

无铬复合钝化膜的微观组织结构及耐腐蚀性能

郑兴睿¹, 刘成², 于晓华², 张雁南², 刘建雄²

(1.昆明理工大学城市学院, 昆明 650093;
2.昆明理工大学 固体废弃物资源化国家工程研究中心, 昆明 650093)

摘要: **目的** 解决热镀锌钢板表面六价铬钝化工艺所产生的环境污染问题。**方法** 以钼酸铵、纳米硅溶胶、单宁酸、硅烷偶联剂 KH151 和 KH792 为主要原料配制新型环保的无铬复合钝化液, 在镀锌板表面制备钝化膜。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析无铬复合钝化膜表面的微观形貌、元素组成和化学成分, 用电化学工作站测试 Mo 元素对镀锌板耐蚀性的影响, 使用中性盐雾实验研究不同皮膜量时膜层的耐蚀性。**结果** 无铬复合钝化膜中的 Mo 元素可以抑制微裂纹的产生和发展, 阻挡腐蚀性介质向金属基体扩散, 提高复合硅烷膜的电阻。复合钝化膜的电化学交流阻抗比硅烷钝化膜提高了 1.6 倍, 与六价铬钝化膜接近, 可以有效抑制腐蚀电化学反应的发生, 降低反应速度, 提高膜层的耐蚀性。皮膜量为 892 mg/m² 时, 膜层的腐蚀面积为 0, 耐蚀性达到六价铬钝化膜水平; 皮膜量为 1252 mg/m² 时, 耐蚀性能优异。**结论** 制备的无铬复合钝化膜结合了硅烷钝化膜和钼酸盐钝化膜两方面的优点, 提高了膜层的致密性和结合性, 膜层耐腐蚀性接近/达到了六价铬钝化的效果。

关键词: 镀锌板; 无铬钝化; 复合钝化膜; 微观组织结构; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0197-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.027

Microstructure and Corrosion Resistance of Chromium-free Composite Passive Film

ZHENG Xing-rui¹, LIU Cheng², YU Xiao-hua², ZHANG Yan-nan², LIU Jian-xiong²

(1.City School, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2.National Engineering Research Center of Solid Waste Resource, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problem of environmental pollution caused by hexavalent chromium passivation process on the surface of hot galvanized steel sheet. A kind of new and environment-friendly chromium-free composite passive solution was prepared, which was mainly made from ammonium molybdate, nano silica sol, tannic acid, silane coupling agent KH151 and KH792. Microscopic morphology, elemental composition and chemical composition of the chromium-free composite passive film were analyzed by SEM, EDS and XPS. The effects of Mo on corrosion resistance of galvanized sheet were tested by electrochemical workstation, and corrosion resistance of the film at different weight was studied by performing neutral salt spray test. Mo element in the chromium-free composite passive film could inhibit generation and development of micro-

收稿日期: 2018-01-24; 修订日期: 2018-03-30

Received: 2018-01-24; **Revised:** 2018-03-30

基金项目: 国家 863 计划项目 (2009AA03Z529); 国家自然科学基金 (51601081)

Fund: Supported by the National High-tech Research and Development Program of China (2009AA03Z529) and National Natural Science Foundation of China (51601081)

作者简介: 郑兴睿 (1972—), 男, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHENG Xing-rui (1972—), Male, Associate professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 于晓华 (1986—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米尺度热力学。

Corresponding author: YU Xiao-hua (1986—), Male, Doctor, Professor, Research focus: nanoscale thermodynamic.

cracks, prevent corrosive mediums from spreading toward metallic substrate, and improve resistance of the composite silane film. Electrochemical impedance of the composite passivation film was 1.6 times higher than that of the silane passive film (close to that of Cr^{6+} passive film), which could inhibit corrosion electrochemical reaction, reduce reaction speed and strengthen corrosion resistance of the film. In addition, corrosion resistance was comparable with that of Cr^{6+} film as the film reached 892 mg/m^2 and corrosion area was 0; and the corrosion resistance was excellent as the film reached 1252 mg/m^2 . The chromium-free composite passive film combines the advantages of both silane passivation film and molybdate passivation film, compactness and combinability are better, and corrosion resistance of the film is close to/achieves the effect of hexavalent chromium passivation.

KEY WORDS: galvanized sheet; chromium-free passivation; composite passive film; microstructure; corrosion resistance

传统的六价铬钝化处理技术已经被世界各国禁止使用, 因为六价铬剧毒且严重污染环境^[1]。开发绿色环保的新型钝化工艺, 是当前热镀锌行业的研究热点。

目前的钝化工艺主要为三价铬钝化和无铬钝化(无铬钝化又可以分为钼酸盐钝化、稀土盐钝化和有机硅烷钝化三类), 但至今仍没有任何一种单一的无铬钝化工艺能达到六价铬钝化的效果^[2,3]。三价铬钝化与六价铬类似, 且毒性为六价铬的 1%, 但三价铬会氧化为六价铬, 不能从根本上解决铬的污染问题^[4,5]。钼酸盐毒性较低, 被公认为是铬酸盐的有效替代品, 然而单一的钼酸盐钝化膜耐蚀性不够理想^[6-8]。稀土盐的耐蚀性和安全性较好, 但稀土离子沉积缓慢, 钝化所需时间长, 成本高^[9,10]。有机硅烷具有无味无毒、易合成及成本低等优点, 且膜层的后续处理简单方便, 近几年已成为替代铬酸盐钝化的研究热点之一^[11-13], 然而膜层的结合性和致密性较差, 耐蚀性也有待加强^[14-17]。

