

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.003

## 添加剂对建筑 6063 铝型材表面转化膜耐蚀性能的影响

朱金海<sup>1\*</sup>, 蒋发正<sup>2</sup>, 王柯淇<sup>3</sup>

(1. 广西现代职业技术学院 建筑工程系, 广西 河池 547000; 2. 广西大学 材料学院, 广西 南宁 530004; 3. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 为了提升建筑铝型材的耐蚀性能, 采用转化膜处理法在 6063 铝型材表面制备了 Ce-Mn 转化膜, 对比分析了无添加剂和加入硼酸、硫酸锆、氟化钠、氟化氢、氟硼酸钠和氟锆酸钠作为添加剂时转化膜的成膜速度和耐蚀性能, 并探讨了添加剂的作用机理。结果表明: 当添加剂为氟化钠和氟硼酸钠时, 形成黄色转化膜的时间为 8 min, 优于无添加剂时黄色转化膜形成时间(16 min)。Ce-Mn 转化液中加入添加剂后得到的转化膜对耐点滴时间和耐浸泡时间的影响趋势相同, 即氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠的添加可以起到减缓剂的作用。点滴试验、浸泡试验、极化曲线和电化学阻抗谱测试结果相吻合, 即添加剂为氟化钠、氟硼酸钠和氟化氢时可以提升转化膜的耐腐蚀性, 这主要与 6063 铝合金表面形成了 Mn 和 Ce 的氧化物和氢氧化物, 阻碍了腐蚀介质与铝合金基体发生反应有关。6063 铝合金 Ce-Mn 转化液中适宜的添加剂为氟化钠。

**关键词:** 添加剂; 6063 铝合金; 转化膜; 膜厚; 耐蚀性能

中图分类号: U463.343

文献标识码: A

## Effect of Additives on Corrosion Resistance of Conversion Coating on 6063 Aluminum Profiles

ZHU Jinhai<sup>1\*</sup>, JIANG Fazheng<sup>2</sup>, WANG Keqi<sup>3</sup>

(1. Department of Architecture and Civil Engineering, Guangxi Polytechnic of Modern, Hechi 547000, China; 2. College of Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. College of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** In order to improve the corrosion resistance of architectural aluminum profiles, Ce-Mn conversion film was prepared on 6063 aluminum profile by conversion coating method. The film forming speed and corrosion resistance of the conversion films without additives and with boric acid, zirconium sulfate, sodium fluoride, hydrogen fluoride, sodium fluoborate and sodium fluozirconate as additives were compared and analyzed, and the action mechanism of additives was also discussed. The results showed that when the additives were sodium fluoride and sodium fluoborate, the formation time of yellow conversion film was 8 min, which was better than that of the yellow conversion film without additives (16 min). The effect of additives on the drip resistance time and soaking resistance time was same, and the addition of sodium fluoride, hydrogen fluoride and sodium fluoborate can act as a mitigating agent. The results of drip test, immersion test, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy were consistent, and the corrosion resistance of the conversion film can be

收稿日期: 2021-09-06

修回日期: 2021-10-25

作者简介: 朱金海(1980—), 男, 硕士, 副教授, email: 13507788005@139.com

基金项目: 2021 年度广西高校中青年教师基础能力提升项目(2021KY1419); 国家自然科学基金(51201017); 广西科学研究与技术开发计划(桂科合 14125008-1-17)

improved when the additives were sodium fluoride, sodium fluoborate and hydrogen fluoride. This was mainly related to the formation of Mn and Ce oxides and hydroxides on the surface of 6063 aluminum alloy, which hindered the reaction between the corrosion medium and the aluminum alloy matrix. The results showed that the suitable additive for Ce-Mn conversion solution on 6063 aluminum alloy was sodium fluoride.

