

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2026.05.001

铝合金绿色环保化学转化技术研究进展

何佰航^{1,2}, 李冬冬^{1,2}, 田盼^{1,2}, 余玮琛³, 程程³, 薛建强^{1,2}, 刘兰轩^{1,2}

(1. 中国机械总院集团武汉材料保护研究所有限公司, 特种材料表面工程全国重点实验室, 湖北 武汉 430030; 2. 中国机械科学研究总院集团有限公司, 北京 100044; 3. 中国商飞上海飞机制造有限公司, 上海 201324)

摘要: 化学转化膜因其具有便捷、高效及成本低廉等优势, 在航空领域得以广泛应用, 对提升铝合金耐蚀性至关重要。然而, 市售的铝合金化学转化剂普遍含高污染的六价铬盐, 严重危害生态环境与人类健康。因此, 开发绿色高效的铝合金化学转化替代技术已成为表面处理领域的重点研究方向。本文从化学转化膜成膜原理出发, 综述了国内外无六价铬绿色化学转化技术的研究现状; 结合转化膜制备工艺、成分、结构及成膜条件等参数, 系统分析了几类环保型化学转化剂(包括三价铬、锆、钛、钒、钼、锂等稀土盐及有机转化膜)及其配套工艺的作用机制、性能特征与优缺点。在此基础上, 总结了现有研究存在的膜层缺陷与耐蚀性不足等问题, 并对新型无铬绿色化学转化技术发展进行了展望。

关键词: 铝合金; 表面处理; 转化膜; 绿色化学转化; 三价铬

中图分类号: TQ153; TG178; TB37

文献标志码: A

Research progress on green and environmentally friendly chemical conversion technology of aluminum alloy

HE Baihang^{1,2}, LI Dongdong^{1,2}, TIAN Pan^{1,2}, YU Weichen³, CHENG Cheng³, XUE Jianqiang^{1,2}, LIU Lanxuan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, China Academy of Machinery Wuhan Research Institute of Materials Protection Co., Ltd., Wuhan 430030, China; 2. China Academy of Machinery Science and Technology Group Co., Ltd., Beijing 100044, China; 3. COMAC Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: Chemical conversion coatings have gained widespread application in the aerospace industry due to their convenience, high efficiency, and low cost, playing a crucial role in enhancing the corrosion resistance of aluminum alloys. However, conventional conversion coatings for aluminium alloys often contain highly polluting hexavalent chromium salts, posing significant risks to the ecological environment and human health. Consequently, the search for green and efficient alternatives has become a key research focus in surface treatment. This review summarizes the current research status of hexavalent chromium-free green chemical conversion worldwide, beginning with the film-forming principles of chemical conversion coatings. The mechanisms, performance characteristics, advantages, and disadvantages of various green chemical conversion agents including trivalent chromium, inorganic salts (zirconium, titanium, vanadium, molybdenum, lithium, rare-earth salts) and organic coatings with their supporting processes, considering parameters such as preparation, composition, structure, and film-forming conditions were analyzed. Furthermore, it summarizes existing challenges like film defects and insufficient corrosion resistance, and

收稿日期: 2025-09-10

修回日期: 2025-11-23

作者简介: 何佰航(2000—), 男, 硕士生, 研究方向为轻合金表面耐蚀涂层绿色制造, e-mail: hebaihang0522@163.com

通信作者: 田盼(1992—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为表面功能改性、高性能涂料研发, e-mail: tianpcam@163.com

引用信息: 何佰航, 李冬冬, 田盼, 等. 铝合金绿色环保化学转化技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(5): 1-12.

HE Baihang, LI Dongdong, TIAN Pan, et al. Research progress on green and environmentally friendly chemical conversion technology of aluminum alloy[J]. Plating and Finishing, 2026, 48(5): 1-12.

offers a perspective on the future development of novel chromium-free green chemical conversion technologies.

Keywords: aluminium alloy; surface treatment; conversion coating; green chemical conversion; trivalent chromium

铝合金因具有高比强度、低密度及良好加工性能，广泛应用于航空、航天、船舶等对结构性能要求苛刻的领域^[1-3]。然而，铝合金在潮湿、盐雾等腐蚀环境中易发生点蚀、晶间腐蚀等，导致结构失效，造成巨大经济损失，因此必须进行有效的表面防护^[4-5]。

当前铝合金表面处理技术主要包括化学转化、阳极氧化、微弧氧化等^[6-7]，其中，化学转化技术因其经济高效，尤其适用于几何形状复杂零部件的表面防护^[8]。传统的六价铬化学转化膜耐蚀性强且具备自修复能力。但六价铬对人体健康和生态系统构成严重威胁。美国职业安全与健康法案 OSHA (Occupational Safety and Health Act, OSHA) 和我国《铬及其化合物工业污染物排放标准》以及欧盟 REACH 环保法令均将六价铬工艺和产品严格限制，由于六价铬产品的禁用，高强度铝合金的腐蚀防护问题亟须解决^[9-12]。

为此，三价铬、钛盐、锆盐、锂盐、稀土盐、钒酸盐、钼酸盐等一系列环保型化学转化技术被开发应用^[13]。其中，三价铬化学转化技术因其环境友好性、低毒性及优异的耐蚀性，被公认为最具应用前景的替代方案。国外已开发出多种三价铬化学转化液并实现了产业化应用。相关转化膜可通过 336 h 以上的中性盐雾试验，已用于多种工业材料的表面防护^[14]。

本文全面梳理了铝合金表面绿色化学转化技术的研究现状，涵盖成膜机理、制备方法、前处理及后处理工艺，其简图见图 1。重点关注不同化学转化膜的各项性能及环境友好性、优缺点及应用局限

性，以期铝合金表面化学转化技术的工程化应用与发展提供参考。

1 预处理工艺

铝合金基体表面在预处理前一般覆盖着合金加工过程中残留的切削油、润滑油及氧化层等污染物。这些污染物的彻底清除是决定后续化学转化膜与基体结合强度、膜层均匀性及最终耐腐蚀性能的关键因素^[15]。

当前，国内铝合金化学转化预处理体系中的脱脂剂多依赖进口含磷产品，而脱氧仍普遍采用含 Cr⁶⁺ 的三酸体系^[16]。减少转化预处理过程中磷化物及六价铬的使用对环境保护具有重要意义^[17-18]。

1.1 脱脂工艺绿色优化

脱脂处理旨在为化学转化提供洁净、平整的表面，确保膜层均匀、结合牢固^[16,19]。常用方法包括擦拭、化学、有机溶剂及电化学除油等^[20-21]。擦拭除油普遍使用丙酮、丁酮或汽油等有毒溶剂。采用无毒的中性乙醇，有助于降低环境污染。

当前国内外化学除油工艺中普遍采用碱性除油。其工作液的主要组成为与可皂化油脂反应的氢氧化钠，具有乳化作用和分散能力的磷酸钠、硅酸钠，起缓冲稳定作用的碳酸盐以及兼具浸润、乳化和分散等多种功能的表面活性剂。然而，磷酸盐易导致水体富营养化。采用铝酸钠，偏铝酸钠及改性二硅酸钠等无磷助洗剂是可行的解决方案。针对传统碱性脱脂高温能耗高的问题，开发低温配方并通过优化工艺条件可实现良好脱脂效果，从而降低能耗与生产成本^[22-23]。

