

钢铁表面纯锆盐转化膜技术研究现状与进展

曹献龙^{1,2}, 孙培入^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 徐光旭^{1,2}, 高正源^{3,4}, 邓洪达^{1,2}, 兰伟^{1,2}

(1.重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331; 2.纳微复合材料与器件重庆市重点实验室, 重庆 401331; 3.重庆交通大学 机电与车辆工程学院, 重庆 400074; 4.重庆市计量质量检测研究院/国家铝镁合金及制品质量监督检测中心, 重庆 401121)

摘要: 锆盐转化膜技术是一种十分重要的环境友好型钢铁表面处理技术, 有望完全取代磷酸盐和铬酸盐转化技术。锆盐转化膜的耐蚀性与磷酸盐和铬酸盐转化膜接近, 对有机涂层和钢铁基体有着优异的附着力。从纯锆盐转化基本原理、锆盐体系选择、制备方法、转化工艺参数控制、膜层形貌与结构、膜层耐蚀行为、膜层与后续涂层的附着力等方面, 对国内外钢铁表面纯锆盐转化膜技术的研究进展和成果进行了综述。纯锆盐转化技术采用的转化液以氟锆酸及其盐为主, 制备方法主要是浸渍法。为了获得质量稳定的纯锆盐转化膜, 需要控制工艺参数: Zr^{4+} 体积分数 3%~5%, pH 值 3.5~4.5, 转化时间 90 s 左右, 温度 20~35 °C。锆盐转化膜一般为 100~350 nm 厚的双层结构, 由纳米颗粒、小结节和聚集体构成, 这种结构发挥的锚固作用会显著增加基体与后续涂层的结合强度。但是, 锆盐转化成膜机理不够成熟, 工艺欠稳定, 在实际工业生产中仍面临挑战。所以, 成膜机制和工艺稳定性的深入探究是未来锆盐转化膜的重点研究方向。

关键词: 锆盐; 化学转化; 钢铁; 耐蚀性; 成膜机制; 前处理

中图分类号: TH117.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0072-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.012

Research Status and Progress of Pure Zirconium Salt Conversion Coating Technology Applied on Steel Surface

CAO Xian-long^{1,2}, SUN Pei-ru^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, XU Guang-xu^{1,2}, GAO Zheng-yuan^{3,4},
DENG Hong-da^{1,2}, LAN Wei^{1,2}

(1.School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2.Chongqing Key Laboratory of Nano/Micro Composite Materials and Devices, Chongqing 401331, China; 3.School of Mechatronics and Vehicle Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 4.Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection/National Centre for Quality Supervision and Inspection of Aluminum and Magnesium Alloy Products, Chongqing 401121, China)

收稿日期: 2017-01-03; 修订日期: 2017-04-21

Received: 2017-01-03; Revised: 2017-04-21

基金项目: 重庆市委基础与前沿研究计划项目 (CSTC2015JCYJA50003); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1401314、KJ1401310); 院士专家工作站合作项目 (CKYS2014Z03); 重庆科技学院重点项目培育基金 (CK2014Z22); 重庆市南川区科技计划项目 (CX201407); 2015 年度重庆科技学院大学生科技创新训练计划项目

Fund: Supported by the Natural Science Foundation Project of Chongqing (CSTC2015JCYJA50003); the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJ1401314 & KJ1401310); Cooperative Project of Academician Workstation of Chongqing University of Science and Technology (CKYS2014Z03); Research Foundation of Chongqing University of Science and Technology (CK2014Z22); the Scientific and Technological Research Program of Nanchuan (CX201407); the Science and Technology Innovation Training Program of Chongqing University of Science and Technology

作者简介: 曹献龙 (1980—), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: CAO Xian-long (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

ABSTRACT: As one of vital and environment-friendly surface treatment technologies applied on the steel surface, Zirconium salt conversion coating technology is expected to completely replace phosphate and chromate conversion technologies. The zirconium salt conversion coating exhibited high corrosion resistance which was almost comparable with that of conventional phosphate and chromate conversion coatings. In addition, it exhibited excellent adhesion to steel and organic coating. Research progress and achievements on zirconium salt conversion technologies applied on steel surface at home and abroad were reviewed in aspects including basic principle of zirconium salt conversion, selection of zirconium salt, preparation method, conversion process parameter control, coating morphology and structure, coating anti-corrosion behavior and adhesion to subsequent coating. Zirconium conversion film was usually prepared in dipping method and its conversion solution was mainly composed of hexafluorozirconic acid and its salts. In order to obtain high-quality conversion film, process parameters as follows should be controlled: $[\text{Zr}^{4+}]$ should be 3%~5%, pH 3.5~4.5, $t \approx 90$ s and temperature 20~35 °C. Zirconium conversion coating was generally a 100~350 nm thick two-layered structure consisting of nano particles, small nodules and clusters. Anchoring effect of the structure could significantly improve the adhesion between substrate and subsequent coating. However, the zirconium salt conversion technology is still confronted with some challenges in the practical industrial production applications due to its underdeveloped conversion mechanism and unstable conversion process. Therefore, thorough investigation of film-forming mechanism and process stability were the focus of research on zirconium salt conversion film in the future.

