

铝及铝合金无铬钝化研究进展

崔珊, 安成强, 郝建军

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘 要: 铝合金可加工成各种板材、型材、铝铸件, 为了减少其在工业环境中的腐蚀损失, 需进行钝化处理。钝化常作为涂层的预处理步骤, 钝化膜能增强铝合金表面与有机涂层的结合力, 进一步提高涂层对基体的防护能力。目前无铬钝化主要是钼酸盐钝化、稀土盐钝化、锆/钛盐钝化及有机物钝化, 因此对这几种主要化学钝化法的研究进程及现状进行了综述。钼酸盐复配其他盐协同缓蚀, 能够获得更强的耐腐蚀性能。稀土盐中加入强氧化剂和成膜促进剂, 可以简化处理工艺, 降低腐蚀电流。锆、钛盐中加入有机物形成复合膜, 能够改善单一膜层的耐腐蚀性能, 提高与基体的结合力。硅烷在铝合金表面形成交联结构, 从而表现出良好的封闭效果。在硅烷中加入纳米粒子可以获得更好的膜层表面形貌, 加入稀土及其氧化物可提高耐腐蚀性能。硅烷两步法成膜过程中, 成膜次序不同能够获得不同的膜层物理性能和耐蚀效果。最后, 对未来无铬钝化工艺的研究方向进行了展望。

关键词: 铝及铝合金; 无铬钝化; 耐腐蚀性; 硅烷; 复合膜

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0063-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.010

Research Progress in Chromium-free Passivation of Aluminium and Aluminium Alloy

CUI Shan, AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: Aluminum alloy can be processed into a variety of sheets, profiles and aluminum casting. Passivation of aluminum alloy is required in order to reduce its corrosion damage in the industrial environment. Passivation is often used as a coating pretreatment step and the passivate film can enhance the adhesion strength between the aluminum alloy surface and the organic coating, further improving the protection ability of coating. At present, chromium-free passivation mainly includes molybdate passivation, rare earth salt passivation, zirconium/titanium salt passivation and organic passivation. In this paper, the research process and current situation of these main chemical passivation methods were summarized. Compounding of molybdate with other salts results in enhanced inhibition of corrosion leading to stronger corrosion resistance. Addition of strong oxidizer and film-forming promoter into rare earth salts can simplify the process and reduce the corrosion current. Adding organic matter to Zirconium and titanium salts to form composite films can improve the corrosion resistance of the single film layer and can improve the binding force with the matrix. Silane forms a crosslinking structure on the aluminum alloy surface, and showed a good sealing effect. Adding nanoparticles into silane can obtain better film surface morphology, whereas adding rare earth and

收稿日期: 2016-03-22; 修订日期: 2016-04-19

Received: 2016-03-22; Revised: 2016-04-19

作者简介: 崔珊 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: CUI Shan (1991—), Female, Master graduate student, Research focus: metal corrosion and protect.

通讯作者: 安成强 (1962—), 男, 教授, 主要从事表面技术、金属腐蚀与防护的教学与研究。

Corresponding author: AN Cheng-qiang (1962—), Male, Professor, Research focus: metal corrosion and protect, surface technology.

its oxides can improve the corrosion resistance. Altering the film forming order in the silane two-step film-forming process can get different membrane layer physical properties and corrosion resistance. Finally, the future research direction of chromium-free passivation technology was prospected.

KEY WORDS: aluminium and aluminium alloy; chromium-free passivation; corrosion resistance; silane; composite film

铝合金是工业上应用颇为广泛的金属结构材料,它具有一系列的优越性能,如密度低、强度高、塑性好、导电性和导热性良好、可加工、易于回收等^[1],广泛应用于航空航天、机械制造、电线电缆、汽车零部件及热交换器、食品包装等行业^[2-3]。但铝合金的耐蚀性差,表面生成的天然氧化膜对基体的防护能力较弱,因此铝合金产品在工业和海洋环境中易发生腐蚀,这制约了其在工业上的应用。为了提高铝合金表面的耐腐蚀性能,扩大应用范围,延长使用寿命,需要对铝及铝合金采取表面防护处理^[4]。此外,金属 Al 表面较光滑,若无表面预处理,有机涂层与基体金属间的结合力较差,不能满足铝工件的涂装工业需要,因此需采取适当的预处理工艺来提高涂层的附着力并改善表面形貌。

