doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200113001

成膜时间对镁合金镧盐转化膜耐蚀性的影响

许满足, 邹忠利

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘 要:稀土盐转化膜是一种绿色环保的金属表面处理技术,为探究硝酸镧成膜时间对镁合金耐蚀性的影响,在镁合 金表面成功制备出不同成膜时间下的镧盐转化膜。试验采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)以及X射线衍射仪(XRD) 对膜层的表面形貌及组成进行了表征,采用点滴试验、电化学方法(EIS/Tafel)对不同成膜时间下膜层的耐蚀性进行了 测试,并使用软件对结果进行拟合。试验结果表明,镁合金表面生成了一层微米级的稀土转化膜,转化膜表面存在裂 纹,其中 30 min 成膜时间的裂纹最小;点滴试验及电化学测试结果表明镧盐转化膜能够大幅度地提高镁合金耐蚀性, 30 min 成膜时间获得的膜层耐蚀性最佳,相对于空白镁合金,其自腐蚀电流密度下降了4个数量级,自腐蚀电位正移了 943 mV;EDS 结果表明,膜层主要由La和O元素组成,XRD 结果进一步表明La(OH),是膜层的主要成分。

关键词: 镁合金; 硝酸镧; 成膜时间; 化学转化膜; 耐蚀性

中图分类号: TG146

文献标志码:A

文章编号: 1007-9289(2020)03-0088-07

Effects of Film-forming Time on Corrosion Resistance of Lanthanum Salt Conversion Coatings on Magnesium Alloy

XU Manzu, ZOU Zhongli

(School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Rare earth salt conversion film is a kind of green metal surface treatment technology. In order to explore the effect of lanthanum nitrate film forming time on the corrosion resistance of magnesium alloy, lanthanum salt conversion film under different film forming time was successfully prepared on the surface of magnesium alloy. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the surface morphology and composition of the film. The corrosion resistance of the film under different film forming time was tested by the drop experiment and electrochemical method (EIS/ Tafel). The results were fitted by software. The results show that a micro scale conversion film can be formed on the surface of magnesium alloy, and there are cracks on the surface of the conversion film, among which the cracks are the smallest at 30 minutes of film forming time; the results of drop experiments and electrochemical tests show that lanthanum salt conversion film can greatly improve the corrosion resistance of magnesium alloy, and the corrosion resistance of the film at 30 minutes of film forming time is the best, compared with the bare magnesium alloy, its current density has decreased by 4 orders of magnitude, and the self-corrosion potential has shifted 943mV. The results of EDS show that the film is mainly composed of La and O elements, and XRD shows that La(OH)₃ is the main component of the film.

Keywords: magnesium alloy; lanthanum nitrate; film forming time; chemical conversion film; corrosion resistance

收稿日期: 2020-01-13; 修回日期: 2020-03-30

通信作者: 邹忠利(1980—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 金属表面处理; E-mail: zouzhongli@ 126. com

基金项目:北方民族大学 2019 年重点科研项目(2019KJ10); 宁夏回族自治区自然科学基金 (2020AAC03193)

- Fund: Supported by Key Scientific Research Projects of North Minzu University (2019KJ10) and Program of Natural Science Foundation of Ningxia (2020AAC03193)
- **引用格式:** 许满足, 邹忠利. 成膜时间对镁合金镧盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 88-94. XU M Z, ZOU Z L. Effect of film-forming time on corrosion resistance of lanthanum salt conversion coatings on magnesium alloy[J].

China Surface Engineering, 2020, 33(3): 88-94.

0 引 言

镁合金作为一种工程金属材料,具有优异的 切削加工性能、韧性及高比强度,是目前广泛应 用的金属结构材料之一,具有广阔的应用前 景^[1-2]。然而镁合金的化学活性高,自腐蚀电位 较低,表面氧化膜疏松多孔,在潮湿环境下极易 被腐蚀。镁合金的易腐蚀问题长期制约着镁合 金的开发和应用,所以开展提高镁合金耐蚀性的 研究具有重要意义^[3]。