1.2 脱氧工艺绿色优化

脱脂后，合金中的 Fe、Cu、Mn、Si、Mg 等不溶于碱洗液的元素以单质形态富集于工件表面，形成灰黑色疏松层，阻碍成膜。国内普遍采用三酸(氢氟酸、硝酸和铬酸酐)脱氧工艺解决此问题^[24-25]。其中，氢氟酸凭借其独特的络合与刻蚀能力，有效溶解表面惰性氧化铝膜并去除合金中的游离硅，避免形成难以去除的黑灰。硝酸氧化溶解铜、铁等金属间化合物，提供光亮平整的表面。铬酸酐实现对微观表面的彻底净化与钝化，形成含铬过渡层。

鉴于 Cr(VI) 的环境危害。因此，开发无铬脱氧溶液迫在眉睫。最近^[26-28]有尝试开发无 Cr 脱氧溶液的

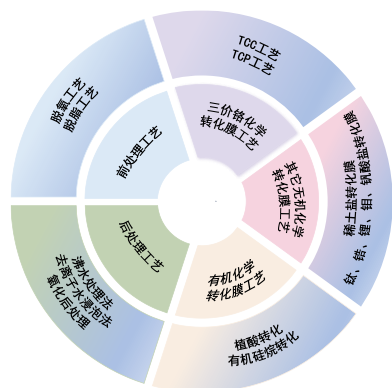


图 1 绿色化学转化技术

Fig.1 Green chemical conversion technology

报道, Viroulaud等^[16]采用汉高Sococlean A3431(含硫酸铁、硝酸、二氟化钠)酸洗液有效去除了一次氧化膜。徐新颖等^[29-30]开发了以硫酸铁和缓蚀剂为核心

的无铬脱氧溶液, 通过单因素法和Box-Behnken法优化配方, 该无铬脱氧溶液的效果与三酸溶液相当, 如图2所示。

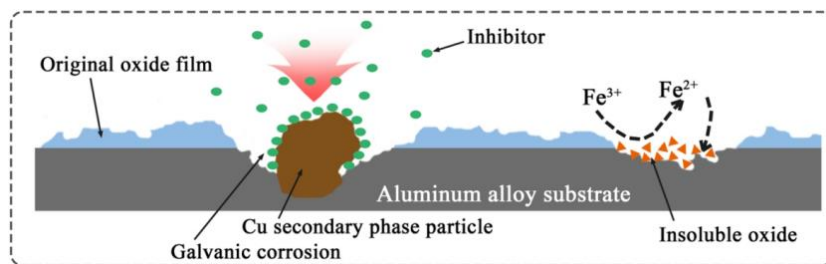


图2 无铬脱氧溶液蚀刻抑制机理示意图^[29]

Fig.2 Schematic diagram of Cr-free deoxidation process etch inhibition mechanism^[29]

马梦婷^[31]使用含有硫酸铁, 硝酸, 氢氟酸以及EDH的酸洗液, 可在20 min内有效去除4种铝合金表面的氧化膜。王梅丰^[32]研制出一种由碳酸钠、氢氧化钠、缓蚀剂等组成的碱性脱氧溶液, 与硝酸配合使用, 可以实现无铬无氟的环保脱氧。

2 绿色化学转化方法

2.1 三价铬化学转化

在环境立法的驱动下, 三价铬化学转化技术应运而生, 其毒性远低于六价铬, 且 Cr^{3+} 在腐蚀过程中可被氧化成 Cr^{6+} , 使膜层具备一定的自修复能力^[24]。国际市场上的新一代三价铬化学转化技术TCP工艺(Trivalent Chromium Process, TCP), 其中性盐雾耐

蚀性已提升至336 h以上, 成为当前最成熟的六价铬替代工艺。

三价铬转化基础配方主要包含三价铬源、含锆化合物及氟化物^[33-34]。Campestrini^[35]通过监测开路电位(OCP)与界面pH变化, 将成膜过程分为4个连续阶段: 活化阶段: F^- 侵蚀并活化基体表面, 促进阳极溶解。快速沉积阶段: 界面pH值上升, 引发 Cr^{3+} 和 Zr^{4+} 快速共沉积, 形成初始转化膜。缓慢成膜阶段: 膜层覆盖使界面pH回落至接近溶液本体值, 氢氧化物沉积速率显著降低。动态平衡阶段: 膜层的生长与溶解动态平衡。Xavier^[36]等的研究也同样可以验证这一结论, 如图3为公认的二价铬转化膜在AA2024-T3上的形成过程。

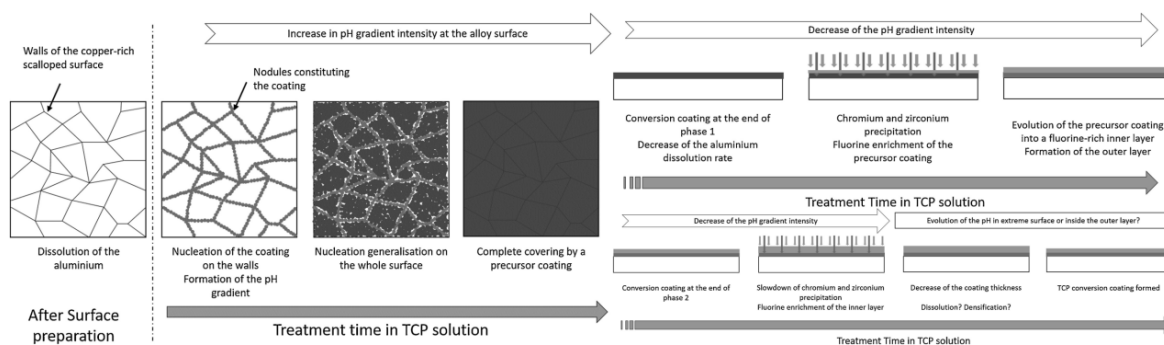


图3 三价铬转化膜在AA2024-T3上的形成过程^[36]

Fig.3 Formation process of the trivalent chromium conversion coating on AA2024-T3^[36]

为优化成膜效果, 体系中常添加成膜促进剂、密封剂等添加剂。转化膜的成膜受转化液的成分、pH、温度及成膜时间等因素影响, 通常处理10 min可获得约100 nm厚的膜层, 其主要组成为 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} 的氧化物、氢氧化物及氟化物等^[13]。

三价铬化学转化膜的防护性源于物理屏障与主动自修复的双重机制。膜层本身由 Cr(III)/Zr(IV)

的氧化物及氢氧化物构成, 能有效阻隔腐蚀介质的渗透。更为重要的是, 在腐蚀发生时, 膜层中的 Cr(III) 可被局部氧化为 Cr(VI) , 溶解的 Cr(VI) 迁移至缺陷处后能再次还原沉积为 Cr(III) 的氢氧化物, 从而“愈合”点蚀萌生点, 这是其区别于多数无铬技术的核心优势。其最大优势在于环境友好性(毒性远低于六价铬)以及优异的综合性能, 特别是其膜层在