铝合金表面常用的处理方法有化学转化法、阳极氧化法和电镀法。铝合金化学转化是工业生产中使用最为广泛的防腐蚀方法,它是指 Al 外层的原子与钝化液中的阴离子发生化学反应,在 Al 表面生成一层不溶的化合物膜。与其他表面处理方法相比,化学转化法工艺简单,无需电源,成本低,生产效率高,处理液稳定易控制。早期国内外比较常用的是铬酸盐钝化,其钝化效果较好,除了工艺简单、成本低外,最重要的是形成的膜层耐蚀性好,且膜层自我修复能力强,但是 Cr^{6+} 有毒,对操作人员 and 周围环境会造成长期危害。随着全世界对环境保护的重视,绿色生产理念不断深入人心,低污染、零污染成为企业改造和建设生产线的首要标准,六价铬的应用已渐渐被取代,研究替代六价铬的工艺技术势在必行。目前国内外学者对于铝合金无铬钝化的成膜机理和工艺进行了大量研究,主要以无机盐、稀土、有机物及其复合物作为钝化液的主要成分^[5-6]。文中对目前几种主要的铝合金无铬钝化技术进行概述。

1 钼酸盐钝化处理

钼与铬为同族元素,具有相似的化学性质。钼

酸盐钝化膜是一种低毒且可替代六价铬的无机酸盐钝化膜^[7-9]。早期, G. D. Wilcox 等^[10]在 7075 合金表面制备钼酸盐转化膜,发现膜层的腐蚀电位随钝化时间延长而向正电位方向移动。王成等^[11]对 LY12 铝合金钼酸盐转化法的成膜机理进行了研究,将其成膜过程总结为两个阶段:首先,钼酸根离子在铝合金表面发生吸附;随后,钼酸根离子与 H⁺ 反应生成的 MoO_3 进一步被 Al 还原,生成转化膜。从早期的研究结果来看,单一的钼酸盐用在铝及其合金表面生成的膜层的耐腐蚀性与铬酸盐膜相差很大,所以目前的研究方法大多是在钼酸盐中复配其他盐作为协同缓蚀剂,来提高膜层的耐腐蚀性能。

徐林超等^[12]采用 7~10 g/L 钼酸钠+10~30 g/L 氟硼酸钠的钝化液对 7075 铝合金进行钝化后,铝合金表面膜层的形貌良好,颜色均匀,耐蚀性高于基体,优于铬酸酐钝化膜。Zhang D Q 等人^[13]的研究表明,钼酸铵在 NaCl 溶液中对 6061-T6 铝合金具有缓蚀效果,且在 0.5 mol/L NaCl 溶液中与葡萄糖酸钙具有协同缓蚀作用,当钼酸铵和葡萄糖酸钙浓度分别是 0.04、0.01 mmol/L 时,对 6061 铝合金的缓蚀率达到 95.9%,明显高于只添加 0.05 mmol/L 钼酸铵时的缓蚀率(73.9%),因此葡萄糖酸钙可促进钼酸铵在铝合金表面的吸附。他们最终得出钼酸铵-葡萄糖酸钙复配缓蚀剂可使 6061 铝合金在 NaCl 溶液中具有更强耐腐蚀性的结论。唐鋈磊等^[14]用钼酸盐溶液对铝合金表面的稀土盐化学转化膜进行后处理,方法是在 50 ℃的 10 g/L 钼酸钠溶液中浸泡 30min,膜层的耐蚀性相对未后处理时大大提高。他们推断,可能是稀土转化膜在水溶液中的自封闭作用与钼酸盐优良的缓蚀性能共同作用所致。

钼酸盐钝化法具有工艺简单、成膜速度快、毒性低、对环境无污染等优点,在提高金属的耐蚀性、改善涂层与基体之间的结合力等方面应用已经相当成熟,对取代铝合金铬酸盐钝化工艺的研究有着相当大的推动作用。

2 稀土盐钝化处理

20 世纪 80 年代, 澳大利亚航空研究实验室在研究稀土元素 (REM) 的缓蚀作用时研究发现: 向铝合金中加入稀土元素可以降低铝合金的腐蚀速度, 提高其耐蚀性。稀土钝化主要是化学浸泡法, 凭借所得钝化膜良好的致密程度和表面形貌, 发展迅速^[15-17]。顾宝珊等^[18]通过电化学阻抗谱图研究了 B95 铝合金在 CeCl_3 溶液中的成膜过程及机理。结果表明, 可以根据基体表面微电池反应生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 过程中是否存在中间产物 H_2O_2 , 将成膜过程分为直接四电子途径和二电子途径。

