

特约专栏

镁合金的腐蚀与防护研究进展

王福会, 杜克勤, 张 伟

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 镁合金以质轻、结构性能优异、以及易于回收等众多优点成为装备制造业轻量化发展的首选材料; 而且, 无论在储量、特性、应用范围、循环利用、以及节能环保等方面和钢铁相比, 均具有非常明显的优势。首先介绍了镁合金在近代工业发展中的作用以及现实应用存在的主要问题, 然后对镁合金的腐蚀机理、各种因素对镁合金腐蚀性能的影响以及新型稀土镁合金的电化学腐蚀行为进行了综述。最后简要介绍了几种比较有发展前景的镁合金表面防护技术, 并概述了镁合金腐蚀与防护研究未来的发展方向。

关键词: 镁合金; 腐蚀机理; 防护技术;

中图分类号: TG 146. 2; TE 980 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 3962(2011)02 - 0029 - 06

Progress in Research of Corrosion and Protection of Magnesium Alloys

WANG Fuhui, DU Keqin, ZHANG Wei

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Being light and easy of recycling, magnesium alloys have become the preferred materials for lightweighting in equipment manufacturing industry owing to their excellent structural performance and many other advantages; and compared to steel, magnesium alloys have distinct advantages in terms of reserves, properties, application recycling, energy-saving, and environmental protection. Firstly, the role of magnesium alloys in modern industry development and major problems appeared in practical application of magnesium alloys were introduced, and then the corrosion mechanism of magnesium alloy, effects of various factors on the corrosion behavior of magnesium alloys, and the electrochemistry corrosion mechanism of novel rare earth magnesium alloy were summarized. Finally, several prospective surface treatment technologies of magnesium alloys were briefed, and the future development trends of magnesium's corrosion and protection were put forward.

Key words: magnesium alloy; corrosion mechanism; protection technology

1 前 言

资源消耗和环境污染已成为 21 世纪人类可持续发展面临的首要问题。镁合金以质轻、结构性能优异以及易于回收等众多优点成为装备制造业轻量化发展的首选材料; 而且, 无论在储量、特性、应用范围、循环利用、以及节能环保等方面和钢铁产业相比, 镁合金均具有非常明显的优势。据预测, 随着镁合金应用技术和价格两大瓶颈的突破, 全球镁合金用量将以每年 20% 的幅度快速增长, 这在近代工程金属材料的应用中是前所未有的^[1]。大规模开发和利用镁合金的时代已经到来, 它必将成为未来产业革命可持续开发资源的核心。

然而, 由于镁的化学性质十分活泼, 标准电极电位

很负 (-2.36 V SCE)^[2], 导致镁合金的耐腐蚀性很差, 在腐蚀性介质中很容易发生严重的腐蚀; 并且, 镁合金的表面膜疏松多孔, MgO 的 PBR 值为 0.81^[3], 对基体保护能力差。不适用于大多数的腐蚀环境。因此, 迄今为止, 镁的应用仍然非常有限, 镁合金的腐蚀与防护问题越来越受到人们的重视。镁合金要大规模应用于工业, 必须选用或开发适当的合金或对镁合金进行各种表面处理, 采取一定的防护措施对镁合金构件进行保护。

在近几年的镁合金腐蚀与防护研究热潮中, 具有不同功能特性的镁合金表面防护技术被广泛地研究, 同时, 针对新型镁合金的成分、结构、组织形态等方面也展开了大量电化学腐蚀机理的研究。下面我们将简要介绍当前镁合金腐蚀与防护发展的现状。

2 镁合金电化学腐蚀行为及影响因素

镁合金腐蚀的直接原因是合金元素和杂质元素的引

入导致镁合金中出现第二相,在腐蚀性介质中,化学活性很高的镁基体很容易与合金元素和杂质元素形成腐蚀电池,诱发电偶腐蚀;此外,镁合金的自然腐蚀产物疏松、多孔,保护能力差,导致镁合金的腐蚀反应可以持续发展^[4]。