本文提出了一种以单宁酸为支架, 有机硅烷为成膜剂, 加入钼酸铵和硅溶胶, 配制环保、经济的无铬复合钝化液的新思路。该无铬复合钝化液制备的钝化膜结合了有机硅烷钝化膜和钼酸盐钝化膜两方面的优点, 致密性和结合性进一步提高, 耐腐蚀性接近/达到了六价铬钝化的效果。

1 试验

1.1 实验方法

实验材料为 $0.5 \text{ mm} \times 600 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 厚的冷轧热镀锌钢板(攀枝花钢铁有限公司)。镀锌板钝化工艺流程为: 镀锌板→脱脂→水洗→烘干→涂覆→固化→冷却→成品。

通过星点设计响应面法, 选取腐蚀电位(V)和腐蚀面积(%)作为响应值, 进行主要影响因素的筛选, 优化出自润滑型无铬钝化液的配方^[18]。具体制备步骤为: 1) 称取物质的量比为 2:3 的硅烷偶联剂 KH151 和 KH792, 并加入适量离子水; 2) 按照干重百分比添加其余组分(见表 1)。采用辊涂方式将钝化液涂覆在热镀锌钢板表面。需要注意的是, 无铬复合钝化液需要静置 24 h 后再进行钝化处理(试验选取不加钼酸盐的硅烷钝化液作为对照组)。

表 1 无铬复合钝化液的组分及比例
Tab.1 Composition and proportion of chromium-free composite passivation solution

Component	Composite silane	Ammonium molybdate	Nano silica sol	Tannins
Proportion/%	3.88	1.55	3.53	3.15

1.2 检测方法

使用 SEM 和自带的 EDS (Quanta 650FEG, 美国 FEI) 分析无铬复合钝化膜的表面形貌、元素组成。采用 XPS (Kratos AXIS Ultra DLD, 日本岛津) 分析无铬复合钝化膜的化学组成。

选用电化学工作站 (CHI760E, 上海辰华) 测试无铬复合钝化膜的耐腐蚀性: 参比电极为 803 型饱和甘汞电极, 辅助电极为 99.99% 的铂电极, 工作电极为待测试样。试样规格为 $0.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 测试条件为室温开放体系, 电解液为 3.5% NaCl 溶液。测得三个试样在电解液中的开路电位-时间曲线后, 在相对开路电位 $-1.5 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. SCE) 的区间内, 以 0.5 mV/s 的速率测量试样的动电位极化曲线。使用 Tafel 外推法, 获得自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (J_{corr}); 使用 Stern-Geary 方程获得极化电阻 (R_p)^[18]。电化学交流阻抗测试采用恒电位模式, 频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 正弦波信号的振幅为 $\pm 10 \text{ mV}$ 。

中性盐雾实验在盐雾腐蚀试验箱 (YWX/Q-020, 江苏中亚) 中进行, 试样规格为 $0.5 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, 试验周期为 72 h。试验完成后, 利用试样表面白锈的面积百分比进行评价。

2 结果及分析

2.1 表面形貌和相组成

无铬复合钝化膜和硅烷钝化膜的 SEM 图像如图 1a 和 1b 所示。由图 1a 可见, 硅烷钝化膜表面有很多微裂纹, 且微裂纹附近存在较多的镀层锌粒、锌疤及划伤等缺陷。这些缺陷在腐蚀介质中可能会发生破坏而导致膜层脱落。与硅烷钝化膜相比, 无铬复合钝化膜基本未出现锌粒、锌疤及划伤等缺陷, 说明无铬复合钝化膜能减缓或消除镀锌板表面原有缺陷, 改善表

面质量（图 1b）。

研究了膜层的元素组成，图 1c 和 1d 为样品的 EDS 图。硅烷钝化膜主要由 C、O、Zn、Si 和 P 组成（图 1c），且 C、O 和 Zn 的原子数分数分别为 48.55%、16.19%和 27.40%。图 1d 中，无铬复合钝化膜含有 1.13%的 Mo 元素，且 Zn 的含量较图 1c 有所下降，这可能是由于图中检测位置处于凹坑部位，钝化液体在涂敷、成膜过程中会相对较多地存积在该区域，形成了相对较厚的钝化膜，导致了钝化膜中的主要成分

在该处富集，从而 Zn 元素含量相对较少^[13]。

图 2 为硅烷钝化膜和无铬复合钝化膜的 XPS 全谱图。可以看出，硅烷钝化膜的主要元素为 C、Si、O 和 Zn，无铬复合钝化膜的主要元素为 C、Si、O、Zn 和 Mo。结合图 1b 和图 2b，可以证明无铬复合钝化膜中存在钼元素。