**Keywords:** additives; 6063 aluminum alloy; conversion film; film thickness; corrosion resistance

6063 铝合金作为 Al-Mg-Si 系铝合金的典型代表,由于具有密度轻、比强度高、装饰性能良好等特性而被广泛应用于建筑、交通运输等领域,且随着现代化建筑对门窗、幕墙等抗风压、装配和耐蚀性能要求的提高,用于建筑的铝合金型材的综合性能要求已远高于工业铝型材标准<sup>[1]</sup>。在作为建筑铝型材使用时,铝合金在腐蚀性介质和氧化剂共存的外界环境下容易发生局部腐蚀而影响铝型材外观和使用性能,需要对铝型材进行表面防腐处理<sup>[2]</sup>,较为常见的方法包括阳极氧化、微弧氧化、电镀和化学镀等<sup>[3-4]</sup>,而无铬转化膜处理法由于同时具有环保、工艺简单和成本低等优点而更适宜于在工业化中应用,但是目前无铬转化膜处理技术还处于探索阶段,虽然 Ce-Mn 转化膜已被证实可以起到对铝合金基材的保护作用,但是制备过程中成膜时间太长等问题仍然没有解决<sup>[5]</sup>,较为可行的方法是在不降低转化膜耐蚀性的基础上,通过在转化液中加入添加剂来促进转化膜的形成,而目前这方面的研究报道较少<sup>[6]</sup>。本文通过在 Ce-Mn 转化液中添加不同类型添加剂的方法,考察添加剂对 6063 铝合金表面转化膜成膜速度和耐蚀性能的影响,其结果可为铝合金转化液中成膜促进剂的开发与应用提供参考,并有助于提升建筑 6063 铝型材的耐蚀性。

## 1 材料与方法

基材为西南铝业(集团)有限责任公司提供的建筑用 6063 铝合金板材,化学成分如表 1 所示。采用线切割的方法从铝板上截取 10 mm×10 mm×3 mm 厚试样,并在一端制备  $\phi 2$  mm 小孔便于后续悬挂,采用环氧树脂将铝合金试样进行封装并用铜线连接铝合金基体。

前处理:将 6063 铝合金试样依次进行砂纸打磨、抛光、清水冲洗、碱蚀除油(浸入 6 g/L 氢氧化钠+10 g/L 十二水磷酸钠+7 g/L 碳酸钠混合溶液中

1.5 min)、出光(15 %硝酸溶液浸渍 1 min)和活化(5 %氢氧化钠溶液中浸渍 5 s);转化膜制备:在 9 g/L 硝酸铈+2 g/L 高锰酸钾混合溶液(Ce-Mn 转化液)中分别加入 3.5 mmol/L 硼酸、2 mmol/L 硫酸锆、12 mmol/L 氟化钠、12 mmol/L 氟化氢、3.5 mmol/L 氟硼酸钠和 2 mmol/L 氟锆酸钠添加剂(其中,氟化钠、氟化氢、氟硼酸钠和氟锆酸钠为成膜促进剂,硼酸、硫酸锆作为对比添加剂),用氢氧化钠和硝酸溶液调节 pH 至 3.0,将经过前处理的 6063 铝合金试样分别置于室温无添加剂和有添加剂的 Ce-Mn 转化液中进行转化膜制备。

表 1 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of alloy

成分	Si	Ti	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
含量/(wt.%)	0.48	0.12	0.42	0.17	0.14	0.98	0.10	0.12	余量

采用目测的方法观察 6063 铝合金表面转化膜的颜色,并记录成膜过程中颜色变化;采用 Surf-iX0FNB 型非磁性涡流测厚仪进行转化膜厚测试,以 5 个位置的平均值作为结果;在铬酸盐溶液(25 mL 浓盐酸+3 g 重铬酸钾+75 mL 水混合溶液)和 2 %氢氧化钠溶液中进行耐点滴和耐浸泡实验,分别以转化膜表面点滴液从黄变绿和转化膜表面出现气泡的时间为耐点滴时间和耐浸泡时间<sup>[7-8]</sup>,结果为 5 组试样平均值;在 CHI 660 型电化学工作站中进行电化学性能测试,对电极、参比电极和工作电极分别为 Pt、Ag/AgCl 和被测试样,腐蚀介质为 3.5 % NaCl 溶液,极化曲线扫描速度为 1 mV/s,电化学阻抗谱频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz;采用 Quanta 200 型扫描电镜及附带能谱仪对腐蚀形貌和微区成分进行测试;分别采用 XploRA Plus 型激光拉曼光谱仪和 IRAffinity-1 型傅立叶变换红外光谱仪对 6063 铝合金表面转化膜进行拉曼光谱和红外光谱测试。