镁合金在潮湿的大气、土壤和海水中均会发生电化学腐蚀。镁合金的腐蚀与纯镁的腐蚀相近,以析氢为主,氢离子的还原过程和阴极析氢过电位对镁的腐蚀过程起重要作用。腐蚀过程的反应式为: $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow$ ^[5]。然而,镁合金的腐蚀具有特殊的电化学现象,即负差数效应。Mordike 认为阴极极化后,金属表面状况发生剧烈改变,与极化前相比差别很大,使镁合金的自腐蚀速率增加,出现负差数效应^[6]。李瑛等^[7]利用扫描隧道显微镜,在微观尺度下观察腐蚀界面形貌特征,发现在 pH = 11 的 1 mol/L NaCl 水溶液中,金属镁表面形成块状氧化物,阳极极化后块状氧化物尺度变小,保护作用降低,导致镁金属溶解出现负差数效应。由于镁的负差数效应是一个复杂的过程,对这一问题还有待深入研究和探索。当然,上述只是对镁合金腐蚀机理的概述,下面将具体讨论各种因素对镁合金的腐蚀性能的影响。

2.1 介质对镁合金的电化学腐蚀的影响

各种介质对镁合金耐蚀性的影响是不同的,了解介质对镁合金耐蚀性的影响规律,可以指导人们正确选择镁合金的工作、贮存和运输的介质环境。介质的 pH 值对镁的电位及耐蚀性影响很大。当 pH 为 3 ~ 11.5 时,镁的电位很低,基本保持在 -1.4 V 的水平上;当 pH < 3 时,镁的电位进一步降低,腐蚀速率急剧加快;当 pH > 11.5 时,镁的电位升高,腐蚀速率显著减慢^[8]。而且,溶液中不同离子对镁及镁合金的腐蚀作用不同。Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Br⁻ 和含有氯的氧化性的阴离子都会加速镁的腐蚀,原因是这些离子能够改变镁合金表面层的保护性能^[9]。空气中的 CO₂ 溶于水形成的 HCO₃ 也会对镁在溶液中的腐蚀行为产生影响^[10]。

此外,针对海洋环境,贾瑞灵等^[11]探讨了氯离子含量、附着盐粒 2 种特征环境因素对镁合金腐蚀行为的影响规律。研究表明:可溶盐下镁合金的腐蚀行为受可溶盐的潮解能力、水解能力和侵蚀能力的共同影响。其中 NaCl 和 NH₄Cl 2 种氯化物对镁合金的腐蚀较严重,(NH₄)₂SO₄ 和 Na₂SO₄ 2 种硫酸盐对镁合金的腐蚀较轻,且铵盐大于钠盐。张涛等^[12]建立了薄液膜下镁合金电化学腐蚀的噪声测量方法,用这种方法能够长期、准确地控制镁合金表面薄液膜的厚度以及研究薄液膜厚度对镁合金腐蚀行为的影响。

2.2 合金元素(成分与结构)对镁合金电化学腐蚀行为的影响

合金元素和杂质元素对镁合金的耐蚀性有显著的影响。Hanawalt 等研究了 14 种元素对二元镁合金在盐水中腐蚀速率的影响^[13]。发现 Fe, Ni, Cu 在浓度低于 0.2 % 时就明显加速腐蚀。而 Al, Sn, Cd, Mn, Si, Na, Pb 等,浓度达到 5 % 左右时,对腐蚀速率几乎没有什么影响。Fe 不能固溶于镁中,以金属 Fe 形式分布于晶界,成为有效阴极,降低了镁的耐蚀性。Ni, Cu 等在镁中溶解度极小,常和镁形成 Mg₂Ni / Mg₂Cu 等金属间化合物,以网状形式分布于晶界,使镁的腐蚀性能变差^[14]。此外,不同工艺条件下镁合金的组织结构不同,与金属模铸造相比,压铸 AZ91 镁合金的组织更为细小,并且铸件表面的组织与内部组织相比,β 相的组分更为连续,比例也最大。张涛等^[15]以铸态 AZ91D 合金(α + β 相)与 T4 固溶处理合金(α 相)在 1 mol/L NaCl 中的腐蚀为背景,通过测量动电位极化曲线、Mott-Schottky 曲线和不同电位下氢气析出速度,研究了 β 相(结构)对 AZ91D 镁合金腐蚀行为的影响。结果表明,β 相对 AZ91D 镁合金腐蚀行为起到 2 方面的影响:① H 原子扩散进入 β 相,使 AZ91D 合金的析氢速度减缓,负差数效应减弱;② β 相中的 H 原子在镁合金的腐蚀过程中会进入腐蚀产物膜(P 型半导体),发生离子化并放出自由电子,造成价带空穴密度降低,产物膜的耐蚀能力增强。

