

镁合金表面耐蚀改性技术

韦春贝¹, 张春霞², 田修波¹, 杨士勤¹, Ricky Fu³, Paul K. Chu³

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 大庆市风华建筑安装有限公司, 黑龙江 大庆 163413; 3. 香港城市大学 物理及材料科学系, 香港 九龙)

摘要: 镁及镁合金是一种极具发展潜力的轻质结构材料, 但镁合金的耐蚀性较差, 因此进行适当的表面处理以提高镁合金的耐蚀性能已成为目前研究的热点。微弧氧化、激光表面处理、离子注入、物理气相沉积(PVD)及等离子体注入沉积(IBAD)是近年来兴起的镁合金表面耐蚀强化新技术, 这几种技术在处理镁合金耐蚀性方面已取得了一定的成果。综述了目前国内外应用这几种方法提高镁合金耐蚀性方面的研究现状, 并展望了其应用前景。

关键词: 镁合金; 耐蚀性; 表面处理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7235(2004)06-0006-06

Surface Modification Techniques to Improve Corrosion - Resistance of Magnesium Alloys

WEI Chun-bei¹, ZHANG Chun-xia², TIAN Xiu-bo¹, YANG Shi-qin¹, Fu Ricky³, Chu K. Paul³

(1. Advanced Welding Production & Technology National Key Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Daqing Fenghua Construction & Installation Limited company, Daqing 163413, China;

3. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, China)

Abstract: Magnesium and its alloys are promising structural materials because of their lightweight. However the wide application of magnesium alloys is limited due to inferior corrosion resistance. So proper surface modification to improve the corrosion resistance of magnesium alloys is of great importance. Microarc oxidation, laser treatment, ion implantation, physics vapor deposition(PVD) and ion beam assistant deposition(IBAD), etc, have prove to be effective for corrosion - resistance improvement of magnesium alloys. The paper presents the state and prospect of these techniques.

Key words: magnesium alloys; corrosion resistance; surface modification

镁合金密度一般小于 2 g/cm^3 , 是目前最轻的金属结构材料, 具有许多优异的性能, 在汽车、电子、航空等领域具有广阔的商业应用前景, 被人们誉为“21世纪最具发展潜力和前途的绿色工程材料”^[1,2]。据介绍, 欧洲和北美洲的汽车制造商提出: 到2010年要使燃料消耗降低25%, 增加汽车用镁合金^[3]。但由于镁是极其活泼的金属, 标准电极电位较负 (-2.36V), 即使在室温下也会与空气发生反应生成一层自然氧化膜, 这层膜对基体虽有一定的防护作用, 但不适用于大多数腐蚀性环境。因此, 进行适当的表面处理以提高其耐蚀性, 对发挥镁及镁合金的

性能优势有着重要的现实意义^[4]。

目前镁合金所采用的表面处理措施主要有化学转化处理、阳极氧化处理、激光表面合金化、微弧氧化、表面充填密封、物理气相沉积、离子注入、化学镀及电镀等。阳极氧化是镁合金最基本也是应用很广的表面处理方法。但镁合金的阳极氧化产生的膜结构疏松, 孔隙率高, 孔洞大而不规则, 与基体结合不牢固^[5]。而用化学转化处理方法得到的转化膜比较薄, 且质脆多孔, 一般只能作为装饰及中间防护工序, 并不能作为长期防腐保护膜^[6]。

基于现代表面技术的发展, 微弧氧化、激光表面

收稿日期: 2004-02-12

基金项目: 国家自然科学基金资助(10345003, 50373007)

