

# 镁合金表面铈盐掺杂硅烷膜的腐蚀电化学行为

吴海江, 杨飞英, 邹利华, 王小明, 曾娣平, 郭文敏

(邵阳学院 机械与能源工程系, 湖南 邵阳 422000)

**摘要:** **目的** 为进一步提升镁合金表面常规硅烷膜的耐蚀性能。**方法** 在  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷溶液中掺杂 0.50 g/L 硝酸铈, 采用简单化学浸渍处理, 在 AZ91D 镁合金基体表面制备了铈盐掺杂硅烷膜。借助扫描电子显微镜 (SEM) 观察了铈盐掺杂前后硅烷膜的表面微观形貌, 通过开路电位-时间曲线、电化学交流阻抗谱 (EIS) 和中性盐雾试验 (NSS) 研究了铈盐掺杂对 5% NaCl 溶液中硅烷膜耐蚀性能的影响。**结果** 铈盐掺杂硅烷膜比普通硅烷膜更厚且平整, 其致密性、均匀一致性较好, 完全覆盖了镁合金基体, 已看不到磨痕。铈盐掺杂硅烷膜的稳定电位约为  $-1.31$  V, 且需要的稳定时间最长。铈盐掺杂硅烷膜具有更大的低频阻抗数值, 有效遏制了侵蚀性粒子向镁合金基体的迁移和扩散, 避免了镁合金基体发生阳极溶解反应。**结论** 采用向硅烷溶液中添加硝酸铈的方法, 能够在 AZ91D 镁合金表面制备出铈盐掺杂硅烷膜。由于铈离子在某种程度上修复了硅烷膜层中的微裂纹和缺陷, 显著提升了硅烷膜的耐蚀能力。**关键词:** 铈盐;  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷; AZ91D 镁合金; 开路电位-时间曲线; 电化学阻抗谱; 耐蚀性  
**中图分类号:** TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0209-06  
**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.033

## Electrochemical Corrosion Behavior of Cerium Salt Doped Silane Composite Films on AZ91D Magnesium Alloy

WU Hai-jiang, YANG Fei-ying, ZOU Li-hua, WANG Xiao-ming, ZENG Di-ping, GUO Wen-min

(Department of Mechanical and Energy Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to further improve corrosion resistance of conventional silane films on AZ91D magnesium alloy. The  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane solution were doped with 0.50 g/L cerium nitrate to prepare cerium salt-doped silane films on AZ91D magnesium alloy by simple chemical immersion treatment. Surface morphology of the silane films before and after being doped with cerium salt was observed with scanning electron microscopy (SEM). Effects of cerium salt doping on corrosion resistance of the silane films in 5% NaCl solution were studied based upon open circuit potential-time curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and neutral salt spray test. Cerium salt-doped silane films were more smooth and uniform, thicker and denser than that of the conventional silane films. The magnesium alloy substrate was completely covered and no polishing scratch was seen. Stable potential of the cerium salt-doped silane films was about  $-1.31$  V, and it needed longer stabilization time. The cerium salt-doped silane films produced a larger low-frequency impedance value, thus effectively inhibiting the migration and diffusion of erosive particles toward the magnesium alloy substrate, and avoiding anodic dissolution of magnesium alloy substrate. By adding cerium nitrate to silane solution, the cerium salt-doped silane films could be prepared on AZ91D

收稿日期: 2017-03-15; 修订日期: 2017-04-20

Received: 2017-03-15; Revised: 2017-04-20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2015JJ2064); 湖南省教育厅资助科研项目 (15B213); 邵阳市科技计划项目 (2016FJ07)

Fund: Supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (2015JJ2064), Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (15B213) and Shaoyang City Science and Technology Plan Project (2016FJ07)

作者简介: 吴海江 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Biography: WU Hai-jiang (1975—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

magnesium alloy. Corrosion resistance of the silane films was improved significantly because micro cracks and defects on the silane films were repaired to some extent by cerium ions.