2 结果与分析

表 2 为添加剂对 6063 铝合金表面转化膜颜色的影响,分别列出了转化液中无添加剂以及加入硼酸、硫酸锆、氟化钠、氟化氢、氟硼酸钠和氟锆酸钠作为添加剂时不同成膜时间的表面转化膜颜色。对比分析可见,无添加剂和有添加剂的转化膜在一定成膜时间下都可以转化为黄色(此时为最佳成膜时间<sup>[9]</sup>),但是添加剂种类不同对应的成膜时间有明显差异。无添加剂时 6063 铝合金表面形成黄色转化膜的时间为 16 min,而添加剂为氟化钠和氟硼酸钠时形成黄色转化膜的时间都为 8 min,其余添加剂形成黄色转化膜的时间都不低于无添加剂的转化膜,这主要是在转化液中加入氟化钠和氟硼酸钠添加剂有助于提升转化膜的生长速度<sup>[10]</sup>,促进黄色转化膜的形成。

表 2 添加剂对 6063 铝合金表面转化膜颜色的影响

Tab.2 Effect of additives on color of conversion coating on 6063 aluminum alloy

编号	添加剂	成膜时间/min				
		4	8	12	16	20
a	无	无	无	浅黄	黄	黄
b	硼酸	无	无	点状黄斑	浅黄	浅黄
c	硫酸锆	无	无	点状黄斑	局部浅黄	黄
d	氟化钠	浅黄	黄	深黄	黄褐	深褐
e	氟化氢	无	局部浅黄	浅黄	黄	黄
f	氟硼酸钠	局部浅黄	黄	深黄	深褐	深褐
g	氟锆酸钠	无	无	局部浅黄	浅黄	黄

图 1 为添加剂对 6063 铝合金表面转化膜膜厚的影响,成膜时间为 12 min。对比分析可知,添加剂为氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠时,转化膜的膜厚要大于无添加剂的转化膜,而添加剂为硼酸、硫酸锆和氟锆酸钠时,转化膜的膜厚要小于无添加剂的转化膜。由此可见,从转化膜成膜速度上来看,氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠可作为 6063 铝合金 Ce-Mn 转化液的成膜促进剂,而硼酸、硫酸锆和氟锆酸钠则不宜作为成膜促进剂。

图 2 为添加剂对 6063 铝合金表面转化膜耐铬酸

盐点滴时间的影响,成膜时间为 12 min。对比分析可知,转化液中加入添加剂得到的转化膜耐铬酸盐点滴时间从大至小顺序为:氟化钠>氟硼酸钠>氟化氢>无添加剂>氟锆酸钠>硫酸锆>硼酸。由此可见,氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠的添加可以一定程度提升 6063 铝合金表面转化膜的耐腐蚀性能,而硼酸、硫酸锆和氟锆酸钠的添加反而降低了转化膜的耐腐蚀性能。

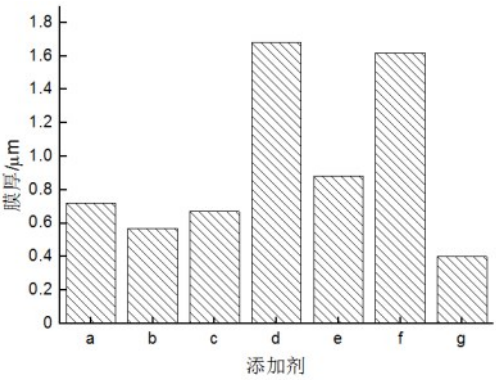


图 1 添加剂对 6063 铝合金表面转化膜膜厚的影响

Fig.1 Effect of additives on the thickness of conversion film on 6063 aluminum alloy

