZALEZ 等^[11]研究锡酸盐浓度对 AZ91D 镁合金耐蚀性能的影响,认为低浓度锡酸盐能够获得较好的腐蚀防护效果,增加锡酸盐的含量使 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能变差。此外,ELSENTRIECY 等^[17]研究盐酸和氢氟酸对锡酸盐转化膜性能的影响,结果表明:在 0.25 % HCl+0.25 % HF 浸蚀酸液中浸泡 20s,膜致密性最好,对 AZ91D 镁合金的防腐效果最好。ELSENTRIECY 等^[7]研究电位极化工艺对锡酸盐膜性能的影响,结果表明该工艺能在很大程度上提高锡酸盐转化膜对 AZ91D 镁合金的耐蚀防护性能。为了确定锡酸盐转化膜的性能影响因素,ELSENTRIECY 等进一步探讨不同 pH 值和温度下电位极对锡酸盐膜性能的影响,结果表明:当极化电位 $\varphi = -1.1 \text{ V}$ 时,表面膜层致密、均匀,耐蚀性能最好。此外,ZUCCHI 等^[10]认为,高锰酸盐/磷酸盐能在镁合金表面形成有穿透性裂痕的膜层,这在一定程度上能减少镁合金的阳极和阴极反应。锡酸盐膜层没有这种裂痕,所以开始时 SnCC(锡酸盐转化膜)耐蚀效果优于 MnCC(高锰酸盐转化膜),但电解溶液很快减弱 SnCC 膜层的防护能力。

锡酸盐膜层具有良好的导电性,在 3C 电子产品中的应用中具有特殊意义。但膜层的柔韧性、抗摩擦性和耐蚀性较差,使材料得不到有效的防护,通常还需要采取其他的表面防护措施。

2.2 磷酸盐/高锰酸盐转化膜

2.2.1 成膜机理及膜层结构

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。磷酸盐处理的镁合金表面磷化膜为微孔结构,与基体结合牢固,具有良好的耐磨性,常用作镁合金涂漆前的打底层。周婉秋^[19]提出 AZ91D 镁合金磷酸盐化学转化膜的成膜机理:在处理液中首先发生局部微电池腐蚀过程,阳极过程为 $\alpha\text{-Mg}$ 优先溶解,阴极析氢既可发生在 α 相上,又可发生在 β 相上。在成膜初期,磷

表 3 锡酸盐转化膜成分和温度^[15]

Table 3 Compositions and temperatures of stannate conversion coatings^[15]

Solution composition	Concentration/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Solution temperature/ $^{\circ}\text{C}$
NaOH	2.5, 5, 10, 15	60, 70, 80, 90
$\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30, 40, 50, 60	—
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	—
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	50	—

酸盐在 α 相和 β 相上都发生沉积反应,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。但在反应初期,在 α 相上的沉积速度高于在 β 相上的沉积速度。镁及镁合金在适当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)当处理液为磷酸的碱金属盐或铵盐时,在金属表面得到磷化转化膜,它由与镁对应的磷酸盐或氧化物组成;2)在含有游离磷酸、磷酸二氧盐(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,称为假磷化转化膜^[20]。镁合金磷化膜化学组成因所用处理液不同有很大差异。用第一种处理液所得的磷化膜主要是磷酸镁, HAWKE^[21]对镁合金AM60B进行磷酸盐转化处理,合金表面形成以 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主要组成物的磷化膜,膜厚约为 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ ^[1, 21]。而用第二种处理液所得到的磷化膜主要成分为锰的氧化物和镁的氟化物^[9]。因此,应根据不同磷化膜需要选择不同磷化处理液,不能用重金属磷酸盐对镁合金进行磷化处理,比如铜盐或镍盐。