2.3 镁合金的组织形态(微晶和非晶)对镁合金腐蚀行为的影响

近年来,镁基非晶态合金由于具有非常高的抗拉强度、良好的韧性和耐蚀性,越来越受到重视。对纯镁、多相异质结晶的 Mg65Y10Cu25 合金及非晶态镁合金耐蚀性的对比研究表明,这几种材料的电化学特性有很大不同,非晶态镁合金的耐蚀性最好, Mg65Y10Cu25 合金次之,纯镁最差。非晶态镁合金的耐蚀性优于 Mg65Y10Cu25 合金的主要原因是: Mg65Y10Cu25 合金的组织不是非晶态组织,具有不均匀性,故非晶态镁合金比 Mg65Y10Cu25 合金有更强的钝化作用和耐蚀性^[16-17]。而且,发现非晶化改善了 Mg58.5-Cu31.5-Y10 合金表面氧化膜的化学稳定性,膜溶解速度成倍数降低,同时非晶化显著提高了镁合金的耐点蚀能力,在 6 mol/L NaCl 的碱性介质(pH = 14)中非晶合金无点蚀发生。而相应的铸态合金在 1.5 mol/L NaCl 的介质中发生严重的点蚀。

李瑛等^[18]通过溅射方法能够制备出微晶/纳米晶 AZ91D 和纯镁涂层,发现纳米化显著影响镁合金的腐蚀

行为, 提高了镁合金腐蚀产物膜的保护能力(图1)。机理分析表明, 对于铸态纯镁, 钝化膜生长过程为: 最初为溶解-沉积生长, 然后钝化膜发生破裂, 最后以离子迁移方式生长。对于微晶化的纯镁来说, 钝化膜生长过程为: 先为溶解-沉积生长, 然后以离子迁移方式生长, 没有出现钝化膜的破裂过程。微晶化使纯镁钝化膜中的载流子密度减小。同时, 微晶化造成纯镁钝化膜内缺陷扩散系数发生数量级地减小, 从而使得微晶化后纯镁的耐点蚀能力提高。