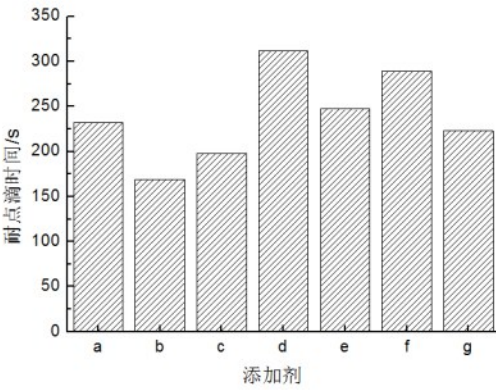


图 2 添加剂对 6063 铝合金表面转化膜耐铬酸盐点滴时间的影响

Fig.2 Effect of additives on chromate resistance time of conversion coating on 6063 aluminum alloy

图 3 为添加剂对 6063 铝合金表面转化膜耐 NaOH 溶液浸泡时间的影响,成膜时间为 12 min。对比分析可知,转化液中加入添加剂得到的转化膜对耐点滴时间的影响与对耐浸泡时间的影响趋势相同,即氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠的添加可以起到减缓剂的作用,而提升 6063 铝合金表面转化膜的耐浸泡时间,硼酸、硫酸锆和氟锆酸钠的添加反而降低了



转化膜的耐浸泡时间。

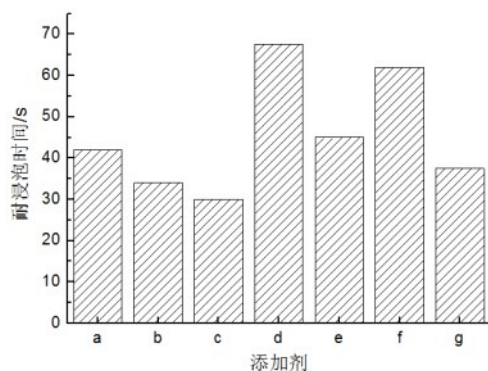


图3 添加剂对6063铝合金表面转化膜耐浸泡时间的影响

Fig.3 Effect of additives on immersion resistance time of conversion coating on 6063 aluminum alloy

图4为添加剂对6063铝合金表面转化膜极化曲线的影响,成膜时间为12 min,表3中列出了极化曲线拟合结果,其中,1、2、3、4、5、6、7和8分别表示6063铝合金基材、无添加剂、硼酸、硫酸锆、氟化钠、氟化氢、氟硼酸钠和氟锆酸钠作为添加剂的转化膜试样(Nyquist图中数字相同)。腐蚀电流密度从小至大顺序为:氟化钠<氟硼酸钠<氟化氢<无添加剂<氟锆酸钠<硫酸锆<硼酸<基材,即氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠作为添加剂制备的转化膜的腐蚀速率相对基材较小,而硼酸、硫酸锆和氟锆酸钠作为添加剂制备的转化膜的腐蚀速率相对基材较大<sup>[11]</sup>。从钝化区宽度( $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ )角度来看,其值越大则表明转化膜越致密、耐点蚀能力愈强<sup>[12]</sup>,而实验结果得到的钝化区宽度与转化膜的耐蚀性能并没有存在线性关系,这主要是由于不同添加剂制备的转化膜厚存在差异的缘故。

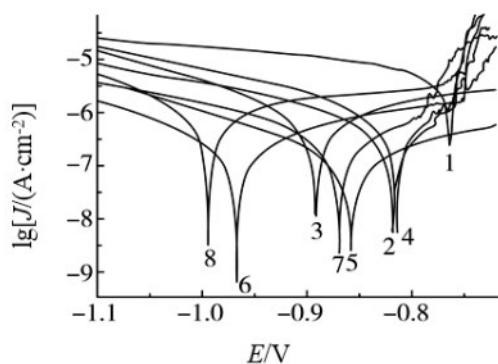


图4 添加剂对6063铝合金表面转化膜极化曲线的影响

Fig.4 Effect of additives on polarization curves of conversion film on 6063 aluminum alloy