2.2.2 膜层性能的影响因素

和其他化学转化膜一样,影响磷酸盐/高锰酸盐转化膜性能的因素主要有温度、pH和处理液组分等。曾荣昌和兰自栋^[22]使用化学沉积法在AZ31镁合金表面制备锌钙系磷酸盐转化膜,结果表明:在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下,转化膜层晶粒均匀、完整,耐蚀性较好;膜层化学成分主要由O、P、Zn和Mg元素以及微量Ca组成,主要相组成为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$;锌钙磷酸盐转化膜比磷酸锌转化膜具有更小的晶粒和更好的耐蚀性。ZHI等^[23]制备一种Mo/P转化膜,其耐腐蚀性能明显优于单一的Mo膜,甚至优于传统的镁合金表面铬酸盐转化膜。ZHAO等^[24]利用磷酸盐-高锰酸盐溶液制备一种无铬转化膜,研究其用于AZ91D的防蚀抗力,结果表明磷酸盐-高锰酸盐能在镁合金表面生成一层均匀的薄膜,厚度为 $7\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,表面有许多不穿透的小孔,与基体的结合牢固,能满足需要;当膜层厚度较小时,其耐蚀能力稍微强于传统的DOW1(铬酸盐转化膜)。JIANG等^[25]使用化学和低温热处理($50\text{ }^\circ\text{C}$)方法成功地在AZ31镁合金表面形成一种厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的磷酸盐防护膜,该膜为 $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 单相正交晶型结构,与基体粘结牢固;处理后的AZ31镁合金腐蚀电流密度比同类合金减小约95%,腐蚀抗力明显提高。最近, WU等^[26]制备钙系磷酸盐转化膜用于处理微氧化的AZ91表面,认为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量影响最终磷化膜的

成膜速度和膜成分,基体在醋酸含量为60%~80%的溶液中浸泡后,成膜更为均匀而且与基体的粘附强度更高。曾荣昌等^[5]对其研究工作进行了总结。朱婧等^[27]研究镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜,分析影响复合转化膜性能的因素。结果表明:钼酸盐/磷酸盐复合转化液pH值为5、 $n(\text{MoO}_4^{2-})/n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 为1/2时,镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜的腐蚀电流最低,耐蚀性能较好,微观表面呈均匀“蜂窝”状,具有最佳的耐蚀性;并且当 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 同时存在时,膜层的极化电阻最大。此外, LI等^[28]研究乙醇胺添加剂对锌系磷化膜的形成、相成分以及电化学性能的影响。结果表明:当锌系磷酸盐浓度不低于 0.8 g/L 时,加入乙醇胺能提高锌系磷化膜的腐蚀抗力,并且当乙醇胺浓度为 1.2 g/L 时效果最佳;磷化膜由非晶态内层和晶型外层组成,其内层是平板状,带有延续至基体的微裂痕,外层主要由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 构成。此外,有研究指出^[29],镁合金表面磷化膜的生长可分为两个阶段:第一阶段镁合金表面分成微阳极区域(α 相,电子密度低的位置)和微阴极区域(β 相,电子密度高的位置);第二阶段 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和金属锌各自沉积在基体的 β 相和 α 相上,当基体被完全覆盖时,锌取代镁的反应已不能发生,此时 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 继续生长形成磷化膜。

在含高锰酸盐的单纯磷酸盐成膜液中,一般将氯酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐等氧化性化合物作为促进剂^[5]。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 起促进剂的作用,元素Mn参与成膜,其成膜机理与铬酸盐处理的类似,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。由于在酸性条件下金属容易失去电子而转化为离子,可促进合金基体与磷酸盐的反应。

TOMOZAWA和HIROMOTO^[30]认为钙系磷化膜的晶型和显微结构随着处理液pH值的变化而有所不同,微弱酸性处理液处理后形成的膜分为内外两层,内层主要为密集的羟基磷灰石晶体(HAP),外层为粗大的磷酸八钙(OCP)晶体;而经微碱性溶液处理后,磷化膜也是双层结构,粗大的外层为杆状羟基磷灰石晶体(HAP),内层为羟基磷灰石晶体(HAP)。由此可见,pH值是磷酸盐/高锰酸盐转化膜防护性能最重要的影响因素:pH值对转化膜的厚度以及转化膜的抗腐蚀性能都有一定的影响。

2.2.3 磷酸盐/高锰酸盐化学转化处理工艺

由上述讨论可知,当pH值、处理温度和处理液

组分不同时，膜层性能不同；选择不同的磷酸盐/高锰酸盐处理工艺，腐蚀电流密度不同，最终膜的耐蚀能力也不同。因此，应根据实际要求选择具体处理工艺。表 4 所列为几种磷酸盐/高锰酸盐的化学转化处理工艺。

磷酸盐/高锰酸盐转化膜具有和传统铬酸盐防护膜相当的防护性能，应用日益广泛。用于镁合金表面处理的磷酸盐，不管是否含有高锰酸盐，尽管对环境的危害比铬酸盐小，但仍然对环境有一定的危害^[37]。其最大缺点是溶液的消耗快，需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限制。随着磷酸盐/高锰酸盐处理技术的不断发展，它在镁合金表面防护方面将发挥越来越大的作用。