早期用于铝合金的单一稀土长时间浸泡工艺不仅耗时, 而且耐蚀性差。随着研究不断深入, 人们发现向稀土盐钝化液中加入强氧化剂 (如 H_2O_2 、 KMnO_4 、 KClO_4 等) 和成膜促进剂 (如 HF 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 、 SrCl_2 等), 可缩短时间, 简化操作, 使得处理温度大大降低, 甚至可在常温下进行, 并且改善了膜层性能。

王春霞等人^[19]研究了 LF1 铝合金稀土钝化工艺, 结果表明, 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为主盐, 以 KMnO_4 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为成膜促进剂, 能够加速成膜, 膜层在中性盐雾试验中的耐腐蚀时间接近 168 h。刘毅等^[20]采用 10 g/L $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +0.4 g/L NaOH +40 mL/L H_2O_2 的钝化液, 在室温下成膜 30 min, 得到白色钝化膜, 与铈盐膜相比, 该膜层表面裂纹减少, 结合力提高, 基体腐蚀电位和腐蚀电流均有所降低。

我国稀土资源丰富, 价格低廉, 且稀土钝化工艺简单, 绿色环保, 处理后的溶液可直接排放于环境中, 在工业生产中可实现低成本, 无污染, 因此近年来稀土盐钝化法已成为铝合金表面钝化的研究热点。

3 锆、钛盐转化处理

锆、钛盐金属表面处理技术最早应用在 19 世纪 80 年代。锆、钛与铬的化学性质相似, 可以在铝合金表面生成连续、稳定的氧化膜, 膜层与基体牢固结合, 具有极强的保护性能^[21-24]。锆、钛的高反应活性及与氧极强的亲和力使得其置于大气或湿润环境中能立刻形成氧化膜。同铬酸盐一样, 当

发生腐蚀时, 只要有微量的氧或水存在, 锆、钛与氧的亲合作用会使得损坏的氧化膜立刻自我修复, 具有自愈性^[25]。

安成强等^[26]采取氟锆酸工艺, 将 AA6061 铝合金置于室温下表面处理 3 min, 通过扫描电镜、能谱分析对氧化膜的成膜结构和组成进行探究, 得出无色、非晶态的氧化锆钝化膜由 Al 及 Zr 的氧化物组成。膜层涂漆后, 在中性盐雾试验中的耐蚀时间达到 1500 h, 可以用作铝合金的涂漆前预处理膜。实际生产中, 可以采用显色剂来增强对膜层外观的判断。刘浩威等^[27]结合膜层外观、耐蚀性、溶液稳定性等多方面因素, 最终确定加入氟钛酸 3 g/L、氟锆酸 1 g/L, 并同时加入着色剂、促进剂、氧化剂, 在 pH 值为 4.5~7, 成膜时间 11 min 的条件下, 获得了均匀的黄色钝化膜。通过电化学分析, 经过钝化处理后的铝合金自腐蚀电位由处理前的 -0.98 V 上升到 -0.74 V, 腐蚀电流密度为 $0.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比基体下降了 97%。

随着锆酸盐体系的不断发展, 目前出现了更多的复合膜钝化方法。王双红^[28]采用含 Ti^{4+} 0.5 g/L、 Zr^{4+} 0.4 g/L 的钝化液对 AA6061 铝合金进行钝化, 并采用电化学方法分析了添加 0.4 g/L 氨基三甲叉膦酸前后钛、锆膜的耐腐蚀性能变化。结果表明, 加入氨基三甲叉膦酸后, 腐蚀电位变低, 腐蚀电流密度下降, 铝合金的阴极反应受到抑制, 更好地阻止了腐蚀发生。无机有机复合膜可以使耐蚀性能大大提高, 并且复合转化膜与基体及漆膜的结合力更好。王娇等^[29]采用 2.0 g/L K_2ZrF_6 +2.5 g/L NaVO_3 的钝化液, 在 pH 值为 3.0、温度 65 °C、反应时间 20 min 的条件下对 2024 铝合金进行转化处理, 分析表明, 制备的钒锆复合转化膜克服了单一钒、锆无定形结构转化膜局部存在裂纹的缺点, 膜层腐蚀电位较基体正移 86 mV, 腐蚀电流密度比基体降低了 4/5。

钛、锆系无铬转化工艺最早起源于美国, 起初主要用于铝基易拉罐的钝化。经过不断发展, 钛、锆体系钝化工艺凭借其突出的耐蚀性能和溶液自身的稳定性, 在汽车、交通运输和建筑材料方面得到了更广泛的应用。