KEY WORDS: zirconium salt; chemical conversion; steel; corrosion resistance; film-forming mechanism; pretreatment

随着科技进步和环保呼声日益高涨,磷酸盐和铬酸盐转化膜技术因其致癌作用和对环境的持久危害性将逐步被禁用,并最终退出金属表面处理工艺的历史舞台,故而研发环保型传统磷化和铬化的替代工艺引起广泛关注^[1-3]。环保型的无磷无铬转化技术主要包括钼酸盐转化^[4-5]、稀土金属盐转化^[6-7]、有机硅烷转化^[8-9]、植酸转化^[10-11]、钛盐转化^[12]、锆盐转化^[13-16]以及有机无机复合转化等^[17-20]。其中,最近十年发展起来的锆盐转化技术能在钢铁表面形成一层主要由无定形氧化锆组成的纳米陶瓷膜层,该膜层结构致密,物理阻隔性强,与钢铁表面和后续的有机涂层具有良好的附着力^[21-23],能显著提高钢铁的耐腐蚀性能。锆盐转化技术可在室温下进行,处理时间短,不需表面调整和封闭/钝化,处理过程中无磷无重金属,不需要增加三废处理成本,是一种无污染的环保型表面处理技术,可望作为替代磷化和铬化工艺的良好解决方案之一^[3,24]。纯锆盐转化技术是指转化液中成膜物质是含锆主盐,未借助其他特性的化合物(如铈盐、硅烷等)协同发挥成膜作用。本文主要针对钢铁表面的纯锆盐转化膜技术进行介绍,阐述纯锆盐成膜的基本原理,总结纯锆盐转化的研究成果,展望锆盐转化技术的发展方向。

1 纯锆盐转化原理

纯锆盐转化膜处理技术的主要材料为氟锆酸 H_2ZrF_6 (HZF) 和锆盐,在处理过程中, HZF 或锆盐与金属基材直接反应,生成的 ZrO_2 膜层覆盖在钢铁基材表面,发挥防腐作用。转化液中作为主剂的含氟锆盐与促进剂、调整剂配合,使金属表面溶解,析氢反

应引起钢铁表面与转化液界面附近的 pH 值升高,并在促进剂的作用下使含氟锆盐溶解形成胶体^[25]。发生的主要反应过程如下^[26-29]。

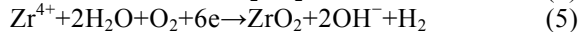
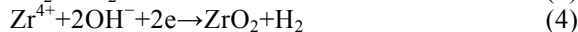
氟锆酸初始离解:



阳极氧化:



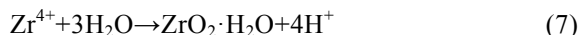
阴极还原:



电化学电池反应和锆转化膜生成:



纳米水化氧化锆转化膜沉积:



经过上述反应,一种“ ZrO_2 -Fe- ZrO_2 ”结构的溶胶粒子开始形成,随着反应的进行,溶胶结构的交联密度逐渐增大,不断凝聚沉积生长,直至产生连续致密的 ZrO_2 纳米陶瓷膜^[30]。钢铁表面锆盐转化成膜过程原理如图 1 所示。

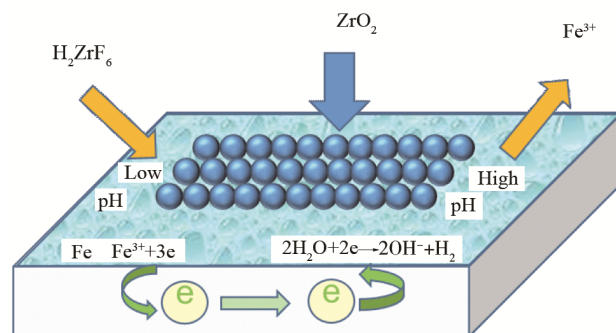


图 1 钢铁表面锆盐转化膜的成膜过程

Fig.1 Formation process of zirconium conversion film on steel surface

2 纯锆盐转化技术现状

2002年Henkel公司率先在全球推出适合于多种板材的纯锆盐薄膜前处理材料^[31]。2005年后,更多的学者和公司开始热衷于对纯锆盐转化技术的研究^[32-33],他们详细研究和检验了新一代锆盐转化膜的耐蚀性能,分析其优点并讨论其运作成本,同时介绍新型氧化锆转化膜的发展目标以及每个目标阶段所要解决的问题^[34-35]。当前,针对纯锆盐转化膜研究的常见和关键问题主要集中在:(1)锆盐体系的选择;(2)锆盐转化膜的制备方法;(3)锆盐处理工艺参数控制、膜层形貌结构和耐蚀行为研究;(4)转化膜与后续涂层的附着力及整体涂层体系的耐蚀性问题。