2.3 稀土转化膜

稀土化学转化处理以其无毒、无污染的特点以及对镁合金所表现出的优良防护效果，引起镁合金表面

处理研究者的重视。稀土转化膜的转化工艺主要有化学浸泡法、电解法、喷涂法等^[38]。镁合金稀土转化膜目前比较成熟的成膜工艺处理方法主要是采用化学浸泡法^[39]，即将镁合金试样置于含稀土离子的转化液中浸泡一段时间，从而在镁合金的表面形成稀土转化膜，这种方法简单易行，应用越来越广泛。根据成膜溶液的组成，该工艺可以分为两类^[1, 31, 40]：一类为单一稀土盐溶液浸泡，大多采用铈盐；另一类是稀土盐与强氧化剂或者成膜促进剂的混合液，多采用铈盐与 H₂O₂ 的混合溶液。李凌杰等^[41]、AMOTT 等^[42]认为：膜质量和膜厚的增加分别遵循线性和抛物线变化规律，且随着浸泡时间的延长，膜层变厚且更加致密，温度升高有利于转化膜的生成。随着对成膜工艺研究的深入，人们认识到成膜影响因素^[39]不仅包括处理液浓度、成膜温度、成膜时间、溶液 pH，还包括浸渍的次数、转化前的预处理等。ZHANG 等^[38]认为，采用盐酸作纯镁材料、AZ91 和 AM50 镁合金预处理的酸洗液，通

表 4 几种常用的磷酸盐/高锰酸盐化学转化处理工艺^[19, 23, 30–36]

Table 4 Processes of several phosphate/potassium-permanganate chemical conversion films ^[19, 23, 30–36]				
Process No.	Bath composition	Parameter	Material	$J_{\text{cor}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
1 ^[19]	Manganate and phosphate	pH =3–4 t =20–30 min θ =50 °C	AZ91D	–
2 ^[23]	10–30 g/L Na ₂ HPO ₄ , 4–6 g/L Zn(NO ₃) ₂ , 0.5–2 g/L Ca(NO ₃) ₂ , 3–5 g/L NaNO ₂ , 0.5–2 g/L NaF	pH =2.5 t =20 min θ =50 °C	ZK60	0.11(substrate) 0.023 7(coating)
3 ^[30]	65 mmol/L H ₃ PO 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 ·H ₂ O, 7 mmol/L organic amine	pH =2.4 t =1–3 min θ =40–45 °C	AZ91D	0.27(substrate) 0.02(coating)
4 ^[31]	40 g/L KMnO ₄ , 150 g/L K ₂ HPO ₄ to maintain	pH =3–6 t =10 min θ =40–70 °C	AZ91D	0.691 8 (DOW1) 0.585 8 (Phosphate–permanganate)
5 ^[32]	20 g/L Na ₂ HPO ₄ , 7.4 mL/L H ₃ PO 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 min	AM60	10
6 ^[33]	8 mL/L H ₃ PO ₄ , 3 g/L ZnO, 4 g/L NH ₃ ·H ₂ O, 3 g/L NaNO ₃ , 1 g/L NaF	pH =7–8 t =5 min θ =25–30 °C	AZ91D	–
7 ^[34]	20 g/L KMnO ₄ , 60 g/L MnHPO ₄	t =5 min θ =50 °C	AZ91D	0.01
8 ^[35]	7.0–7.5 g/L H ₃ PO 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 t =3 min θ =45–55 °C	AZ91D	0.27(substrate) 0.014–0.029(coating)
9 ^[36]	20 mol/m ³ KMnO ₄ , 100 mol/m ³ NaB ₄ O ₇ , 50–200 mol/m ³ HCl	pH=8	AZ91D	–

过在含铈盐和过氧化氢的溶液中浸渍处理,能够获得更厚、更均匀的转化膜,且膜中还有较多的铈,可以提高膜与基体的结合力。RUDDA 等^[40]研究 WE43 和 AM60B 镁合金使用铈、镧、镨硝酸盐成膜的特性,发现 WE43 镁合金转化膜在 pH 值为 8.5 的缓冲溶液中的耐蚀性能先增强后缓慢下降,AM60B 镁合金转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性也一样。李凌杰等^[1]、郭毅等^[39]对稀土转化膜的研究工作进行过系统总结。张永君等^[43]利用电化学极化技术和交流阻抗技术对高纯 Mg、AZ91D 及 AM60B 在 5 种稀土盐溶液中的成膜情况及覆膜金属在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为进行研究。结果表明:稀土转化处理能提高 AM60B 镁合金和纯 Mg 的耐蚀性,但简单浸泡处理对其耐蚀性的增强效果十分有限。稀土转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能随着浸泡时间的延长呈先增强后减弱的趋势。