**KEY WORDS:** cerium salt;  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane; AZ91D magnesium alloy; open circuit potential-time curve; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance

镁合金因具备比强度高、比重轻、电磁屏蔽能力好、比刚度高、生物毒性低和易机加工等优势,在交通运输、信息家电、生物医学、航空航天、国防军工及工程机械等领域的应用前景日益广阔<sup>[1-2]</sup>。不过,镁合金的电极电位较低、电化学活性较高,易发生腐蚀失效<sup>[3-4]</sup>。为了克服这一缺陷,常通过铬酸盐转化膜来进一步提升镁合金的耐蚀能力。然而,其处理工艺中含有高毒性且致癌的  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>[5]</sup>,受到诸如欧盟 RoHS 2.0 指令的严格限制。因此,对镁合金环境友好型无铬钝化工艺的研究已成为热点。

硅烷化处理技术是近年来兴起的一种无毒、操作简单的金属表面绿色防护工艺,非常有希望替代铬酸盐钝化工艺。硅烷偶联剂经过水解后获得的  $\text{Si}-\text{OH}$ ,能够在金属表面吸附、脱水缩聚形成结构复杂的富  $\text{Si}-\text{O}$  三维空间网络,从而阻挡侵蚀性介质的入侵。目前,该技术已在钢铁、镀锌层、铝合金上应用,并取得了显著效果<sup>[6-12]</sup>,而对镁合金的硅烷化研究也逐渐增多<sup>[13-14]</sup>。然而,传统硅烷膜较薄,表层存在微裂纹,机械强度不足,物理屏障作用有限<sup>[15]</sup>。

稀土金属盐是镁合金优良的缓蚀剂,形成的稀土转化膜能够高效阻滞电化学腐蚀过程中电子的迁移,防护能力卓越<sup>[16-18]</sup>。本文在研读诸多国内外文献和前期试验结果基础之上,选择工业上常用的 AZ91D 镁合金作为基体,在  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷溶液中掺杂环保型腐蚀抑制剂——硝酸铈。采用简单化学浸渍处理,在 AZ91D 镁合金基体表面得到了铈盐掺杂硅烷膜,以期起到“ $1+1>2$ ”的效果。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析了膜层的显微形貌,借助开路电位-时间曲线 ( $E-t$  曲线) 和电化学交流阻抗谱 (EIS) 等电化学测试技术及中性盐雾试验 (NSS) 考察了硝酸铈掺杂对硅烷膜防护能力的影响。

## 1 实验

### 1.1 基体材料与试剂

实验选用的基体材料是压铸而成的 AZ91D 镁合金板材,其化学成分如表 1 所示。主成膜剂  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) 购自南京联硅化工有限公司,硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 购自广东汕头市西陇化工厂。其余试剂主要包括:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、

$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 。实验中所用试剂均为分析纯。

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy

							wt%
Al	Zn	Mn	Si	Ni	Cu	Fe	Mg
9.01	0.75	0.40	0.04	0.001	0.015	0.003	Bal.

### 1.2 样品制备

将 AZ91D 镁合金板材线切割成  $50\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  规格。依次用 360<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1000<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup>、1500<sup>#</sup>耐水砂纸打磨,冷水冲洗后在丙酮中超声波清洗 5 min,再经碱洗脱脂(碱洗液成分为  $\text{NaOH}$  60 g/L、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  10 g/L,处理温度 70  $^\circ\text{C}$ ,处理时间 10 min),去离子水超声波清洗,最后用电吹风机吹干,置于干燥器中待用。