4 有机物钝化处理

近年来, 人们逐渐发现有机物对金属保护的巨大潜力。有机转化膜是在金属基体表面形成的难溶

性配合物薄膜,具有耐腐蚀、抗氧化的作用。目前,有机物钝化以植酸、单宁酸和有机硅烷^[30]为主。

4.1 植酸钝化处理

植酸是一种金属多齿螯合剂,高螯合性能使得其络合稳定性强,可有效阻止腐蚀介质到达金属基底,从而提高耐蚀性^[31-32]。黄晓梅等^[33]通过电化学极化曲线研究了稀土植酸转化膜对镁-锂-铝三元合金耐腐蚀性能的影响,结果表明,在 50 °C 的 5 mL/L 植酸溶液中浸泡 1 min,得到的钝化膜耐蚀性最好。Shimakura 等^[34]以复配植酸盐作钝化剂,硅烷作促进剂,制得的钝化膜耐蚀性接近于低铬钝化膜,并且使得金属基体与涂料之间具有很强的结合力。

目前植酸钝化法主要应用于锌、镁合金的表面处理中,铝合金表面植酸钝化的研究较少。植酸具有价格低廉、生产原料丰富、性能优异、天然无毒等优势,可广泛应用于金属防护中,对植酸钝化的研究必将逐步增多。

4.2 单宁酸钝化处理

单宁酸单一使用时,对基体耐蚀性的改善很小,需要与金属盐和缓蚀剂配合使用。例如,单宁酸与氟钛化合物等配合使用,可以形成无毒无害的单宁酸盐转化膜,常用于食品行业铝制品的表面处理。

陈泽民等^[35]研究了以单宁酸和氟钛酸盐为主原料的钝化液配方,确定主盐单宁酸 0.8 g/L,氟钛酸钾 1.0 g/L。他们还研究了单宁酸用量对成膜的影响。随着单宁酸含量的增加,膜的耐蚀性能先提高,后降低,单宁酸为 0.8 g/L 左右时,铝合金表面被完整覆盖,膜的耐蚀性能达到最佳。

易爱华等^[36]在钛、锆钝化液中加入单宁酸,制备出了金黄色的化学转化膜。单宁酸的加入不仅提高了耐蚀性能,还解决了在钛、锆钝化过程中因膜层无色,不好观察成膜情况的问题。

4.3 硅烷钝化处理

硅烷分子中存在亲有机和亲无机的两种官能团^[37-38]。铝合金与有机硅之间以—Al—O—Si—共价键形式连接,硅烷膜中未成键的硅醇基团则与涂层中的有机成分发生交联互穿,界面形成 IPN 交联互穿网络结构。该结构不仅可以提高铝合金基体表

面的耐腐蚀性,而且可以使基体表面与有机涂层之间有很好的结合性能,促使有机涂层对基体的保护效果更加显著^[39-40]。

单一成分的硅烷膜层较薄且密度低,存在未封闭的孔状结构和裂纹等,因此硅烷在单独使用时,防护能力较差。人们希望进一步提升铝合金表面硅烷膜的性能^[41],所以近年来有机无机复合膜的研究发展速度迅猛增加。

4.3.1 纳米粒子掺杂

Brusciotti 等^[42]在铝合金表面制备 BTSE 硅烷膜时添加了纳米 CeO₂ 粒子,X 射线光电子能谱显示,CeO₂ 粒子掺杂到了薄而均匀的膜中,BTSE 硅烷复合膜中的 Si 可能与 Ce 成键。在对硅烷溶液进行连续四个月的稳定性观察后发现,溶液的稳定性不会因 CeO₂ 粒子的掺杂而受到影响。

李美^[43]在 AA2024-T3 铝合金表面电化学沉积 DTMS 膜时,向硅烷溶液中掺杂了纳米 TiO₂,通过原子力显微镜观察发现纳米结构的膜层,并且随着 TiO₂ 浓度的增加,硅烷膜层粗糙度增加。他推测纳米 TiO₂ 能起到成核作用,促进硅烷膜生长。

左轲等^[44]以 CeCl₃ · 7H₂O 0.1 mol/L、BTESPE 50 mL/L、H₂O₂ 60 mL/L、NaF 1 g/L、苯并三氮唑 0.5 g/L、溶液 pH 值 3.0、成膜时间 20 min 的复合钝化膜工艺为基础,掺杂纳米 ZrO₂ 进行改性,获得的膜层表面形貌良好,更加致密均匀,电化学性能优异。