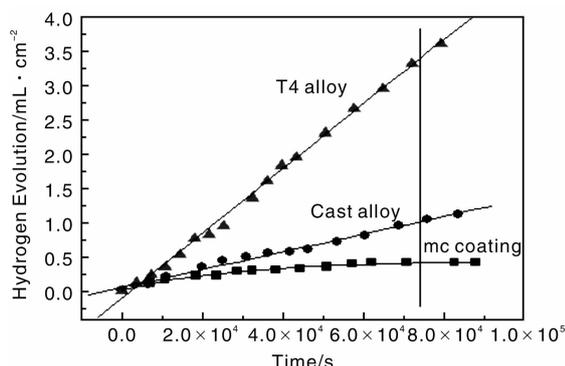


图1 镁合金在1 mol/L NaCl 溶液中析氢速度测量结果

Fig. 1 Hydrogen evolution rate of magnesium alloy in 1 mol/L NaCl solution

2.4 新型 Mg-Gd-Y-Zr 稀土镁合金腐蚀行为

上海交通大学等研制的新型 Mg-xGd-Y-Zr 稀土镁合金具有较高的抗拉强度、伸长率及抗腐蚀疲劳性能, 成为未来武器装备领域最有前途的镁合金材料, 所以, 研究新型 Mg-xGd-Y-Zr 稀土镁合金的电化学腐蚀行为对支撑高性能镁合金在重大领域中的应用具有重要的意义。目前, 郭兴伍等^[19-25]研究了稀土元素对镁合金在常温和高温条件下形成的氧化膜的稳定性和保护作用的影响; 揭示了影响氧化膜保护性能的关键因素以及阐明了合金元素对腐蚀性能的影响规律。其中, 研究了不同 Gd 含量对 Mg-xGd-Y-Zr 稀土镁合金腐蚀行为的影响, 发现合金的耐蚀性随着 Gd 含量从 6% 升高至 10% 时, 合金的耐蚀性能逐渐下降, 而当 Gd 含量从 10% 升高至 12% 时, 合金的耐蚀性能又有所升高^[23]。

另外, 该研究组^[24]采用场发射扫描电镜观察不同浸泡时间下 GW63K 合金表面腐蚀产物的产生及发展变化过程。研究表明, 腐蚀产物的形貌随浸泡时间的变化而不同, 在 5% NaCl 溶液中浸泡 60 min 之前为蜂窝状结构, 过了 60 min 后又变为多孔状结构。在腐蚀过程中, 第二相从 T6 状态合金中脱落的现象可以作为镁合金腐蚀中负差效应机理的有效证据。

3 镁合金的防护技术研究现状

针对镁合金自身的特点, 不同的研究者提出了不同的方法来提高镁合金的抗腐蚀性能, 这对实现镁合金大规模应用具有重要的意义。目前, 镁合金表面处理技术的研究和应用主要有以下几种。

3.1 化学转化涂层

镁合金的化学转化膜就是通过化学处理在合金表面形成由氧化物或金属化合物构成的钝化膜的处理工艺。目前, 化学转化膜以铬酸盐转化膜的防蚀效果最好, 这种方法主要采用铬酐或重铬酸盐。美国化学品 Dow 公司开发了一系列铬化处理液。著名的 Dow7 工艺采用铬酸钠和氟化镁, 在镁合金表面生成铬盐及金属胶状物, 这层膜起屏障作用, 减缓了腐蚀, 并有自修复能力^[26]。但是由于铬酸盐处理工艺中含 Cr⁺ 离子, 具有毒性, 污染环境, 且废液的处理成本高, 而且, 化学转化膜的耐磨性、耐蚀性不太好, 它只能减缓腐蚀速度, 并不能有效防止腐蚀。

3.2 有机涂层^[27]

有机物涂层是镁合金保护的一种常见方法。应用于镁合金表面的有机物涂层通常采用环氧树脂、乙烯树脂、聚氨酯以及橡胶等材料。也可以在镁合金上涂油脂、油漆、蜡和沥青等。但是单独的有机物涂层耐蚀性能有限, 结合力也较低, 只能用来作为短时间的防护处理, 或者在其它转化膜表面涂敷作为复合涂层。

3.3 化学镀镍涂层

在镁合金的表面可以通过电镀、化学镀、热喷涂等方法获得金属涂层。其中应用最广的是化学镀 Ni-P, 工艺简单, 镀液中不含氰化物, 逐渐受到重视。Sharma 等^[28]讨论了热传导性高的 ZM21 镁合金用碱式碳酸镍、次磷酸钠为还原剂的直接化学镀镍工艺。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。霍宏伟等^[29]在传统直接化学镀镍方法的基础上, 对镀液成分和操作进行改进, 在 AZ91D 镁合金表面得到了均匀、致密, 无明显表面缺陷的 Ni-P 涂层。国内有人在镁合金表面化学镀 Ni/电镀 Au, 这种涂层能经得起 -196 ~ 150℃ 的极端温度循环, 而且不会降低镀层的物理光学性能, 使镁合金具有了能满足航天要求的优良性能^[30]。但是, 由于镀层金属的电极电位远远大于镁, 如果镀层有通孔, 反而会加速基体的腐蚀。而且, 这样的工艺复杂、成本较高, 而且仅适合于形状简单零件的处理。