在室温环境中,向烧杯中依次加入去离子水、无水乙醇与硅烷,保持硅烷:无水乙醇:去离子水体积比为 5:15:80,用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  或  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节溶液的 pH 值为 9。密封条件下磁力搅拌水解 2 h,即得硅烷溶液。配制铈盐掺杂改性硅烷溶液时,首先添加 0.5 g/L  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  到盛有适量去离子水的烧杯中,磁力搅拌至  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  彻底溶解。再依次加入去离子水、无水乙醇与硅烷,并保持硅烷:无水乙醇:去离子水体积比为 5:15:80,亦用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  或  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节混合溶液的 pH 值为 9。密封条件下磁力搅拌水解 2 h,即得铈盐掺杂改性硅烷溶液。最后将打磨、脱脂的 AZ91D 镁合金基体浸入上述两种溶液中,90 s 后缓慢匀速提出液面,随即用压缩空气吹去表面残留液体,于空气中自然干燥,获得 AZ91D 镁合金表面硅烷膜和铈盐掺杂硅烷膜样品。

### 1.3 表征与性能测试

采用 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社) 分析样品表面微观形貌。

在镁合金样品的一端焊接一根带绝缘外壳的铜导线,并用环氧树脂密封表面,暴露尺寸为  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的区域。采用通用的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),对电极为铂电极,工作电极为待测样品,在 CHI660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行测试,测试在室温、不除气的环

境中进行, 腐蚀液为 5% NaCl 水溶液。测量样品的开路电位随浸渍时间的变化规律 ( $E-t$  曲线)。交流阻抗在开路电位下完成, 施加振幅为 10 mV 的正弦波扰动信号, 扫描频率范围  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。

依据 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》在 YWX/Q-150 型塔式盐雾腐蚀试验箱中进行中性盐雾试验。腐蚀液为 5% (质量分数) NaCl 溶液, 喷雾箱内温度设定为  $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ , pH 值控制在 6.5~7.2, 盐雾沉降量为  $1 \sim 2 \text{ mL}/(\text{h} \cdot 80 \text{ cm}^2)$ 。将样品表面与垂直方向成  $30^\circ$  放入盐雾腐蚀试验箱中, 采用连续喷雾方式, 分别在 2、4、6、8、16、24 h 时拿出样品, 用去离子水冲洗样品并吹干。通过 5 个平行样品表面的腐蚀面积平均值来评判样品的耐蚀性能。样品的腐蚀面积可以借助网格法获得, 先在与样品等大小的  $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  透明塑料板上纵横刻画出

100 个均匀网格, 然后将其蒙在待测样品表面, 数出产生腐蚀的小网格数量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品的 SEM 形貌。由图可知, 裸镁合金样品表面存在着诸多粗细、深浅不一的打磨痕迹; 硅烷膜样品表面仍旧可以观察到打磨痕迹, 说明硅烷虽然已经在镁合金表面吸附成膜, 但从颜色的深浅度来看, 膜层不均匀且较薄, 在基体表面的覆盖不完全; 而铈盐掺杂硅烷膜样品表面已看不到打磨痕迹, 说明铈盐掺杂硅烷膜较平整且较厚, 其致密性、均匀一致性较好, 完全覆盖了基体, 对镁合金提供了有效保护。

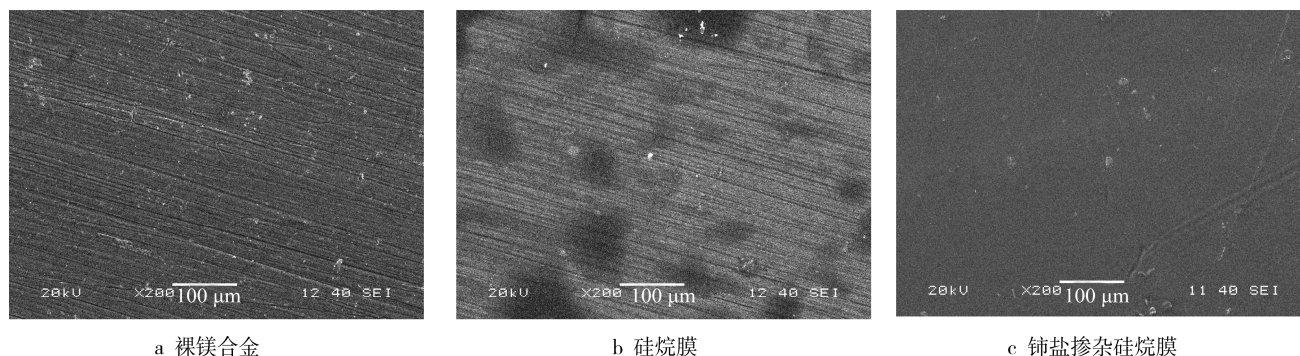


图 1 裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品表面微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of bare AZ91D magnesium alloy, silane film and Ce-doped silane film samples