2.1 锆盐体系选择

纯锆盐转化技术采用的转化液以氟锆酸及氟锆酸盐为主,氟锆酸盐主要包括氟锆酸钾和氟锆酸铵。此外,可供选择的锆化合物还有碳酸锆钾、碳酸锆铵、环氧基锆、卤化锆、氧氯化锆、硝酸锆、碳酸锆、硫酸氧锆、碱性碳酸锆、硫酸锆、环脂酸锆、硬脂酸锆、碱性乙酸锆等^[36]。

事实上,采用氟锆酸及其盐作为转化液中的主要成分,仍会对环境和人类产生一定的负面影响,所以选取和开发低毒环保型锆盐化合物作为钢铁表面处理转化液的主要成分是十分必要的。其中氯化锆、氧氯化锆和硝酸锆以及含锆的金属有机化合物(如四丁氧基锆、四异丙氧基锆、异丙醇锆以及乙酰丙酮锆等)是值得被推荐使用的锆化合物^[36-37]。

2.2 锆盐转化膜制备方法

国内外学者尝试采用了多种不同锆盐体系作为转化液的主体^[36-38],所采用的转化膜制备方法主要集中在浸渍法^[29,39-40]、溶胶-凝胶法^[41-43]和喷雾-热解处理方法^[37]。这三种方法中以浸渍法较常见^[29,44],因为这种方法更适合于工业化生产和流水线作业,而且所采用的溶液一般为无机类锆盐,稳定性好。溶胶-凝胶法和喷雾-热解处理方法的程序复杂、步骤繁多,且使用的锆盐主要为含锆的金属有机化合物。Li等^[38,45]以正丙醇锆为主盐,采用溶胶-凝胶方法在低碳钢表面制备出锆盐转化膜。喷雾-热解处理制备锆盐转化膜的方法十分少见,Pareja等^[37]以乙酰丙酮锆的水溶液或乙醇溶液为前驱体,采用喷雾-热解方法在钢板表面获得了锆盐转化膜。

2.3 锆盐转化工艺参数控制

根据锆盐转化过程中开路电位曲线,可以将整个成膜过程划分成基体酸蚀活化、膜快速生长、膜减速生长、膜动态稳定以及膜溶解等5个阶段^[46]。在成膜

过程中,锆盐浓度、pH值、温度和转化时间是十分重要的工艺参数。锆盐处理工艺研究主要通过将工艺参数(包括pH值、锆盐浓度、温度、时间等)控制至最佳范围,制备出性能优良的转化膜,并找出工艺参数对膜层制备的影响规律。

锆盐转化液中, Zr^{4+} 体积分数过高或过低均不利于钢铁表面氧化锆转化膜的形成^[47],推荐的体积分数为3%~5%^[17,39-40]。 Zr^{4+} 体积分数较低时,转化膜层偏薄,甚至无法成膜;随着体积分数的增加,转化膜层逐渐增厚,且均匀性也随之增加。但 Zr^{4+} 体积分数不宜过高,过高会导致聚集物增多,膜层均匀性反而变差。锆盐浓度在不同成膜影响因素中的地位会随着浓度的高低发生显著变化,对于低浓度,时间和温度是最重要的处理参数,它们影响转化膜中吸附锆的数量,但是对高浓度转化液并不重要。含锆最高的膜层试样是在中等浓度的转化液、最长处理时间和最高温度下获得的^[41]。

锆盐转化液的pH值可通过滴加 HNO_3 或 $NaOH$ 溶液来进行调节。只有维持转化液pH值处在适宜的、相对较窄的范围内(3.5~4.5)时,才能有效控制膜层生成速度,在钢铁基体表面获得耐蚀性能较优的锆盐转化膜^[28]。当转化液pH值过低时,几乎无法成膜,这可能是因为转化液的酸性过强,溶解是主要控制过程,抑制了反应平衡右移成膜,即使有转化膜生成,也会由于酸性环境的作用而发生溶解^[17];转化液pH值过高时,钢铁表面转化膜不完整,这可能是由于钢铁表面酸蚀活化反应过慢,成膜过程受阻,从而无法形成转化膜^[48]。另外,pH过高会导致转化液中的锆离子发生沉淀,降低了成膜物质的有效浓度而影响成膜。pH值虽然会显著影响转化膜的生成速度^[28],但Mohammadloo等^[29,49]指出pH值对膜层耐蚀性能的影响要远远低于转化液温度和处理时间。