3.4 镁合金表面铝涂层

在镁合金表面制备结合力好、均匀致密的铝锰合金镀层不仅可以单独作为防护层使用, 而且可通过后续加

工处理进一步转化为更加耐蚀耐磨及高硬度的膜层,以提高镁合金表面的综合性能。张吉阜等^[31-32]在熔盐中对镁合金直接进行电镀铝实验。首先对镁合金进行预镀锌处理,以镀锌层作为镀铝前的过渡层。然后再进行熔盐电镀实验,结果表明,锌层代替了夹杂层成为了熔盐镀层与镁合金基体之间的中间层,涂层表现了良好的结合性能。而且,电镀铝锰合金后镁合金的腐蚀电位得到了很大的提高,说明材料的腐蚀热力学稳定性得到了提高。

3.5 微弧氧化及其复合涂层技术的发展

微弧氧化是最近发展起来的,被认为是最有前途的轻合金表面处理方法。同其它表面处理方法相比,具有工艺简单、处理效率高、工艺成本低、无污染等特点,符合当前清洁工业的发展要求。它结合电化学,热化学及等离子体化学等方法,在镁合金表面可原位形成陶瓷质的氧化膜,该陶瓷膜能极大地提高轻合金表面的硬度、耐磨性、耐腐蚀性和电绝缘性能等指标^[33-34]。目前,金属研究所等单位^[35-39]正在开发系列微弧氧化及其复合涂层技术。

3.5.1 微弧氧化膜致密化研究

针对镁合金微弧氧化过程中金属界面等离子及电化学反应的特点,王福会研究组通过认识关键工艺因素对氧化膜自身致密性及微结构的影响机制,实现了氧化膜微结构与性能的设计和制备。张伟^[36]等以KF作为主盐的新型电解液,通过控制不同工艺条件(使用添加剂和不同的电源控制模式),在AZ91D镁合金表面制备新型氟化物PEO陶瓷膜,其主要相组成为 MgF_2 和 $KMgF_3$,而传统PEO陶瓷膜中主要相组成为 MgO ,由于 $V_{MgF_2}/V_{Mg} = 1.41 > 1$, $V_{KMgF_3}/V_{Mg} = 1.98 > 1$, $V_{MgO}/V_{Mg} = 0.81 < 1$,因此,氟化镁或其复合物能够被成功地合成到PEO膜层当中,并且取代传统的氧化镁成为PEO膜层的主要相,大大降低了传统PEO膜层的孔隙率,进而提高了抗腐蚀能力,该氧化膜的自腐蚀电流达到 $10^{-8} A/cm^2$,盐雾实验接近1000 h。

3.5.2 微弧氧化陶瓷基复合涂层技术

微弧氧化膜(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)虽有良好的结合力、机械性能,但由于自身的微孔结构或不致密性,不能满足腐蚀防护的实际要求。如果采用传统的适用于较小孔径氧化膜的“封闭”方法,微弧氧化膜不能产生有效的“封闭”效果。针对微弧氧化膜结构特点,段红平^[37-39]系统研究了微弧氧化界面能量作用机制,在基本实现氧化膜孔隙结构设计控制的前提下,通过物理或化学方法引入有机聚合物形成的复合膜层。研究了微弧氧化工艺参数对微孔结构以及有机聚合物树

脂基质的影响,提出微弧氧化层与有机聚合物层具有最佳协同作用(防护性能、耐磨性能等)的涂层体系,开发了基于微弧氧化及其微孔结构的复合防护涂层技术。动电位极化曲线及电化学阻抗结果表明微弧氧化膜复合涂层具有最好的耐蚀性能,其自腐蚀电流达到 $10^{-9} A/cm^2$,盐雾实验达到2000 h。