进一步分析各元素在硅烷钝化膜中的价态，图 3 为膜层中 C、O、Si 和 Zn 的窄谱图。图 4 为无铬复合钝化膜 Mo、O、Si 和 Zn 元素的窄谱图。

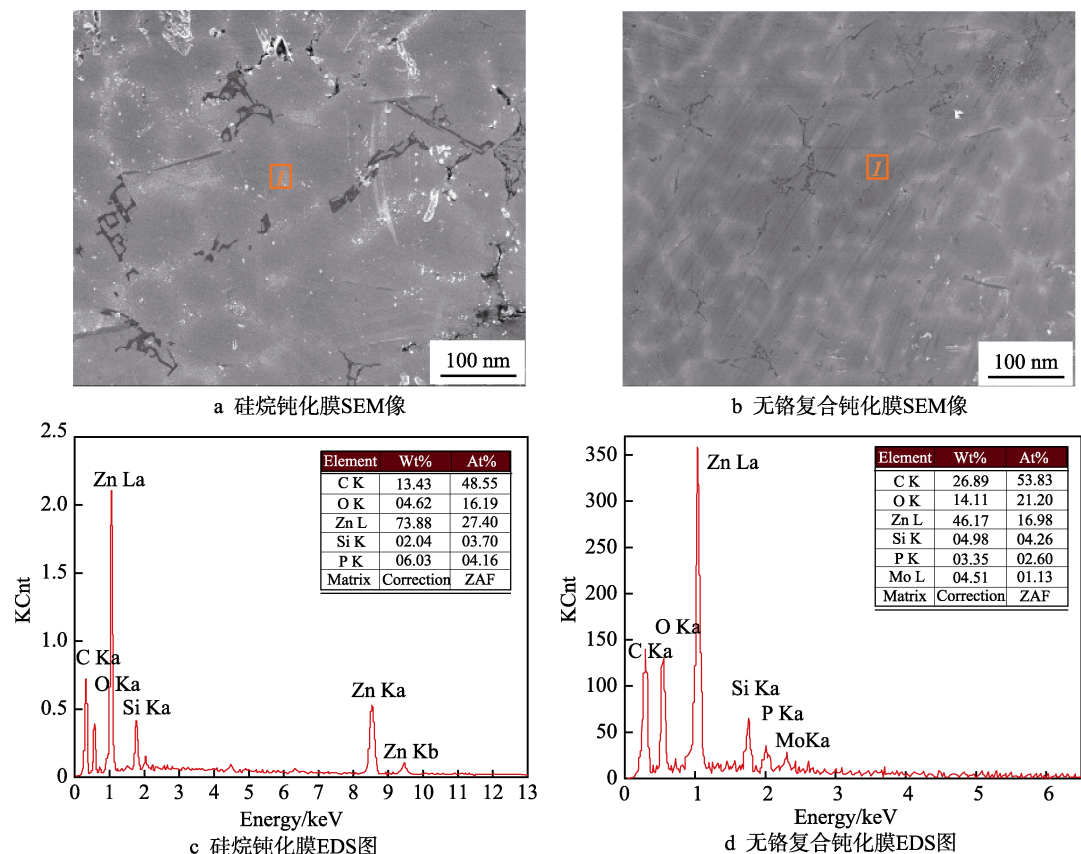


图 1 镀锌板表面钝化膜 SEM 像和 EDS 图

Fig.1 SEM and EDS images of passive film on the surface of galvanized sheet:
a) SEM images of silane passive film, b) SEM images of chromium-free composite passive film,
c) EDS images of silane passive film, d) EDS images of chromium-free composite passive film

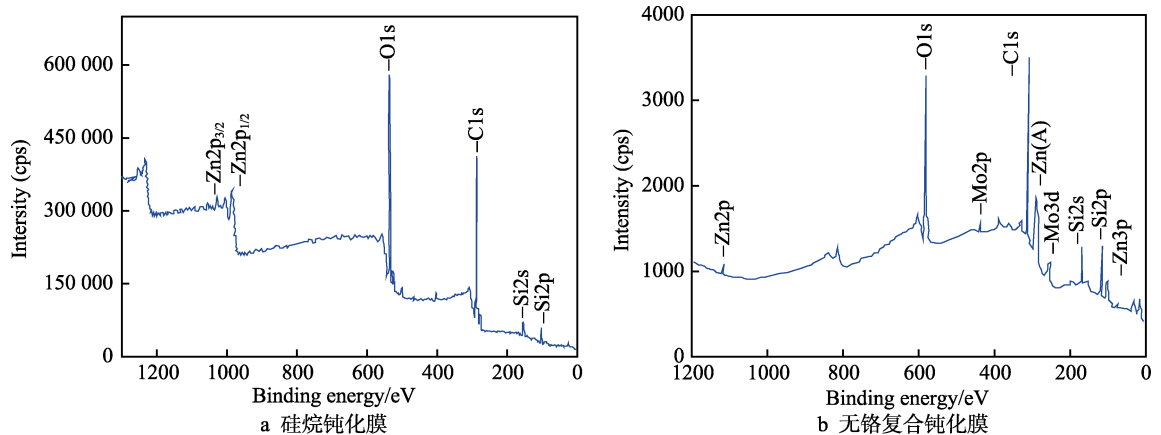


图 2 镀锌板表面钝化膜 XPS 光电子能谱

Fig.2 XPS photoelectron spectroscopy of passive film on the surface of galvanized sheet:
a) silane passive film, b) chromium-free composite passive film