4.3.2 稀土盐及其氧化物的掺杂

目前应用最为广泛、效果最好的是在硅烷溶液中掺杂铈盐及铈的氧化物。Cabral 等人^[45]在 AA2024-T3 铝合金 BTESPT 硅烷膜中添加 Ce(NO₃)₃ 后,膜层表现出更长的寿命;同时 Vignesh Palanivel 等人^[46]发现,硝酸铈作为一种无机抑制剂,能够赋予膜自愈性。

Palomino 等人^[47]将 SiO₂ 纳米粒子与 Ce⁴⁺ 一起添加到硅烷膜中,发现两者存在协同作用,在 Ce(III)-BTSE 复合膜中进一步添加 SiO₂ 纳米粒子与 Ce⁴⁺,实验表明三种改性同时作用,效果达到最优。X 射线电子能谱测试表明,Ce⁴⁺ 与硅烷在成膜过程中发生了交联反应,从而使膜层中的硅含量大大提高。

雷越等人^[48]在 KH-570 硅烷溶液中加入不同量的稀土氯化物,当加入量为 0.2 % (质量分数) 时,硅烷膜的耐蚀性最好,若加入量继续增加,则会使

硅烷的防护能力下降。此外,当稀土氯化物加入量为 0.2%时,不同稀土元素改善膜层耐腐蚀能力的程度由大到小依次为: $\text{CeCl}_3 > \text{YCl}_3 > \text{LaCl}_3$ 。

4.3.3 两步复合成膜法

谢荟等^[49]对两步法硅烷-铈盐成膜溶液中铈盐的添加量做了研究,结果表明,随着铈盐浓度升高,单位体积内氧化生成的 CeO_2 粒子过多而发生团聚,阻碍了其在金属表面吸附,膜层极化电阻降低,致使杂化膜的耐蚀性能下降。铈盐浓度为 0.01 mol/L 时,膜层的耐蚀性能最好。

郝敬利等^[50]对 AA6063 铝合金表面沉积 Ce^{3+} 和 BTST 的两步复合成膜法的沉积次序做了研究。先铈盐后硅氧烷的顺序沉积工艺,能够增强复合转化膜的物理隔绝性和疏水性,降低膜层的导电性和电解液的渗透性,使极化电阻提高 2 个数量级,点蚀电位上升约 400 mV。该工艺的防护能力强于先硅氧烷后铈盐的顺序沉积工艺。

铝合金的硅烷化处理由于没有有害的重金属离子,而且不会产生固废和废水,槽液可循环使用,因此能够实现环境友好。另外,其处理工艺简单,近乎在中性条件下进行,不需要加温,控制容易,生产周期短,可广泛用于工业生产。

5 展望

目前对铝合金无铬钝化技术的研究已经非常多,在钼酸盐和钛、锆盐方面取得了较好的耐蚀性。无铬钝化工艺对环境的污染大大降低,但是钝化膜质量不能完全达到含铬钝化膜的水平,还没有可以完全代替有铬钝化工艺的方法。

有机物中,植酸在锌、镁合金钝化方面可以获得很好的性能,但植酸、单宁酸在铝合金钝化方面研究较少。植酸、单宁酸等有机酸具有天然无毒、原料丰富的特点,这必将使有机酸无铬钝化工艺在未来的研究中不断发展。硅烷复合膜是目前无铬钝化的重要研究方向,硅烷与稀土元素的掺杂使得铝合金实现无毒、无害的绿色化学钝化,钝化膜层的耐蚀性更加优良。

在铝及铝合金行业大力蓬勃发展的同时,铝及铝合金无铬钝化的研究也紧随其后。随着对于无铬钝化的成膜机理和工艺的不断探究,势必会研发出性能更加良好、操作更加简单、污染排放率低的市