稀土转化膜由疏松的外层和致密的内层组成,优点是对环境友好、投资少,是近年来耐蚀性较好的化学转化膜之一。但它们的耐腐蚀性能和耐摩擦性能都不足以使其在恶劣条件下单独使用,而且厚度较小,使其在海洋等较恶劣条件下耐蚀性差。稀土转化膜一般用于短时间的防护或者当作其他涂层的预处理。

2.4 植酸转化膜

镁合金有机物处理是一种新型无铬转化处理工艺,可以不同程度地提高镁合金的耐蚀性。由于其转化膜具有耐蚀性较好、环境友好、原料易得、成本较低等优点,已逐渐成为研究热点^[44]。镁合金有机物防护中有代表性的就是植酸处理。植酸(肌醇六磷酸, $C_6H_{18}O_{24}P_6$)是从粮食作物中提取的有机磷酸化合物,使之与金属发生配位反应,易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止腐蚀介质渗入金属

表面,从而起到防护作用^[45]。自 20 世纪 70 年代末以来,植酸转化膜一直受到人们的关注。植酸结构中包含多个磷酸基,每个磷酸基中的氧原子都能作为配位原子在比较宽的 pH 值范围内和 Mg^{2+} 发生配位,得到多个螯合环,得到化学性质很稳定的配合物,能有效地阻止腐蚀介质渗入金属表面,从而起到防护作用^[45-47]。图 1 所示为植酸在 AZ91D 镁合金表面形成螯合物的络合机制示意图^[47-48]。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,在表面形成一层致密的保护膜^[47],保护基体不被腐蚀。

崔秀芳和李庆芬等^[47]研究 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的显微结构及其耐腐蚀性能。结果表明:植酸转化膜致密平整,且与基体结合良好,膜层厚度大约为 340 nm,主要由 Mg、Al、P、C 和 O 等元素组成;植酸能显著提高 AZ91D 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。植酸转化膜还可与其他转化膜共同作用,减缓基体腐蚀。最近,有研究者^[42]将植酸膜用于 CeO_2 溶胶膜和 AZ91D 基体之间,结果表面:AZ91D 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀电流密度减小了 95%,基体抗腐蚀能力大大增强。CUI 等^[49]将带有特殊官能团的植酸用于 Ni-P 膜层和 AZ91D 基体之间,他认为合金表面植酸转化膜除了包含羟基和磷酸基的部分有细微裂痕,其余部分都是致密的。硅烷偶联剂将二价钡离子和植酸转化膜联结在一起,反应式如图 2^[49]所示。

崔秀芳和李庆芬^[50]研究 pH 值对镁合金植酸转化膜的影响,结果表明:AZ91D 镁合金在植酸溶液中制备的植酸转化膜当 pH=8 时,转化膜生长速度较快,致密性最高,耐蚀性最好。当 pH 值高于 8 时,金属溶解减缓,膜成长速度减慢,耐蚀性差;当 pH 值低于 8 时,金属/溶液界面难以达到形成难溶物的条件,

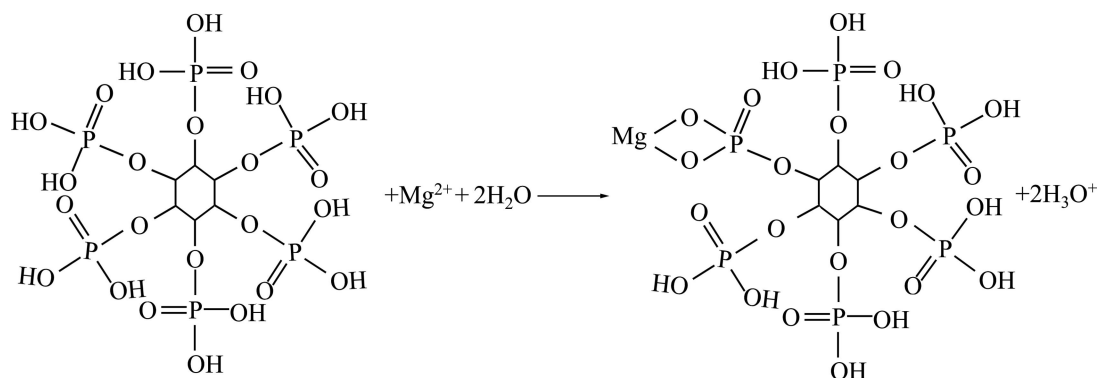


图 1 植酸在 AZ91D 镁合金表面的络合机制示意图^[47-48]