表3 6063铝合金表面转化膜的极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of polarization curves of conversion film on 6063 aluminum alloy

编号	添加剂	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	点蚀电位 $E_{\text{pit}}/\text{mV}$	$E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}/\text{mV}$	电流密度 $J/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	基材	-772	-771	1	5.259
2	无	-826	-788	38	0.515
3	硼酸	-899	-720	179	0.933
4	硫酸锆	-823	-767	56	0.839
5	氟化钠	-867	-722	145	0.184
6	氟化氢	-977	-758	219	0.292
7	氟硼酸钠	-879	-799	80	0.222
8	氟锆酸钠	-998	-794	204	0.831

图5为添加剂对6063铝合金表面转化膜Nyquist图的影响,成膜时间为12 min,表4中列出了Nyquist图拟合结果。转化膜电阻从大至小顺序为:氟化钠>氟硼酸钠>氟化氢>无添加剂>氟锆酸钠>硫酸锆>硼酸,表明添加剂为氟化钠、氟硼酸钠和氟化氢时可以提升转化膜的耐腐蚀性,这与前述点滴试验、浸泡试验和极化曲线测试结果相吻合。从 $n$ 值测试结果可知,添加剂为氟化钠、氟硼酸钠和氟化氢时 $n$ 值要大于无添加剂转化膜,表明转化膜致密性和平整性相对较好<sup>[13]</sup>,而添加剂为硫酸锆和硼酸时转化膜致密性和平整性较差。从双电层电容 $C$ 测试结果可知,添加剂为氟化钠、氟硼酸钠时转化膜的 $C$ 值要小于无添加剂的转化膜,表明前者的电荷转移能力较弱,抵抗腐蚀的能力较强,而其他添加剂制备的转化膜的 $C$ 值大于无添加剂的转化膜,相应的转化膜电荷转移能力增大<sup>[14]</sup>,抵抗腐蚀的能力减弱。整体而言,在转化液中加入氟化钠添加剂可有效提升6063铝合金表面转化膜的耐腐蚀性能。

图6为6063铝合金表面转化膜的显微形貌。对比分析可知,无添加剂和加入氟化钠添加剂转化膜表面都可见尺寸不等的显微凹坑,粗糙度较大,但是氟化钠转化膜表面白色区域相对较多;能谱分析表明,无添加剂转化膜表面主要由O、Mg、Al、Si和Ce等元素组成,而氟化钠转化膜表面还出现了F元素,且后者的Al含量减少,O、Mn和Ce含量增多,这可能与氟化钠转化膜中形成了较多的氧化物或氢氧化物有关<sup>[15]</sup>。

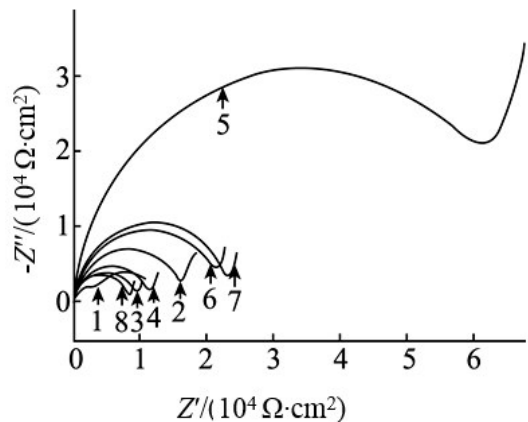


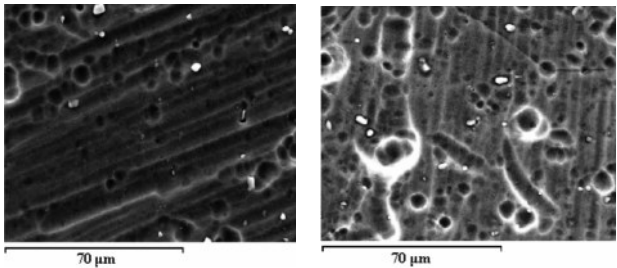
图 5 添加剂对 6063 铝合金表面转化膜 Nyquist 图的影响

Fig. 5 Effect of additives on Nyquist diagrams of conversion coating on 6063 aluminum alloy