3.5.3 微弧氧化/化学镀复合涂层技术

对镁合金进行化学镀处理,可获得较好的表面机械性能(硬度、耐磨性、抗机械损伤性等)。但镁合金直接化学镀存在较明显的技术问题:①化学镀层是阴极性的,一旦存在缺陷或损伤将引发严重的局部加速腐蚀破坏;②结合力较难保证。为解决镁合金的实际防护(如轮毂的防护及表面性能)要求,曾立云等^[40]在完善氧化膜孔隙结构设计控制的前提下,开发了一种新型PEO陶瓷膜表面自催化化学镀工艺,研究了自催化颗粒在氧化膜表面的分散性以及微孔结构物理化学配合特性,使化学镀镍涂层在膜层表面具有较快的生长速率,而且氧化膜完全将基体与镍磷层隔离防止阴极效应的发生。该复合涂层表现出优良的防护性能,耐盐雾时间达到1200 h以上,实现了耐磨性和抗刮伤性能的统一。孙硕等^[41]用廉价的 TiB_2 催化涂层取代钡活化工艺,制备了均匀、致密的阳极氧化膜/化学镀镍复合涂镀层, TiB_2 粉体和部分暴露的粉体是化学镀镍最初成核的催化活性点。化学镀镍层直接在催化层上生长,锯齿状的界面表明化学镀镍层与催化层和镍磷层之间具有良好的结合力。用拉开法测试的结合强度为40 MPa。表面显微硬度Hv为9000~10000 MPa;盐雾实验(ASTM B117)大于1000 h,具备实际应用的潜力。

4 总结与展望

我国是一个镁资源大国,可是我国的镁主要用于出口,附加值低。要改变我国镁业的现状,必须打破镁合金应用中的瓶颈,即解决镁合金耐腐蚀性差的问题,因此,我们必须加强镁合金腐蚀和防护的研究。当前在镁合金腐蚀研究方面应开展以下几方面的研究。①新型镁合金腐蚀机理与腐蚀规律研究。包括腐蚀动力学,阴极、阳极过程,钝化等方面的研究。②稀土第二相晶化、熔体净化以及准晶均匀化过程对材料的耐蚀性的影响规律,揭示耐蚀性提高的机理,为稀土镁合金研制、提升材料综合性能提供理论指导。③各种镁合金在自然环境(大气、海水、土壤)中腐蚀行为的研究,为镁合金结构件设计提供依据。在腐蚀防护技术方面,各种高效、经济、无污染的表面处理技术将是镁合金腐蚀与防护研究的重点发展方向。因为电镀和化学镀一般

都需要复合叠加才能达到所需的耐腐蚀性能, 因此开发无铬、无磷、无氟的绿色环保型化学氧化技术、微弧阳极氧化技术以及能抵抗恶劣环境的单层防护层技术是目前镁合金防护技术研究的主要发展方向。