Fig. 1 Chelate process of phytic acid on AZ91D magnesium alloy^[47-48]

膜生长速度慢,耐蚀性最差(但仍高于未经植酸处理试样)。PAN等^[51]利用浸泡沉积法在AZ61镁合金表面制备植酸转化膜,并研究pH值和植酸含量对成膜过程和转化膜性能的影响,认为植酸浓度0.5 mg/mL、pH=5、浸泡20 Min为最佳处理工艺,腐蚀电位能正移1.71 V,提高基体的耐蚀性能。但在该条件下,腐蚀电位和腐蚀电流只能降低至一有限值,基体仍活泼,需要进一步采取防护措施。这与其他研究者^[45-46,51]的结果大致吻合。图3^[51]所示为植酸转化膜的形成示意图。

植酸转化膜的耐蚀性能较好,无毒无害,是一种非常有潜力的镁合金表面防护膜。但是它存在耐蚀时间不够长、耐腐蚀性能不佳等缺点,需要和其他转化膜配合使用或者作为镁合金腐蚀防护的预处理。

2.5 钼酸盐转化膜

众所周知,电解质液中五价钼离子常被作为缓蚀剂,或者作为合金元素添加至钢铁中起到缓蚀作用^[52]。钼酸盐具有强氧化性,能在镁合金表面形成钝化膜层,阻止有害杂质离子(如 Cl^-)穿透,从而保护基

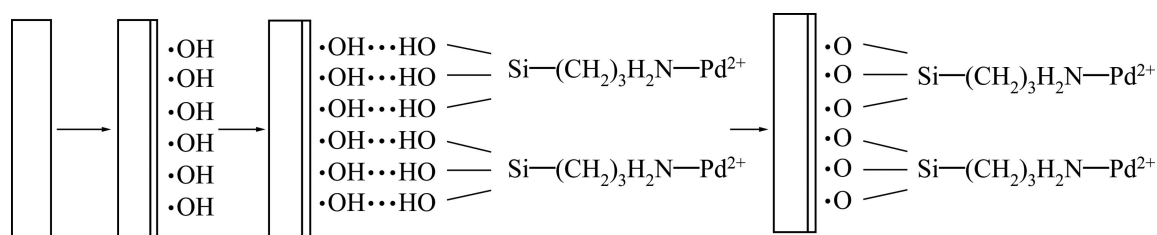


图2 植酸转化膜和钯离子偶联示意图^[49]

Fig. 2 Combination of phytic acid conversion coating and palladium ion^[49]