处理时间对锆盐转化膜的耐蚀性和形貌均有较大影响,有学者甚至认为这是影响锆盐转化作用最显著的工艺参数^[17]。成膜时间较短时,转化膜较薄,耐蚀性差;随成膜时间的延长,转化膜会变得更致密且耐蚀性增强;但成膜时间过长时,由于阳极完全封锁,钢铁基体电化学阳极溶解反应停止,转化液中的游离酸可能会破坏转化膜,使膜的耐蚀性略有下降。一般认为,最佳的转化时间为90s左右^[26,29,49]。

转化液温度与转化膜层的均匀性密切相关,进而与膜层的腐蚀阻抗有关,较佳的温度范围为20~35℃^[17,29,39,49]。温度较低时,膜层均匀且无裂纹,线性极化和EIS方法均表明,在20℃处理的试样均匀且具有最少的孔隙率,分别为0.29和0.48,而温度高于40℃时,膜层会出现很多微裂纹且表面不均匀。随着转化液温度的增加,腐蚀电流密度增加,极化电阻减少^[49]。

以上 4 个工艺因素不是相互独立的,而是相互影响关联的。除了对工艺参数的影响进行实验研究外,还有 Mousavifard 等^[50]在前期试验数据的基础上,以 pH 值、锆浓度、转化液温度和浸渍时间作为输入因素,以极化腐蚀电流密度为输出结果,采用人工神经网络和自适应神经元模糊推理系统,建立了吻合度较高的预测模型,并指出热镀锌钢板表面上锆盐转化膜的制备条件为: pH 值 3.8~4.5, Zr^{4+} 质量浓度为 0.1 g/L, 室温, 浸渍时间 90 s。这一结果进一步支持了各个工艺参数的推荐值。

2.4 锆盐转化膜层形貌与结构

锆盐转化膜的形貌观察、组成元素检测表征主要采用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS), 膜层结构与组成主要借助 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、化学分析电子能谱 (ESCA) 等分析。在钢板上制备出的锆盐转化膜形貌均匀平整连续, 局部区域存在微裂纹, 膜为 100~350 nm 厚的双层结构^[28,39], 其由纳米颗粒组成, 有 50 nm 的小结节以及直径为 100~500 nm 的聚集体^[29,49]。钢铁表面锆盐转化膜的膜重约为 2 g/m², 主要由 Zr、Fe、O 等元素组成, 且膜层中 Zr 元素分布基本均匀^[29]。Ramanathan 等^[8]指出锆盐转化过程中, 生成的水合氧化物的晶粒尺寸介于 10~30 nm 之间, XRD 没有显示任何明确的峰, 这表明涂层可能是非晶态或非常薄, 属于无定形膜。而 Puomi 等^[40]采用 ESCA 分析显示吸附的锆主要以 ZrO_2 的形式存在, 并借助辉光放电光谱 (GD-OES) 深度剖面分析, 揭示出锆盐转化膜与基体的不同深度都发生了反应。XPS 研究揭示了锆沉积在碳钢羟基位置的机制^[26], 指出在成膜过程中 ZrF_4 和 ZrO_2 相互竞争, 高质量的 ZrO_2 涂层可以通过后期去离子水洗脱 ZrF_4 来实现。

2.5 锆盐转化膜层耐蚀行为

转化膜层的耐蚀性能、耐蚀机理和成膜过程等研究分析, 主要采用硫酸铜点滴、腐蚀溶液浸泡、电位-时间关系曲线、动电位极化和电化学交流阻抗谱 (EIS) 等方法。经锆盐转化处理后, 钢铁的耐蚀性能均有一定程度的提高。采用增重法研究 440~450 °C 之间钢铁试样的氧化动力学过程, 可以发现, 在中等温度下, 锆盐转化膜使钢铁氧化活化能从 32 kJ/mol 增加到 58 kJ/mol, 抑制了钢铁的氧化, 极大地减少了基体的氧化速度, 氧化阻抗提高了 6.5 倍^[38,45]。将锆盐转化膜在 3% (质量分数) NaCl 溶液中进行浸泡, 试样出现锈蚀的时间为 130 min, 附着力为 0 级, 冲击强度为 50 kg·cm, 综合性能优于传统磷酸盐转化膜^[17]。Mohammadloo 等^[49]的极化曲线测试结果显示, 在氟锆酸转化液中处理的所有试样与空白试样相比, 腐蚀