### 2.2 $E-t$ 曲线分析

图 2 为裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品浸泡在 5% NaCl 溶液中的  $E-t$  曲线。众所周知, 开路电位属于材料的热力学参数, 其数值大小可以大致反映样品的耐腐蚀能力和在腐蚀介质中的稳定程度。如果金属基体表面的保护涂层具有较高的开路电位, 说明该保护涂层较致密, 且能有效遏制腐蚀液中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{O}_2$  等侵蚀性粒子抵达金属基体而发生电化学腐蚀反应, 在腐蚀环境中较稳定<sup>[19]</sup>。从图 2 知, 三种样品浸入 5% NaCl 腐蚀盐水中之后, 随着浸泡时间的延长, 裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品的开路电位稳定时间有着显著差异。裸镁合金样品需要的稳定时间最短, 而铈盐掺杂硅烷膜样品需要的稳定时间最长。三者最终分别大致稳定在  $-1.67$ 、 $-1.52$ 、 $-1.31$  V 左右。相对于裸镁合金来说, 硅烷膜和铈盐掺杂硅烷膜具有物理屏障作用, 遏制了侵蚀性粒子向镁合金基体的迁移和扩散, 整个腐蚀反应不容易达到平稳状态。而且铈离子可能某种程度上修复了普通硅烷膜层中的微裂纹、缺陷, 使得铈盐掺杂硅烷膜比普通硅烷膜更加致密<sup>[20]</sup>。因此, 耐蚀能力大小顺序为: 铈盐掺

杂硅烷膜 > 硅烷膜 > 裸镁合金。

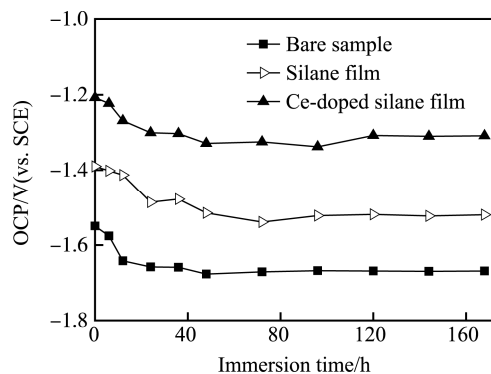


图 2 裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品在 5% NaCl 溶液中的开路电位-时间曲线

Fig.2 Open circuit potential versus time curves of bare AZ91D magnesium alloy, silane film and Ce-doped silane film samples marinated in 5% NaCl solution

### 2.3 EIS 分析

图 3 为开路电位下裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品浸泡在 5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图谱。由图可以看出, 裸镁合金样品的阻抗图谱由低频感抗

弧、低频容抗弧与高频容抗弧三部分组成。裸镁合金处于含有  $\text{Cl}^-$  等腐蚀介质的条件下, 表面的疏松多孔氧化膜在侵蚀性粒子的作用下形成氯化镁等腐蚀产物, 非常容易溶解电离, 从而导致 AZ91D 镁合金基体腐蚀加剧。高频容抗弧源自 AZ91D 镁合金基体表面产生的腐蚀产物, 这些腐蚀产物阻滞了电荷的转移; 低频容抗弧源自电解液在腐蚀产物膜空隙的扩散过程; 低频感抗弧源自 AZ91D 镁合金基体本身的溶解<sup>[21]</sup>。在含有  $\text{Cl}^-$  等腐蚀介质的条件下, AZ91D 镁合金基体表面如果不存在任何保护膜,  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  等侵蚀性粒子更容易抵达 AZ91D 镁合金基体。而硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品的阻抗图谱均由低频容抗弧(由电解液在硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜孔隙中的扩散行为引起)与高频容抗弧(反映了镁合金基体表面硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜层信息, 与其表面产生的腐蚀产物有关)两部分组成。两者的阻抗图谱中无低频感抗弧, 说明硅烷膜和铈盐掺杂硅烷膜大幅度抑制了 AZ91D 镁合金基体的溶解, 即硅烷膜和铈盐掺杂硅烷膜明显阻挡了  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  等侵蚀性粒子向 AZ91D 镁合金基体的扩散, 避免了镁合金基体发生阳极溶解反应, 显著提升了 AZ91D 镁合金基体的耐蚀能力。

