

# 磷酸阳极化工艺在航空铝合金胶接领域应用进展

彭坚, 陈翠, 杨永忠, 喻钟南

(成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092)

**摘要:** 对比介绍了金属胶接常用表面处理工艺的特点及应用情况, 着重讨论了 PAA 的工艺原理, 并以国内航空制造企业典型 PAA 线为例, 从装挂方式、碱清洗、脱氧处理、阳极化处理参数、水清洗等方面详细介绍了磷酸阳极化工艺生产线, 分析了 PAA 工艺在实际生产应用过程中的控制重点, 以期为航空铝合金表面磷酸阳极化技术的发展提供参考。最后提出实现 PAA 生产线全生命周期绿色环保节能的要求是国内学术界和产业界需共同攻关的难题。

**关键词:** 胶接; 表面处理; 磷酸阳极化; 生产线

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2020.02.008

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2020)02-0049-07

## Application Progress of Phosphoric Acid Anodization for Aluminum Alloy Bonding in Aviation Industry

PENG Jian, CHEN Cui, YANG Yong-zhong, YU Zhong-nan  
(Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd, Chengdu 610092, China)

**ABSTRACT:** The paper compared and introduced the characteristics and application of the surface treatment technology which is commonly used for metal bonding and emphatically discussed the process principle of PAA. With typical PAA line in domestic aviation manufacturing enterprises as an example, phosphoric acid anodizing process production line was introduced in detail from hanging method, alkali cleaning, solid processing, anodized parameters, such as water cleaning, key control points on application in the actual production process of PAA process were analyzed, in order to provide reference to the development of phosphoric acid anodizing technology for aviation aluminum alloy surface. Finally, it put forward that the realization of green environmental protection requirements of energy saving in the full life circle of PAA production line is a common research problem to be jointly solved by domestic academia and industry.

**KEY WORDS:** bonding; surface treatment; phosphoric acid anodization; production line

胶接是一种利用胶粘剂在零件表面上产生机械嵌合、物理吸附、化学键结合和静电引力等将待连接件固联起来的工艺方法。与焊接、铆接、螺栓连接等工艺相比, 胶接工艺可有效减轻构件质量达 10%~30%, 适用于对结构轻量化要求较高的航空航天领域<sup>[1]</sup>。由于胶接结构接头的抗冲击强度、剥离强度和

耐久性较低, 一定程度上影响了胶接工艺的应用。磷酸阳极化工艺(PAA)最早于 1968 年美国波音公司为改善铝合金胶接性能研究发明, 并逐渐转入大批量生产应用。经 PAA 处理后, 铝合金胶接接头的强度、耐老化性能、可靠性都有明显的提高<sup>[2]</sup>。国内从 1976 年左右也开始了此项研究, 经过半个世纪的发展,

收稿日期: 2019-06-11; 修订日期: 2019-10-07

Received: 2019-06-11; Revised: 2019-10-07

作者简介: 彭坚(1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为环境工程。

Biography: PENG Jian (1991—), Male, Master, Research focus: environmental engineering.

PAA 工艺已经广泛地应用于航空制造铝合金胶接领域<sup>[3-4]</sup>,现代飞机如 B747-8、C919 和 ARJ 等采用 PAA 工艺作为铝合金结构胶接前处理工艺。PAA 工艺原理复杂,工业应用过程影响因素较多。王询等<sup>[5]</sup>认为 PAA 处理后,表面理化特性对其胶接接头强度的影响还未形成完整系统的解释,对胶接接头的耐腐蚀性能影响还不明晰,需更深入的研究。文中结合近年来国内外关于 PAA 工艺原理和生产线工艺控制改进的讨论,综述了 PAA 工艺在航空铝合金胶接领域的应用进展。

## 1 金属胶接常用表面处理工艺

金属胶接质量与铝合金表面状态直接相关。基体表面残留的在制造过程中吸附的油污、基体在大气环境中自然氧化生成无孔的薄弱氧化膜层等都会对胶接质量产生不利影响<sup>[6]</sup>。目前,改善铝合金表面状态的方法主要有:机械处理法、化学法、阳极化处理法等。

机械处理可获得宏观粗糙表面,增加氧化膜层面积,同时还生成了洁净反应性表面,显著提高胶接接头的初始机械强度。机械处理胶接接头的湿热耐久性差,只能应用于非结构粘接领域或铝合金的表面涂层修复。另外,过度打磨会在基体表面形成较深的沟槽,胶接过程中胶液无法完全填充,造成胶接性能下降<sup>[7]</sup>。机械处理之前常需将铝合金表面的油污、油脂去掉,并且在处理后需要对零件再次清洗,防止残留碎屑对胶接产生有害影响。