目前已发现多种提高镁合金耐蚀性的方法, 其中化学转化膜处理因其操作简单,成本低廉而 被广泛应用^[4-5]。但效果最好的铬酸盐转化膜法 由于含有致癌性物质,对环境不友好等缺点,现 已被限制使用,亟待寻找一种绿色环保的替代方 法。稀土盐转化膜因其环境友好性及较好的耐 蚀性逐渐成为研究热点,是最有希望替代铬酸盐 转化处理的技术之一^[6]。镧是稀土元素中比较 有代表性的轻稀土元素,可在镁合金表面起到良 好的耐蚀效果。目前在镁合金表面采用单一镧 盐作为成膜主盐的文献相对较少,一个普遍的观 点是认为在镁合金表面采用单一稀土盐的成膜 时间较长,需要添加成膜促进剂或助剂来加快成 膜^[7]。因此,研究者大量研究了双稀土盐体系或 添加了成膜助剂的稀土盐体系^[8-11]。笔者在试 验中发现,对单一镧盐转化膜的成膜条件进行优 化可以明显提升其耐蚀性能。与已报道的文献 对比^[12-15],试验使用了较低的成膜温度(20℃左 右)以及较高的镧盐转化液浓度(0.1 mol/L 左 右),着重探讨不同成膜时间下镁合金表面单一 镧盐转化膜的耐蚀性,采用多种研究方法对膜层 的耐蚀性、表观形貌及组成进行表征分析,并探 讨了成膜机理。

1 试 验

1.1 样品制备

试验使用的基体材料为 AZ31B 镁合金,宁 夏丰兆镁业科技有限公司生产。试样规格为 20 mm×20 mm×0.5 mm,元素组成及含量见 表1。

表1 AZ31B 镁合金的元素组成及含量

		Table 1	Element composition and content of AZ31B magnesium alloy					(w/%)		
Element	Al	Zn	Mn	Be	Fe	Са	Si	Cu	Mg	
Content	3.2	0.83	0.34	0.11	0.06	0.02	0.03	0.01	Other	

镁合金在处理前表面存在氧化膜以及污渍, 所以需要进行前处理,具体流程如下:砂纸打 磨→水洗(去离子水,下同)→碱性除油(氢氧化 钠 15 g/L,硅酸钠 25 g/L,磷酸三钠 3 g/L)→水 洗→酸洗(V/V=1%稀硫酸)→水洗→表面光滑。

将经过前处理的镁合金试样在室温下采用 浸渍提拉法在 0.1 mol/L 的硝酸镧溶液中成膜, 成膜时间为 10~40 min,成膜完成后经去离子水 冲洗,热风吹干后放入 80 ℃鼓风干燥箱中保温 干燥 3~12 h,取出备用。

1.2 性能测试

试验采用 JSM-6510 扫描电子显微镜(日本 电子公司)进行表面膜层微观形貌观察,并通过 X 射线能谱仪(英国 Oxford 公司)对样品表面进 行元素组成分析;利用 X 射线衍射仪(丹东浩元 仪器有限公司 DX-2700 型)对样品表面进行元 素定性分析。采用 XCT330 型涂层测厚仪(北京 赛博瑞鑫有限公司) 对膜层厚度进行测量;采用 高锰酸钾 - 硝酸体系(0.05 g KMnO₄,3 mL HNO₃,95 mL H₂O)的混合溶液进行点滴试验, 记录高锰酸钾完全褪色时间,时间越长其耐蚀 性越好;采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站 测试室温下镁合金镧盐转化膜在 3.5% NaCl 溶 液中的腐蚀电化学行为,试验采用三电极体系, 镁合金试样为工作电极,银-氯化银电极为参比 电极,铂片为辅助电极,工作面积为 1 cm²,测试 频率 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 耐蚀性测试

2.1.1 点滴试验结果与膜厚

图1是不同成膜时间下镁合金试样的点滴 试验结果与膜厚变化曲线图。由图1知,随着成 膜时间增加,点滴时间逐渐增加,当成膜时间为 30 min 时膜厚与点滴时间均达到最大,当成膜时间继续增加时,膜厚和点滴时间有所减小,不同成膜时间下点滴时间和膜厚具有一致性。



图 1 不同成膜时间获得镁合金试样的点滴时间与膜厚 变化曲线

Fig. 1 Curves of drop time and film thickness of magnesium alloy samples prepared with different film forming time

2.1.2 极化曲线分析

图 2 是镁合金基体及不同成膜时间下的镁 合金试样在 3.5% NaCl 溶液中动电位极化曲线, 表 2 是动电位极化曲线的拟合结果。





Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy under different film forming time