参考文献 References

- [1] Zhang Dingfei(张丁非), Peng Jian(彭建), Ding Peidao(丁培道), *et al.* 镁合金资源、应用及其发展现状[J]. *Materials Review* (材料导报), 2008, 18(4): 72~77.
- [2] Dai Changsong(戴长松), Wu Yiyong(吴宜勇), Wang Danlong(王殿龙), *et al.* 镁及镁合金的化学镀镍[J]. *Ordnance Material Science and Engineering* (兵器材料科学与工程), 1997, 20(4): 35~38.
- [3] Birks N, Meier G H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals* (高温氧化导论)[M]. Zhao Gongtai(赵公台), Zhao Keqing(赵克清)译. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989.
- [4] Huo Hongwei(霍宏伟), Li Ying(李瑛), Wang Henan(王赫男), *et al.* 镁合金的腐蚀与防护[J]. *Materials Review* (材料导报), 2001, 15(7): 25~27.
- [5] Yang Qin(杨琴), Jiang Bin(蒋斌). 镁合金腐蚀与防护[J]. *Materials Review* (材料导报), 2007, 21(5A): 317~319.
- [6] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: Properties-Applications-Potential[J]. *Mater Sci Eng*, 2001, A302: 37~45.
- [7] Li Ying(李瑛), Song Guangling(宋光铃), Li Haichao(林海潮), *et al.* 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]. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 1999, 11(4): 202~208.
- [8] Wu Zhenning(吴振宁), Li Peijie(李培杰), Liu Shuxun(刘树勋), *et al.* 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. *China Foundry* (铸造), 2001, 50: 583~586.
- [9] Alves H, Koster U, Aghion E. Environmental Behaviour of Magnesium and Magnesium Alloy[J]. *Materials Technology*, 2001, 16(2): 110~126.
- [10] Genevieve Baril, Nadine Pebere. The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 471~484.
- [11] Jia Ruiling(贾瑞灵). *Under Sodium Chloride Contamination, the Mechanism of Action of Atmospheric Corrosion for Magnesium-Aluminum Alloy β Phase*(氯化钠污染条件下镁-铝合金的 β 相对其大气腐蚀行为的作用机制)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [12] Zhang Tao, Shao Yawei, Meng Guozhe, *et al.* Corrosion of Pure Magnesium under Thin Electrolyte Layers[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(27): 7921~7931.
- [13] Hanawalt J D, Nelson C E, Peloubet J A. Corrosion Studies of Magnesium and Its Alloys[J]. *Trans Am Ins Mining Met Eng*, 1942, 147: 273~299.
- [14] Zhu Zufang(朱祖芳). *Corrosion Resistance of Non-Ferrous Metals and Its Application* (有色金属的耐腐蚀性能及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 61~74.
- [15] Zhang Tao, Li Ying, Wang Fuhui. Roles of β Phase in the Corrosion Process of AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 1249~1264.
- [16] Gebert A, Wolff U, John A, *et al.* Corrosion Behavior of Mg65Y10Cu25 Metallic Galss[J]. *Sripta Materialia*, 2000, 43: 279~283.
- [17] Gebert A. Stability of the Bulk Galss-Forming Mg65Y10Cu25 Alloy in Aqueous Electrolytes[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, A299: 125~135.
- [18] Li Ying, Zhang Tao, Wang Fuhui. Effect of Microcrystallization on the Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 2845~2850.
- [19] Guo X W, Chang J W, He S M, *et al.* Application of Electrochemical Techniques to Characterization of the Corrosion Behaviors of GW63 Alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546~549: 571~574.
- [20] Chang Jianwei, Fu Penghuai, Guo Xingwu, *et al.* The Effects of Heat Treatment and Zirconium on the Corrosion Behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (w/%) Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 2612~2627.
- [21] Chang Jianwei, Fu Penghuai, Guo Xingwu, *et al.* Effect of Heat Treatment on Corrosion and Electrochemical Behaviours of Mg-3Nd-0.2Zn (w/%) Magnesium Alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546~549: 559~562.
- [22] Chang Jianwei, Guo Xingwu, Fu Penghuai, *et al.* The Relation between Heat Treatment and Corrosion Behaviour of Mg-3.0Nd-0.4Zr (w/%) Magnesium Alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17: 1152~1157.
- [23] Chang Jianwei, Guo Xingwu, He Shangming, *et al.* Investigation of the Corrosion for Mg-xGd-3Y-0.4Zr (x=6, 8, 10, 12, w/%) Alloys in a Peak Aged Condition[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 166~177.
- [24] Guo Xingwu, Chang Jianwei, He Shangming, *et al.* Investigation of Corrosion Behaviors of Mg-6Gd-3Y-0.4Zr Alloy in NaCl Aqueous Solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2570~2579.
- [25] Chang Jianwei, Guo Xingwu, Fu Penghuai, *et al.* Effect of Heat Treatment on Corrosion and Electrochemical Behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (w/%) Alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3160~3167.
- [26] Fumihiko S, Yoshihiko A, Takenori N. Corrosion Behavior of Magnesium Alloys with Different Surface Treatment[J]. *Journal of Japan Institute of Light Metal*, 1992, 42(12): 752~758.
- [27] Li Yue(李耀). *Research of the Organic Coating and Chemical Coating on Magnesium Alloy Surface*(镁合金表面有机涂层和化学镀层研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [28] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, *et al.* Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. *Metal Finishing*, 1998, 45