场产品。

参考文献

- [1] 尚守研. 铝合金预处理及无铬化学转化膜制备工艺研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
SHANG Shou-yan. Aluminum Alloy Pretreatment and Characterization of Chrome-free Conversion Coatings on Alloy Aluminum [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.
- [2] 朱祖芳. 铝材表面处理技术发展回顾与展望[J]. 有色金属加工, 2002, 31(2): 4—9.
ZHU Zu-fang. Retrospect and Prospect of Surface Treatment Technology Development of Aluminum Products [J]. Nonferrous Metals Processing, 2002, 31(2): 4—9.
- [3] 史金重, 刘立建, 冯双生. 汽车用铝合金材料涂装性能研究[J]. 涂装工业, 2015, 45(5): 68.
SHI Jin-zhong, LIU Li-jian, FENG Shuang-sheng. Research on Coating Performance of Aluminum Alloy for Automotive [J]. Paint & Coating Industry, 2015, 45(5): 68.
- [4] 杨显芳, 梁天权, 韦唯, 等. 环保型铝合金表面转化处理的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(2): 439.
YANG Xian-fang, LIANG Tian-quan, WEI Wei, et al. Progress of Environment-friendly Chemical Surface Treatment of Aluminum Alloys [J]. Materials Review, 2014, 28(2): 439.
- [5] 纪红, 朱祖芳. 铝及铝合金无铬表面处理技术研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 34—36.
JI Hong, ZHU Zu-fang. Research Progress of Chromate-free Surface Treatment Technology on Aluminum and Its Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(6): 34—36.
- [6] 秦振华, 李红玲. 铝及铝合金无铬化学转化膜工艺的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(3): 269—271.
QIN Zhen-hua, LI Hong-ling. Research Progress of Chromate-free Chemical Conversion Coating Technology on Aluminum and Aluminum Alloy [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(3): 269—271.
- [7] 孙凤仙, 颜广灵, 姚伟, 等. 铝合金非六价铬化学转化处理工艺的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 125.
SUN Feng-xian, YAN Guang-jiong, YAO Wei, et al. Research Progress of Non-hexavalent Chromium Chemical Conversion Treatment of Aluminum Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(3): 125.
- [8] 张志刚, 郭帝, 周华锋, 等. 钼酸盐应用于有色金属缓蚀的研究进展[J]. 材料保护, 2015, 48(4): 40—43.
ZHANG Zhi-gang, GUO Di, ZHOU Hua-feng, et al. Research Progress of Molybdate-based Inhibitors Used for Nonferrous Metals[J]. Materials Protection, 2015, 48(4): 40—43.
- [9] LI X H, DENG S D, FU H. Sodium Molybdate as a Corrosion Inhibitor for Aluminium in H_3PO_4 Solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2748—2753.
- [10] WILCOX G D, GABE D R, WARWICK M E. The Development of Passivation Coatings by Cathodic Reduction in Sodium Molybdate Solutions[J]. Corrosion Science, 1988, 28(6): 577—587.