通常情况下, 防护膜的耐蚀性能可以通过低频阻抗数值来评价, 因为它反映了侵蚀性电解液在防护膜空隙中扩散的难易程度。低频阻抗数值越大, 防护膜的屏障作用越强, 侵蚀性电解液在防护膜空隙中的扩散阻力越大。这说明防护膜的致密性较高、孔隙率较小, 侵蚀性电解液要扩散抵达镁合金基体表面可能需绕行更远的路程, 镁合金的阳极溶解过程被大大地抑制了, 整个镁合金基体腐蚀反应过程的萌生和传播被控制<sup>[22]</sup>。

从图 3 中可以明显看出, 低频阻抗大小的排列顺

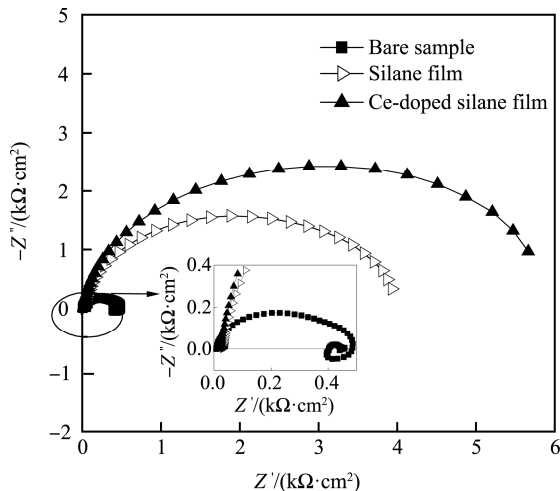


图 3 裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品浸泡在 5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图谱

Fig.3 Nyquist plots of bare AZ91D magnesium alloy, silane film and Ce-doped silane film samples marinated in 5% NaCl solution

序为: 铈盐掺杂硅烷膜>硅烷膜>AZ91D 镁合金, 这反映了三种样品的耐蚀能力。图 1 的 SEM 图清晰地表明铈盐掺杂硅烷膜对镁合金基体的覆盖度较高, 且膜层更平整、致密和均匀, 具有一定的厚度。硝酸铈作为缓蚀剂添加至  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷溶液, 且在 AZ91D 镁合金表面吸附、交联固化成三维空间网络结构硅烷膜的过程中, 铈离子极易在硅烷膜层/镁合金基体界面处发生聚集。在含有  $\text{Cl}^-$  等腐蚀介质的环境中时, 聚集填充在  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  网络中的铈离子会逐渐释放出来, 形成氧化铈或氢氧化铈, 并覆盖在镁合金基体的活性区, 减慢了电化学腐蚀速度, 增强了 AZ91D 镁合金的耐蚀能力<sup>[23]</sup>。