第一作者简介: 韦春贝(1977-), 女, 广西柳江人, 硕士研究生。

处理、离子注入、物理气相沉积及等离子体注入沉积等新技术由于其优异的膜层性能,在镁合金表面耐蚀强化处理中越来越受到青睐。

1 微弧氧化

微弧氧化是近年来在普通阳极氧化的基础上开发的一种新技术^[7]。微弧氧化又称为微等离子阳极氧化或阳极火花沉积,其过程主要经历4个阶段:表面生成氧化膜;氧化膜被击穿,并发生等离子微弧放电;氧化进一步向深层渗透;氧化、熔融、凝固平稳阶段。与普通的阳极氧化膜相比,微弧氧化膜孔隙小、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^[6,8]。微弧氧化在铝合金表面改性方面研究较多,但关于镁合金表面耐蚀强化的研究较少。

薛文斌等人研究了MB15镁合金微等离子体氧化膜的特性^[9],结果表明,氧化膜表面由直径几十微米大颗粒及大量的几微米小颗粒组成,颗粒熔化后连在一起,每个大颗粒中间残留一个几微米大小的放电气孔,颗粒上能观察到膜熔化痕迹,表面还有许多更小的气孔。尽管如此,镁合金表面的耐蚀性仍得到很大的提高,如将经处理样品放入0.1% H₂SO₄溶液中浸泡,4 h后白色膜表面才开始出现黑色腐蚀坑,而未经处理的镁合金放在同一溶液中几秒钟后就出现明显的析氢腐蚀。Alex J. Zozulin等人对微弧氧化层进行研究发^[10],虽然膜表面有大量的气孔,且随膜厚的增加气孔的尺寸增大。但气孔并没有穿透膜层,膜层与基体界面结合良好,外部和基体之间没有通道,并且气孔比普通阳极氧化气孔更小更均匀。对于微弧氧化的AZ91D经28 d的盐雾腐蚀,膜厚为5~10 μm时表面的腐蚀度是8级;膜厚为20~25 μm的表面腐蚀度是10级,没有发现腐蚀现象;而对于普通阳极氧化的试样,经14 d的盐雾腐蚀,表面的腐蚀度就达5级。对于镁合金微弧氧化膜的生长规律,薛文斌等人研究表明^[11],陶瓷氧化膜层由致密层和表面疏松层组成,致密层占总膜厚的90%。氧化膜与基体结合良好,界面上无大的孔洞。而蒋百灵等人对MB8镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构进行研究发^[12],在氧化初期膜层结合紧密,主要由致密层组成。然而膜层越厚则疏松层越厚,疏松层厚度最终可达90%。同时蒋百灵等人对MB8镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及耐蚀性进行研究发^[13],在生长初期,膜层与基体结合紧密,有明显的微冶金过渡区,但随氧化时间延长,陶瓷层外侧开始出现不规则形状孔洞,当膜厚约为100 μm时,其层内孔洞交错,无缺陷的致

密层厚度与初期所形成的薄层相当。

微弧氧化技术具有工艺简单、清洁无污染、膜层均匀质硬、材料适应性宽等特点,突破了传统的阳极氧化技术,是镁合金阳极氧化的重点发展方向。虽然国内外对镁合金的微弧氧化的氧化液、工艺参数、微弧氧化设备的研究取得了一定的进展,但对微弧氧化工艺得到的保护膜的结构以及成膜机理的认识还不够成熟,还有待于进一步研究。在含盐腐蚀性电解液和含SO₂气体的恶劣条件下腐蚀仍然很严重^[6]。

2 激光表面处理

激光表面改性技术一直受到人们的重视,用于镁合金耐蚀性处理已有较多报道。激光表面处理的优势在于对基体热影响小,易于实现自动化,而且在使用高能量的激光时,可以控制温度,在处理材料时不需要真空等苛刻的环境条件。