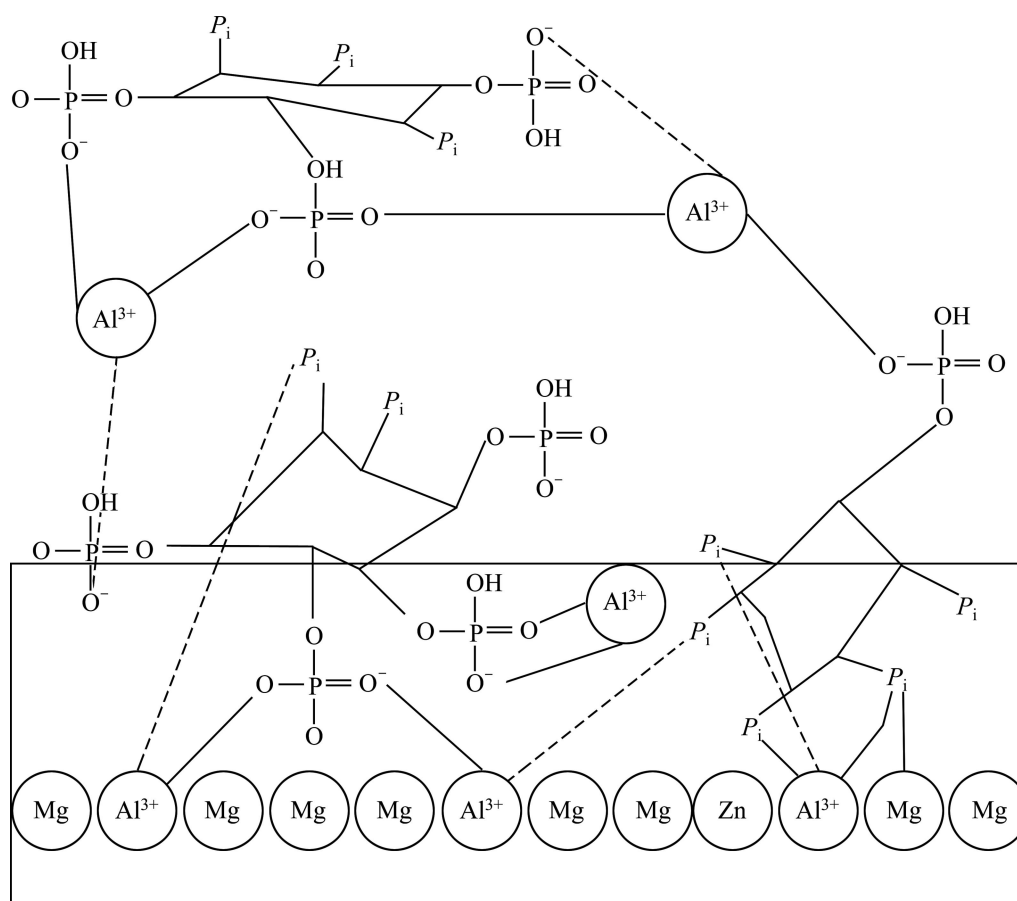


图3 植酸转化膜的形成示意图^[51]

Fig.3 Formation of PA conversion coating ($P_i = \text{Na}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4, \text{NaHPO}_4, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Na}_2\text{PO}_4 \text{ or } \text{PO}_4^{3-}$)^[51]

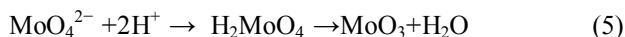
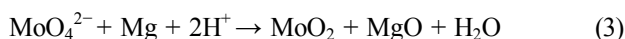
体不被腐蚀^[20]。近年来,人们开始将钼酸盐用于镁合金防护,在镁合金表面形成钼酸盐防护膜。杨黎晖等^[53]用钼酸盐溶液在 AZ31 镁合金表面获得钼酸盐转化膜,并提出成膜机理,首先镁合金在酸性溶液中发生腐蚀反应,阴极为析氢反应,阳极为镁的溶解,总反应式如下:



F^- 为促进剂参与成膜,形成难溶的 MgF_2 为成膜创造条件。



然后钼酸盐吸附在镁合金表面,钼酸盐在酸性介质中具有弱氧化性^[54],发生如下几个反应:



杨黎晖等^[53]认为,钼酸盐转化膜膜层较厚,约为 12 μm ,对基体有很好的覆盖作用。转化膜中钼主要以六价态存在,在基体内部钼主要是四价态,部分是六价态。李光玉等^[55]将含有磷酸、氧化锌、氟化钠和钼酸钠的磷化液用于 AZ91D 镁合金,获得改性锌系磷化膜,其成膜过程为电化学机制。磷化膜中除了存在不溶性磷酸盐外,还有单质锌。磷化膜的耐蚀性随着单质锌含量的增加而增加。磷化液中钼酸钠的加入使磷化膜的结晶更加细致,当钼酸钠的含量为 1.5 g/L 时,磷化膜的结晶组织最致密,锌含量最高,耐蚀性也最高, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沿(020)面取向生长。

3 结语

1) 可针对一些转化膜的缺陷(如稀土转化膜和基体结合力不够等)和具体镁合金的特性开发新工艺,还可改变材料处理状态和进行防护后续处理以增加镁合金的耐腐蚀性能;还可根据实际要求开发多种转化膜防护工艺,发挥各种化学转化膜的优势,提高镁合金腐蚀防护能力。

2) 应加强一些原位技术对成膜过程和腐蚀过程,特别是两过程中相应界面的研究。如果能掌握镁合金化学转化膜成膜过程以及腐蚀过程中的界面动态变化信息,对于研究镁合金化学转化膜的成膜机理以及耐