腐蚀过程中部分 Cr^{3+} 可被氧化为 Cr^{6+} ,赋予其一定的自修复能力,这是多数无铬技术所不具备的。此外,膜层耐高温、与后续涂层附着力好,且可通过工艺调整呈现不同颜色。其劣势在于,严格来说仍含铬元素,且膜层性能虽已能满足许多工业需求,但在极端腐蚀环境下与顶级六价铬膜层相比仍有差距。

2.2 钛、锆盐体系化学转化

钛、锆盐化学转化技术实现了完全无铬化,环境友好性更佳^[37]。其成膜机理为铝在微阳极区域中溶解生成 Al^{3+} ,同时在微阴极区域中(如金属间化合物处)发生析氢或氧还原反应,生成 OH^- ,导致界面局部pH升高,进而促使 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等氧化物/氢氧化物析出, F^- 也参与反应生成氟化物。

在单一主盐转化膜的研究中,刘静^[38]在碱性环境中采用氟钛酸钾基转化液在LY12铝合金表面制备了环保型钛盐转化膜,可耐中性盐雾72 h。Golru等^[39]的研究表明,锆盐转化膜能有效覆盖金属基体的间隙,显著降低基材表面腐蚀电流密度。然而与铬酸盐转化膜相比,锆盐转化膜易在含氯化物的环境中点蚀^[40]。

钛—锆盐复合转化技术可协同提升膜层性能与处理效率,已实现商业化应用。Zuo^[41]在含 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 的处理液中添加单宁酸,使6063铝合金上的成膜时间从20 min大幅缩短至1 min。涂层呈独特的双层结构:底层由 Na_3AlF_6 、 TiO_2 、 Al_2O_3 构成,顶层为单宁酸和金属离子的络合物,膜层表面更加光滑致密的同时具有更高效的防腐性能。

Zhan^[42]在6063铝合金表面制备了Ti/Zr/Mo复合彩色化学转化膜,该转化膜主要由铝、钛、锆、镁、氧、氟等元素组成,底层由 MgF_2 、 Al_2O_3 构成,顶层为 TiO_2 、 Mo_2O_5 和少量的 MoO_3 ,转化膜形成过程如图4所示。该团队通过在钛锆基转化液中掺杂镀镍碳纳米管(Ni-CNT),首次在6061铝合金上成功制备

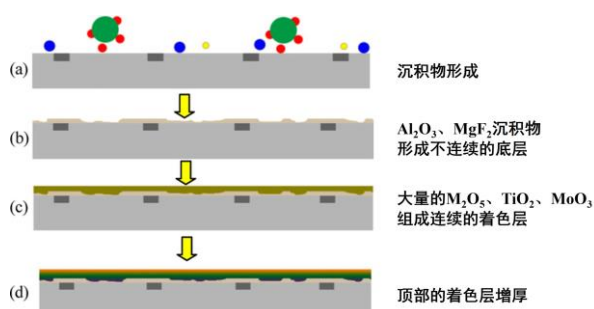


图4 6063铝合金上Ti/Zr/Mo彩色转化膜形成的示意图^[42]

Fig.4 Schematic diagram of the formation of Ti/Zr/Mo colored conversion coating on 6063 aluminum alloy^[42]

纳米复合化学转化膜。该膜层平坦致密,无明显孔隙,腐蚀电流密度显著降低,耐蚀性能明显提升^[43]。

该技术的主要优势在于成膜速度快、膜层薄,与有机涂层的附着力极佳;锆盐膜还具有高硬度与耐磨性。然而,其防护机制主要依赖于 TiO_2 、 ZrO_2 等氧化物形成的致密物理屏障,本身缺乏自修复能力,单一锆盐膜在含氯环境中易发生点蚀。因此,通过钛-锆复合或与有机物复配以协同提升膜层性能,成为该体系发展的重要方向。

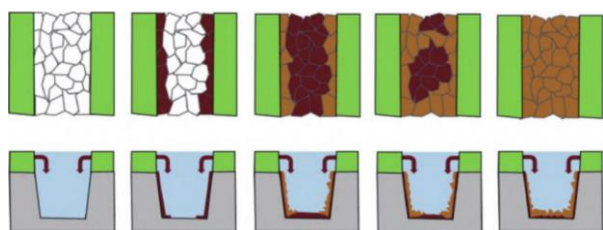
2.3 锂盐化学转化

20世纪90年代,研究人员提出了采用碱性锂盐溶液作为铬酸盐转化替代工艺的设想^[44]。锂盐转化膜实质是一种由 Al^{3+} 、 Li^+ 、 OH^- 和 CO_3^{2-} 等构成的层状双氢氧化物(LDH)结构,其组成为 $\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中铝酸锂(LiAlO_2)有助于改善膜层结构^[45-46]。该膜的形成依赖于锂离子在碱性环境中促进铝的钝化,并与铝的溶解产物发生共沉积。

Vissser等^[47]在2024-T3铝合金上成功制备了锂盐转化膜,其转化液的成分为0.01 mol/L的 Li_2CO_3 以及5%的 NaCl ,pH为10.5~10.7。研究表明,该膜为300~400 nm的双层结构(内层致密无定形,外层为多孔晶体)。XPS分析证实外层是Li-Al的氢氧化物(LDH)。电化学测试显示,经4 h处理的样品其阻抗提升了两个数量级,腐蚀电流密度降至 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀电位正移约0.4 V。而未处理的样品在0.05 mol/L NaCl 中立即点蚀。此研究为无铬锂盐转化技术的发展提供了理论和实验基础。

Marcoen^[48]将锂盐作为缓蚀剂引入2024-T3铝合金的有机底漆体系中。通过人工划痕(1 mm)模拟涂层缺陷并解析了保护层的成分与生长动力学。TOF-SIMS成像揭示:在盐雾暴露初期,锂盐从涂层中溶出向划痕区横向扩散,诱导生成含锂水合氧化铝(假勃姆石层, L-PB)。随暴露时间延长,划痕区锂浓度及pH升高,触发铝阳极溶解与LDH层的成核生长,最终完全覆盖划痕区,该过程被划分为5个阶段,深入阐述了锂盐在涂层处的主动防护机制如图5所示。

锂盐转化膜的独特之处在于其LDH结构能通过离子交换机制捕获环境中的侵蚀性 Cl^- ,从而实现主动型防护。此外,转化液呈碱性且膜层具有优异的高温稳定性,使其适用于发动机等高温部件。然而,其膜层耐蚀性相较于三价铬体系仍有一定差距,常作为底层或与有机涂层配合使用。