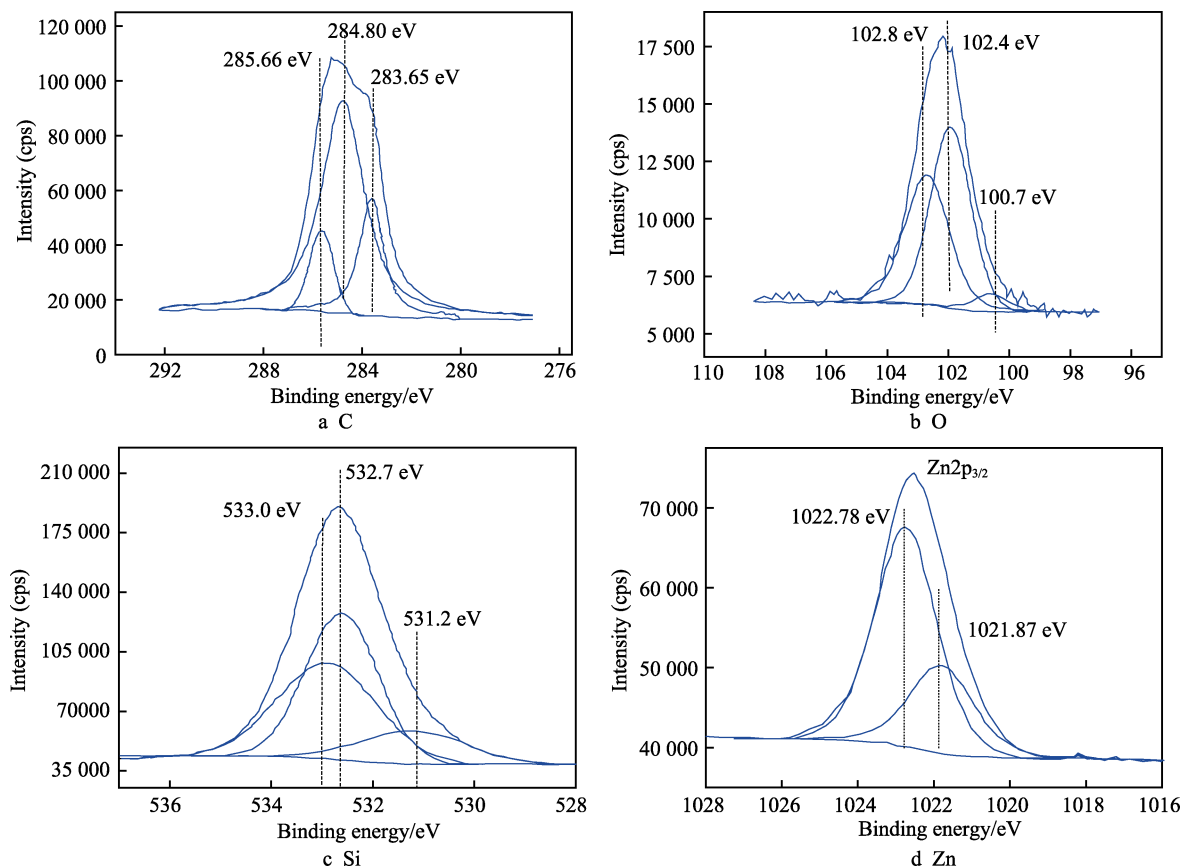


图3 硅烷钝化膜 XPS 窄谱图
Fig.3 XPS narrow-spectrum of silane passive film

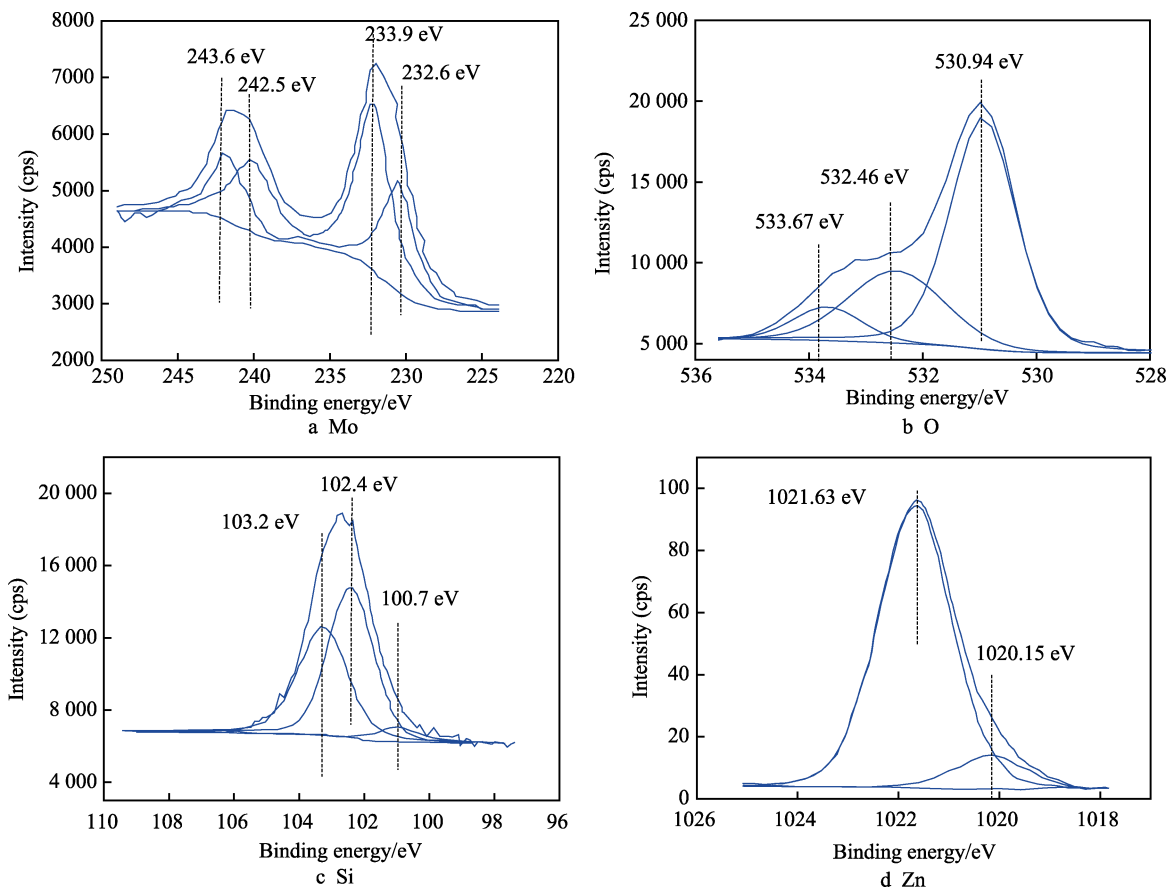


图4 无铬复合钝化膜 XPS 窄谱图
Fig.4 XPS narrow spectrum of chromium-free composite passive film

图 3a 中, 285.66 eV 峰代表 C—O 键, 284.80 eV 峰代表 C—C 键^[19,20], 283.65 eV 峰代表 C—Si 键(这是由 C 和 Si 元素结合产生的化学位移导致)^[21]。图 3b 中, 102.4 eV 峰代表硅烷无铬复合钝化膜中存在 Si—O—Si 键或 O—Si—O 键^[22], 102.8 eV 峰代表 Si—C 键^[23], 100.7 eV 峰代表 Si—O—Zn 键。图 3c 中, 531.2 eV 峰代表 Zn—O 键^[24,25], 532.7 eV 峰代表 Si—O 键^[20], 而 533.0 eV 峰代表 C—O 键。图 3d 中, 1022.78 eV 峰代表 Zn²⁺, 1021.87 eV 峰代表金属 Zn。