化学处理法有碱性侵蚀、酸性化学转化膜处理等。碱性侵蚀可清除铝合金表面油污、活化表面,同时碱性溶液可清除基体表面非晶弱氧化铝层,提高胶接接头表面活性,达到改善胶接质量的目的。碱性侵蚀处理后,零件表面粗糙度不高,胶接接头的初始力学性能及其湿热耐久性不好,因此主要作为多重步骤中清除油脂的一道工序<sup>[8]</sup>。酸性化学处理溶液主要分为硫酸和重铬酸盐体系(FPL)、硫酸和铬酸体系(CSA)。其中 FPL 处理后,基体表面可形成有凸起的、须状结构的多孔氧化膜,该种氧化膜结构具有很高的胶接强度和耐久性,但 FPL 刻蚀效果不稳定,目前主要用于 PAA 处理前的预处理<sup>[1]</sup>。总的来说,化学氧化膜均存在膜层较薄,耐腐蚀性稍差,对人体、环境危害大的缺点。

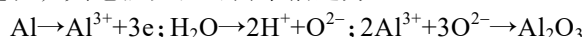
阳极化是一种物理化学法,根据所用化学介质的不同主要分为:硫酸阳极化(SAA)、草酸阳极化(OAA)、铬酸阳极化(CAA)、磷酸阳极化(PAA)和硫酸盐阳极化(BSAA)<sup>[9]</sup>。其中 SAA 和 OAA 多用于表面精饰和防腐蚀。CAA 处理生成的氧化膜厚度较大,可达 2 μm 以上,且膜孔中吸附了大量 Cr<sup>6+</sup>氧化性离子,在湿热环境下,粘接接头有优异的耐久性和抗腐蚀性能,但污染性问题突出。BSAA 工艺处理综合性能较好,但氧化膜的粘接性能尚达不到工业

化的要求,应用并不广泛<sup>[10]</sup>。PAA 法是一种弱酸阳极化表面处理方法,具有环境友好、毒性小、成本低、对溶液温度和浓度敏感度小、工艺参数易控制等优点。经过 PAA 处理后,铝合金基体表面形成孔径较大的多孔膜层,胶粘剂很容易渗入孔中,形成较好的机械连接。另外,生成的极性氧化物 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup> 活性较高,也有助于提高粘接性能和耐久性能。孙健明等<sup>[12]</sup>对比硫酸阳极化后铝板的拉伸剪切强度(23.8 MPa)和磷酸阳极化铝板拉伸剪切强度(31.2 MPa),证明 PAA 更有利于铝板的粘接。

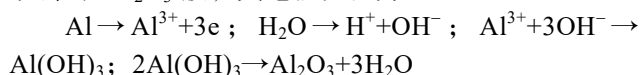
综上所述,对比几种表面处理工艺,经 PAA 工艺处理后的铝合金胶接接头综合性能最好<sup>[13]</sup>,对环境的适应能力也更好,美国航空业和国内航空业均倾向于采用 PAA 工艺作为金属胶接表面处理工艺。另外,其他表面处理技术,例如涂偶联剂可在铝合金表面形成的两性网络膜,有效转移应力,从而提高粘接接头的耐久性能<sup>[14]</sup>。激光处理铝合金可使基体表面物理形貌和化学组成都发生改变,改善胶接性能<sup>[15]</sup>,但实际应用报道相对较少。

## 2 磷酸阳极化工艺原理

若不考虑电解液自身的氧化作用,阳极化膜的形成过程可以理解为阳极的铝失去电子变成 Al<sup>3+</sup>,水溶液电离生成 O<sup>2-</sup>,二者结合形成氧化铝膜的电化学反应过程,其电极反应可简单描述为:



还有一些学者<sup>[16]</sup>认为,在阳极生成的 Al<sup>3+</sup>会与水发生水解反应,产生 Al(OH)<sub>3</sub>,Al(OH)<sub>3</sub> 脱水后形成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,其电极反应为:



通过扫描电镜观测<sup>[17]</sup>,发现 PAA 膜基本由孔径约为 60~80 nm 的多孔六棱胞状构成,在膜的最外部有一些须状结构,如图 1 所示。依据形貌结构<sup>[9]</sup>,将 PAA 膜分为三个部分,最外侧为深度约 100 nm 的须状结构,膜的中间部分为六棱孔结构,底部为致密阻挡层,整体厚度较薄,通常只有 500~800 nm,如图 2 所示。