王安安在纯镁上用激光熔敷Mg₂₅Al₇₅合金时发现^[14]:与未经处理的纯镁试样相比,经激光处理的表面改性层的腐蚀电位正移了约0.7 V,腐蚀速率降低了两个数量级,极化阻力提高了4个数量级,钝化区间加大。T. M. Yue和A. H. Wang等人对SiC增强ZK60镁基复合材料进行激光表面熔敷Al-Si合金^[15,16],结果发现,熔敷层与基体结合良好。随激光扫描速度的增加,在界面中出现未熔层。而当激光能量增加时,熔敷层表面粗糙度又明显增加,熔敷层中的气孔和裂纹也越多。与普通材料如钢、铸铁和铝合金激光表面熔敷合金的情况不同的是,钢、铸铁和铝合金的表面激光熔敷并没有发现有基体金属扩散到熔敷层中;但对于镁合金,由于Mg在Al-Si中的扩散速度快,在熔敷层中发现有Mg₂Si存在,即Mg已经从基体扩散到熔敷层中,这对耐腐蚀性产生很大的影响。然而,与未经处理试样相比,激光熔敷表面的腐蚀电流密度至少降低两个数量级。同时,T. M. Yue等人也对ZK60/SiC镁基复合材料激光表面气体合金化进行了研究^[17]。与未处理试样相比,激光处理试样由于表面微观结构的细化而使腐蚀速率大大降低,并且抗腐蚀性与处理时的保护气体有关。对于Ar、空气和N₂三种保护气氛,N₂气氛中的处理效果最好,这是由于在改性层中形成了在腐蚀性环境中性能稳定的MgN₂的缘故。与未经处理试样相比,激光处理试样腐蚀速度约降低50倍。T. M. Yue等人在SiC增强ZK60镁合金表面熔敷不锈钢^[18]的研究发现,当在镁合金表面直接熔敷不锈钢时,由于两者熔点的巨大差异,激光处理快速冷却下接合面没有熔合,界面上被严重氧化。为解决熔点差异的问题,在镁合金和不锈钢之间加上铜合金和纯铜中

间层,以实现熔点的良好过渡。激光处理后发现,利用中间层能够实现熔敷层与基体的冶金接合;在不锈钢层中还发现有 Cu 的存在,这是由于 Cu 液体在不锈钢凝固后流到不锈钢晶间所致。正是这个原因,镁合金亦流到铜合金中实现冶金接合。腐蚀试验结果表明激光表面处理极大地提高了镁合金的耐蚀性:腐蚀电位比未处理试样的高 1 090 mV,比表面喷射涂层试样的高 820 mV;而腐蚀电流比未处理试样的降低了 4 个数量级,比表面喷射涂层试样的降低了 2 个数量级。其耐蚀性比文献[15,16]中镁合金表面熔敷 Al-Si 合金的耐蚀性能更好。然而在表面腐蚀形貌图中发现,激光处理试样表面的晶间发生了大量的腐蚀,即 Cu 在不锈钢晶间导致了不锈钢耐蚀性的降低。胡乾午等人研究了 SiC 颗粒增强镁基复合材料表面激光熔敷 Cu60Zn40 合金层^[19],结果发现,熔敷层与基体结合紧密,熔敷层交界面上存在 Mg、Si、Cu、Zn 的交互扩散,且 Mg 的扩散距离大于 Cu、Zn 的扩散距离。腐蚀试验发现,激光熔敷试样的相对腐蚀电位比未处理试样的高 3.7 倍以上,相对腐蚀电流密度比未处理的约低 22 倍。由此说明,激光熔敷 Cu60Zn40 合金可以提高镁基复合材料的耐蚀性。然而激光熔敷试样的相对腐蚀电动势却比表面喷涂试样的还要低。这是由于基体元素与熔敷金属互扩散,在熔敷层中存在 SiC 颗粒,从而降低熔敷层的耐蚀性。

除了镁合金表面激光熔敷合金层以外,人们还利用激光重熔技术来提高镁合金的耐蚀性。A. Koutsomichalis 等人用激光重熔 AZ31B 镁合金表面^[20],结果发现,表面呈现粗糙的波纹状,重熔后表面的显微硬度比基体的低,但耐蚀性有明显提高。与之对照,D. Dube 等人研究发现^[21],激光表面重熔镁合金时熔化层有金属蒸发损失,Mg 的损失量尤其严重。激光处理使表面局部溶解,而激光束边缘处金属几乎不受影响。因而表面存在一个个的熔池,这样会产生选择性溶蚀,腐蚀首先发生在熔池中心,激光表面重熔增加了局部腐蚀的产生。腐蚀试验结果表明,激光表面重熔处理并没有提高镁合金的耐蚀性能,而且在高的输入能量时还会使耐蚀性能下降。

