

镁合金丝状腐蚀研究进展

王宏新¹, 于锦¹, 宋影伟²

(1. 沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870;

2. 中国科学院金属研究所 材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 目的 镁合金具有许多独特的性能及光明的应用前景, 但耐蚀性差制约了其发展。丝状腐蚀作为一种常见的局部腐蚀形态, 其破坏性非常大。结合国内外丝状腐蚀的研究成果, 从丝状腐蚀产生的原因及发展过程, 重点叙述了镁合金丝状腐蚀的特点、腐蚀机理, 以及腐蚀环境和微观结构对镁合金丝状腐蚀发展的影响规律。指出了镁合金丝状腐蚀阴极发生的是析氢反应, 且腐蚀丝具有折射生长、相随生长等特点; 腐蚀介质会优先吸附在自然形成氧化膜的缺陷处, 导致腐蚀萌生; 第二相、晶粒尺寸和表面处理等微观结构对腐蚀丝的发展有重要影响。同时总结了微区原位技术在镁合金丝状腐蚀研究中的应用, 并指出了微区原位技术和传统的腐蚀研究方法相结合是揭示镁合金丝状腐蚀机制的有效途径。最后, 对未来镁合金丝状腐蚀机理的研究进行了分析和展望。

关键词: 丝状腐蚀; 镁合金; 耐蚀性; 微区原位技术

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)12-0036-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.006

Research Progress of Filiform Corrosion on Magnesium Alloy

WANG Hong-xin¹, YU Jin¹, SONG Ying-wei²

(1. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: Magnesium alloy features in various unique properties and promising application prospect. However, its poor corrosion resistance has restrained its development. Filiform corrosion, as one of the common localized corrosion forms, has exhibited significant destructive effect. Combined with research results of filiform corrosion home and abroad, filiform corrosion characteristics, corrosion mechanisms and effect law of corrosion environment and microstructure on the development of filiform corrosion were highlighted in respect of intrinsic causes and development process of filiform corrosion. It was pointed out that the cathodic side was driven by hydrogen evolution reaction during the development of filament corrosion on magnesium alloy, and corrosion filaments featured in refraction growth, accompanying growth. Corrosive mediums preferentially adsorbed

收稿日期: 2016-02-21; 修订日期: 2016-04-07

Received: 2016-02-21; Revised: 2016-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471174); 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB632205)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171198) and National Key Basic Research Program of China (2013CB632205)

作者简介: 王宏新 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Biography: WANG Hong-xin (1992—), Female, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

通讯作者: 宋影伟 (1977—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Corresponding author: SONG Ying-wei (1977—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

on the defects with naturally formed oxide films and induced filiform corrosion. Microstructure including second phase, grain size and surface treatment had important effects on the development of corrosion filaments. Meanwhile, the application of in-situ local technique to the filiform corrosion study of magnesium alloy was summarized. It was indicated that the in-situ local techniques combined with traditional corrosion research methods was an efficient approach to reveal filiform corrosion mechanism of Mg alloy. Finally, the future research focus of filiform corrosion of Mg alloy was analyzed and expected.

KEY WORDS: filiform corrosion; magnesium alloy; corrosion resistance; in-situ local technique

镁合金有很多独特的优异性能,在航空、航天、军工、汽车工业、电子工业和生物医学等领域被广泛应用^[1-4]。但是,镁合金的电极电位很负,极易发生腐蚀,且腐蚀产物的保护能力差,这在很大程度上限制了它们的广泛使用^[5]。镁合金零部件的失效多是由局部腐蚀引起的,丝状腐蚀是一种常见的局部腐蚀形态,其破坏性和隐患性非常大。彻底解决镁合金的丝状腐蚀问题相对困难,但充分了解其丝状腐蚀的特点和腐蚀机理是减缓镁合金丝状腐蚀的前提和基础。

1921 年, Ackerman 提出了腐蚀丝的概念,但这一现象并没有引起科学界的广泛关注。1944 年, Sharman 正式将此现象命名为“丝状腐蚀”。直到 20 世纪中期,随着科学水平的提高,学者们对丝状腐蚀现象有了新的认识。如 1952 年, Hoar 提出了腐蚀丝明显地被分为阴极区和阳极区; 1953 年, Van Loo 等报道了涂膜样品在大气湿度为 65%~95% 时具有明显的丝状腐蚀,他们认为丝状腐蚀能否继续向前延伸取决于活性头前区的阳极与后区的阴极之间的氧浓差,即氧的浓度决定了腐蚀丝的走向^[6]。我国对丝状腐蚀的研究起步相对较晚,直到 20 世纪 60 年代,在钢质药筒的涂膜下发现了丝状腐蚀,引起了各方面的广泛关注,