蚀机理、进而指导成膜工艺的优化势必会有很大帮助。

REFERENCES

- [1] 李凌杰, 雷惊雷, 张胜涛, 李 荻, 田钰靖. 镁合金稀土转化膜研究进展[J]. 材料工程, 2006, 10: 60–64.
LI Ling-jie, LEI Jing-lei, ZHANG Sheng-tao, LI Di, TIAN Yu-jing. Progress in research of rare earth conversion coatings on magnesium alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2006, 10: 60–64.
- [2] 黎文献. 镁及镁合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
LI Wen-xian. Magnesium and magnesium alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [3] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
ZHU Zu-fang. The corrosion resistant and application of nonferrous metal materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995.
- [4] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 曾大本. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10): 583–586.
WU zhen-ning, LI Pei-jie, LIU Shu-xun, ZENG Da-ben. Present state of research on corrosion of magnesium alloys[J]. Foundry, 2001, 50(10): 583–586.
- [5] 曾荣昌, 兰自栋, 陈 君, 莫鲜花, 韩恩厚. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397–404.
ZENG Rong-chang, LAN Zi-dong, CHEN Jun, MO Xian-hua, HAN En-hou. Progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 397–404.
- [6] 曾荣昌, 柯 伟, 徐永波, 韩恩厚, 朱自勇. 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, HAN En-hou, ZHU Zi-yong. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673–685.
- [7] ELSENTRIECY H H, AZUMI K, KONNO H. Improvement in stannate chemical conversion coatings on AZ91 D magnesium alloy using the potentiostatic technique[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 1006–1012.
- [8] EPPENSTEINER F W, JENKIN S. Chromate conversion coatings[J]. Metal Finishing, 2002, 100(1): 479–491.
- [9] 王桂香, 张密林, 董国君, 景晓燕. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(1): 46–50.
WANG Gui-xiang, ZHANG Mi-lin, DONG Guo-jun, JING Xiao-yan. Progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. Materials Protection. 2008, 41(1): 46–50.
- [10] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, TRABANELLI G, MONTICELLI C. Stannate and permanganate conversion

- coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4542–4552.
- [11] GONZALEZ N 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]. Corrosion Science, 1995, 37(11): 1963–1772.
- [12] MORLIDGE J R, SKELDON P, THOMPSON G E, HABAZAKI H, SHIMIZU K, WOOD G C. Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium[J]. Corrosion Science, 1999, 44(14): 2423–2435.
- [13] HUO H, LI Y, WANG F. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer[J]. Corrosion Science, 2004, 6(1): 1467–1477.
- [14] ANICAI L, MASI R, SANTAMARIA M, DI QUARTO F. A photoelectrochemic investigation of conversion coatings on Mg substrates[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 2883–2900.
- [15] LIN C S, LIN H C, LIN K M, LAI W C. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 93–109.
- [16] NIU Li-yuan. Cathodic phosphate coating containing nano zinc particles on magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 365–368.
- [17] ELSENTRIECY H H, AZUMI K, KONNO H. Effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannate conversion coatings formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(3): 532–537.
- [18] 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.
- [19] 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, 2004: 109.
- ZHOU Wan-qiu. Phosphate conversion coating and corrosion resistance in magnesium alloy[D]. Shenyang: The Chinese Academy of Sciences, 2004: 109.
- [20] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能研究[D]. 吉林: 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.
- [21] HAWKE D. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium[J]. Metal Finishing, 1995, 93(10): 33–36.
- [22] 曾荣昌, 兰自栋. 镀液温度对AZ31镁合金表面钙钙系磷酸盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1461–1466.
- ZENG Rong-chang, LAN Zi-dong. Influence of bath temperature of conversion treatment process on corrosion resistance of zinc calcium phosphate conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1461–1466.
- [23] ZHI Yi-yong, JIN Zhu, CHENG Qiu, LIU Ya-li. Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1672–1680.
- [24] ZHAO Ming, WU Shu-sen, LUO Ji-rong, FUKUDA Y, NAKAE H. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5407–5412.
- [25] JIANG Yong-feng, ZHOU Hai-tao, ZENG Su-min. Microstructure and properties of oxalate conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 19(6): 1416–1422.
- [26] WU Chang-jun, WEN Zha-hui, DAI Chang-song, LU Yin-xiao, FEI Xia-yang. Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3336–3347.
- [27] 朱婧, 雍止一, 邱晨, 郝瑞, 刘娅莉. 镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜的制备[J]. 电镀与环保, 2008, 28(1): 23–26.
- ZHU Jing, YONG Zhi-yi, QIU Chen, HAO Rui, LIU Ya-li. Preparation of composite molybdate/phosphate conversion coating on mg alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(1): 23–26.
- [28] LI Qing, XU Shu-qiang, HU Jun-ying, ZHANG Shi-yan, ZHONG Xian-kang, YANG Xiao-kui. The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with ethanolamine on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 887–894.
- [29] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, JIANG Z H, JIANG Q. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1814–1820.
- [30] TOMOZAWA M, HIROMOTO S. Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values[J]. Acta Materialia, 2011, 59(1): 355–363.
- [31] MANUELE D, KATYA B, ENRICO N, MAURIZIO M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172(2/3): 227–232.
- [32] 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]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(01): 58–67.