激光表面改性技术在提高镁合金表面性能,延长使用寿命方面发挥的重大作用越来越明显。但镁合金激光表面处理仍然存在一些问题:如激光重熔表面硬度的提高,熔敷层合金的均匀化,熔敷材料及工艺的优化等。可见,激光表面改性技术的实用化尚需相当的努力^[22]。

3 离子注入

离子注入是将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种类的离子,离子注入的深度与离子的能量、种类以及基体状态等因素有关。离子在固溶体中处于置换或间隙位置,形成亚稳相或沉淀相,从而提高合金的耐蚀性。

S. Akavipat 等人分别在 Mg 和 AZ91C 镁合金中注入 Fe^{+} ^[23],研究发现,耐蚀性能主要与离子注入剂量有关,与注入离子的能量关系不大。当 Fe^{+} 剂量低时对基体的耐蚀性的影响并不大;当离子剂量高时,耐蚀性得到很大的提高,当剂量达 5×10^{16} ions/cm² 时不仅腐蚀电流密度的降低超过一个数量级,而且开路电位得到了很大的提高。在腐蚀试验中还发现,在未经处理试样中的“ $Mg_{17}Al_{12}$ 小岛”周围有非常严重的深沟状的局部腐蚀痕迹;而在经离子注入的试样中,“小岛”本身被腐蚀,而“小岛”周围的固溶体没有发现严重的腐蚀现象。离子注入把腐蚀限制在“小岛”的小的范围内。M. Vilarigues 等人在 Mg 中分别注入剂量为 5×10^{16} ions/cm² 和 5×10^{17} ions/cm² 的 Cr 离子^[24]。研究发现,注入剂量为 5×10^{17} ions/cm² 时表面的腐蚀速度比未经处理表面的腐蚀速度低 10 倍,注入剂量为 5×10^{16} ions/cm² 时腐蚀速度更低。可见,合适的注入剂量可显著提高镁合金表面的耐蚀性能。I. Nakatsugawa 等人对 AZ91D 镁合金注入 N_2^{+} 的研究发现^[25],注入区深度为 0.2 μm ,而“注入影响区”深度可达 100 μm ,这一区域存在大量的位错节点和位错线,从而使表面的硬度、抗疲劳性能、耐蚀性都得到提高。注入剂量为 5×10^{16} ions/cm² 时的腐蚀速率是未经注入试样的 15% 左右。同时还发现,离子注入量和“注入影响区”的程度比注入离子的种类(如: B^{+} 、 Fe^{+} 、 H^{+} 和 N_2^{+})对耐蚀性能的影响更大。注入区和注入影响区减小基体和金属间化合物的电化学差异,并可以得到类似无定形态的性质,从而提高基体的耐蚀性^[25]。但文献[26,27]认为,通过离子注入提高合金的耐蚀性与注入何种离子有关,如注入耐蚀的元素(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。

离子注入的优点是在材料表面内侧形成一层新的表面合金层来改变表面状态,从而解决了其他工艺制备的涂层表面与基体的粘接问题^[26]。但是,离子注入所得到的改性层非常薄,往往无法满足所需要的表面性能,所以,关于离子注入镁合金表面耐蚀性的研究也相当少。

4 物理气相沉积 PVD

PVD 工艺操作简便,对环境污染少,沉积温度通常为 180 ~ 500 $^{\circ}C$,理论上能在各种基体材料表面上沉积各种高性能薄膜,近几年这种方法在镁合金表