由图 2 和表 2 可知,镧盐转化膜能大幅降低 镁合金自腐蚀电流密度,且成膜时间在 10~30 min 随着成膜时间的增加而降低,在成膜时间 30 min 时自腐蚀电流密度(*J*_{cor})达到最低,相较裸镁合金 下降了约 4 个数量级,为 8.299×10⁻⁹ A·cm⁻², 30 min 之后其自腐蚀电流密度有所升高;经硝酸 镧成膜后的镁合金试样的自腐蚀电位(*E*_{cor})较未 经处理的镁合金基体(Blank)正移了约 900 mV。 由此可见镧盐转化膜能大幅提高镁合金的耐蚀 性,这与点滴试验结果相符。

表 2 不同成膜时间获得镁合金试样动电位极化曲线的 拟合参数

Table 2Fitting parameters obtained from potentiodynamicpolarization curves for different conversion time of magnesiumalloy samples

Samples	$E_{ m corr}/{ m V}$	$J_{\rm corr}/({ m A}\cdot{ m cm}^{-2})$
Blank	-1.287	6. 284×10 ⁻⁵
10 min	-0.357	2. 500×10 ⁻⁷
20 min	-0. 325	4. 205×10 ⁻⁸
30 min	-0.344	8. 299×10 ⁻⁹
40 min	-0.364	5.958×10 ⁻⁸

2.1.3 电化学交流阻抗谱分析

图 3 是不同成膜时间下的镁合金试样在 3.5%NaCl溶液中的 Nyquist 图谱及局部放大图, 横坐标为实部,纵坐标为虚部,化学转化膜的阻 抗值与交流阻抗图曲线半径成正比,阻抗半径越 大说明其耐蚀性也就越好。由图 3 中 Nyquist 图 分析可知,随着成膜时间的增加,容抗弧的半径 先增大再减小,当时间为 30 min 时,容抗弧的半 径最大,此时膜层耐蚀性能最佳,这与极化曲线 的结果相一致。



图 3 不同成膜时间获得镁合金试样的电化学交流阻 抗谱曲线

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of magnesium alloy samples obtained at different film forming time

图 4 是镁合金基体和镧盐转化膜的拟合示 意图及其等效电路图,当电路为 R(C(R(QR))) 时拟合误差最小,这与相关文献的试验结论相一 致^[16]。图 4 中 R_s 代表参比电极和工作电极之间 的溶液电阻, R_{et} 是电荷转移电阻, R_f 是膜层电阻, 电容元件考虑为工作电极与电解质之间的电容, *CPE* 为常相位角原件,由 Y 和 n 两个参数表示。

由图 4(a)可知,镁合金基体虚部在低频区开始出现负值,这是因为腐蚀产物此时发生堆积吸附而产生感抗现象。表 3 为软件拟合所得数据,由表 3 可知,电荷转移电阻 *R*_{et} 随着成膜时间逐渐

增大,在 30 min 时达到最大,为 1.852×10⁷ Ω ·cm², 远大于镁合金基体的 246 Ω ·cm²;其膜层电阻 $R_{\rm f}$ 和 $R_{\rm et}$ 的变化规律基本一致,先增加后减小,成膜 时间 30 min 时达到最大,其值为 45720 Ω ·cm²。 电化学交流阻抗谱及其拟合结果与极化曲线和 点滴试验结果具有一致性,即单一镧盐转化膜能 很好的提高镁合金的耐蚀性,其中成膜时间为 30 min 时耐蚀效果最好。



图 4 镁合金基体和镧盐转化膜的拟合对比图及其等效电路图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectras and equivalent circuit diagrams of magnesium alloy matrix and lanthanum salt conversion film

表 3 不同成膜时间获得镁合金试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱拟合参数

Table 3 Fitting parameters from electrochemical impedance spectra in 3.5% NaCl solution for conversion time of magnesium alloy samples

Samples	$R_{\rm f}$ / ($\Omega \cdot { m cm}^2$)	$C/(\mathbf{F} \cdot \mathbf{cm}^{-2})$	$R_{\rm ct}$ / ($\Omega \cdot {\rm cm}^2$)	$Y_0 / (s^n \cdot F \cdot cm^{-2})$	n
Blank		1.207×10^{-5}	246		
10 min	7009	1.081×10^{-9}	2. 345×10^5	2. 319×10 ⁻⁶	0. 5624
20 min	8725	8.807 $\times 10^{-10}$	2. 313×10 ⁶	2. 637×10^{-6}	0. 4396
30 min	45720	4. 849×10^{-10}	1.852×10^{7}	1.695×10^{-7}	0.3739
40 min	4614	1. 600×10^{-9}	8. 490×10^5	2. 078×10^{-6}	0. 6148