并投入了大量的人力、物力集中对丝状腐蚀产生的原因和腐蚀机理进行了研究,获得了许多创新性观点^[7-9]。目前,针对镁合金的丝状腐蚀行为研究已经开展了大量工作,并取得了许多规律性的结果。

1 镁合金丝状腐蚀

1.1 丝状腐蚀的特征

许多研究表明,丝状腐蚀多发生于有保护性的涂层下,而未经涂覆的纯镁^[10-11]、Mg-Zn-Y-Al^[12]、Mg-8Li^[13]、Mg-Al-RE-Mn^[14]和 Mg-5Zn^[15]等镁合金,浸泡在氯化钠溶液中都能发生丝状腐蚀。其原因是镁合金的化学性质比较活泼,在空气中,其表面就能自发形成具有一定保护性的氧化膜^[16-19],具备了腐蚀微电池的形成条件^[20]。涂膜下的丝状腐蚀具有相似的生长规律,舒德学等^[9]研究了涂膜下铝合金丝状腐蚀具有折射生长、相随生长、合并生长及腐蚀丝枯死等特征(如图 1)。其他研究也发现,钢铁表面所形成的腐蚀丝踪迹宽约 0.2 mm,铝合金腐蚀丝宽约 0.5~1 mm,并以 0.15~0.4 mm/d 的速度扩展。

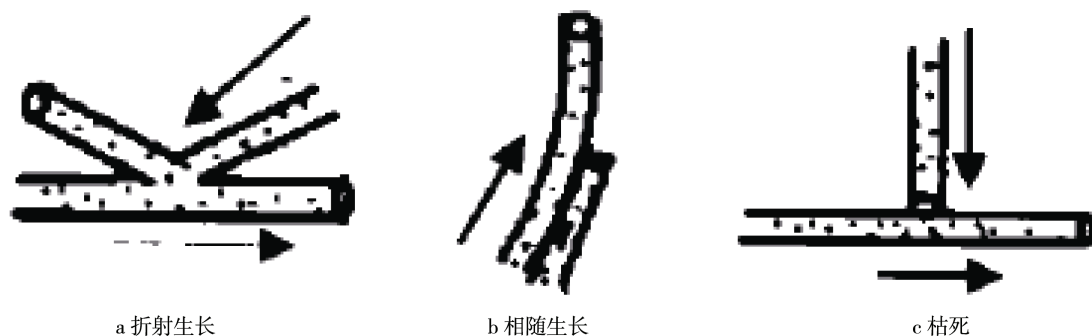


图 1 涂膜下铝合金的丝状腐蚀发展示意^[9]

Fig.1 The sketch map for the development of filiform corrosion on aluminum alloy coated with film:(a) refraction growth, (b) growth go hand in hand, (c) exsiccation

与传统的丝状腐蚀相比,镁合金所形成的丝状腐蚀具有如下特点:Mg-8Li合金在0.1 mol/L NaCl溶液中形成的腐蚀丝宽约为10 μm ,腐蚀丝的发展速度为6 $\mu\text{m/s}$ ^[13];而纯镁在0.01 mol/L NaCl溶液中形成的腐蚀丝宽约为0.01~0.03 mm,腐蚀丝的生长速度约为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ ^[21]。此外,腐蚀萌生后,随着反应的进行,腐蚀丝在表层沿着某个路径向前延伸,形成一条细长的腐蚀沟槽(而不是向基体纵深发展,如图2即为镁合金的丝状腐蚀形貌),使金属表面处于活性状态。G. Williams等^[22]通过原位观察发现腐蚀反应只在丝头处进行,丝头有氢气析出,而丝尾是腐蚀反应后留下的腐蚀痕迹或腐蚀产物。当一条发展的腐蚀丝遇到另一条腐蚀丝时,它将停止或改变原来的方向继续发展,当腐蚀丝聚集在整个样品表面时,导致全面腐蚀。