面耐蚀处理方面也陆续地应用起来。

Frank Hollstein 等人用 PVD 溅射沉积法在 AZ91hp 镁合金上沉积如表 1 所示的各种膜层^[28], 沉积膜层用 PLS500 和 HTC1000/4 两套实验装置。结果发现:CrN 膜层和(TiAl)N 膜层的耐蚀性、粘结强度和硬度最好。其中 CrN 膜层和超点阵的 ZbN/CrN 膜层是纳米晶;多层的 TiN/AlN 膜层中 AlN 层是非晶态;其余的膜层都是晶态。在粘接强度方面, CrN 膜层与基体的粘结强度最好,含 Nb 的膜层与基体的粘结强度较差。做划痕试验时,薄膜剥离情况与膜层厚度和粘结强度有关。厚的溅射层和含 Nb 的膜层在划痕上和边缘处有大块的剥离,而其他试样只在划痕上有小块的剥离。研究还发现,单层的显微硬度比双层的高得多,一般具有超点阵层的硬度比单一生长层的硬度高,而多层的 TiN/AlN 硬度比单层的 TiN 或 AlN 膜层都低,文中没有合理地解释其中的原因。腐蚀试验发现,单层的 CrN 膜层、厚的 TiN 层、(TiAl)N 层和 Ti(CN)层由于孔隙率低(约为 10%),故耐蚀性很好;薄的 TiN 膜层由于空隙率高(约 92%)而耐蚀性非常差;NbN/CrN 膜层由于粘接强度低,故耐蚀性也非常差。A. Yamamoto 等人在 3N-Mg 上蒸发沉积 Mg 膜层^[29]。研究发现,膜层中具有小晶面的 Mg 颗粒直径为 50~100 μm。在基体与膜层界面上,柱状颗粒垂直于膜层与基体界面。在界面下方基体中的颗粒比基体内部的颗粒细小,且与膜层中的颗粒大小相当。电化学腐蚀发现,经过处理试样的饱和电流密度比未经处理试样的约低两个数量级。M. Benmalek 等人在镁合金上沉积 SiC 膜层^[30]。研究发现,耐蚀性和抗疲劳剥落性能取决于膜层的结构、孔隙率和粘接强度。Gevrg Reiners 等人利用双极脉冲 PVD 溅射沉积法可以实现低温下(180℃)直接对 A91 镁合金沉积 0.8 μm 的 TiN 层^[31],得到的膜层具有足够的粘结性和硬度,但负载能力很低,且膜层中的微孔使其耐蚀性有限。F. Stippich 等人用 Ar 离子辅助沉积法(IBAD)分别对 Mg、AZ91 和 AlMgSi 0.5 镁合金基体沉积 MgO、Nd、MgO 和 Sn, MgO 陶瓷层^[32]。研究发现,沉积层的组织和结构主要受轰击离子能量的影响。在没有离子轰击时,膜层具有很强的柱状晶结构;当 Ar⁺ 能量在 3~5.5 keV 时在表面能形成大量的非晶,而能量更大时表面又开始形成柱状晶。各种膜层的钝化区间、腐蚀电流密度如表 2。可以看出,对于 Mg 基体,耐蚀性最好的是在没有离子轰击时的 MgO 层,离子能量在 3~5.5 keV 之间时能形成大量的非晶,耐蚀效果也较好,而在膜层中加入 10% 的 Nd 或 Sn 能提高基体的耐蚀性能。对于在高的离子能量轰击下形成的具有方

向性很强的柱状晶,耐蚀性能很差。对于 AZ91 镁合金, MgO 层的腐蚀电流密度是未经处理试样腐蚀电流密度的 1/3 000。对于 AlMgSi0.5 基体,所有膜层耐蚀效果都较好。因此,只要能避免柱状晶的形成, MgO 陶瓷晶粒层也能提供好的耐蚀性能。