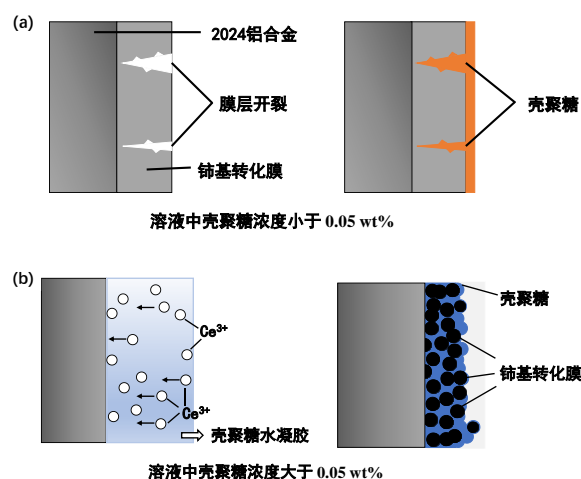
图5 保护层生长阶段示意图^[48]Fig.5 Growth stage diagram of protective layer^[48]

2.4 稀土盐转化处理

自Hinton^[49]首次将稀土元素应用于铝合金化学转化工艺中。大量研究证实稀土元素能有效抑制铝合金腐蚀,因其优异的耐蚀性和环境友好性,被认为是具有潜力的六价铬替代方案之一^[50]。其成膜机理普遍认为涉及以下过程:铝合金表面微阳极区域发生溶解,同时微阴极区发生析氢或氧化还原反应,导致界面局部pH值升高并趋于碱性。在此条件下,溶液中的 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 La^{3+} 等稀土离子与 OH^- 结合,形成不溶性氢氧化物沉积与表面。随着浸泡进行,界面pH持续上升,最终稀土转化膜完全取代被溶解的初始氧化层,从而改变材料表面化学组成并提升其耐蚀性^[51]。

硝酸铈和硝酸镧是最常用的两种稀土盐。典型的制备工艺是将铝合金浸入稀土盐如 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中,常辅以加热促进反应。为提升效率,研究人常添加成膜促进剂(如 NaOH 、 HF 、 SrCl_2)和氧化剂(H_2O_2 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)。Conde^[52]将8090合金浸入含 H_2O_2 的 CeCl_3 转化液中,成功制备出耐腐蚀性能优异的稀土转化膜。Mansfeld^[53-54]则采用由 NaCl 、 SnCl_2 、 CeCl_3 组成的转化液,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下对6061铝合金处理2 h,所得的膜层在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡30 d后仍无点蚀现象。

Hassannejad^[55]引入天然聚合物壳聚糖以抑制2024铝合金表面铈基化学转化膜的开裂。研究表明,当壳聚糖的含量低于 $0.05\text{ wt.}\%$ 时,其可在转化膜上形成一层薄膜,有效填充裂纹,降低粗糙度;通添加 $0.01\text{ wt.}\%$ 的壳聚糖即可显著减少开裂并显著降低腐蚀电流密度。然而,当壳聚糖的含量超过 $0.05\text{ wt.}\%$ 时,壳聚糖水凝胶在转化膜表面附近形成,改变转化膜的沉积机理。 Ce^{3+} 需扩散穿过凝胶层并形成氧化铈颗粒最终生成由纳米级晶粒组成的多孔转化膜,其耐蚀性反而下降。如图6为铈基纳米复合转化膜层的机理示意图。

图6 铈基纳米复合转化膜层的机理示意图^[55]Fig.6 Mechanism diagram of cerium-based nano-composite conversion coating layer^[55]

稀土转化膜,尤其是铈盐膜,其防护性能关键在于形成了 $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ 混合氧化物。其中, CeO_2 作为一种阴极抑制剂,能优先沉积并有效抑制阴极性氧化还原反应,从而从源头上减缓腐蚀进程。尽管其长效环境稳定性优异,但该技术存在成本高昂、成膜常需强氧化剂且效率较低的劣势,膜层单独成膜时也易产生微裂纹。

2.5 钒酸盐转化处理

鉴于钒与铬的化学相似性、低毒性及广泛存在于自然界,钒酸盐被视为一种环境友好的铬酸盐替代品。钒酸盐溶解后产生的 VO_4^{3-} 能够有效地吸附在铝合金表面提供防护。研究表明,钒酸盐转化膜不仅提供物理屏障,还因与铬相似的化学行为而被认为具有一定的自修复潜力。同时,该膜层兼具一定的硬度和韧性,能增强金属表面的耐磨性^[56]。

Janqour等^[44]在2024铝合金上制备了钒酸盐化学转化膜(VCC),通过EIS和直流极化技术优化工艺参数,确定了在环境温度下采用 $10\text{ g/L Na}_3\text{VO}_4$ 、溶液 $\text{pH}=4$ 、浸渍 25 min 的最佳条件。在此条件下,膜层耐蚀性显著提升,腐蚀电流密度由基体的 $2.28\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $0.13\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻则由 $26\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高至 $147\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。原子力显微镜(AFM)表征显示转化膜表面更为平整。推测其成膜是一种类似溶胶-凝胶的过程:界面微区pH的变化触发阴极反应生成 OH^- ,激活钒酸盐离子的水合和聚合,形成 $\text{V}^{5+}-\text{V}^{5+}$ 和 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 键,最终形成转化膜。图7展示了推测的VCC形成机制。

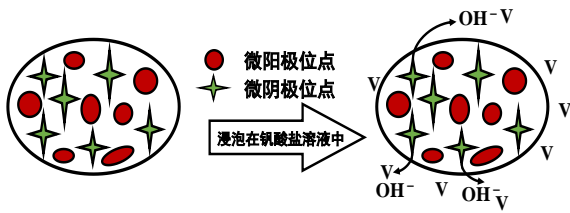


图7 钒酸盐化学转化膜形成机制^[44]

Fig.7 Formation mechanism of VCC

2.6 钼盐化学转化处理

钒酸盐与钼酸盐转化膜成膜机理相似，均利用了其阴离子(VO_4^{3-} , MoO_4^{2-})的氧化性与沉积性。它们一方面能促进铝基体的钝化，另一方面在腐蚀微区发生还原沉积，形成钒或钼的氧化物覆盖于活性点位，抑制了阳极溶解过程^[44]。尽管单一钼酸盐转化膜的防护性能仍不及铬酸盐膜，但其综合环境效

益更佳。

Chen等^[57]采用酸性钼酸盐转化工艺在铝箔表面制备了转化膜，XPS分析表明，膜层生长伴随着 MoO_3 、 MoO_x 、 Al_2O_3 以及 $(\text{MoO}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ 等物质的沉积。其可能的形成机理如图8所示。Xia等^[58]在AA8021铝箔表面制备的钼酸盐转化膜组成成分与上述研究结果基本相同。EIS数据表明，所有钼酸盐转化涂层样品均表现出比铝箔更优异的耐腐蚀性能，其中在40 °C处理温度下制备的样品展现出最佳的防护效果。穆松林^[59]采用碱性钼酸盐转化工艺在6063铝合金表面制得耐蚀性良好的转化膜。优化工艺条件为pH=11.0、温度50 °C、处理时间6 min。所得膜层呈均匀的灰绿色，表面粗糙但无裂纹，厚度达30 μm 以上，XPS表明转化膜由 Al_2O_3 、 MoO_3 、 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 Na_3AlF_6 等化合物构成。