## 2.4 中性盐雾试验

图 4 是裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品中性盐雾腐蚀试验结果。由图可知, 三种样品均是随着喷盐雾时间的增加, 表面腐蚀面积不断增加。裸镁合金样品腐蚀 2 h 后, 表面腐蚀面积已超过 40%; 8 h 后, 表面超过 90% 被腐蚀; 16 h 后, 表面无完好区域, 全部遭受腐蚀。硅烷膜样品喷盐雾 8 h 后, 表面腐蚀面积不足 5%, 试验过程中只能看见些微腐蚀小斑点; 16 h 后, 表面腐蚀面积增加至约 10%; 24 h 后, 腐蚀面积增大到 20%。铈盐掺杂硅烷膜样品腐蚀 8、16 h 后, 试验过程中均未观察到腐蚀小斑点; 24 h 后, 样品表面出现了些微腐蚀小斑点, 腐蚀面积不到 3%。这说明铈盐掺杂改性之后, 硅烷膜的耐蚀性能显著增加, 对 AZ91D 镁合金的防护能力得到极大提升。

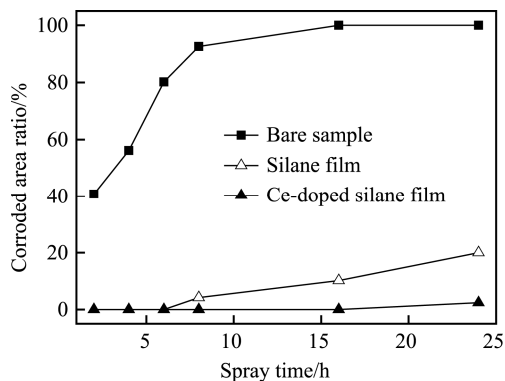


图 4 裸镁合金、硅烷膜、铈盐掺杂硅烷膜样品中性盐雾试验结果

Fig.4 Results of neutral salt spray test for bare AZ91D magnesium alloy, silane film and Ce-doped silane film samples

## 3 结论

- 1) AZ91D 镁合金表面铈盐掺杂硅烷膜较厚且平整, 其致密性、均匀一致性较好, 完全覆盖了基体。
- 2) 铈盐掺杂硅烷膜在 5%NaCl 溶液中的开路电