- [33] 高 阳, 代明江, 向兴华, 韦春贝, 侯惠君. AZ91D 镁合金磷酸盐转化膜的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(10): 33.
GAO Yang, DAI Ming-jiang, XIANG Xing-hua, WEI Chun-bei, HOU Hui-jun. Preparation and performance study of phosphate conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(10): 33.
- [34] KWO Z C, TENG S S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5407-5412.
- [35] 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.
- [36] 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 premanganate conversion coating of Mg alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(6): 328-329.
- [37] 霍宏伟, 李 瑛, 王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐腐蚀性能的影响[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.
- [38] ZHANG Shi-yan, LI Qing, CHEN Bo, YANG Xiao-kui. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO₂ film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 870-877.
- [39] 郭 毅, 鲁彦玲, 杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 63-64.
GUO Yi, LU Yan-ling, DU Shi-guo. The development of rare earth conversion coatings on magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 63-64.
- [40] RUDDA A L, BRESLINA C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275-288.
- [41] 李凌杰, 雷惊雷, 田钰靖, 张胜涛, 潘复生. 成膜温度对镁合金铈转化膜性质和性能的影响[J]. 材料工程, 2008, (2): 14-17.
LI Ling-jie, LEI Jing-lei, TIAN Yu-jing, ZHANG Sheng-tao, PAN Fu-sheng. Influence of treating temperatures on properties and performances of cerium conversion coatings on magnesium alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (2): 14-17.
- [42] AMOTT D R, HINTON B R W, RYAN N E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of AA7075 aluminum alloy against commersion in aqueous chloride solution[J]. Corrosion Science, 1989, 45(1): 12-18.
- [43] 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(11): 467-470.
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui. Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance[J]. Corros Sci & Protect Technol, 2001, 13(S11): 467-470.
- [44] 周学华, 陈秋荣, 卫中领, 杨磊, 甘复兴, 徐乃欣, 黄元伟. 镁合金化学转化膜[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11): 468-472.
ZHOU Xue-hua, CHEN Qiu-rong, WEI Zhong-ling, YANG Lei, GAN Fu-xing, XU Nai-xin, HUANG Yuan-wei. Chemical conversion coatings for magnesium alloys[J]. Corrosion & protection, 2004, 25(11): 468-472.
- [45] CUI Xiu-fang, LI Ying, LI Qing-fen, GUO Jin, DING Ming-hui, WANG Fu-hui. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111(2/3): 503-507.
- [46] DORSCH J A, COOK A, YOUNG K A, ANDERSON J M, BAUMAN A T, VOLKMANN C J, MURTHY P P N, RABOY V. Seed phosphorus and inositol phosphate phenotype of barley low phytic acid genotypes[J]. Phytochemistry, 2003, 62(5): 691-706.
- [47] 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.
- [48] CUI Xiu-fang, LI Qing-fen, LI Ying, WANG Fu-hui, JIN Guo, DING Ming-hui. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 5(1): 2098-2103.
- [49] CUI Xiu-fang, GUO Jin, LI Qing-fen, YANG Yu-yun, LI Ying, WANG Fu-hui. Electroless Ni-P plating with a phytic acid pretreatment on AZ91D magnesium alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(1/2): 308-313.
- [50] 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.
- [51] PAN Fu-sheng, YANG Xu, ZHANG Ding-fei. Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(20): 8363-8371.
- [52] MAGALHAES A A O, MARGARIT I C P, MATTOS O R J.

- Molybdate conversion coatings on zinc surfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 572(2): 433–440.
- [53] 杨黎辉, 李峻青, 于 湘, 张密林. AZ31 镁合金钼酸盐转化膜 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(7): 1211–1215.
- YANG Li-hui, LI jun-qing, YU Xiang, ZHANG Mi-lin. Molybdate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(7): 1211–1215.
- [54] CHENG T P, LEE J T, TSAI W T. Passivation of titanium in molybdate-containing sulphuric acid solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(14): 2067–2069.
- [55] 李光玉, 连建设, 牛丽媛, 江中浩, 蒋 青. AZ91D 镁合金上钼改性锌系磷化膜的制备、结构及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(5): 817–820.
- LI Guang-yu, LIAN Jian-she, NIU Li-yuan, JIANG Zhong-hao, JIANG qing. The preparation, structure and property of modified molybdate zinc phosphate conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(5): 817–820.

(编辑 龙怀中)