电位均出现正移; EIS 和极化曲线均显示膜层具有比较好的耐蚀性能。Ghanbari 等^[51]采用电化学极化、光谱和表面分析等不同的方法, 证实了锆盐转化膜的自约束成膜机制, 基体表面的极化阻抗随着碳钢在转化液中浸渍时间的延长而增加, 最后进入一个平台区。另一方面, 锆离子浓度在膜层形成时开始降低, 几分钟后表现为恒定浓度。此外, 根据锆盐转化成膜过程中开路-电位的关系曲线, 可以将整个成膜过程进行划成 5 个阶段^[46], 即基体酸蚀活化、膜快速生长、膜减速生长、膜动态稳定以及膜层溶解。

2.6 锆盐转化膜与后续涂层的附着力

优异附着力是保证锆盐转化膜为后续涂层提供良好耐蚀性的基础, 所以锆盐转化技术作为一种高效环保的表面处理工艺出现后, 学者们在研究纯锆盐转化过程中, 不但关注锆盐转化膜对钢铁基体的耐蚀性能, 还充分研究了转化膜与后续涂层的附着力问题及整体涂层体系的耐蚀性。

2.6.1 锆盐转化膜对涂层附着力的提高

无定形锆盐转化膜可以通过抑制阴极反应轻微地提高钢铁的耐蚀性, 但膜层本质是不连续和不完整的^[42,52-55], 所以在 Na_2SO_4 溶液中的 EIS 显示, 单独的氧化锆转化膜没有明显的物理屏蔽作用, 盐雾试验也得出相似的结果。同时, 也正是因为锆盐转化膜厚度较薄且膜层多孔, 导致在无有机涂层涂覆的情况下, 磷酸盐转化膜的耐蚀性优于锆盐转化膜^[55]。但锆盐转化膜这种多孔薄层结构对后续涂层的附着力具有积极的作用^[26], 特别是通过控制水解条件形成 100~350 nm 厚的双层多孔预处理 ZrO_2 膜层, 之后再涂覆有机涂层, 可发现这种粗糙多孔的锆盐转化膜的锚固作用会显著增加基体与后续涂层的结合强度 (与环氧涂层的结合力由 1.6 MPa 增至 6.95 MPa)^[28], 这也保证整个涂层体系的耐蚀性良好^[42]。锆盐转化膜对有机涂层附着力的提升, 强烈依赖于工艺参数, 因为这些参数决定着无定形氧化锆的厚度、结构和有机物残余量^[42]。Ghanbari 等^[56]从表面自由能的角度研究发现锆盐转化膜显著增加了环氧涂覆碳钢基体的表面附着功, 这归因于锆化合物的形成和金属表面吸附的氟离子。有机涂层通过物理方式吸附在锆盐转化膜表面氟离子刻蚀的位置上, 也通过化学方式吸附在阴极和阳极反应区^[26]。同时指出锆盐转化膜表面处理对碳钢上环氧涂层的抗阴极剥离能力和附着力的提高有重要作用^[36], 这可能是因为钢铁表面形成了一些极性的锆化合物, 其增加了表面粗糙度。

2.6.2 锆盐转化膜与磷化膜和铬化膜对比

普遍认为锆盐转化膜对后续涂层附着力以及整个涂层体系耐蚀性的提高程度与传统的磷化和铬化

处理十分接近,甚至有学者认为锆盐转化膜对有机涂层附着力的提高能力比磷酸盐强。Ghanbari 等^[55]的 EIS 结果显示,在锆盐转化液中处理的低碳钢的涂层阻抗和电荷转移阻抗显著增加,与有机涂层结合有效提高了整体的耐蚀性能,并发现磷化和锆盐转化处理后,有机涂覆的试样的腐蚀保护处在相同数量级。Puomi 等^[57]采用 ESCA、GD-OES 和原子力显微镜 (AFM),研究了锆盐转化膜、磷化膜和铬化膜 3 种不同的表面处理对镀锌钢板耐蚀性的影响。经过转化处理后的试样表面涂覆了聚氨酯清漆,在干湿交替混合盐雾试验中进行耐蚀性评价的结果显示,3 种转化膜在涂覆清漆后表现的耐蚀性接近。而 Fedrizzi 等^[42]开展的 EIS 和盐雾试验测试结果均表明,无定形锆盐转化膜比磷酸盐转化膜更能提高涂层的附着力。通过拉拔试验评价锆盐转化膜、传统的磷酸盐转化膜和铬酸盐转化膜的性能,结果表明锆盐转化膜增加了有机涂层对碳钢基体界面的键合强度,而且锆盐处理的低碳钢的附着力要好于磷酸盐^[56]。

3 总结与展望

锆盐转化膜技术是近年来发展迅速的金属表面处理技术,能有效提高钢铁耐蚀性及其与有机涂层的附着力,给钢铁表面处理工业带来了重大影响。当前针对纯锆盐转化技术的研究取得了长足的进展和丰硕的成果,但仍存在转化机理不够成熟、工艺不够稳定、实际工业生产应用难等问题。在未来的研究和开发过程中,重点应集中在:(1)开发和选择低毒或者无毒的锆化合物;(2)深入挖掘研究转化机理,采用新的原位研究方法探索成膜过程;(3)提高转化工艺的稳定性,提高实际应用的适应性;(4)重视复合锆盐转化发展方向,完善锆盐转化技术。