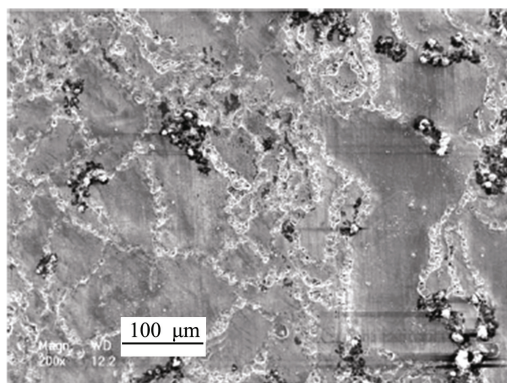


图2 Mg-8Li镁合金浸泡在0.1 mol/L NaCl溶液中24 h呈现的丝状腐蚀形貌^[13]

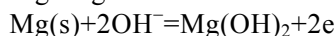
Fig.2 Filiform corrosion morphology of Mg-8Li alloy immersed in 0.1 mol/L NaCl for 24 h

1.2 丝状腐蚀的机理

经典丝状腐蚀机制认为腐蚀丝是由酸化的活性丝头和碱化的惰性丝尾组成,丝状腐蚀引发后能否向前发展取决于活性区前端的阳极与后区的阴极之间的氧浓差,即氧的浓度决定了腐蚀丝的走向。S. Labaugh等^[6]认为不同氧浓度之间的丝头和丝尾的差异约为0.2 V。可见,经典的丝状腐蚀认为形成了氧浓差电池,阴极发生氧的还原反应^[8]。但是对于镁合金而言,腐蚀过程中阴极发生的是析氢反应,氧的存在对镁合金的丝状腐蚀并没有影响^[23]。也有研究表明^[21],具有明显丝状腐蚀特征的镁合金浸泡在氯化钠溶液中,在腐蚀丝发生前会有很长时间的诱导期,当诱导期结束后,腐蚀丝将以很快的速度进行扩展。Geraint Williams等^[21]通过

原位观察纯镁在盐水中的腐蚀行为,提出了腐蚀丝的发展是由腐蚀微电池引起的,其头部为阳极,而腐蚀丝尾为阴极,并设计了镁合金在氯化钠溶液浸泡下丝状腐蚀扩展的机理模型(图3),该模型认为,随着腐蚀丝的延伸,被腐蚀的区域作为阴极,与腐蚀丝前端的镁基体发生电耦合作用,导致阳极镁发生溶解反应,腐蚀反应如下:

阳极反应:



阴极反应:



总反应:



阴极未被腐蚀的区域发生析氢反应(式(2)),而丝头作为阳极,发生镁的溶解反应,导致表面氧化膜被破坏。与此同时,丝头处的镁基体转变为腐蚀产物 Mg(OH)_2 ,在腐蚀产物的沉积下,失去阳极活性,转为惰性阴极,与氧化膜层下未发生腐蚀的镁基体组成新的腐蚀微电偶对导致丝状腐蚀不断向前扩展。

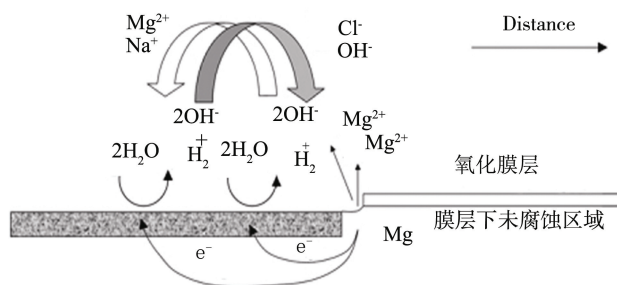


图3 镁合金浸泡条件下丝状腐蚀扩展机理模型示意图^[21]

Fig.3 Schematic representation of magnesium FFC under immersion condition^[21]

1.3 丝状腐蚀的影响因素

大量研究表明,镁合金丝状腐蚀与腐蚀介质、微观结构、表面自然形成的氧化膜和腐蚀产物膜密切相关^[24-26]。首先,腐蚀介质会优先吸附在表面自然形成氧化膜的缺陷处,导致腐蚀萌生。其次,镁合金在微观结构上是不均匀的,如析出相、合金元素分布的不均匀等,导致镁合金的电化学不均匀性。如果这些微观结构的不均匀区域沿水平方向分布,腐蚀在这些位置萌生后就可能沿水平方向发展。下面将重点介绍环境和微观结构对镁合金丝状腐蚀的影响。