表 1 膜层及其平均厚度^[28] μm

| 组别 | 膜层 | PLS 500 | HTC 1000/4 |
|------|--------------------|---------|------------|
| 1 层 | CrN | 5.5 | 3.5 |
| 1 层 | TiN | 5.1 | 0.9 |
| 1 层 | (TiAl)N | | 1.5 |
| 2 层 | NbN - (TiAl)N | | 1.0 + 1.5 |
| 2 层 | CrN - Ti(CN) | | 0.5 + 1.0 |
| 多层 | TiN/AlN(21 Layers) | 4.8 | |
| 超级点阵 | NbN/CrN | | 3.0 |

表 2 Mg(hp)、AZ91 和 AlMgSi0.5 基体表面不同的 MgO 膜层的腐蚀电流和钝化区间($E_d - E_{oc}$)^[32]

| 基底 | 膜层 | 轰击能量 | i_{corr} /μA·cm ⁻² | $E_d - E_{oc}$ /mV | $i_{(-550mv)}$ /μA·cm ⁻² |
|-----------|---------|--------------|------------------------------------|-----------------------|--|
| Mg | | | 40 | 0 | |
| | MgO | 0 keV | 0.1 | 200 | |
| | MgO | 3 keV | 15 | 170 | |
| | MgO | 5.5 keV | 0.3 | 90 | |
| | MgO | 10 keV | 40 | 0 | |
| | MgO | 15 keV | 2 | 85 | |
| | MgO | 7.5 keV, 45° | 30 | 10 | |
| | Nd, MgO | 7.5 keV, 45° | 0.03 | 70 | |
| | Sn, MgO | 7.5 keV, 45° | 2.5 | 50 | |
| AZ91 | | | 30 | 0 | |
| | MgO | | 0.01 | 50 | |
| | Nd, MgO | 7.5 keV, 45° | < 4 | 0 | |
| | Sn, MgO | | < 2 | 15 | |
| AlMgSi0.5 | | | 0.05 | 30 | 500 |
| | MgO | | 0.006 | 875 | 2 |
| | Nd, MgO | 7.5 keV, 45° | 0.02 | 950 | 0.4 |
| | Sn, MgO | | 0.2 | 780 | 4 000 |

5 金属等离子体注入沉积技术

等离子体注入沉积是一种在最近十几年发展起来的表面处理技术,它是利用在工件上施加负偏压来实现高能离子对材料表面的轰击沉积,获得全方位的 IBAD。基于等离子体注入 IBAD 的核心是:合并涂层技术和离子注入技术,这可以是一个低温过程,而且膜厚不受工件温度限制。该技术可以有多种方法:如涂层采用蒸发镀膜、溅射镀膜或金属弧离子镀;等离子体注入可以在薄膜沉积过程中,也可以在成膜之前或之后。研究工艺可以采用双等离子体技术:气体等离子体(由辉光放电产生)和金属等离

子体(由真空阴极弧产生)。这样硬件配置的最大优势在于获得极广范围的工艺参数优化^[33]。

最近, J. Bruckner 等人用金属等离子体浸没离子注入沉积法在镁合金表面注入沉积 Cr^+ ^[34]。结果发现, 在基体上加较低的直流负偏压(-200 V)时主要发生沉积过程, 表面氧化膜没有去除。利用脉冲偏压时, 在金属膜沉积之前 Cr^+ 与基体形成混合中间层, 并且能去除表面氧化膜, 膜层与基体粘接强度非常好。但由于等离子体在阴极弧中产生, 阴极弧在弧光放电过程中往往会产生对沉积膜有害的宏观大颗粒。利用磁过滤管将阴极弧所产生的大颗粒过滤掉, 得到组织细密的表面结构, 有利于提高膜的耐蚀性能。将试样放在 0.1M Na_2SO_4 溶液中腐蚀发现, 未处理试样的腐蚀电位为 -1 520 mV, 加磁过滤管但没有离子注入时的腐蚀电位为 -1 030 mV, 加磁过滤管并且同时有离子注入时的腐蚀电位为 -900 mV。可见, 金属等离子体注入与沉积能够极大的提高镁合金表面的耐蚀性能。