参考文献:

- [1] DOMÍNGUEZ-CRESPO A D, GARCÍA-MURILLO A, TORRES-HUERTA A M, et al. Characterization of Ceramic Sol-Gel Coatings as an Alternative Chemical Conversion Treatment on Commercial Carbon Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(10): 2932-2940.
- [2] 胡会利, 陈丽姣. 表面转化膜无铬化技术的研究动向[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(10): 727-731.
HU Hui-li, CHEN Li-jiao. Development Status of Chromium-free Conversion Coating Technology [J]. *Corrosion and Protection*, 2009, 30(10): 727-731.
- [3] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2013, 42(2): 112-115.
LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(2): 112-115.
- [4] SONG Y K, MANSFELD F. Development of a Molybdate-Phosphate-Silane-Silicate (MPSS) Coating Process for Electrogalvanized Steel [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 154-164.
- [5] 吴海江, 卢锦堂. 热浸镀锌层上钼酸盐转化膜的腐蚀电化学性能[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(3): 295-298.
WU Han-jiang, LU Jin-tang. Electrochemical Behaviour of Molybdate Conversion Film on Hot-dip Galvanized Steel [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(3): 295-298.
- [6] ARENAS M A, DAMBORENEA J J. Growth Mechanisms of Cerium Layers on Galvanised Steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(24): 3693-3698.
- [7] 刘琳, 俞卓汗, 张思倩. 饱和二氧化碳溶液中稀土铈转化膜对 X70 钢缓蚀性能的研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(12): 107-109.
LIU Lin, YU Zhuo-han, ZHANG Si-qian. Research on the Inhibition Performance of Rare-earth Cerium Conversion Film for X70 Pipeline Steel in Carbon Dioxide-saturated Solution[J]. *Materials Review*, 2013, 27(12): 107-109.
- [8] VAN OOIJ W J, ZHU D, STACY M, et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes: An Overview[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2005, 10(6): 639-664.
- [9] YANG L, FENG J, ZHANG W, et al. Film Forming Kinetics and Reaction Mechanism of γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilane on Low Carbon Steel Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6787-6794.
- [10] CUI X F. Corrosion Resistance of Organic Coating Pretreated by Phytic Acid [J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(9): 657-661.
- [11] CUI X, LI Q, LI Y, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings for Magnesium Alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2098-2103.
- [12] ZHU L, YANG F, DING N. Corrosion Resistance of the Electro-galvanized Steel Treated in a Titanium Conversion Solution [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(18): 7829-7834.
- [13] HAMDY A S, FARAHAT M. Chrome-free Zirconia-based Protective Coatings for Magnesium Alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204 (16/17): 2834-2840.
- [14] ADHIKARI S, UNOCIC K A, ZHAI Y, et al. Hexafluorozirconic Acid Based Surface Pretreatments: Characterization and Performance Assessment [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1912-1924.
- [15] CHIDAMBARAM D, CLAYTON C R, HALADA G P. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloys [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(14): 2862-2871.
- [16] 陈春成, 王雪康. 氟锆酸盐纳米转化膜技术[J]. *电镀与环保*, 2013, 33(4): 34-36.
CHEN Chun-cheng, WANG Xue-kang. Technology for