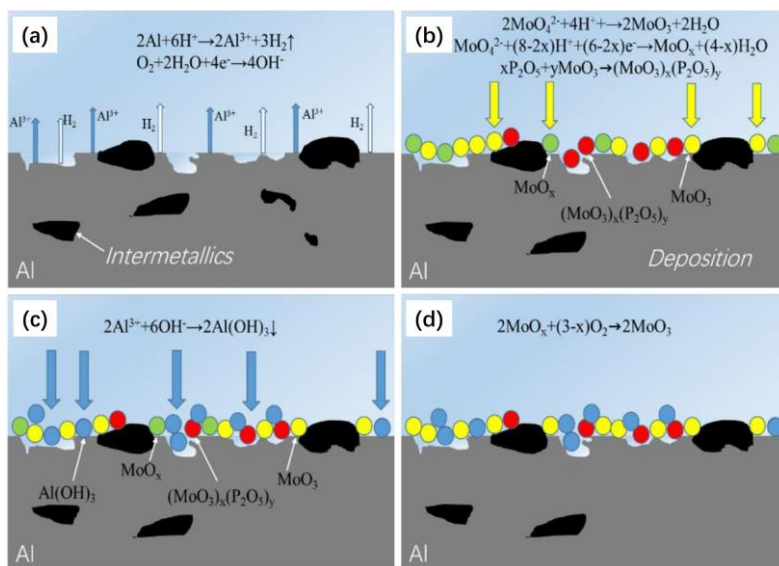


图8 钼盐转化膜生长过程示意图^[57]

Fig.8 Schematic diagram of the growth process of Mo conversion coating^[57]

钒酸盐膜被认为具有一定的自修复能力，且膜层兼具一定的硬度和韧性，能提升耐磨性。钼酸盐膜则展现出卓越的抗 Cl^- 侵蚀能力，尤其适用于海洋环境。它们的共同劣势在于：单一膜层的防护性能仍不及铬酸盐，且钼酸盐膜呈多孔结构，必须进行后处理封闭；此外，钼酸盐膜的高温稳定性不足。

2.7 有机物化学转化处理

2.7.1 植酸转化

植酸(肌醇六磷酸)，是从植物中提取的无毒天然有机磷酸化合物^[60]。植酸分子中的6个磷酸基团对金属离子具有极强的螯合能力，可以配位金属离子生成不溶性配合物并沉积与金属基体表面，进而

形成致密的转化膜(图9)。

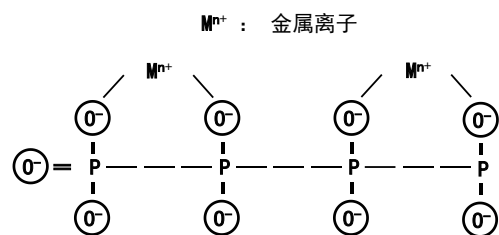


图9 植酸螯合金属离子简化示意图

Fig.9 Schematic diagram of phytic acid complexing metal ions

Shi等^[61]在2024-T3铝合金上制备了植酸转化膜，其腐蚀电流密度较基体显著降低，腐蚀电位正

移0.27 V。其成膜机理为：铝基体溶解释放 Al^{3+} ；植酸分子的磷酸基团($-PO_3H_2$)与 Al^{3+} 发生螯合反应，形成稳定的五元或六元环状络合物；这些络合物在表面聚集、沉积、最终形成连续膜层。溶液中的 H^+ 参与反应导致局部pH升高，进一步促进膜层生长。转化膜的制备过程中需严格控制pH，pH过低时快速析氢会破坏膜层，而pH过高，则因 Al^{3+} 浓度不足导致膜层覆盖不均，均会劣化防护性能。

尽管该技术在镁合金保护领域的应用更加成熟，且具有膜层硬度低、耐磨性差，耐碱性弱(pH>9即溶解)的劣势，限制了其在苛刻工况下的应用。但其无毒、低成本、工艺简单、易于与硅烷/钛锆复配或进行纳米复合(如添加 SiO_2 、 TiO_2)等突出优势，使其在铝合金表面处理领域同样展现出巨大的发展潜力。

2.7.2 有机硅烷转化

有机硅烷转化技术利用硅烷的水解与缩合特

性。其分子具有独特的双功能结构：一端为可与金属表面的羟基反应的亲无机基团硅烷氧基($-SiOR$)；另一端为可与后续聚合物涂层键合的亲有机基团($-R$)。这种结构使其能够同时无机基材与有机涂层间形成牢固结合，显著改善两者间的相容性与附着力。其核心防护机理并非依赖厚膜的屏蔽作用，而是通过在界面形成牢固的 $Si-O-Al$ 共价键，极大地增强有机涂层与基体的附着力，并利用末端烷基提供疏水性，从而延缓介质沿界面的渗透^[62]。

硅烷与铝表面的键合机理(图10)主要包含3步：
①硅烷($SiOR_3$)在水溶液中水解成硅烷醇($Si-OH$)；
②硅烷醇通过氢键吸附于铝表面；
③在干燥过程中，硅烷醇与铝表面的 $Al-OH$ 基团发生缩合形成共价 $Al-O-Si$ 键，同时硅烷醇之间也缩合形成 $Si-O-Si$ 网络，最终通过 $Al-O-Si$ 和 $Si-O-Si$ 共价交联形成牢固的界面结合层^[63]。

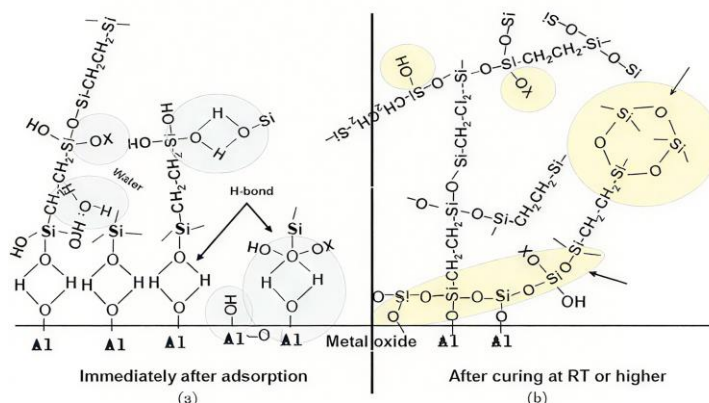


图10 硅烷分子与金属表面键合机理图^[63]

Fig.10 Diagram of bonding mechanism between silane molecules and metal surfaces^[63]

有机硅烷转化技术环境友好、工艺简单，但硅烷单独成膜往往存在厚度不足、密度低，易产生孔洞和裂纹等缺陷，导致其防护性能有限。为了提升膜层性能，通过引入无机缓蚀剂是一种有效的改性策略。这些缓蚀剂可在腐蚀介质中溶解并迁移至损伤部位，通过与基材反应实现对膜层的自修复。近年来，基于此策略的有机-无机复合膜研究取得了迅猛发展^[64]。

2.8 小结

综上所述，目前尚无一种“完美”的绿色转化技术能够在所有性能指标上完全取代六价铬工艺。然而，针对不同的应用场景，各类技术已展现出明确的适用性：三价铬转化技术因其综合耐蚀性最佳且具备自修复能力，已成为航空结构件、对耐蚀性有严格要求的零部件的主流选择；钛/锆盐体系以其