表 4 6063 铝合金表面转化膜的 Nyquist 图拟合结果

Tab.4 Fitting results of Nyquist diagrams of conversion film on 6063 aluminum alloy

编号	添加剂	溶液电阻 $R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	膜电阻 $R/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	双电层电容 $C/(10^{-5}\text{F}\cdot\text{cm}^2)$	弥散系数 $n$
1	基材	5.378	—	22.045	0.79
2	无	5.720	16.60	6.319	0.84
3	硼酸	6.689	8.52	6.709	0.80
4	硫酸锆	8.058	9.43	6.781	0.82
5	氟化钠	5.246	63.82	5.146	0.93
6	氟化氢	5.345	21.73	7.584	0.90
7	氟硼酸钠	5.977	23.29	5.433	0.92
8	氟锆酸钠	7.989	11.43	7.946	0.89



(a) 无添加剂转化膜 (b) 加入氟化钠转化膜

图 6 6063 铝合金表面转化膜的显微形貌

Fig.6 Microstructure of conversion film on 6063 aluminum alloy

图 7 为 6063 铝合金表面转化膜的拉曼光谱图, 其中 1、2 和 3 分别对应 6063 铝合金、无添加剂转化膜和氟化钠转化膜。可见, 3 种试样的拉曼光谱图存在明显差异, 相较没有明显拉曼光谱的 6063 铝合金, 无添加剂转化膜和氟化钠转化膜表面都形成了峰型相似的 Ce-Mn 拉曼峰, 其中,  $620\text{ cm}^{-1}$  位置附近处为 Mn-O 特征峰、 $276\text{ cm}^{-1}$  位置附近处为 Ce-O 特

征峰, 氟化钠转化膜的 Mn-O 特征峰和 Ce-O 特征峰相对更高, 表明转化膜中 Mn 和 Ce 的氧化物或氢氧化物含量更多<sup>[16]</sup>。此外, 氟化钠转化膜在  $219\text{ cm}^{-1}$  位置附近处还形成了  $\text{CeF}_3$  特征峰, 表明氟化钠作为添加剂加入会在 Ce-Mn 转化膜中形成  $\text{CeF}_3$ 。

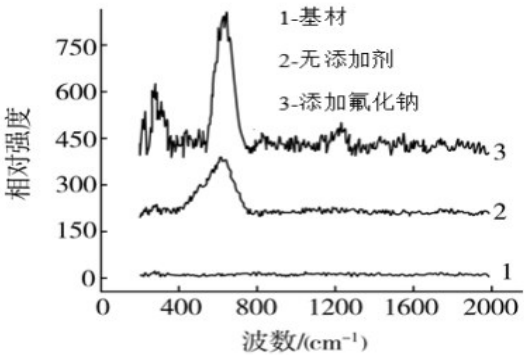


图 7 6063 铝合金表面转化膜的拉曼光谱图

Fig.7 Raman spectrums of conversion film on 6063 aluminum alloy

图8为6063铝合金表面转化膜的红外光谱图,其中1、2和3分别对应6063铝合金、无添加剂转化膜和氟化钠转化膜。与6063铝合金相比,无添加剂转化膜和氟化钠转化膜在 $1412\text{ cm}^{-1}$ 、 $914\text{ cm}^{-1}$ 和 $1642\text{ cm}^{-1}$ 位置处分别出现了Mn-O键特征伸缩振动峰、Ce-O键特征伸缩振动峰和Al-O键振动吸收峰,表明转化膜中都存在 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。无添加剂转化膜和氟化钠转化膜在 $1652\text{ cm}^{-1}$ 、 $3456\text{ cm}^{-1}$ 位置处都出现了OH基团的振动峰,表明转化膜中还存在 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。此外,氟化钠转化膜的红外光谱图中氧化物和氢氧化物对应的特征峰强度要高于无添加剂转化膜,表明氟化钠转化膜中氧化物和氢氧化物含量更高<sup>[17]</sup>。