- Fluorozirconate Nano Conversion Coating [J]. *Electroplating and Pollution Control*, 2013, 33(4): 34-36.
- [17] 田飘飘, 徐丽萍, 张振海, 等. 镀锌板硅烷-硝酸锆复合转化膜的性能与表征[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 71-76.
TIAN Piao-piao, XU Li-ping, ZHANG Zhen-hai, et al. Performance and Characterization of Silane Zirconium Nitrate Composite Conversion Coating on the Galvanized Sheet [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 71-76.
- [18] 张振海, 叶鹏飞, 徐丽萍, 等. 热镀锌板表面无机组分与有机硅烷复合钝化膜[J]. *表面技术*, 2013, 42(2): 14-17.
ZHANG Zhen-hai, YE Peng-fei, XU Li-ping, et al. Inorganic Component Organic Silane Composite Passivation Film Performance on the Hot-dip Galvanized Steel Surface[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(2): 14-17.
- [19] 龚利华, 朱玉巧, 程东亮. 镀锌钢板表面有机硅烷钝化膜的耐蚀性研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(1): 34-36.
GONG Li-hua, ZHU Yu-qiao, CHENG Dong-liang. Corrosion Resistance of Organosilane Passive Film Formed on Galvanized Steel [J]. *Surface Technology*, 2011, 40(1): 34-36.
- [20] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明, 等. 硅锆复合膜的制备与表征[J]. *高校化学工程学报*, 2006, 20(3): 444-448.
ZHANG Bao-quan, ZHANG Bao-feng, XU Li-ming, et al. Preparation and Characterization of Silica-Zirconia Composite Membranes [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2006, 20(3): 444-448.
- [21] 童亚军, 何宗文, 章祥林. 钢铁镀锌层纳米陶瓷转化膜的制备及性能[J]. *安徽建筑大学学报*, 2009, 17(5): 107-109.
TONG Ya-jun, HE Zong-wen, ZHANG Xiang-lin. The Preparation and Performance of Galvanized Steels Nanoceramic into Membrane [J]. *Journal of Anhui Institute of Architecture and Industry*, 2009, 17(5): 107-109.
- [22] PAYAMIGOLHIN A, AMROONI HOSSAINI M, ESLAMIFARSANI R, et al. Phosphate-free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H₂O₂ Additive[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 829: 436-440.
- [23] BASIRUDDIN S K, SAHA A, PRADHAN N, et al. Advances in Coating Chemistry in Deriving Soluble Functional Nanoparticle[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(25): 385-401.
- [24] DOMÍNGUEZ-CRESPO A D, GARCÍA-MURILLO A, TORRES-HUERTA A M, et al. Electrochemical Behaviour of Ceramic Yttria Stabilized Zirconia on Carbon Steel Synthesized via Sol-Gel Process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(483): 437-441.
- [25] 刘海峰, 胡虎, 王子建, 等. 无磷涂装前处理技术在汽车涂装中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2010, 29(10): 64-67.
LIU Hai-feng, HU Hu, WANG Zi-jian, et al. Application of Phosphate-free Coating Pretreatment Technology to Automobile Coating [J]. *Electroplating and Finishing*, 2010, 29(10): 64-67.
- [26] RAMANATHAN E, BALASUBRAMANIAN S. Comparative Study on Polyester Epoxy Powder Coat and Amide Cured Epoxy Liquid Paint Over Nano-zirconia Treated Mild Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 68-76.
- [27] HOSSEINI R M, SARABI A A, MOHAMMADLOO H E, et al. The Performance Improvement of Zr Conversion Coating through Mn Incorporation: With and without Organic Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 437-446.
- [28] MOHAMMADLOO H E, SARABI A A, HOSSEINI R M, et al. A Comprehensive Study of the Green Hexafluorozirconic Acid-based Conversion Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 77(2): 322-330.
- [29] MOHAMMADLOO H E, SARABI A A, ALVANI A A S, et al. Nano-ceramic Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Thin Film: Surface Characterization and Electrochemical Study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 4132-4139.
- [30] 黄大勇. 新型涂装前处理技术[J]. *汽车材料与工艺*, 2010(3): 25-26.
HUANG Da-yong. New Paint Pretreatment Technology [J]. *Automotive Technology and Materials*, 2010(3): 25-26.
- [31] 吴睿, 李旭. 锆系薄膜前处理工艺在汽车涂装中的应用[J]. *汽车工艺与材料*, 2010(11): 8-11.
WU Rui, LI Xu. Application of Zirconium Film Pre-treatment in Automotive Painting[J]. *Automotive Technology and Materials*, 2010(11): 8-11.
- [32] STROMBERG C, THISSEN P, KLUEPPEL I, et al. Synthesis and Characterisation of Surface Gradient Thin Conversion Films on Zinc Coated Steel [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 52(3): 804-815.
- [33] MOORE R, DUNHAM B. Zirconization™: The Future of Coating Pretreatment Processes: Alternative, Phosphate-free, Eco-friendly Pretreatment Procedure Addresses Energy and Chemical Consumption While Improving Product Quality [J]. *Metal Finishing*, 2008, 106(7/8): 46-55.
- [34] FRISTAD W. An Environmentally Friendly Non-phosphate Conversion Coating [J]. *European Coatings*, 2006 (8): 38-42.
- [35] GILES T R, GOODREAU B H, FRISTAD W E, et al. An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry[J]. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 2009(1): 575-581.
- [36] 罗方承, 吕文广. 锆化合物材料应用现状及其展望[J]. *化工进展*, 2002, 21(3): 196-199.
LUO Wen-cheng, LYU Wen-guang. Application of Materials from Zirconium Compounds and Its Prospects [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2002, 21(3): 196-199.
- [37] ROMERO P, LÓPEZ I, MARTÍN F, et al. Corrosion Behaviour of Zirconia Barrier Coatings on Galvanized Steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(22/23): 6606-6610.