1.3.1 环境因素

环境条件对丝状腐蚀的发生和发展具有重要影响。一般认为相对湿度对丝状腐蚀的影响比较大,大多数学者认为相对湿度为 60%~95%更易于丝状腐蚀的发展,尽管相对湿度和腐蚀速率的关系也受腐蚀体系内其他因素的影响,但是 RH 值在 80%~85% 被广泛地认为是丝状腐蚀发展的最佳湿度^[6,27]。Van Loo 等^[6]认为随相对湿度的增加,腐蚀丝的迹线也随之变宽。大气中具有腐蚀性的离子如 Cl^- 、 SO_2 等对丝状腐蚀发展具有促进作用。舒德学等^[9]将铸铝放置在海盐粒子不同的腐蚀环境中发现,腐蚀丝的发展并没有因氯离子浓度的升高而加速发展。而 G. Williams 等^[22]将 AZ31 镁合金在不同的氯化钠溶液中进行 OCP 测试发现,在氯化钠溶液浓度比较高的环境中电位优先发生突变,即高的氯离子浓度能加快腐蚀。因此,关于腐蚀环境对丝状腐蚀的影响,并没有一致的结论,而氯离子浓度对腐蚀丝的发展还需进一步研究。

1.3.2 基体的微观结构

除环境因素外,镁合金的丝状腐蚀与微观结构和表面处理等许多因素有关^[28]。镁合金微观结构对丝状腐蚀发展的影响主要体现在第二相方面。Pardo 等^[29]将 AZ31、AZ80 和 AZ91D 镁合金浸泡在 3.5%NaCl 溶液中进行研究,由于镁基体与 β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 形成腐蚀微电偶而对优先发生腐蚀。宋光玲等^[30-31]认为在腐蚀过程中,AZ 系列的镁合金 β 相即可作为微阴极加速腐蚀,又可作为腐蚀屏障阻碍腐蚀的扩展。宋影伟等^[32]通过对比 Mg-8Li 和 Mg-Zn-Y-Zr 合金发现,两种合金由于第二相和基体相的差异,导致腐蚀丝具有不同的发展方向。在 Mg-8Li 合金中,第二相与镁基体的电化学性质差异较小,腐蚀丝在镁基体与第二相边界萌生后会穿过第二相继续向前发展,而 Mg-Zn-Y-Zr 合金的腐蚀丝局限在镁基体相内部发展,终止于第二相处。此外,微观结构也体现在晶粒尺寸上,如快速凝固有利于提高镁合金的耐腐蚀性。Michiaki Yamasaki 等^[12,33]通过改变凝固速度发现,更高的凝固速度有利于细化 Mg-Zn-Y-Al 的晶粒尺寸并能延缓腐蚀丝的出现。也有关于变形镁合金中丝状腐蚀研究的报道。陈等^[34]对比挤压时效板材 MB8 镁合金在盐水中的浸泡行为,发现横截面第二相粒子呈弥散分布,而腐蚀丝向四周扩展,但是纵截面第二相粒子呈带状分布,而

腐蚀丝呈带状长条形貌特征。还有研究证实^[10],丝状腐蚀的发展方向与基体晶粒取向、表面氧化膜等因素相关。这些都表明微观结构是影响腐蚀形态的重要因素。

1.4 微区原位技术在丝状腐蚀发展中的应用

对于镁合金丝状腐蚀的研究,使用传统的电化学和腐蚀形貌观察方法只能根据最终的腐蚀特征去推测相应的腐蚀机理,给出的结果是间接的和相对的,对局部的丝状腐蚀很难有深入认识。而微区电化学技术^[35]和电化学扫描探针显微镜等^[36]原位微区技术被广泛地应用到腐蚀与防护领域,从原位微观、亚微观角度揭示了镁合金发生腐蚀的过程和机理,为研究样品的单一活性区或缺陷等局部腐蚀提供了有效手段^[37-39]。