图 4a 中, 232.6 eV 峰说明膜层中存在 Mo⁶⁺, 233.9 eV 峰说明膜层中存在 Mo³⁺, 结合 O 元素在膜层中的存在形式为 O²⁻/OH⁻, 可以判断 Mo 元素在膜层中的存在形式为 MoO₄²⁻、MoO₃ 和 Mo(OH)₃。图 4b 中, 钝化膜表面 O 元素以 Mo₂O₃、Mo(OH)₃、MoO₄²⁻/MoO₃、ZnO 和 Zn(OH)₂ 的形态存在。图 4c 中, 102.8 eV 处的 Si—C 键发生了 0.4 eV 的偏移(对比硅烷钝化膜 Si 元素的窄幅扫描图谱), 这可能是因为 Mo 元素的加入使 Si 和 C 之间的结合更加容易。图 4d 中(对比图 3d), 大部分 Zn 均以 Zn²⁺形式存在, 说明 Mo 元素和 Zn 发生反应生成了 ZnMoO₄。

综上所述, 除了硅烷引入的有机组分, 无铬复合钝化膜的无机成分为 Mo₂O₃、Mo(OH)₃、MoO₃、Zn(OH)₂、ZnMoO₄ 和 ZnMo₂O₄·H₂O。文献表明^[6], MoO₄²⁻能够阻挡侵蚀性的阴离子, 使钝化膜层具有阳离子选择性。也就是说, 本复合钝化液中的 Mo 元素对提高镀锌钝化膜的耐蚀性具有重要意义。

2.2 电化学测试

图 5 为六价铬钝化膜、硅烷钝化膜、无铬复合钝化膜和镀锌板裸板(虚线)的动电位极化曲线。可以看出, 六价铬钝化膜、硅烷钝化膜和无铬复合钝化膜的自腐蚀电位均远小于镀锌板裸板的自腐蚀电位, 说明六价铬钝化膜、硅烷钝化膜和无铬复合钝化膜的腐蚀倾向均小于镀锌板裸板。