6 展 望

镁合金作为轻质结构材料具有巨大的市场前景, 目前已经得到了前所未有的重视。虽然应用各种表面处理新技术进行镁的表面强化研究取得了一定的进展, 但是, 由于其研究处于起步阶段, 对各种处理方法所得到的膜层结构和成膜机理的认识还不够成熟, 有些研究结果甚至相互矛盾, 因此还有待于更进一步的研究。但可以肯定的是, 微弧氧化、激光

表面处理、物理气相沉积及等离子体注入沉积表面处理由于对环境污染小, 所成膜层性能优异, 具有很大的发展潜力。

镁合金微弧等离子阳极氧化法可以对材料进行大批量处理, 已开始航天工业上应用, 如能进入其他工业领域, 市场前景将非常乐观。同时随着激光应用的普及, 镁合金激光表面处理将越来越引起人们的重视^[35]。

基于真空阴极弧的等离子体注入沉积技术是兼具离子注入与物理气相沉积特点的一种表面处理新技术。它既能克服离子注入改性层太薄的缺点, 又能克服物理气相沉积膜层与基体粘接强度低的缺点; 并且阴极弧所产生的等离子体的离化率可以高达 100%, 易于实现对等离子体的控制。而且沉积所得膜层组织细密, 表面质量好, 不需再对膜层进行后续处理而可以直接作为最后工序。因此真空阴极弧等离子体注入沉积应具有很好的发展前景。

另外, 随着纳米材料科学的发展和研究的深入, 纳米组织由于具有晶粒细小、综合性能优越等特点, 纳米颗粒层可能会成为镁合金表面涂层的研究方向。对非晶复合层的认识虽然还不够成熟, 但非晶态的存在可以避免柱状晶的生长, 可以作为纳米晶粒的良好预备阶段^[36]。Frank Hollstein 等人认为^[28], 在 TiN/AlN 多层结构中, 由于 AlN 层是非晶态, 在膜层生长过程中的每一层都形成新的形核并长大, 从而具有晶粒细小致密的微观组织, 因此应具有很好的耐蚀性。所以, 纳米颗粒层以及非晶复合层将成为镁合金涂层的目标。

参 考 文 献:

- [1] 关绍康, 王迎新. Al5TiB、RE 对 Mg-8Zn-4Al-0.3Mn 合金显微组织和时效过程的影响[A]. 2002 年材料科学与工程新进展[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 679-685.
- [2] 张 静, 潘复生, 郭正晓, 等. 含铝和含锰镁合金系中的合金相[A]. 2002 年材料科学与工程新进展[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 759-765.
- [3] 卢志文, 汪凌云, 范永革, 等. 新型抗蠕变镁合金的研究[A]. 2002 年材料科学与工程新进展[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 600-604.
- [4] 蒲以明, 张志强, 杜 荣. 镁及镁合金表面处理初探[J]. 铝加工, 2002, 25(4): 32-36.
- [5] 申泽骥, 谢华生, 李宝东, 等. 镁合金表面钝化膜结构研究及钝化处理技术进展[A]. 2002 年材料科学与工程新进展[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 754-758.
- [6] 李 瑛, 余 刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5.
- [7] 卫中领, 陈秋荣, 郭韵聪, 等. 镁合金 SIMANODE 微弧阳极氧化膜性能研究[A]. 2002 年材料科学与工程新进展[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 713-716.
- [8] 邓志威, 薛文斌, 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.
- [9] 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.
- [10] Alex J. Zozulin, Dusne E. Bartak. Anodized Coatings for Magnesium Alloys[J]. Metal Finishing, 1994, 92(3): 39-44.
- [11] 薛文斌, 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.