微区电化学测试技术能够区别材料的微区电化学和离子浓度差异,据此可以确定丝状腐蚀的阴阳极位置及丝状腐蚀中腐蚀微电池的动态演化过程。而电化学扫描探针显微镜可以在液体环境下原位观察腐蚀过程中原子尺度的形貌变化。现已有采用原位微区技术对镁合金丝状腐蚀行为的报道。Lamaka^[40]和 Williams 等^[41]使用 SVET 和 SIET 测量了镁合金丝状腐蚀过程电流、pH 和离子浓度的变化,据此确定了腐蚀的阴阳极位置。Schmutz 等^[9]采用原子力显微镜研究了纯镁在铬酸溶液中的丝状腐蚀形貌和电位分布。但是现有的研究结果仍然不能很好地解释丝状腐蚀的生长过程,其原因是:1) 腐蚀微电池的控制步骤。Williams 等^[22]认为阴极析氢速度的快慢极大地影响腐蚀速率,是镁合金丝状腐蚀的控制步骤,而 Lunder^[42]通过外加电位发现 AZ91 镁合金的丝状腐蚀加剧,认为阳极是腐蚀的控制步骤。2) 局部腐蚀阳极区的 pH 值。Lamaka 等^[40]通过 SVET 测量发现腐蚀阳极区为酸性,认为是由于镁离子水解酸化导致,而 Williams 等^[41]根据 Mg^{2+} 的水解常数计算得出, Mg^{2+} 水解不会形成酸性环境,而是由于氯离子的迁移进入阳极区加速了腐蚀。可见,这些因素如何影响镁合金丝状腐蚀的过程还需进一步研究。

微区原位技术虽然能够实现对镁合金丝状腐蚀的电流、pH 值和镁离子浓度等微区腐蚀特征的研究,但是它不能获得腐蚀坑的深度、形状等相对宏观、统计的信息,传统的腐蚀研究方法正好可以解决这些问题。因此,微区原位技术与传统

的腐蚀研究方法相结合,可以取长补短,实现优势互补。

1.5 镁合金丝状腐蚀的防护

根据镁合金的特点,提高镁合金耐蚀性的方法包括调整镁合金的微观结构和表面处理两大类^[43—46]。也有关于抑制镁合金丝状腐蚀的报道,如 Nobuyo-shihara 等^[47]将纯度不同的两种纯镁合金及 AZ31B、AZ91D 分别浸泡在 0.1 mol/L NaCl 溶液中,结果表明,与高纯镁(纯度为 99.9999%, 6N-Mg)及 AZ91D 相比,纯镁(纯度为 99.96%, 3N-Mg)和 AZ31B 更易发生丝状腐蚀,这表明纯度更高的镁合金具有更好的耐蚀性。此外,转化膜也是提高镁合金耐蚀性的有效方法, Song 等^[48]认为磷酸钙转化膜能抑制镁合金丝状腐蚀的发展。可见,微观结构的优化、适宜的使用环境及表面处理等因素可以有效地抑制镁合金丝状腐蚀的发展。

2 展望

Mg 和 Mg 合金的丝状腐蚀是一个十分复杂和相对较快的过程。要改变镁产业的现状,必须解决耐蚀性差的问题。丝状腐蚀是其中一种常见的局部腐蚀形态,如果镁合金丝状腐蚀的发展源头得到抑制,将能极大地改善镁合金的耐蚀性。但对于镁合金的丝状腐蚀机制而言,适用于其他材料的经典丝状腐蚀机制并不能解释镁合金中腐蚀丝沿水平方向发展的驱动力,这些是需要深入研究的问题。推理可知,如果丝头两侧是惰性的而丝头前端是活性的,丝状腐蚀就会沿着相应路径发展。丝头前端成为活性区的原因包括:1)腐蚀介质在该处聚集;2)该处属于镁合金微观结构、氧化膜的活性区。为了澄清这些因素,科学工作者需要对镁合金的微观结构、表面膜及腐蚀介质的影响有所了解。腐蚀介质的浓度和种类会影响腐蚀速率,表面自然形成的氧化膜和腐蚀产物膜将会影响腐蚀介质的吸附和传输,微观结构会影响腐蚀微电池的形成。如果将这些因素予以澄清,将能够揭示丝状腐蚀沿水平发展的驱动力,并最终能够获得抑制镁合金丝状腐蚀的使用环境和最佳微观结构,促进镁合金的发展和应用。