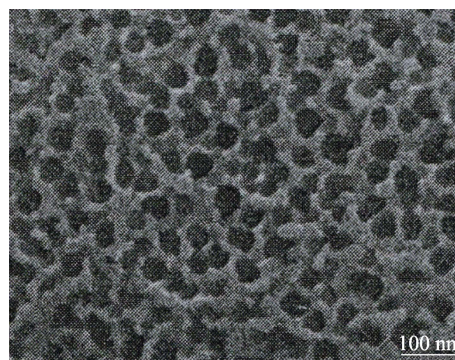


图 1 PAA 膜表面扫描电镜图  
Fig.1 SEM of PAA membrane surface

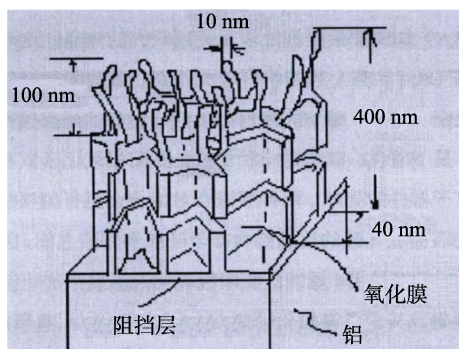


图 2 PAA 膜结构示意图

Fig.2 Diagram of PAA membrane structure

黄齐松等<sup>[18]</sup>认为, 多孔氧化膜的生成是形成-溶解的动态过程。形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜为双性氧化物, 会被酸性电解质溶液腐蚀溶解, 其中晶界处基体杂质含量较多, 优先溶解形成孔隙, 电解液进入孔隙与金属接触, 发生电化学反应, 氧化膜以孔底为中心展开生长, 在旧膜与基体之间形成一层新膜。外层膜的孔底处电流集中, 导致膜层不断向深处溶解, 形成垂直于基体表面的孔状结构, 须状结构则是最初形成多孔层溶解的残留物, 最底部则始终有一层致密的氧化膜阻挡层。通过分析不同电解质类型和电流密度下氧化膜的形成过程, O'sullivan<sup>[19]</sup>发现恒定电流密度、低侵蚀性电解质有利于生成厚的阻挡层和孔径较大的多孔层。

Shimiz 等<sup>[20]</sup>认为阳极化处理过程中电解液中  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  向内迁移, 在基体和膜界面与  $\text{Al}^{3+}$  相遇, 形成氧化铝, 其中含氧离子的迁移速度是整个阳极化膜生长的控制步骤。Çapraz 等<sup>[21]</sup>发现阳极化过程离子交换不平衡, 氧化膜形成后与基体在界面处存在应力集中, 诱发裂纹形成氧化通道, 最终形成多孔层。通过俄歇能谱仪分析铝阳极氧化膜成分后, 徐源等<sup>[22]</sup>总结对于铬酸、磷酸电解质溶液, 含氧离子向膜内迁移, 在膜与基体表面形成内层氧化膜,  $\text{Al}^{3+}$  向外迁移, 在膜与电解质界面形成外层氧化膜, 氧化层在内外面同时生长增厚, 而外层  $\text{Al}^{3+}$  扩散成核不均匀, 最终生长为多孔层。

Evelina 等<sup>[23]</sup>认为多孔氧化膜的增长可看作阻挡层的延续, 阻挡层的电击穿是整个阳极氧化过程的控制步骤。刘鹏等<sup>[24]</sup>研究了阳极氧化膜生长、氧气析出和氧化膜击穿三个过程, 得出氧化膜生长存在临界厚度的观点。朱绪飞等<sup>[25]</sup>从阳极氧化铝的击穿机理入手, 研究多孔型氧化铝的形成过程中, 结果表明适当的电子电流是氧气析出和孔洞形成的保证, 适当的离子电流是氧化物形成和孔壁生长的保证。Xu 等<sup>[26]</sup>研究了纯铝在铬酸中的恒流阳极氧化过程, 发现氧化膜外表面纳米级细小通道的产生和发展使电场强度越来越集中在穿透通道内, 导致微孔的不断形成。

形成-溶解的动态原理依据电化学反应从宏观上

描述了 PAA 氧化膜的生成及增厚过程, 电击穿理论则是从电化学动力学出发, 探究氧化膜生长与电流密度、电场强度等的关系, 离子迁移理论是化学法表面处理氧化膜生成的主要机制, 电化学处理过程中电场变化对离子迁移的影响也是阳极氧化膜生长的重要控制因素。多孔氧化膜形成及增厚过程比较复杂, 是多种机制共同作用的结果, 至今尚未取得一致看法。