- [11] 王成, 江峰, 林海潮. LY12 铝合金钼酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 132.
WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-chao. The Molybdate Conversion Coatings on LY12 Aluminum Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(2): 132.
- [12] 徐临超, 陈贤杭, 李勇. 7075 铝合金表面钼酸盐钝化工艺[J]. 浙江工贸职业技术学院学报, 2015, 15(2): 50—52.
XU Lin-chao, CHEN Xian-hang, LI Yong. Passivation of 7075 Aluminum Alloy by Molybdate [J]. Journal of Zhejiang Industry & Trade Vocational College, 2015, 15(2): 50—52.
- [13] ZHANG D Q, JIN X, XIE B, et al. Corrosion Inhibition of Ammonium Molybdate for AA6061 Alloy in NaCl Solution and Its Synergistic Effect with Calcium Gluconate[J]. Surface & Interface Analysis, 2012, 44(1): 78—83.
- [14] 唐鑫磊, 唐聿明, 左禹. 稀土转化膜钼酸盐后处理工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 27—28.
TANG Jun-lei, TANG Yu-ming, ZUO Yu. Effect of Post-treatment by Molybdenate on Corrosion Resistance of Cerium-based Chemical Conversion Film on Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2006, 39(11): 27—28.
- [15] 胡博. 7075 型铝合金在碱性 NaCl 介质中的腐蚀行为及稀土钝化缓蚀作用[D]. 西宁: 青海师范大学, 2014.
HU Bo. The Corrosion Inhibition of Rare Passivation and the Corrosion Behavior of 7075 Aluminum Alloy in Alkaline Solution with NaCl [D]. Xining: Qinghai Normal University, 2014.
- [16] 王会阳, 安云岐, 李承宇, 等. 稀土在铝和铝合金中应用的研究及进展[J]. 稀土, 2012, 33(1): 74—79.
WANG Hui-yang, AN Yun-qi, LI Cheng-yu, et al. The Research Progress of Rare Earth Application in Aluminum and Aluminum Alloys [J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(1): 74—79.
- [17] 李红玲, 刘清玲. 6061 铝合金表面无铬稀土钨转化膜性能的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 42—55.
LI Hong-ling, LIU Qing-Ling. Research on Performance of Chrome-free Rare Earth Lanthanum Conversion Coating on 6061 Aluminum Alloy Surface [J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 42—55.
- [18] 顾宝珊, 杨培燕. B95 铝合金在钨盐溶液中形成转化膜的电极反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3391.
GU Bao-shan, YANG Pei-yan. Electrode Reaction Mechanism of Conversion Coating Forming Process of B95 Aluminium Alloy in Cerium(III) Salt Solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3391.
- [19] 王春霞, 周雅, 曹经倩, 等. 铝合金稀土盐钝化工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(10): 32—33.
WANG Chun-xia, ZHOU Ya, CAO Jing-qian, et al. Investigation on Rare Earth Salt Passivation Technology for Aluminum Alloy [J]. Plating and Finishing, 2010, 32(10): 32—33.
- [20] 刘毅. 铝基钨转化膜制备与耐蚀性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 16—49.
LIU Yi. Study on Preparation and Corrosion Resistance of Lanthanum Conversion Coating on Aluminum[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013: 16—49.
- [21] 邹洪庆. 铸铝合金钨系非铬化学成膜处理工艺应用[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 29—30.
ZOU Hong-qing. Non-chromate Zr Series Chemical Converting Coating of Cast Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2001, 34(2): 29—30.
- [22] 罗坤英, 余国强, 李大旭. 环保型铝及铝合金表面化学转化工艺及性能研究[J]. 材料保护, 2006, 39(10): 74—75.
LUO Kun-ying, YU Guo-qiang, LI Da-xu. Environmentally Acceptable Chemical Conversion Film for Aluminum and Its Alloys [J]. Materials Protection, 2006, 39(10): 74—75.
- [23] WENDEL T, BITTNER K, WIETZORECK H. Pretreatment of Aluminum Surfaces with Chrome-free Solutions: US, 6562148 [P]. 2003-05-13.
- [24] WERNICK S, PINNER R. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys[M]. England: ASM International, 2001.
- [25] 吕勇武, 熊金平, 沈磊, 等. 铝合金表面无铬化学转化膜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(12): 25—28.
LV Yong-wu, XIONG Jin-ping, SHEN Lei, et al. Process of Chrome-free Chemical Conversion Film on Aluminum Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(12): 25—28.
- [26] 安成强, 王双红, 赵时璐, 等. 铝合金表面氧化钨转化膜的结构与性能[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(6): 2—4.
AN Cheng-qiang, WANG Shuang-hong, ZHAO Shi-lu, et al. Structure and Performance of Zirconia Conversion Film on AA6061 Aluminum Alloy[J]. Plating and Finishing, 2012, 34(6): 2—4.
- [27] 刘浩威. 6063 铝合金钛钨系钝化液稳定性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 19—55.
LIU Hao-wei. Research on the Stability and Optimization of Passivation Process of Ti-Zr System Passivation Solution on 6063 Aluminum Alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 19—55.
- [28] 王双红. 铝合金表面钛、钨-有机膦酸盐复合膜的制备与性能[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
WANG Shuang-hong. The Preparation and Performance of Titanate-Zirconate Organophosphonate Hybrid Films on Aluminum Alloy[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [29] 王娇, 郭瑞光. 2024 铝合金表面钨钼复合转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2014, 47(3): 1—4.
WANG Jiao, GUO Rui-guang. Preparation of Vanadium/Zirconium Composite Conversion Coating on 2024 Aluminum Alloy Surface and Evaluation of Corrosion Resistance of the Coating[J]. Materials Protection, 2014, 47(3): 1—4.
- [30] ZHU D Q, OOIJ W J V. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and Vinyltriacetoxysilane [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(1): 42—53.
- [31] 胡会利, 程瑾宁, 李宁, 等. 植酸在金属防护中的应用现状及展望[J]. 材料保护, 2005, 38(12): 39—41.
HU Hui-li, CHENG Jin-ning, LI Ning, et al. Current State and Prospect of the Application of Phytic Acid in Metal Protection[J]. Materials Protection, 2005, 38(12): 39—41.
- [32] 刘泓, 沈月敏. 植酸在金属防腐中的应用研究[J]. 应用化工, 2009, 38(11): 1701—1702.