参考文献

- [1] HENRY H, ALFRED Y, NAIYI L. Potential Magnesium Alloys for High Temperature Die Cast Automotive Applications: A Review[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2003, 18(5): 687—717.
- [2] 赵恽, 董刚, 赵博. 镁合金在航空领域应用的研究进展[J]. 有色金属工程, 2015(2): 23—27.
ZHAO Yi, DONG Gang, ZHAO Bo. Research Progress of Magnesium Alloy Application in Aviation Manufacturing[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015(2): 23—27.
- [3] 张佳, 宗阳, 付彭怀, 等. 镁合金在生物医用材料领域的应用及发展前景[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 29(13): 5747—5750.
ZHANG Jia, ZONG Yang, FU Peng-huai, et al. Application and Development Prospect of Magnesium Alloy as Biomedical Materials[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research July, 2009, 29(13): 5747—5750.
- [4] KULEKCI M K. Magnesium and Its Alloys Applications in Automotive Industry[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2007, 39(9): 851—865.
- [5] 王新印, 周雅茹, 张鉴清, 等. 镁及镁合金析氢的研究现状[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 129—141.
WANG Xin-yin, ZHOU Ya-ru, ZHANG Jian-qing, et al. Research Status of Hydrogen Evolution During Magnesium Alloy's Corrosion Process [J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 129—141.
- [6] BAUTISTA A. Filiform Corrosion in Polymer-Coated Metals[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28: 49—58.
- [7] 朱祖芳. 建筑铝型材聚合物膜下的丝状腐蚀 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(6): 255—256.
ZHU Zu-fang. Filiform Corrosion on Aluminum Profile for Architectural Application [J]. Corrosion and Protection, 1999, 20(6): 255—256.
- [8] 王过之. 涂膜下丝状腐蚀的研究 [J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(5): 3—6.
WANG Guo-zhi, Research of Filiform Corrosion Under Coating Film [J]. Paint Coating and Electroplating, 2006, 4(5): 3—6.
- [9] 舒德学, 皮玉龙, 罗勇. 涂膜下铝合金的丝状腐蚀[J]. 装备环境工程, 2004, 1(3): 1—5.
SHU De-xue, PI Yu-long, LUO Yong. Filiform Corrosion of Aluminium Alloy Under Coating Film[J]. Equipment Environmental Engineering, 2004, 1(3): 1—5.
- [10] SCHMUTZ P, GUILLAUMIN V, LILLARD R S, et al. Influence of Dichromate Ions on Corrosion Processes on

- Pure Magnesium[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(4): B99—B110.
- [11] HIROMOTO S, YAMAMOTO A, MARUYAMA N, et al. Influence of pH and Flow on the Polarisation Behaviour of Pure Magnesium in Borate Buffer Solutions [J]. Corrosion Science, 2008, 50(12): 3561—3568.
- [12] YAMASAKI M, IZUMI S, KAWAMURA Y, et al. Corrosion and Passivation Behavior of Mg-Zn-Y-Al Alloys Prepared by Cooling Rate-Controlled Solidification[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(19): 8258—8267.
- [13] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Corrosion Characterization of Mg-8Li Alloy in NaCl Solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1087—1094.
- [14] LIU N, WANG J, WU Y, WANG L. Electrochemical Corrosion Behavior of Cast Mg-Al-RE-Mn Alloys in NaCl Solution [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2550—2554.
- [15] SONG Y W, HAN E H, SHAN D Y, et al. The Effect of Zn Concentration on the Corrosion Behavior of Mg-xZn Alloys [J]. Corrosion Science, 2012, 65: 322—330.
- [16] GENEVIEVE B, NADINE P. The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions [J]. Corrosion Science, 2001, 43: 471—484.
- [17] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Investigation of Surface Oxide Film on Magnesium Lithium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484: 585—590.
- [18] SONG Y W, HAN E H, DONG K H, et al. Microstructure and Protection Characteristics of the Naturally Formed Oxide Films on Mg_xZn Alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 72: 133—143.
- [19] WANG L, SHINOHARA T, ZHANG B P. XPS Study of the Surface Chemistry on AZ31 and AZ91 Magnesium Alloys in Dilute NaCl Solution [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5807—5812.
- [20] SONG G L, CAO C N. On the Linear Response of a Passivated Metallic Electrode to Potential Step Perturbation [J]. Corrosion Science, 1992, 33(3): 413—423.
- [21] WILLIAMS G, GRACE R. Chloride-Induced Filiform Corrosion of Organic-Coated Magnesium[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1894—1903.
- [22] WILLIAMS G, LLWYD P H, GRACE R. The Localised of Mg Alloy AZ31 in Chloride Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique [J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 489—501.
- [23] SONG G L, CAO C N. Influence of Microstructure on the Corrosion of Diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1998, 41(2): 249—273.
- [24] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015(1): 78—84.
- ZHANG Xin, ZHANG Kui. Magnesium Alloy Corrosion Behavior and Mechanism Were Reviewed[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015(1): 78—84.
- [25] LIU M, SCHMUTZ P, UGGOWITZER P J, et al. The Influence of Yttrium (Y) on the Corrosion of Mg-Y Binary Alloys[J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3687—3701.
- [26] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Influence of Heat Treatment and Surface Conditioning on Filiform Corrosion of Aluminium Alloys AA3005 and AA5754[J]. Corrosion Science, 2001, 43(12): 2359—2377.
- [27] LINDSTRÖM R, JOHANSSON L G, THOMPSON G E, et al. Corrosion of Magnesium in Humid Air [J]. Corrosion Science, 2004, 46(5): 1141—1158.
- [28] 宋光龄. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业, 2006.
- SONG Guang-ling. Magnesium Alloy Corrosion and Protection [M]. Beijing: The Chemical Industry, 2006.
- [29] PARDO A, MERINO M C, COY A E, et al. Corrosion Behaviour of Magnesium/Aluminium Alloys in 3.5wt% NaCl [J]. Corrosion Science, 2008, 50(3): 823—834.
- [30] SONG G L, AMANDA L, BOWLES, et al. Corrosion Resistance of Aged Die Cast Magnesium Alloy AZ91D [J]. Materials Science and Engineering, 2004, A366(1): 74—86.
- [31] SONG G L. Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloy[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(7): 563—584.
- [32] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Effect of Second Phases on the Corrosion Behaviour of Wrought Mg-Zn-Y-Zr Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1830—1837.
- [33] IZUMI S, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Relation Between Corrosion Behavior and Microstructure of Mg-Zn-Y Alloys Prepared by Rapid Solidification at Various Cooling Rates [J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 395—402.
- [34] 陈明安, 刘俊, 程楠, 等. MB8 镁合金在盐水中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2013(6): 1489—1495.
- CHEN Ming-an, LIU Jun, CHENG Nan, et al. Corrosion Behavior of MB8 Magnesium Alloy in Saline Solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013(6): 1489—1495.
- [35] 续冉, 王佳, 王燕华. 扫描振动电极技术在腐蚀研究中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015(4): 375—360.
- XU Ran, WANG Jia, WANG Yang-hua. Scanning Vibrating Electrode Technique Used in the Research Field of Corrosion Protection, 2015(4): 375—360.
- [36] IZQUIERDO J, NAGY L, GONZÁLEZ S, et al. Reso-