- [12] 蒋百灵,吴国建,张淑芬,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报,2002, 23(1):5-7.
- [13] 蒋百灵,张淑芬,吴建国,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及耐蚀性[J]. 中国有色金属学报,2002, 12(3):454-457.
- [14] 王安安. 在纯镁上激光熔覆镁铝合金层提高表面的耐蚀性[J]. 应用激光,1992, 12(6):244-248.
- [15] T M Yue, A H Wang, H C Man. Corrosion Resistance Enhancement of Magnesium ZK60/SiC Composite by Nd:YAG Laser Cladding[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(3):303-311.
- [16] A H Wang, T M Yue. YAG Laser Cladding of an Al-Si Alloy onto an Mg/SiC Composite for the Improvement of Corrosion Resistance[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61:1549-1554.
- [17] T M Yue, A H Wang, H C Man. Improvement in the Corrosion Resistance of Magnesium ZK60/SiC Composite by Excimer Laser Surface Treatment[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(2):191-198.
- [18] T M Yue, Q W Hu, Z Mei, H C Man. Laser Cladding of Stainless Steel on Magnesium ZK60/SiC Composite[J]. Materials Letters, 2001, 47:165-170.
- [19] 胡乾午,杨泰平,李志远,等. 镁基金属复合材料表面激光熔覆铜合金研究[J]. 应用激光,2001, 21(4):247-250.
- [20] Koutsomichalis A, L Saettas, H. Badekas. Laser Treatment of Magnesium[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29:6543-6547.
- [21] Dube D, Fiset M, Couture A, Nakatsugawa I. Characterization and Performance of Laser Melted AZ91D and AM60B[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 299:38-45.
- [22] 陈长军,王东生,郭文渊,等. 镁合金激光表面改性研究进展[J]. 材料保护,2003, 36(1):25-26.
- [23] Akavipat S, Hale E B, Habermann C E, Hagans P L. Effects of Iron Implantation on the Aqueous Corrosion of Magnesium[J]. Materials Science and Engineering, 1985, 69:311-316.
- [24] Vilarigues M, Alves L C, Nogueira I D, Franco N, Sequeira A D, da Silva R C. Characterisation of Corrosion Products in Cr Implanted Mg Surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 158-159:328-333.
- [25] Nakatsugawa I, Martin R, Knystautas E J. Improving Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy by Nitrogen Ion Implantation[J]. Corrosion, 1996, 52(12):921-926.
- [26] 余刚,刘跃龙,李瑛,等. Mg合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报,2002, 12(6):1087-1098.
- [27] Makar G L, Kruger J. Corrosion of Magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3):138-153.
- [28] Hollstein F, Wiedemann R, Scholz J. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp Magnesium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162:261-268.
- [29] Yamamoto A, Watanabe A, Sugahara K, Tsubakino H, Fukumoto S. Improvement of Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Vapor Deposition[J]. Scripta Material, 2001, 44:1039-1042.
- [30] Benmalek M, Gimenez P, Regazzoni G. Protective Coatings on Magnesium Alloys Using PVD Techniques[J]. International Magnesium Association, 1990:117-123.
- [31] Gevrg Reiners, Michael Griepentrog. Hard Coatings on Magnesium Alloys by Sputter Deposition Using a Pulsed d.c. Bias Voltage [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76/77 n.1-3 Pt2 :809-814.
- [32] Stippich F, Vera E, Wolf G K, Berg G, Friedrich Chr. Enhanced Corrosion Protection of Magnesium Oxide Coatings on Magnesium Deposited by Ion Beam-assisted Evaporation[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103-104:29-35.
- [33] 田修波, Paul K. Chu, 杨士勤, 等. 基于等离子体注入技术的复合表面处理[A]. 2002年材料科学与工程新进展[C]. 北京:冶金工业出版社. 2003.477-480.
- [34] Bruckner J, Gunzel R, Richter E, Moller W. Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (MPIIID): Chromium on Magnesium[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103/104:227-230.
- [35] 曾爱平,薛颖,钱宇峰,等. 镁合金表面改性新技术[J]. 材料导报,2003, 14(3):19-20.
- [36] Holleck H. Basic Principles of Specific Applications of Ceramic Materials as Protective Layers[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 43/44:245-258.