完全无铬、成膜迅速的优点，广泛应用于汽车制造、家电等需要高效率连续化生产的领域；锂盐转化凭借其碱性工艺与膜层优异的热稳定性，在发动机等高温环境下的部件处理中独具优势；而稀土盐转化因其卓越的长效稳定性，适用于追求长期服役寿命的装备。此外，钒/钼酸盐转化以及植酸、硅烷等有机转化技术，则通过其独特的防腐机理或易于功能化的特点，在特定的腐蚀环境或作为高性能复合涂层的底层中占有一席之地。未来技术的发展重点在于通过复合化与纳米改性等手段，进一步优化这些技术的性能与成本，并配套以环保的前后处理工艺，最终实现防护性能与环境效益的统一。

表1对各绿色化学转化技术的膜层特性与防腐性能进行了系统归纳，以便于直观对比与分析。

表 1 铝合金表面绿色化学转化膜层的膜层特性及防腐性能

Tab.1 Film characteristics and anti-corrosion performance of green chemical conversion coating on aluminum alloy surface

分类	膜层特性	防腐性能
三价铬化学转化	具有自愈合能力；耐高温；可通过工艺调整呈现无色透明、彩虹色、蓝色或橄榄绿色等外观，满足一定的装饰性需求；具有一定程度的导电性；膜层在高温高湿环境中仍能保持稳定；表面具有一定的粗糙度为后续的涂层提供良好的漆膜附着力。	中性盐雾试验的耐腐蚀周期已经超过 336 h ^[65] 。 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = 29.88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = -0.6216 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 0.9323 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.2205 \text{ V}$ ^[66] 。
钛盐化学转化	膜层表面羟基密度高，为后续涂层提供卓越的漆膜附着力(ASTM 0 级)，膜层厚度最低可达 50 nm，膜层制备速度快，适配连续生产线。	中性盐雾试验的耐腐蚀周期已经超过 72 h。 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare LY12 alloy}) = 0.108 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare LY12 alloy}) = -0.56 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 5.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.81 \text{ V}$ ^[38] 。
锆盐化学转化	膜层表面微观结构可与涂层物理吸附，增强漆膜附着力；高硬度(可达 1.5 G~3 GPa)以及高耐磨性可满足摩擦工况需求。	中性盐雾试验的耐腐蚀周期已经超过 48 h。 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 6061 alloy}) = 1.42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 6061 alloy}) = -0.125 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 0.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -1.25 \text{ V}$ ^[39] 。
锂盐化学转化	锂盐化学转化液呈碱性，膜层具有高温稳定性，是唯一适用于发动机高温部件的转化膜。	中性盐雾试验的耐腐蚀周期已经超过 168 h。 腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = -0.205 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -2.5 \text{ V}$ ^[67] 。
稀土盐化学转化	高成本，需要与强氧化剂过氧化氢等结合使用；膜层在酸性环境中易溶解；但是具有最佳的长效环境稳定性。	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare LY12 alloy}) = 6.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare LY12 alloy}) = -0.608 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 0.90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.620 \text{ V}$ ^[68] 。
钒酸盐化学转化	转化膜具有一定的硬度和韧性，能够增强金属表面的耐磨性，减少摩擦和磨损对金属表面造成的损害，适用于对耐磨性有一定要求的某些部件；具有一定的自修复能力。	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = 2.28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = -0.895 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 0.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.578 \text{ V}$ ^[44] 。
钼盐化学转化	耐 Cl ⁻ 侵蚀能力卓越，适合海洋环境防护；具有多孔结构，需进行封闭处理；弱导电性；膜层高温稳定性不足。	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 6063 alloy}) = 8.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 6063 alloy}) = -0.73 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 0.54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.31 \text{ V}$ ^[69] 。
有机物化学转化(植酸转化)	植酸根的五元环螯合结构为膜层提供高交联密度；具有优秀的生物降解性；硬度低；耐磨性差；耐碱性能力弱(pH>9 溶解)。	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = 7.28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 2024 alloy}) = -0.92 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 2.14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.65 \text{ V}$ ^[61] 。
有机物化学转化(硅烷转化)	独特的 Si-O-Al 共价交联网络，末端烷基定向排列为膜层提供疏水性；柔韧性优异；具有电绝缘性，耐碱性能力弱(pH>11 溶解)。	腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}(\text{bare 7075 alloy}) = 158 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， 腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{bare 7075 alloy}) = -0.987 \text{ V}$ ； $J_{\text{corr}}(\text{coating}) = 1.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， $E_{\text{corr}}(\text{coating}) = -0.656 \text{ V}$ ^[70] 。

3 后处理工艺

六价铬转化膜的高耐腐蚀性能, 主要归因于其致密的膜层结构与自修复能力。多数无铬转化技术虽然能形成致密膜层, 却普遍缺乏自修复特性。因此, 采用后处理(或称封闭处理、封孔处理)工艺以进一步提升无铬转化膜的耐蚀性至关重要。其核心在于通过物理或化学方法填充膜层孔隙, 阻断腐蚀介质渗透路径, 从而防止基体腐蚀。常规后处理方法包括沸水处理、去离子水浸泡及稀土盐封闭等^[71-73]。

以三价铬转化膜(TCP)为例, 由金属氧化物及氢氧化物沉积成膜, 内部存在水化通道。后处理不仅能使其脱水并封闭这些通道, 还能引入额外耐蚀成分^[74]。LI等^[75]研究了老化条件对TCP涂层在AA2024-T3表面的物理结构和防腐性能的影响, 发现室温空置7 d的转化膜电子转移电阻提高4倍; 55和100℃热处理可使涂层脱水变薄, 电子转移电阻增加两倍; 但150℃老化会导致膜层过度脱水收缩, 引发严重的开裂与脱落(图11)。

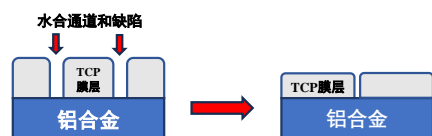


图11 三价铬转化膜后处理示意图^[75]

Fig.11 Schematic diagram of post-treatment of trivalent chromium conversion film^[75]

为了分析后处理工艺对三价铬化学转化膜层的结构以及耐腐蚀性能的影响, Stoica等^[76]对比研究了经特定后处理剂(SOCOSURF PACS)处理前后的TCP膜层。结果表明, 短暂处理(5 min)并未改变膜层的整体厚度与双层结构(外层富Zr/Cr氧化物, 内层富Al氧化物/氢氧化物), 其主要影响在于修饰了最外层成分(图12)。



图12 2024-T3表面三价铬膜层示意图^[76]

Fig.12 Schematic diagram of the surface trivalent chromium coating in 2024-T3^[76]