位需要的稳定时间最长, 最终稳定在-1.31 V, 高于硅烷膜。

3) 将铈盐混入到硅烷溶液中, 充分水解之后, 经常规浸涂法制备出的铈盐掺杂硅烷膜耐蚀性能得到大幅改善, 其对 AZ91D 镁合金基体的防护能力显著提升。

#### 参考文献:

- [1] 刘东风, 李永刚, 卫英慧, 等. AM60 镁合金大气腐蚀及动力学分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(2): 369-374.  
LIU Dong-feng, LI Yong-gang, WEI Ying-hui, et al. Atmospheric Corrosion and Dynamic Analysis of AM60 Mg Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(2): 369-374.
- [2] IKHE A B, KALE A B, JEONG J, et al. Perfluorinated Polysiloxane Hybridized with Graphene Oxide for Corrosion Inhibition of AZ31 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 109: 238-245.
- [3] FELIU S, LLORENTE I. Corrosion Product Layers on Magnesium Alloys AZ31 and AZ61: Surface Chemistry and Protective Ability[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 736-746.
- [4] 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, 27(1): 78-84.  
ZHANG Xin, ZHANG Kui. Research Progress in Corrosion Behavior and Mechanism of Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(1): 78-84.
- [5] ZURIAGA-AGUSTI E, GALIANA-ALEIXANDRE M V, BES-PIA A, et al. Pollution Reduction in an Eco-friendly Chrome-free Tanning and Evaluation of the Biodegradation by Composting of the Tanned Leather Wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 87: 874-881.
- [6] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ W J. Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes[J]. Corrosion, 1998, 54(3): 204-215.
- [7] HANETHO S M, KAUS I, BOUZGA A, et al. Synthesis and Characterization of Hybrid Aminopropyl Silane-based Coatings on Stainless Steel Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 238: 1-8.
- [8] SERE P R, BANERA M, EGLI W A, et al. Effect on Temporary Protection and Adhesion Promoter of Silane Nanofilms Applied on Electro-galvanized Steel[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 65: 88-95.
- [9] 王华, 李淑英. 镀锌钢板表面硅烷膜的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 168-172.  
WANG Hua, LI Shu-ying. Preparation and Performance of Silane Film on the Surface of Galvanized Steel Sheet[J]. Surface Technology, 2016, 45(10): 168-172.
- [10] ZHU D Q, VANOOIJ W J. Enhanced Corrosion Resistance of AA 2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel Using a Mixture of Bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide and Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine[J]. Electrochimica acta, 2004, 49(7): 1113-1125.
- [11] BATAN A, MINE N, DOUHARD B, et al. Evidence of Covalent Bond Formation at the Silane-metal Interface During Plasma Polymerization of Bis-1,2-(triethoxysilyl) ethane (BTSE) on Aluminium[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 493(1-3): 107-112.
- [12] 罗和义, 王芳, 王景刚, 等. 铝合金表面有机硅烷超疏水膜的制备及其耐蚀性[J]. 材料保护, 2011, 44(5): 64-65.  
LUO He-yi, WANG Fang, WANG Jing-gang, et al. Fabrication and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Silane Film on Aluminum Alloy Surface[J]. Materials Protection, 2011, 44(5): 64-65.
- [13] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, et al. Organo-silane Coatings for AZ31 Magnesium Alloy Corrosion Protection[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(2-3): 263-268.
- [14] GONG F B, SHEN J, GAO R H, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium Alloy by a Silane-based Solution Treatment after an In-situ Formation of the  $Mg(OH)_2$  Layer[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 268-274.
- [15] 胡吉明, 王晓梅, 季卫刚, 等. 防护性硅烷膜的掺杂改性研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 794-797.  
HU Ji-ming, WANG Xiao-mei, JI Wei-gang, et al. Review on Incorporation of Protective Silane Films with Foreign Components[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(5): 794-797.
- [16] CHEN L, CHEN C G, WANG N N, et al. Study of Cerium and Lanthanum Conversion Coatings on AZ63 Magnesium Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(2): 333-338.
- [17] 雷黎, 王昕, 徐海港. 镁合金铈转化膜在 NaCl 溶液中的腐蚀行为及腐蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 125-132.  
LEI Li, WANG Xin, XU Hai-gang. Corrosion Behavior and Corrosion Mechanism of Cerium Conversion Coating on Magnesium Alloy in NaCl Solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1):

- 125-132.
- [18] SUN J, WANG G. Preparation and Corrosion Resistance of Cerium Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy by a Cathodic Electrochemical Treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 254: 42-48.
- [19] LEE Y L, CHU Y R, LI W C, et al. Effect of Permanganate Concentration on the Formation and Properties of Phosphate/permanganate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 74-81.
- [20] 张旭明, 王建军, 刘春明, 等. Q235 钢表面铈盐掺杂乙烯基三乙氧基硅烷膜制备及耐蚀性能[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(6): 455-459.
- ZHANG Xu-ming, WANG Jian-jun, LIU Chun-ming, et al. Preparation of Cerium-salt-doped Vinyltriethoxysilane Films on Surfaces of Q235 Steel and Its Corrosion-resisting Property[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2012, 32(6): 455-459.
- [21] 潘太军, 汪涛. AZ91 镁合金表面合成聚苯胺涂层及其腐蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(6): 489-494.
- PAN Tai-jun, WANG Tao. Corrosion Performance and Preparation of Polyaniline Film on the Surface of AZ91 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2014, 34(6): 489-494.
- [22] LIN B L, LU J T, KONG G. Effect of Molybdate Post-sealing on the Corrosion Resistance of Zinc Phosphate Coatings on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 962-967.
- [23] 张金涛, 杨春勇, 潘亮, 等. 2A12 铝合金表面铈盐掺杂硅烷杂化膜在 3.5%NaCl 溶液中耐蚀性能的电化学研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(11): 1372-1377.
- ZHANG Jin-tao, YANG Chun-yong, PAN Liang, et al. Electrochemical Study of Corrosion Resistance of Cerium Nitrate Doped Silane-based Hybrid Films on Aluminum Alloy 2A12[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(11): 1372-1377.