- [38] LI H, LIANG K, MEI L, et al. Oxidation Protection of Mild Steel by Zirconia Sol-Gel Coatings [J]. *Materials Letters*, 2001, 51(4): 320-324.
- [39] 杨进, 濮文虹, 杨昌柱, 等. 钢铁表面氧化锆转化膜的电化学性能及成膜机理[J]. *材料保护*, 2011, 44(9): 1-5.
YANG Jin, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu, et al. Electrochemical Performance and Formation Mechanism of Zirconia Conversion Coatings on Iron and Steel [J]. *Materials Protection*, 2011, 44(9): 1-5.
- [40] PUOMI P, FAGERHOLM H M, ROSENHOLM J B, et al. Optimization of Commercial Zirconic Acid Based Pretreatment on Hot-dip Galvanized and Galfan Coated Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 115(1): 79-86.
- [41] TIWARI S K, TRIPATHI M, SINGH R. Electrochemical Behavior of Zirconia Based Coatings on Mild Steel Prepared by Sol-Gel Method [J]. *Corrosion Science*, 2012, 63(5): 334-341.
- [42] FEDRIZZI L, RODRIGUEZ F J, ROSSI S, et al. The Use of Electrochemical Techniques to Study the Corrosion Behaviour of Organic Coatings on Steel Pretreated with Sol-Gel Zirconia Films [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(24): 3715-3724.
- [43] DOMÍNGUEZ-CRESPO A D, GARCÍA-MURILLO A, TORRES-HUERTA A M, et al. Electrochemical Behaviour of Ceramic Ytria Stabilized Zirconia on Carbon Steel Synthesized via Sol-Gel Process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(25): 437-441.
- [44] ANDREATTA F, ALDIGHERI P, PAUSSA L, et al. Electrochemical Behaviour of ZrO_2 Sol-Gel Pretreatments on AA6060 Aluminium Alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7545-7555.
- [45] LI H, LIANG K, MEI L, et al. Corrosion Protection of Mild Steel by Zirconia Sol-Gel Coatings [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 51(12): 320-324.
- [46] 杨进. 钢铁表面氧化锆转化膜电化学特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
YANG Jin. Electrochemical Study of Zirconia Conversion Coating on Steel [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [47] VERDIER S, LAAK VAN DER N, DALARD F, et al. An Electrochemical and SEM Study of the Mechanism Formation Morphology, and Composition Titanium or Zirconium Fluoride-based Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 2955-2964.
- [48] 张国忠, 强俊. 新型氧化锆转化膜技术在汽车行业前处理工艺上的应用[J]. *工业涂装专刊*, 2009, 12(4): 6-9.
ZHANG Guo-zhong, QIANG Jun. Preliminary Discussion on Coating Process for Plastic Components [J]. *Monograph on Industrial Coatings*, 2009, 12(4): 6-9.
- [49] MOHAMMADLOO H E, SARABI A A, ALVANI A A S, et al. The Effect of Solution Temperature and pH on Corrosion Performance and Morphology of Nanoceramic-based Conversion Thin Film [J]. *Materials and Corrosion*, 2013, 64(6): 535-543.
- [50] MOUSAVIFARD S M, ATTAR M M, GHANBARI A, et al. Application of Artificial Neural Network and Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System to Investigate Corrosion Rate of Zirconium-based Nano-ceramic Layer on Galvanized Steel in 3.5% NaCl Solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639: 315-324.
- [51] GHANBARI A, ATTAR M M. Self-limiting Film Formation Mechanism of Zirconium Based Conversion Coating on Mild Steel [J]. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 2016, 63(2): 137-144.
- [52] DI MAGGIO R, FEDRIZZI L, ROSSI S. Effect of the Chemical Modification of the Precursor of ZrO_2 Films on the Adhesion of Organic Coatings [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2001, 15(7): 793-808.
- [53] GUSMANO G, MONTESPERELLI G, RAPONE M, et al. Zirconia Primers for Corrosion Resistant Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(12): 5822-5828.
- [54] KUMAGAI M, IKEDA S. The Growing Procedure of Zirconium Type Chemical Conversion Coatings and Their Adhesion with Paint Film[J]. *Genba Panfuretto*, 1987, 38(12): 564-570.
- [55] GHANBARI A, ATTAR M M. Corrosion Behavior of Zirconium Treated Mild Steel with and without Organic Coating: A Comparative Study [J]. *Surface Review and Letters*, 2014, 21(6): 14500881-14500889.
- [56] GHANBARI A, ATTAR M M. Surface Free Energy Characterization and Adhesion Performance of Mild Steel Treated Based on Zirconium Conversion Coating: A Comparative Study [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 246(2): 26-33.
- [57] PUOMI P, FAGERHOLM H M, ROSENHOLM J B, et al. Comparison of Different Commercial Pretreatment Methods for Hot-dip Galvanized and Galfan Coated Steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 115(1): 70-78.