- (3): 10–17.
- [29] Ho Hongwei(霍宏伟), Li Ying(李瑛), Wang Fuhui(王福会). AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. *Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报), 2002, 22(1): 14–17.
- [30] Ambat R, Zhou W. Electroless Nickel-Plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters [J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 179: 124–134.
- [31] Zhang Jifu, Yan Chuanwei, Wang Fuhui, Electrodeposition of Al-Mn Alloy on AZ31B Magnesium Alloy in Molten Salts[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 4 926–4 923.
- [32] Zhang Jifu, Yan Chuanwei, Wang Fuhui. Corrosion Behaviors of Zn/Al-Mn Alloy Composite Coatings Deposited on Magnesium Alloy AZ31B (Mg-Al-Zn) [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55 (2): 560.
- [33] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Sinnebryukhov S L, *et al.* Antiscuff Coatings Obtained by Micro-Arc Oxidation Titanium Alloy [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, 73(1): 6–9.
- [34] Nie X, Leyland A, Song H W, *et al.* Thickness Effects on the Mechanical Properties of Micro-Arc Discharge Oxide Coatings on Aluminiumalloy[J]. *Surface and Coating Technology*, 1999, (116–119): 1 055–1 060.
- [35] Zhang Y J, Yan C W. Development of Anodic Film on Mg Alloy AZ91D[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201: 2 381–2 386.
- [36] Zhang Wei(张伟). *Research on the Preparation and Properties of PEO-Based Biological Functions and Protective Coatings* (基于 PEO 的生物功能性和防护性涂层的制备与性能研究)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [37] Duan H P, Du K Q, Yan C W, *et al.* Electrochemical Corrosion Behavior of Composite Coatings of Sealed MAO Film on Magnesium Alloy AZ91D [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 2 898–2 908.
- [38] Duan H P, Yan C W, Wang F H. Effect of Electrolyte Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, (52): 3 785–3 793.
- [39] Duan H P, Yan C W, Wang F H. Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Films on Magnesium Alloy AZ91D in Silicate Solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 5 002–5 009.
- [40] Zeng Liyun(曾立云). *Research on Micro-Arc Oxidation and Chemical Nickel Plating of AZ91D Magnesium Alloy* (AZ91D 镁合金微弧氧化及其化学镀镍研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2007.
- [41] Sun Shuo, Liu Jianguo, Yan Chuanwei, *et al.* A Novel Process for Electroless Nickel Plating on Anodized Magnesium Alloy[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 5 016–5 022.

Voiding Defects: New Technique Makes LED Lighting More Efficient

Light-emitting diodes (LEDs) are an increasingly popular technology for use in energy-efficient lighting. Researchers from North Carolina State University have now developed a new technique that reduces defects in the gallium nitride (GaN) films used to create LEDs, making them more efficient.

LED lighting relies on GaN thin films to create the diode structure that produces light. The new technique reduces the number of defects in those films by two to three orders of magnitude. “This improves the quality of the material that emits light,” says Dr. Salah Bedair, a professor of electrical and computer engineering at NC State and co-author, with NC State materials science professor Nadia El-Masry, of a paper describing the research. “So, for a given input of electrical power, the output of light can be increased by a factor of two—which is very big.” This is particularly true for low electrical power input and for LEDs emitting in the ultraviolet range.

The researchers started with a GaN film that was two microns, or two millionths of a meter, thick and embedded half of that thickness with large voids—empty spaces that were one to two microns long and 0.25 microns in diameter. The researchers found that defects in the film were drawn to the voids and became trapped—leaving the portions of the film above the voids with far fewer defects.

Defects are slight dislocations in the crystalline structure of the GaN films. These dislocations run through the material until they reach the surface. By placing voids in the film, the researchers effectively placed a “surface” in the middle of the material, preventing the defects from traveling through the rest of the film.

The voids make an impressive difference. “Without voids, the GaN films have approximately 1 010 defects per square centimeter,” Bedair says. “With the voids, they have 107 defects. This technique would add an extra step to the manufacturing process for LEDs, but it would result in higher quality, more efficient LEDs.”

The paper, “Embedded voids approach for low defect density in epitaxial GaN films,” was published online Jan. 17 by Applied Physics Letters.

(From North Carolina State University & physorg.com)