2.1.4 电化学测试结果讨论

镁合金镧盐转化膜的极化曲线和电化学交流阻抗谱测试结果显示,镁合金镧盐转化膜的最 佳成膜时间是 30 min,在此条件下镧盐转化膜的 腐蚀电流密度相较于镁合金下降了 4 个数量级, Nyquist 图实部阻抗值达到了 10⁶ Ω。镁合金在化 学转化过程中存在成膜和溶解两个过程。当成 膜时间小于 30 min 时,转化膜尚在较快的成膜阶 段,膜层较薄,此时耐蚀效果不佳;当成膜时间为 30 min 时,转化膜的膜层达到最厚,此时膜层最 为致密,有效阻隔了腐蚀介质与镁合金基体的接 触,耐蚀性最佳;当成膜超过 30 min 后转化膜的 裂纹进一步增加,且膜层有部分脱落,耐蚀性较 之前下降。杨黎晖等^[13]在浓度为0.01 mol/L的 硝酸镧转化液中也获得了耐蚀性良好的镧盐转 化膜,相同体系下电化学结果显示其腐蚀电流密 度下降了两个数量级,但与文中试验结果差距较 大,究其原因,其硝酸镧转化液浓度较低,仅为文 中试验十分之一,说明转化液中镧盐浓度对转化 膜耐蚀性影响很大,在一定范围内浓度越高其耐 蚀性越好。另外,有相关文献^[17]将镁合金置于 75℃的镧盐转化液中成膜,电化学结果显示其阻 抗值为10³Ω,试验是在20℃左右的温度下进行 的,一般而言,在化学转化处理中过高的成膜温 度往往会加速膜层的溶解,更容易使膜层产生裂 纹影响耐蚀性,所以在一定温度范围内镧盐转化 膜在较低温度下成膜的耐蚀性更好。

2.2 表面形貌及组成分析

2.2.1 表观形貌分析

图 5 是镁合金基体及不同成膜时间下镧盐 转化膜的扫描电镜形貌,图 5(a)~(d)是不同成 膜时间获得镧盐转化膜的表面形貌,图 5(e)是镁 合金基体的表面,图 5(f)是成膜时间为 30 min 时 转化膜的剖面形貌。由剖面形貌(图 5(f))可 知,镁合金基体上有一层微米级化学转化膜;由 图 5(a)~(d)可知,膜层表面存在裂纹,类似"干 裂的土地"。当成膜时间越长,其裂纹越多,裂缝 也越大,这是因为随着膜厚的增加其内应力也逐 渐变大,导致转化膜的开裂倾向逐渐增加。在成 膜初期,观察到试样上产生少量气泡,这是因为 镁合金表面形成了大量的微电池,导致溶液 pH 值上升,伴随着氢气析出,试样附近的 OH⁻和 La³⁺产生的沉淀开始附着在镁合金表面,随着反 应的进行,膜层逐渐变厚,膜层表面的裂纹也逐 渐变多。在成膜中期,膜层的颜色逐渐变深,膜 层厚度继续增加。当成膜时间为 30 min 时,转化 膜在试样表面沉积量达到峰值,由图 5(c)可知,部 分裂纹被后沉积的膜层遮盖。成膜后期气泡逐渐 减少,大部分试样表面都被膜层覆盖,导致成膜反 应逐渐被阻断,而且可以肉眼观察到溶液中出现 白色絮状沉淀,这可能是从试样上逐渐脱落下来 的膜层,其膜层表面开始出现颗粒状沉积物。



(d) 40 min

(e) Blank

(f) Profile

图 5 不同成膜时间下镁合金试样的 SEM 形貌 Fig. 5 Surface morphologies of magnesium alloy samples at different time

2.2.2 表观形貌分析

为探究成膜时间为 30 min 时镧盐转化膜的 组成,采用 EDS 点扫描法在膜层表面不同位置进 行了测试,如图 6 所示,谱图显示膜层表面主要 元素为 La 和 O 元素。表 4 是膜层表面不同位置 进行点扫描的数据,结果说明在平整区主要是 La 和 O 元素,在裂纹处能扫到微量 Mg 元素,说明此 时转化膜已经不能完全覆盖住镁合金基体,裂纹