- lution of the Apparent Experimental Discrepancies Observed Between SVET and SECM for the Characterization of Galvanic Corrosion Reactions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 27: 50—53.
- [37] KLUSMANN E, SCHULTZE J W. pH-Microscopy: Technical Application in Phosphating Solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(20—22): 3325—3332.
- [38] DING H, HIHARA L H. Localized Corrosion Currents and pH Profile over B4C, SiC, and Al₂O₃ Reinforced 6092 Aluminum Composites [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(4): B161—B167.
- [39] CHEN J, WANG J Q, HAN E-H, et al. In Situ Observation of Pit Initiation of Passivated AZ91 Magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(3): 477—484.
- [40] LAMAKA S V, KARAVAI O V, BASTOS A C, et al. Monitoring Local Spatial Distribution of Mg²⁺, pH and Ionic Currents[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(2): 259—262.
- [41] WILLIAMS G, NEIL MCMURRAY H. Localized Corrosion of Magnesium in Chloride-Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(7): C340—C349.
- [42] LUNDER Q. Corrosion Morphologies on Magnesium Alloy AZ91[J]. *Werkstoffe and Korrosion* 1994, 45: 331—340.
- [43] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical Coatings on Magnesium Alloys—A Review [J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8: 2442—2455.
- [44] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 74—79.
DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation Technology on Magnesium Alloys[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(3): 74—79.
- [45] POMMIERS S, FRAYRET J, CASTETBON A, et al. Alternative Conversion Coatings to Chromate For the Protection of Magnesium Alloys [J]. *Corrosion Science*, 2014, 84: 135—146.
- [46] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. *表面技术*, 2011, 40(2): 86—90.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application and Surface Treatment Research Progress of Magnesium Alloys[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(2): 86—90.
- [47] HARA N, KOBAYASHI Y, KAGAYA D, et al. Formation and Breakdown of Surface Films on Magnesium and Its Alloys in Aqueous Solutions [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(1): 166—175.
- [48] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. A Novel Phosphate Conversion Film on Mg–8.8Li Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(9): 1107—1111.