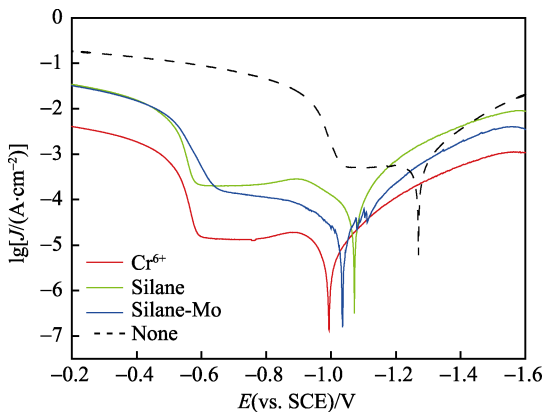


图 5 动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves

曲线中各重要参数列于表 2。可以发现, 六价铬钝化膜在腐蚀介质中的自腐蚀电流密度最小, 极化电

阻最大。无铬复合钝化膜的自腐蚀电流较硅烷钝化膜有明显减小, 极化电阻有一定提高。自腐蚀电流密度反映了腐蚀速率的快慢, 自腐蚀电流密度越小, 腐蚀速率越低^[25]。自腐蚀电流密度的下降是由于经过钝化处理, 表面上形成了一层钝化膜, 这层钝化膜阻止了离子之间的传输, 因而降低了腐蚀速率。因此, 六价铬钝化膜展示出了最好的腐蚀抗性, 无铬复合钝化膜的电化学参数接近六价铬钝化膜。

表 2 自腐蚀电位和自腐蚀电流密度
Tab.2 Self-corrosion potential and self-corrosion current density

Sample	E_{corr} (vs. SCE)/V	J_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Cathode slope	Anode slope	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
Cr ⁶⁺	-0.994	7.94×10^{-6}	5.33	2.44	5352
Silane	-1.072	3.03×10^{-5}	5.06	2.20	4597
Silane-Mo	-1.036	1.25×10^{-5}	4.45	2.70	5058

图 6 为六价铬钝化膜、硅烷钝化膜、无铬复合钝化膜和镀锌板裸板的电化学交流阻抗图。相比于镀锌板裸板, 硅烷钝化膜和无铬复合钝化膜的阻抗值均有显著提高。无铬复合钝化膜的阻抗值达到硅烷钝化膜的 1.6 倍, 与六价铬钝化膜的阻抗值接近。阻抗值的大小反映了电解质在膜层孔隙中扩散的难易程度, 数值越大, 越难以扩散, 钝化膜对电解质的阻碍能力越强, 其耐蚀性也就越好^[26]。这一结果意味着, Mo 元素可以有效提高膜层的电阻, 抑制腐蚀电化学反应的发生, 降低反应速度, 从而达到迟滞和缓解镀锌板腐蚀的目的。

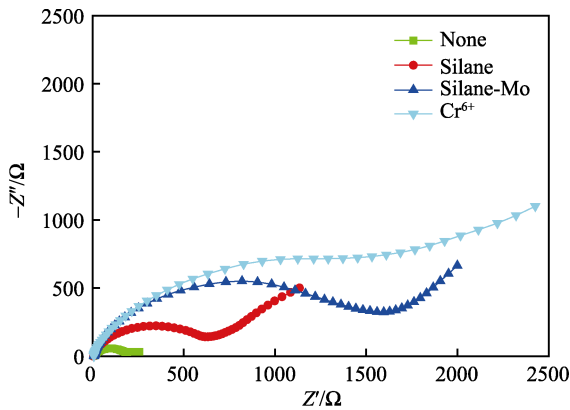


图 6 交流阻抗图和等效电路
Fig.6 AC impedance diagram and equivalent circuit

为了具体分析相关的电化学反应过程, 使用 Zsimple 软件进行拟合处理, 拟合数据见表 3。各钝化膜均由两层组成, 一层多孔的外层和一层致密的内层。 R_s 为溶液电阻, C_1 为多孔外层的电容, R_1 为在外层孔隙中的溶液电阻, C_2 和 R_2 分别为内层的电容和电阻, 等效电路中的扩散元件代表内层致密层中 Warburg 阻抗。

表3 等效电路拟合参数
Tab.3 Fitting parameters of equivalent circuit

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_1/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_W/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_2/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\chi^2/(\times 10^{-3})$	$J/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Cr^{6+}	189	0.4	0.55	9649	14360	64	0.92	67041	1.3	1.2
Silane	186	0.80	0.52	5497	9226	48	0.91	20163	2.2	0.9
Silane-Mo	183	0.76	0.57	8765	10144	56	0.95	63989	1.4	1.1

2.3 中性盐雾实验

为确定生产中的最佳皮膜量(单位面积的质量/厚度)及客观评价各钝化膜的耐蚀性^[27,28],取不同皮膜量的无铬复合钝化膜试样进行72 h中性盐雾腐蚀对比试验(硅烷钝化膜及六价铬钝化膜作为对照),结果如图7所示。

可以看出,无铬复合钝化膜试样皮膜量为 652 mg/m^2 时,腐蚀面积超过30%以上,耐蚀性能较差。皮膜量为 780 mg/m^2 时,耐蚀性能明显提高,腐蚀面积只有