后处理工艺也可应用于其他化学转化膜耐蚀性能的提升, 李屹等^[77]采用 $K_2Cr_2O_7$ 与 Na_2SiO_3 对LF2铝合金铆钉表面的钼酸盐转化膜进行双重封闭处理, 有效密封了表面微孔与裂纹, 使材料的耐酸碱性及耐盐性分别提升了两倍和一倍, 膜层结构更为致密完整。韩哲^[73]的研究也表明, 对于LY12铝合金, 常温氟化镍与沸水结合的双重后处理工艺可以有效提升钼盐转化膜的耐蚀性。

4 总结与展望

本文系统梳理了三价铬、钛/锆盐、锂盐、稀土盐、钒/钼酸盐及有机转化膜等九类铝合金绿色环保化学转化技术的研究现状, 阐述了其成膜机理、制备方法, 并重点分析了配套的前处理与后处理工艺及其绿色化优化路径。

基于当前研究现状与技术瓶颈, 未来该领域将不仅依赖于新材料开发, 更在于对现有体系的深刻理解与系统集成。其重点方向可概括为4个维度:

(1) 从单一到复合: 构建协同防护新体系。未来的研究重心应从开发单一组分转化膜, 转向设计具有“主动-被动”多重防护功能的复合膜层。例如, 通过有机-无机复合或纳米材料掺杂, 将有机相的致密柔性无机相的坚固惰性相结合, 或将具备自修复/缓蚀功能的纳米容器引入转化膜中, 旨在实现物理屏障、主动抑制与损伤修复的一体化, 从根本上弥补无铬技术自修复能力不足的共性缺陷。

(2) 从局部到全局: 实现全流程工艺绿色化。转化膜的性能不仅取决于自身, 更受制于前后处理工艺。必须将前处理(无铬脱氧、无磷脱脂)与后处理(绿色高效封孔)作为整体系统进行协同研发。重点在于开发能够在常温下高效运行且与后续转化工艺兼容的环保前处理试剂, 以及能够智能响应损伤微区pH变化、实现精准封孔或释放缓蚀剂的后处理技术, 从而构建一条完整、高效、低环境负荷的表面处理链条。

(3) 从现象到本质: 深化界面过程的精准调控。当前许多工艺仍依赖于经验优化。未来需借助先进的表征技术和理论计算, 深入揭示有机成膜促进剂、络合剂等界面吸附、配位及引导成膜过程中的微观机制。唯有实现对界面反应动力学的精准调控, 才能实现从“工艺试错”到“理性设计”的跨越, 定向构筑具有理想结构与成分的转化膜。

(4) 从治理到预防: 推动技术全生命周期绿色化。在关注转化膜防护性能的同时, 必须前瞻性地考

虑其环境足迹。需要开发经济高效的新型废液回收与资源化工艺,实现对重金属离子、氟化物等有害成分的靶向去除与循环利用,从而推动铝合金表面处理技术向着全生命周期绿色化的更高目标迈进。

参考文献

- [1] YANG Z, TANG J, MO X, et al. Microstructure, mechanical properties, and strengthening mechanisms of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by continuous extrusion forming process[J]. *Materials & Design*, 2024, 242: 112985.
- [2] YAN S, WANG R, PENG C, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of the rapidly-solidified and hot-extruded 2196 Al-Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 988: 174285.
- [3] YANG H, LIU Y, LI Y, et al. Influence of Cu/Mg ratio and content on heat-resistance of Al-Cu-Mg alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 29: 1040-1051.
- [4] 王付胜, 孔繁淇, 王文平, 等. 航空铝合金原位腐蚀疲劳性能及断裂机理[J]. *材料工程*, 2022, 50(6): 149-156.
- [5] ZHAO K, LIU J H, YU M, et al. SCC evaluation of a 2297 Al-Li alloy rolled plate using the slow-strain rate technique[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019, 32(11): 2516-2525.
- [6] 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航天航空领域的应用[J]. *上海航天*, 2019, 36(2): 1-8.
- [7] 王玉洁, 张鹏, 王选, 等. 氧气流量对 LY12 铝合金微弧氧化膜致密性的影响[J]. *材料工程*, 2019, 47(5): 86-92.
- [8] 陈梦瑶, 李焰, 齐建涛. 铬酸盐转化膜性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(21): 21026-21032, 21044.
- [9] QI J T, HASHIMOTO T, WALTON J, et al. Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 280: 317-29.
- [10] QI J T, GAO L, LIU Y, et al. Chromate formed in a trivalent chromium conversion coating on aluminum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): C442.
- [11] QI J T, WALTON J, THOMPSON G, et al. Spectroscopic studies of chromium VI formed in the trivalent chromium conversion coatings on aluminum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(7): C357.
- [12] SHRUTHI T, SWAIN G M. Detection of H₂O₂ from the reduction of dissolved oxygen on TCP-coated AA2024-T3: impact on the transient formation of Cr (VI)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(11): C3284.
- [13] BECKER M. Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys[J]. *Corrosion Reviews*, 2019, 37(4): 321-42.
- [14] BHATT H, MANAVBASI A, ROSENQUIST D. Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces[J]. *Metal finishing*, 2009, 107(6): 39-47.
- [15] 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.
- [16] VIROULAUD R, ŚWIATOWSKA J, SEYEUX A, et al. Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 927-38.
- [17] SHI J, PRIES H, STAMMEN E, et al. Chemical pretreatment and adhesive bonding properties of high-pressure die cast aluminum alloy: AlSi10MnMg[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015(61): 112-21.
- [18] CRITCHLOW G, BREWIS D. Review of surface pretreatments for aluminium alloys[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, 16(4): 255-75.
- [19] PROENÇA C S, PEREIRA A M, PIGLIARU L, et al. Alternative chemical conversion pre-treatment for aeronautical aluminium alloy: characterisation and anticorrosion performance[J]. *CEAS Space Journal*, 2023, 15(1): 265-280.
- [20] MATEI A, TUTUNARU O, TUCUREANU V. Surface pretreatment of aluminum alloys for the deposition of composite materials[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 263: 114874.
- [21] VANDER K J, HASSEL A W, STRATMAMN M. Effect of pretreatment on the intermetallics in aluminum alloy 2024-T3[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2005: 1505-1518.
- [22] SHEASBY P G, PINNER R, WERNICK S. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys[M]. *Materials Park, OH: ASM international*, 2001: 1-10.
- [23] 杨杰. 铝合金表面无铬化学转化膜研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
- [24] ALBA-GALVÍN J J, GONZÁLEZ-ROVIRA L, BETHENCOURT M, et al. Influence of aerospace standard surface pretreatment on the intermetallic phases and CeCC of 2024-T3 Al-Cu alloy[J]. *Metals*, 2019, 9(3): 320.
- [25] MONTERIO F, BARBOSA M, ROSS D, et al. Pretreatments to improve the adhesion of electrodeposits on aluminum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 17:

- 519-28.
- [26] RAFFIN F. Microstructure and corrosion resistance of Cr (VI)-free anodized and sealed aluminium alloys[D]. Kiel: Kiel University, 2023.
- [27] CORNET A J, HOMBORG A M, ANUSUYADEVI P R, et al. Unravelling corrosion degradation of aged aircraft components protected by chromate-based coatings[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2024, 159: 108070.
- [28] LAMPMAN S. Chemical conversion coatings[M]. Geauga: ASM International, 2018, 616-24.
- [29] LI D, XU X, TIAN P, et al. Chemical deoxidation with Cr-free solution for less-polluting pretreatment of aviation aluminium alloy[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2025, 60(1): 3-12.
- [30] 徐新颖. 航空铝合金用环保化学氧化预处理液的研制及性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2023.
- [31] 马梦婷. 铝合金在无铬脱氧溶液中的腐蚀特性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- [32] 南昌航空大学. 一种环保航空铝合金阳极氧化前处理脱氧溶液及脱氧方法: CN, 202210354404. 5[P]. 2022-05-13.
- [33] HESAMEDINI S, BUND A. Trivalent chromium conversion coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(3): 623-641.
- [34] DONG X C, WANG P, ARGEKAR S, et al. Structure and composition of trivalent chromium process (TCP) films on Al alloy[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10833-10841.
- [35] CAMPESTRINI P, GOEMINNE G, TERRY N H, et al. Chromate conversion coating on aluminum alloys: I. Formation mechanism[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(2): B59.
- [36] XAVIER V, BENOIT F, JEAN B, et al. Nucleation and growth mechanisms of trivalent chromium conversion coatings on 2024-T3 aluminium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2019, 109-120.
- [37] MILOŠEV I, FRANKEL G S. Conversion coatings based on zirconium and/or titanium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(3): C127-C144.
- [38] 刘静. LY12 铝合金表面氟钛酸钾转化膜制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [39] GOLRU S S, ATTAR M, RAMEZANZADEH B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 24: 233-44.
- [40] PENG D, WU J, YAN X, et al. The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13: 837-50.
- [41] ZUO X, LI W, MU S, et al. Investigation of composition and structure for a novel Ti-Zr chemical conversion coating on 6063 aluminum alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87: 61-8.
- [42] ZHAN W, LIU X, OUYANG G. Film-forming mechanism and properties of Ti/Zr/Mo colored conversion coating prepared on aluminum alloy[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2016(3): 297-302.
- [43] WANG X, LI Z, ZHAN W, et al. Preparation and corrosion resistance of titanium-zirconium/nickel-coated carbon nanotubes chemical nano-composite conversion coatings[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2019, 66(3): 343-351.
- [44] JANQOUR L M, SARABI A A. Optimization of coating process parameters and surface characterization for vanadium-based conversion coating on 2024 aluminum alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 33-43.
- [45] VISSER P, LIU Y, ZHOU X, et al. The corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium-containing salts from organic coatings [J]. *Faraday discussions*, 2015, 180: 511-26.
- [46] 郑辅养, 丁洪波, 温国谋. 不同 pH 值下铝合金及其含锂转化层的抗蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2001(1): 12-14.
- [47] VISSER P, GONZALEZ-GARCIA Y, MOL J M C, et al. Mechanism of passive layer formation on AA2024-T3 from alkaline lithium carbonate solutions in the presence of sodium chloride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(2): C60.
- [48] MARCOEN K, VISSER P, TRINDADE G F, et al. Compositional study of a corrosion protective layer formed by leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 65-75.
- [49] HINTON B R W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 180(1-2): 15-25.
- [50] AMINI R, KARDAR P. Rare earth-based conversion coatings under scrutiny: A comprehensive review[J]. *Journal of Rare Earths*, 2025, 43(5): 859-873.
- [51] BRACHETTI-SIBAJA S B, M. A. DOMÍNGUEZ-

- CRESPO, TORRES-HUERTA A, et al. Rare earth conversion coatings grown on AA6061 aluminum alloys: corrosion studies[J]. *Revista de la Sociedad Química de Mexico*, 2017, 58: 393-410.
- [52] CONDE A, ARENAS M A, DE F A, et al. Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(26): 7760-7768.
- [53] MANSFELD F, PÉREZ F J. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl_3 [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 270(1-2): 417-421.
- [54] MANSFELD F. Use of rare earth metal salt solutions for corrosion protection of aluminum alloys and mild steel[J]. *Russian journal of electrochemistry*, 2000, 36(10): 1063-1071.
- [55] HASSANNEJAD H, MOGHADDASI M, SAEBNOORI E, et al. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 968-975.
- [56] COWARD M I E. Vanadate-based conversion coatings for the aluminium alloy 2014A-T6[D]. Leicestershire: Loughborough University, 2002.
- [57] CHEN X, XU S. Growth process of molybdate conversion coating on the surface of aluminum foil and its adhesive mechanism[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2021, 53(12): 1048-1058.
- [58] XIA X F, GUY Y, XUS A. Titanium conversion coatings on the aluminum foil AA 8021 used for lithium-ion battery package[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 53(12): 447-453.
- [59] 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.
- [60] VAN OOIJ W J, CHILD T. Protecting metals with silane coupling agents[J]. *Chemtech*, 1998, 28(2): 26-35.
- [61] SHI H, HAN E H, LIU F, et al. Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 325-331.
- [62] ARKLES B, STEINMETZ J R, ZAZYCZNY J, et al. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1992, 6(1): 193-206.
- [63] ZHANG X Q, YUE W, YOU Y P, et al. Silane treatment technology on aluminum surface[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239: 2687-2693.
- [64] 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(4): 349-352, 357.
- [65] QI J T, GAO L, LI Y, et al. An optimized trivalent chromium conversion coating process for AA2024-T351 alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): C390.
- [66] 黄小文. 铝合金三价铬-锆基化学转化膜制备工艺与研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2021.
- [67] VISSER P, LIU Y, TERRY H, et al. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13(4): 557-566.
- [68] 王成, 江峰. LY12 铝合金钼化学转化膜的结构及耐蚀性研究[J]. *材料保护*, 2002(4): 23-25.
- [69] HUANG Y, MU S, GUAN Q, et al. Corrosion resistance and formation analysis of a molybdate conversion coating prepared by alkaline treatment on aluminum alloy 6063[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(8): C224.
- [70] 于海青, 闫秀侠. 7075 铝合金表面硅烷化处理的研究[J]. *电镀与环保*, 2020, 40(1): 40-42.
- [71] 罗思琪, 成晓丹, 孔骁, 等. 国内铝合金无铬化学转化研究现状[J]. *涂层与防护*, 2024, 45(2): 51-56.
- [72] QI J T, NĚMCOVA A, WALTON J R, et al. Influence of pre-and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 270-278.
- [73] 韩哲. 铝合金表面无铬化学氧化膜工艺及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [74] 齐建涛, 叶宗豪, 孙文涛, 等. 高性能轻合金表面三价铬转化膜工艺的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(4): 899-916.
- [75] LI L, SWAIN G M. Effects of aging temperature and time on the corrosion protection provided by trivalent chromium process coatings on AA2024-T3[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(16): 7923-7930.
- [76] STOICA A I, ŚWIATOWSKA J, ROMAINE A, et al. Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 369: 186-197.
- [77] 李屹, 吴兵. 铝合金小型零件化学着色膜后处理方法研究[J]. *化学工程与装备*, 2016(2): 15-17.