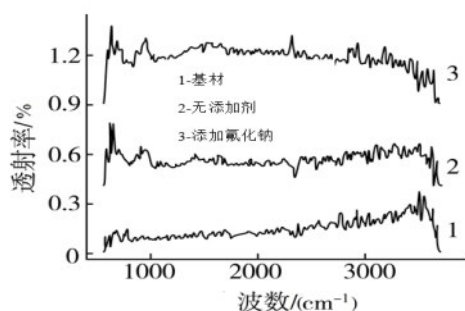
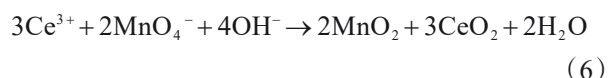
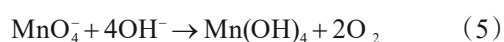
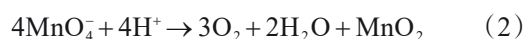


图8 6063铝合金表面转化膜的红外光谱图

Fig.8 Infrared spectrums of conversion film on 6063 aluminum alloy

### 3 讨论

将6063铝合金浸入Ce-Mn转化液中进行表面转化膜制备过程中,基体材料在Ce-Mn转化液中会发生如下微电池反应:



上式表明,Ce<sup>3+</sup>能在OH<sup>-</sup>存在条件下被MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>氧化而形成MnO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>氧化膜,并在转化膜制备过程中形成Ce(OH)<sub>3</sub>和Mn(OH)<sub>4</sub>沉积膜,从而阻碍腐

蚀介质与铝合金基体发生反应。当在Ce-Mn转化液中加入硫酸锆和硼酸添加剂时,二者会分别降低Ce离子浓度(形成Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)和减小pH<sup>[18]</sup>,转化膜的成膜速度会减缓。当在Ce-Mn转化液中加入氟化钠、氟硼酸钠、氟化氢和氟锆酸钠时,转化液中F<sup>-</sup>的存在会促进氧化铝膜溶解而提升转化膜的致密性和平整度<sup>[19]</sup>,此外,CeF<sub>3</sub>以及Ce和Mn的氢氧化物的形成有助于增加转化膜膜厚而提升耐蚀性,但是氟化物中相同摩尔浓度的氟离子活度不同<sup>[20]</sup>,对转化膜膜厚的影响也会存在差异。如氟锆酸钠中的氟离子主要以ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>形式存在,且会与转化液中的Ce和Mn离子形成化合物,而游离态氟离子较少,抑制了转化膜形成并降低了耐蚀性;氟化氢和氟硼酸钠中F<sup>-</sup>较难电离,转化液中F<sup>-</sup>活度低,转化膜成膜速度相对较慢,而氟化钠中F<sup>-</sup>活度高,最有利于促进转化膜形成并提升耐蚀性。

### 4 结论

(1)无添加剂时,6063铝合金表面形成黄色转化膜的时间为16 min,而添加剂为氟化钠和氟硼酸钠时,形成黄色转化膜的时间都为8 min,其余添加剂时,形成黄色转化膜的时间都不低于无添加剂的转化膜。

(2)转化液中加入添加剂得到的转化膜耐铬酸盐点滴时间从大至小顺序为:氟化钠>氟硼酸钠>氟化氢>无添加剂>氟锆酸钠>硫酸锆>硼酸;转化液中加入添加剂得到的转化膜对耐点滴时间的影响与对耐浸泡时间的影响趋势相同,即氟化钠、氟化氢和氟硼酸钠的添加可以起到减缓剂的作用,提升6063铝合金表面转化膜的耐浸泡时间。