会降低其耐蚀性。

试验还分别对成膜时间 30 min 时的镧盐转 化膜和空白镁合金基体进行 XRD 测试分析, XRD 结果如图 7 所示。由图 7 可知,由于镧盐转 化膜的膜层较薄,导致镁合金基体衍射信号太 强,部分掩盖了镧盐转化膜膜层的衍射峰,仅在 28°时衍射出了 La(OH)₃的主峰,由此可以确定 膜层的主要组成物质是 La(OH)₃。



图 6 镧盐转化膜的 EDS 图谱

Fig. 6 EDS spectra of lanthanum salt conversion coating

表4 不同位置的 EDS 数据



Position	0	Mg	La
Position1	82.36	0.21	17.85
Position2	79.91	0.33	19.76
Position3	81.25	1.70	17.05
Position4	79.69	1.90	18.41





Fig. 7 XRD patterns of magnesium alloy matrix and lanthanum salt conversion coating

2.3 反应机理分析

阴极:

镁合金表面镧盐转化膜是一种致密膜,成膜 机理与铈盐类似,属于阴极成膜机制^[18]。硝酸 镧水解后呈弱酸性,由于合金相的存在,镁合金 基体与合金元素之间形成很多腐蚀微电池^[19], 导致阳极区镁发生如下失电子反应:

阳极:
$$Mg-2 e^{-}=Mg^{2+}$$
 (1)

$$2 H^{+}+2 e^{-}=H_{2}$$
 (2)

$$2 H_2O+O_2+4 e^-=4 OH^-$$

产生的 OH⁻导致局部 pH 升高, OH⁻与游离 的 Mg^{2+} 和 La³⁺结合生成沉淀, 具体反应式如下:

$$Mg^{2+}+2 OH = Mg(OH)_2 \downarrow$$
 (3)

$$La^{3+}+3 OH = La(OH)_{3} \downarrow$$
 (4)

在膜层老化干燥过程中,有可能会发生脱水 反应,生成对应的氧化物:

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$
 (5)

$$2 \text{ La}(\text{OH})_3 = \text{La}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (6)

3 结 论

(1) AZ31B 镁合金经镧盐转化液成膜处理 后,在表面生成一层致密的保护膜,不同成膜时 间处理下表面存在大小不一的裂纹,其中 30 min 的膜层最密实,裂纹最少。

(2) 点滴试验结果和电化学结果均表明,单 一镧盐转化膜能够极大地提高镁合金的耐蚀性, 在成膜时间为 30 min 时,镁合金试样的耐蚀性最 好。此时点滴时间最长,自腐蚀电流密度仅为 8.299×10⁻⁹A/cm²,相对镁合金基体下降了 4 个 数量级,其自腐蚀电位正移了 943 mV;电化学交 流阻抗谱及其拟合结果同样显示成膜时间为 30 min 时,其阻抗值最大,这 3 种测试结果具有 一致性。

(3) EDS 结果表明镧盐转化膜的主要成分为 La 和 O 元素;XRD 扫描结果显示膜层的主要 组成是 La(OH)₃;这说明镧盐转化膜的成分主要 是 La(OH)₃或还含有部分镧的氧化物。

参考文献

 [1] 吴国华,陈玉狮,丁文江. 镁合金在航空航天领域研究 应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22, 71(3): 16-27.

WU G H, CHEN Y S, DING W J. Current research, application and future prospect of magnesium alloys in aerospace industry[J]. Manned Spaceflight, 2016, 22, 71(3): 16-27 (in Chinese).

- [2] LV Y Y, ZHANG L F. Corrosion and protection of magnesium alloys[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1120– 1121: 1078–1082.
- [3] 龚沛,曹学军,宁韶奇,等.不同环境对 AZ61 镁合金大 气腐蚀的影响[J].中国表面工程,2015(5):129-134.
 GONG P, CAO X J, NING S Q, et al. Influence of different environments on atmospheric corrosion of AZ61 magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2015(5): 129-134 (in Chinese).