2%~3%左右;而相同皮膜量的硅烷钝化膜试样表面存在明显的腐蚀现象,耐蚀性较差。结合SEM图可知,腐蚀可能最先发生于图1a中的沟壑、凹坑或裂纹处,这证实了镀锌板的表面质量是决定其耐蚀性的重要因素。对比图7c~7f可知,随着镀锌板表面无铬复合钝化膜质量的增加,耐蚀性能逐步提高。与六价铬钝化膜试样对比可知,皮膜量达到 892 mg/m^2 时,表面腐蚀面积为0,耐蚀性达到六价铬钝化膜水平;当皮膜量达到 1252 mg/m^2 时,耐蚀性能优异。

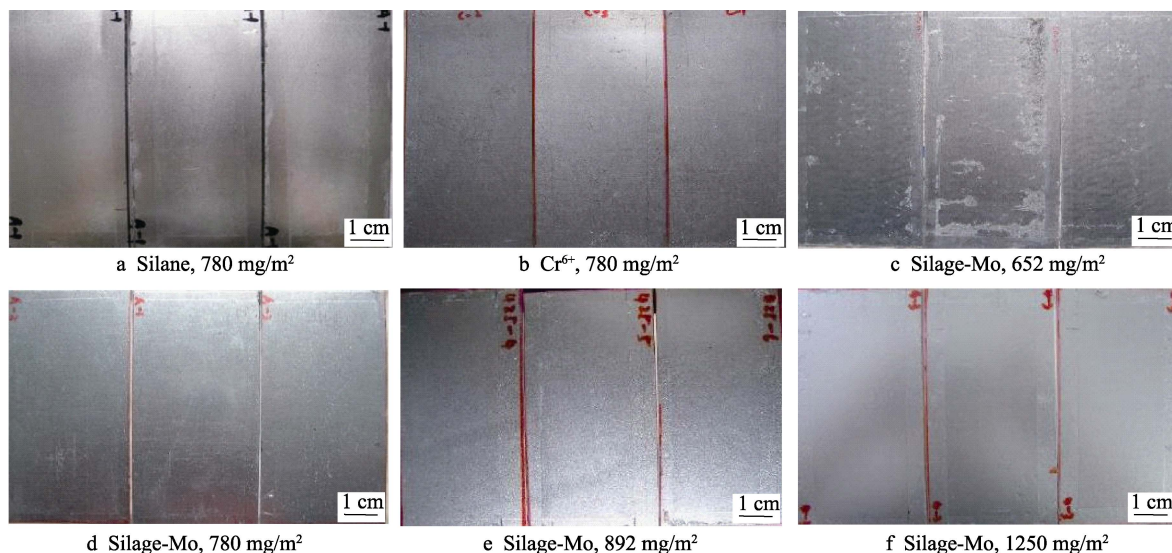


图7 不同皮膜量试样72 h盐雾试验结果
Fig.7 Results of different film samples in 72 h salt spray test

3 结论

1) 无铬复合钝化膜中的Mo元素可以抑制微裂纹的产生和发展,阻挡腐蚀性介质向金属基体扩散,并且提高复合硅烷膜的极化电阻。

2) 无铬复合钝化膜的电化学交流阻抗为硅烷钝化膜的1.6倍,与六价铬钝化膜接近,可以有效抑制腐蚀电化学反应,降低反应速度,加强膜层耐蚀性。

3) 无铬复合钝化膜明显高于硅烷钝化膜,皮膜量为 892 mg/m^2 时,膜层的腐蚀面积为0,耐蚀性达到六价铬钝化膜水平;皮膜量为 1252 mg/m^2 时,耐蚀性能优异。

参考文献:

- [1] 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: 962-967.
- [2] 王雷, 张东. 镀锌层三价铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(5): 15-19.
WANG Lei, ZHANG Dong. Research advances of trivalent chromium passivation for zinc coating[J]. Plating & finishing, 2008, 30(5): 15-19.
- [3] YU H C, HUANG X Y, LEI F H, et al. Preparation and electrochemical properties of Cr III Ti based coatings on 6063 Al alloy[J]. Surface and coatings technology, 2013, 218(15): 137-141.
- [4] 刘国琴, 李金花, 周保学. 三价铬钝化膜中六价铬成因及其影响因素[J]. 电镀与环保, 2008, 28(3): 28-30.
LIU Guo-qin, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue. Causes for the formation of Cr^{6+} in Cr^{3+} passivation film and the affecting factors[J]. Electroplating & pollution control, 2008, 28(3): 28-30.
- [5] 王超, 王宗雄, 陈卓. 防止三价铬钝化膜中形成六价铬的措施[J]. 电镀与环保, 2015, 35(1): 34-36.