(2)6063铝合金表面转化膜的腐蚀电流密度从小至大顺序为:氟化钠<氟硼酸钠<氟化氢<无添加剂<氟锆酸钠<硫酸锆<硼酸<基材;转化膜电阻从大至小顺序为:氟化钠>氟硼酸钠>氟化氢>无添加剂>氟锆酸钠>硫酸锆>硼酸;添加剂为氟化钠、氟硼酸钠和氟化氢时,可以提升转化膜的耐腐蚀性,点滴试验、浸泡试验、极化曲线和电化学阻抗谱测试结果保持一致。

## 参考文献

- [1] 梁广, 朱胜, 王文宇, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1429-1436.
- [2] 潘杰, 李焰. 变形铝合金表面铬基化学转化膜的研究现状[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4503-4515.
- [3] 徐松, 刘会彬, 尚洪帅. 稀土 Ce 盐在铝合金表面成膜工艺中的研究进展[J]. 天津化工, 2021, 35(2): 1-3.
- [4] 沈杰, 唐强, 李萌, 等. 建筑铝型材的表面电镀与性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2021, 41(1): 100-106.
- [5] 陆岑, 张凯, 穆松林, 等. 6063 铝合金碱性铈-钼化学转化工艺及膜层组织结构[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(23): 1638-1642.
- [6] 刘海山, 姚兴芳, 廖建. 建筑用 6061 铝型材的表面改性研究与性能研究[J]. 铸造技术, 2016, 37(5): 929-932.
- [7] Yi A, Li W F, Du J, et al. Effects of  $Mn^{2+}$  on the chrome-free colored Ti/Zr-based conversion coating on 6063 aluminum alloy[J]. Surface & Interface Analysis, 2015, 47(9): 863-870.
- [8] 于宏飞, 邵博, 张悦, 等. 2A12 铝合金铬基转化膜的制备及性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(1): 101-109.
- [9] 廖忠森, 陈龙, 祝闻, 等. 铝合金上低温钛铬转化膜快速成膜工艺[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(13): 855-861.
- [10] 穆松林, 张明康, 李文芳, 等. 6063 铝合金碱性钼酸盐化学转化工艺及膜层性能[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(24): 1301-1306.
- [11] 李海丰, 张文泉. 铸铝件表面几种环保转化膜的耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(21): 1182-1185.
- [12] 赵林, 于强, 杜文朝, 等. 铝合金表面铬盐转化膜的成分与电化学性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(16): 133-135.
- [13] 张书弟, 杜鹏飞, 李礼, 等. 铝合金 Ce-Mn 转化膜的制备工艺研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(2): 32-35.
- [14] 宋富强, 杨玉萍, 王芳, 等. 6061 铝合金表面硅烷-钼盐杂化膜制备工艺参数的正交优化[J]. 材料保护, 2017, 50(5): 59-63.
- [15] Zhang J J, Dong H, Wen FL, et al. Study of the Ce-Mn conversion coating on 6061 aluminium alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193: 838-841.
- [16] 唐俊, 杨天恩, 熊计, 等.  $Mn^{2+}$  浓度对 6063 铝合金表面铬基转化膜组织和耐蚀性的影响[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(4): 39-44.
- [17] 郭莉梅. 表面改性对建筑装饰用 6063 合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术, 2018, 39(3): 704-706.
- [18] Zhang J J, Li W F, Du J, et al. Investigation of the Ce-Mn conversion coating on 6063 aluminium alloy[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(29): 3345-3349.
- [19] Zhan W, Qian X, Gui B, et al. Preparation and corrosion resistance of titanium-zirconium-cerium based conversion coating on 6061 aluminum alloy[J]. Materials and Corrosion, 2019, 71(3): 172-178.
- [20] Milošev I, Frankel G S. Review-conversion coatings based on zirconium and/or titanium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(3): 127-144.