- LIU Hong, SHEN Yue-min. Application of Non-toxic Phytic Acid in Metal Protection[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(11): 1701—1702.
- [33] 黄晓梅, 张栓, 朱俊生. 镁-锂-铝合金稀土-植酸转化膜的研究[J]. 电镀与环保, 2012, 32(1): 39—42.
- HUANG Xiao-mei, ZHANG Shuan, ZHU Jun-sheng. A Study of Re-Phytic Acid Conversion Coating on Mg-Li-Al Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(1): 39—42.
- [34] SHIMAKURA, TOSHIKI, SASAKI, et al. Non-chromate Metallic Surface-treating Agent, Method for Surface Treatment, and Treated Steel Material: US, 6475300 [P]. 2002-11-05.
- [35] 陈泽民, 高梦颖, 杨红贤, 等. 铝合金无铬化学转化膜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7): 391—395.
- CHEN Ze-min, GAO Meng-ying, YANG Hong-xian, et al. Study on Chrome-free Chemical Conversion Coating Process for Aluminum Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(7): 391—395.
- [36] 易爱华. 铝合金表面钛/锆转化膜的着色及性能优化[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- YI Ai-hua. The Coloration and Performance Optimization of Ti/Zr Conversion Coating on Aluminum Alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [37] 董萍. 硅烷偶联剂在金属表面处理中的应用研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014.
- DONG Ping. Application of Silane Coupling Agent in the Metal Surface Treatment [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2014.
- [38] 汪亮. 铝合金表面硅烷膜的制备工艺及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- WANG Liang. Research Progress and Performance of Silane Films on Aluminum Alloys [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
- [39] 徐冰倩. 铝表面稀土硅烷复合膜的制备工艺和性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- XU Bing-qian. Preparation and Characterization of Cerium-Silane Composite Coating on Aluminium[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [40] MONTEMOR M F, FEFFERIA M G S. Cerium Salt Activated Nanoparticles as Fillers for Silane films: Evaluation of the Corrosion Inhibition Performance on Galvanised Steel Substrates [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 6976—6987.
- [41] 苏红来, 尤宏, 姚杰, 等. LY12 铝合金表面有机-无机杂化膜特性研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 349—352, 357.
- SU Hong-lai, YOU Hong, YAO Jie, et al. Study on Properties of Organic-inorganic Hybrid Coatings on LY12 Aluminium Alloy[J]. Materials Science & Technology, 2006, 14(4): 349—352, 357.
- [42] BRUSCIOTTI F, BATAN A, GRAEVE I D, et al. Characterization of Thin Water-based Silane Pre-treatments on Aluminium with the Incorporation of Nano-dispersed CeO_2 Particles[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 603—613.
- [43] 李美. 纳米粒子掺杂硅烷薄膜的电化学辅助沉积及其防护性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- LI Mei. Electro-assist Deposition of Nanoparticles-incorporated Silane Films and Their Corrosion Performance[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [44] 左轲. 铝表面稀土-硅烷复合膜的制备及性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- ZUO Ke. Preparation and Characterization of Cerium-Silane Composite Coating on Aluminium[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [45] CABRAL A M, TRABELSI W, SERRA R, et al. The Corrosion Resistance of Hot Dip Galvanised Steel and AA2024-T3 Pre-treated with Bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide Solutions Doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3740—3758.
- [46] PALANIVEL V, HUANG Y, OOIJ W J V. Effects of Addition Corrosion Inhibitors to Silane Films on the Performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl Solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(2): 153—168.
- [47] Palomino L M, SUEGAMA P H, AOKI I V, et al. Electrochemical Study of Modified Cerium-silane Bi-layer on Al Alloy 2024-T3[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1238—1250.
- [48] 雷越. 6061 铝合金上硅烷膜的制备与稀土元素改性[D]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
- LEI Yue. Research Progress and Rare-earth Modified Silane Film on 6061 Aluminum Alloy [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2014.
- [49] 谢荟. 铝表面硅烷膜制备工艺优化及膜层性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- XIE Hui. Study on Optimum Preparation Process and Performance of Silane Films on Aluminum[D]. Changsha: Hunan University, 2010.
- [50] 郝敬丽, 高永晶, 董泽华. 硅氧烷硫化物与铈盐复合膜对铝合金耐点蚀能力的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 525—532.
- HAO Jing-li, GAO Yong-jing, DONG Ze-hua. Effects of Siloxane Sulfide and Cerium Salt Complex Conversion Film on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(6): 525—532.