- WANG Chao, WANG Zong-xiong, CHEN Zhuo. Prevention measures on the formation of hexavalent chromium in trivalent chromium passivation film[J]. *Electroplating & pollution control*, 2015, 35(1): 34-36.
- [6] LIU D L, YANG Z G, WANG Z Q, et al. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 205(7): 2328-2334.
- [7] 何世权, 钟辉, 刘飞, 等. 热浸镀锌钢板钼酸盐复合钝化膜的耐腐蚀性能[J]. *兰州理工大学学报*, 2011, 37(1): 14-16.
- HE Shi-quan, ZHONG Hui, LIU Fei, et al. Anti-corrosion performance of molybdate composite passivation film on hot-dip galvanized steel[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2011, 37(1): 14-16.
- [8] 刘艳荣, 周婉秋, 施耀萍, 等. 热镀锌钢板钼酸盐钝化膜的耐蚀性研究[J]. *电镀与环保*, 2011, 31(2): 26-29.
- LIU Yan-rong, ZHOU Wan-qiu, SHI Yao-ping, et al. Corrosion resistance of molybdate passive film on hot-dip galvanized steel[J]. *Electroplating & pollution control*, 2011, 31(2): 26-29.
- [9] 单凤君, 刘常升, 王双红, 等. 热镀锌层掺杂硅烷钝化膜的性能[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(2): 197-200.
- SHAN Feng-jun, LIU Chang-sheng, WANG Shuang-hong, et al. The preparation and performance research of passivation films of cerium doped in silane of hot dip Al-Zn layer[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(2): 197-200.
- [10] 梁永煌, 满瑞林, 彭天兰, 等. 镀锌钢板表面稀土钨盐、硅烷协同钝化研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(3): 312-315.
- LIANG Yong-huang, MAN Rui-lin, PENG Tian-lan, et al. Joint passivation treatment by rare-earth lanthanum salts and silane for galvanized steel sheet[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2009, 21(3): 312-315.
- [11] CAPELOSSI V R, AOKI I V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film doped with Ce(IV) on galvanized steel[J]. *Progress in organic coatings*, 2013, 76(5): 812-820.
- [12]] ZHU D Q, OOIJ W J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane[J]. *Progress in organic coatings*, 2004, 48(1): 42-53.
- [13] YANG H, KONG X H, LU W H, et al. High anticorrosion chromate-free passive films made by titanate and waterborne polyurethane on galvanized steel sheet[J]. *Progress in organic coatings*, 2010, 67(4): 375-380.
- [14] NADERI R, FEDEL M, DEFLORIAN F, et al. Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 224: 93-100.
- [15] MAHAPATRO A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials[J]. *Materials science and engineering: C*, 2015, 55: 227-251.
- [16] 王浩伟, 慕仙莲, 刘成臣. 基体表面状态对硅烷环氧杂化树脂涂层/2024 铝合金间附着力影响[J]. *装备环境工*
- 程, 2016, 13(1): 14-18, 44.
- WANG Hao-wei, MU Xian-lian, LIU Cheng-chen. Effect of substrate surface state on adhesion of silane epoxy hybrid resin coating/2024 aluminium alloy[J]. *Equipment environmental engineering*, 2016, 13(1): 14-18, 44.
- [17] 卢锦堂, 孔纲, 陈锦虹, 等. 热镀锌层钼酸盐钝化工艺[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(1): 46-48.
- LU Jin-tang, KONG Gang, CHEN Jin-hong, et al. Passivation of galvanized steel by molybdate[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2001, 13(1): 46-48.
- [18] TAN Z Q, HANSSON C M. Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(9): 2512-2522.
- [19] WANG L, LIU C S, YU H Y, et al. Structure and corrosion resistance of a composite γ -amino propyl triethoxy silane and γ -glycidoxo propyl trimethoxy silane conversion coating on galvanized steel[J]. *Journal of iron and steel research, international*, 2012, 19(11): 46-51.
- [20] KONG G, LU J, WU H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel[J]. *Journal of rare earths*, 2009, 27(1): 164-168.
- [21] ZHOU C, LU X, XIN Z, et al. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel[J]. *Corrosion science*, 2013, 70: 145-151.
- [22] ZHOU C, LU X, XIN Z, et al. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel[J]. *Corrosion science*, 2014, 80: 269-275.
- [23] WU L K, ZHANG J T, HU J M, et al. Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition[J]. *Corrosion science*, 2012, 56: 58-66.
- [24] JOSE A J, ALAGAR M, CHACKO F. Development and characterization of organo fluorohectorite polyethersulfone nanocomposites for high performance applications[J]. *Applied clay science*, 2013, 71: 64-72.
- [25] HAMID Z A, AAL A A, HASSAN H B, et al. Process and performance of hot dip zinc coatings containing ZnO and Ni-P under layers as barrier protection[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(13): 4166-4170.
- [26] MICHAELIDIS N, STERGIOUDI F, MALIARIS G, et al. Influence of galvanization on the corrosion fatigue performance of high-strength steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 259: 456-464.
- [27] 程琪, 许哲峰, 于晓华, 等. 硅烷-钼复合无铬钝化膜的耐蚀性及标准曲线构建[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(5): 60-66.
- CHEN Q, XU Z F, YU X H, et al. Corrosion resistance and standard curve of silane-molybdenum composite chromium-free passivation film[J]. *China surface engineering*, 2017, 30(5): 60-66.
- [28] 许哲峰, 荣菊, 于晓华, 等. 固化温度对热镀锌板钝化膜耐腐蚀性能影响[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2016, 37(12): 1743-1747.
- XU Z F, RONG J, YU X H, et al. Effect of curing temperature on the corrosion resistance of a passive film on a hot dipped galvanized sheet[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2016, 37(12): 1743-1747.