- [4] 边风刚,李国禄,刘金海,等. 镁合金表面处理的发展现 状[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 1-4.
 BIAN F G, LI G L, LIU J H, et al. Development of surface treatment for magnesium alloys[J]. Journal of Materials Protection, 2002, 35(3): 1-4 (in Chinese).
- [5] 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 W Q, SHAN D Y, HAN E H, et al. Development of surface treatment for magnesium alloys[J]. Journal of Materials Protection, 2002, 35(2):12-14 (in Chinese).
- [6] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275–288.
- [7] 匡娟,李壮壮,巴志新,等. 镁合金表面稀土转化膜工艺研究进展[J]. 铸造技术, 2016, 37(4):679-682.
 KUANG J, LI Z Z, BA Z X, et al. Research progress of rare earth conversion coating technology on magnesium alloys[J].
 Foundry Technology, 2016, 37(4):679-682 (in Chinese).
- [8] 张丽丽,王桂香,董国君,等. 镁合金双稀土转化膜及其耐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(12): 1-4.
 ZHANG L L, WANG G X, DONG G J, et al. Study on double rare earth conversion coatings and corrosion resistance of magnesium alloys [J]. Journal of Materials Protection. 2008, 41(12): 1-4 (in Chinese).
- [9] 王继敏,陈琳,王宁宁,等.时效对 AZ63 镁合金稀土 镧-铈转化膜耐孔蚀性能的影响[J].材料保护,2013, 46(8):5+21-23+36.
 WANG J M, CHEN L, WANG N N, et al. Effect of aging on

pitting corrosion resistance of rare earth La -Ce conversion coating of AZ63 magnesium alloy [J]. Journal of Materials Protection, 2013, 46(8): 5+21-23+36 (in Chinese).

- [10] 金亚旭,董必坚,房大庆,等. 镁合金表面稀土转化膜的 磷酸盐致密化及性能[J]. 稀有金属材料与工程,2017,46(10):329-332.
 JIN Y X, DONG B J, FANG D Q, et al. Phosphate densification and properties of rare earth conversion coatings on the surface of magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and
- Engineering, 2017, 46 (10): 329-332 (in Chinese).
 [11] 邹忠利,薛同,陈炜晔,等.成膜时间对 AZ31B 镁合金 Mn-Y 转化膜的影响[J].稀土, 2019, 40(2): 104-112.
 ZOU Z L, XUE T, CHEN W Y, et al. Influence of conversion time on Mn-Y conversion coating for AZ31B magnesium alloys[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(2): 104-112 (in Chinese).

- [12] 邹茂华,李凌杰,雷惊雷,等. 镁合金表面镧、钐稀土防 护膜研究[J]. 中国稀土学报,2009,27(3):375-378.
 ZOU M H, LI L J, LEI J L, et al. Lanthanum and samarium protective coatings on magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2009, 27(3):375-378 (in Chinese).
- [13] 杨黎晖,李峻青,蔺存国,等. 镁合金镧转化膜的研究
 [J]. 电镀与环保, 2010(3): 36-38.
 YANG L H, LI J Q, LIN C G, et al. Study on lanthanum conversion film of AZ31 magnesium alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2010(3): 36-38 (in Chinese).
- [14] 李凌杰,王莎,章雪萍,等. AZ31 镁合金表面镧转化膜的形成机制[J].中国稀土学报,2010,28(1):80-84.
 LI L J, WANG S, ZHANG X P, et al. Formation mechanism of lanthanum conversion coatings on AZ31 magnesium alloys
 [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2010, 28(1):80-84 (in Chinese).
- [15] 白丽群,钱建刚,舒康颖,等.镁合金稀土镧化学转化工 艺研究[J].腐蚀与防护,2009,30(7):466-469.
 BAILQ,QIANJG,SHUKY, et al. Rare earth lanthanum conversion treatment of magnesium alloy[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(7): 466-469 (in Chinese).
- [16] JAYARAJ J, RAJESH K R, AMRUTH RAJ S, et al. Investigation on the corrosion behavior of lanthanum phosphate coatings on AZ31 Mg alloy obtained through chemical conversion technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019 (784): 1162-1174.
- [17] 白丽群,舒康颖,郭敏,等. 预处理对镁合金镧转化膜及 耐腐蚀性能的影响[J]. 中国稀土学报,2008,26(5): 592-597.
 BAILQ,SHUKY,GUOM, et al. Influence of pretreat-

ment on lanthanum conversion coating and corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2008, 26(5): 592–597 (in Chinese).

[18] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,
 2006.
 SONG G L. Corrosion and protection of magnesium alloy[M].

Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

[19] 杜军,盘艳红,李文芳,等. 成膜时间对镁合金表面 Ce-Mn 转化膜组织及耐蚀性的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(17):4-8.

DU J, PAN Y H, LI W F, et al. Influence of processing time on microstructure and corrosion resistance of Ce-Mn conversion coating on magnesium alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(17): 4-8 (in Chinese).