### 3 磷酸阳极化工艺生产线

国内航空制造企业从 20 世纪 80 年代开始引入 PAA 生产线用于民机转包铝合金胶接前表面处理, 典型的流程为: 原材料检验—预清洗—装挂—碱清洗—热水洗—冷水洗—水膜不破检查—脱氧—冷水洗—水膜不破检查—磷酸阳极化—冷水洗—干燥—卸挂与搬运—阳极化膜检查—包装保护。PAA 生产线是一个复杂的多工序过程, 影响因素众多, 下面就其中几个关键过程进行介绍。

#### 3.1 装挂方式

工业 PAA 生产线上配备有大型处理槽, 零件需要装挂在特殊的挂具或夹具上进行处理。首先, 装挂过程需避免使零件变形或夹伤; 其次, 零件装挂应保证所有零件上电流连续。为保证阳极化处理效果, 装挂时零件之间不能相互接触, 确保无气袋现象影响与电解液接触。另外, 零件装挂要适当倾斜, 保证槽液快速排放, 并尽量把零件需胶接的面朝向阴极。工业生产过程为消除夹具对接触点阳极化膜形成的负面影响, 通常会在零件上预留耳片或余量区作为夹持位置。装挂不当、装夹不充分、夹头松动、夹持点污染等都会造成零件灼伤、烧焦。另外, 阳极零件装挂过密, 相互遮挡也会降低溶液对零件电压, 最终导致零件表面出现阴影。为了保证阳极化处理效果, 必要时需对构型特殊零件设计专用的夹具。李琼等<sup>[27]</sup>设计了一种球状零件的硬质阳极化夹具, 解决了该类零件局部无膜层或者膜层不完整的问题。

#### 3.2 碱清洗

作为阳极化处理重要的一环, 碱清洗的主要目的是去除基体自带油污、灰尘、印记等。另外, 碱清洗试剂对铝合金基体也有较大的浸蚀作用, 可去除零件表面轻微的划擦, 以及基体自身天然形成的弱氧化层。Ma 等<sup>[28]</sup>发现碱蚀还可以去除合金表面的金属化合物, 改善阳极氧化膜的连续性。碱清洗剂的基本组成是氢氧化钠, 通常还会添加一些调节剂和结垢抑制剂、去污剂等。因为工业 PAA 处理生产线中有单独的脱氧工序, 碱清洗工艺相对简单, 成本较低, 主要用于铝合金脱氧及磷酸阳极化处理前的脱脂清洗处理。例如, 波音公司一般选用牌号为 Turco4215 NCLT

的无硅酸盐无铬酸盐碱清洗剂。工业生产中,一般需对槽液进行加热和搅拌,以获得最好的脱脂效果。

### 3.3 脱氧处理

脱氧处理的目的在于清除自然氧化膜,活化表面,是阳极化处理前的必须工序。国内普遍使用重铬酸钠和硫酸配制脱氧处理溶液,硫酸能腐蚀溶解氧化层暴露基体,槽液中含的 $\text{Cr}^{6+}$ 具有强氧化性,又可以与基体反应,生成膜状氧化物。这个过程缓解了硫酸对基体自身的腐蚀作用,确保基体表面存在氧化膜生成与溶解的临界状态,始终保持高活性、新鲜的表面。张金生<sup>[9]</sup>发现相比于三酸脱氧( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HF}$ ), $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 脱氧处理后再磷酸阳极化处理的胶接接头剥离强度较高,且脱氧处理在基体表面产生的微米级凹坑、沟壑经PAA后仍会遗留,有助于胶粘剂与零件形成机械镶嵌,提高胶接强度。另外,脱氧槽液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等有利于形成粗糙的氧化膜,但是这些活性离子含量过高往往会使氧化膜出现黑斑或黑条纹,影响抗腐蚀性能<sup>[29]</sup>。因此,需要定期监测脱氧槽液中 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 离子的含量。

### 3.4 阳极化处理参数

PAA过程需要严格控制电流、电压、电解液浓度、温度、处理时间等工艺参数。控制电流和电压实质是控制电流密度,零件对溶液的电压不足会引起阳极电流密度过高,升温剧烈,使氧化膜疏松,呈粉状或砂粒状,不利于胶接,因此,处理零件前可用手提式轻便电压表测量溶液对零件的电压。PAA过程中须保持电流密度恒定,氧化膜层的增厚会使阳极氧化电流降低,一般可借助整流器来提高电压。波纹是承载在整流器直流输出上的交流分量,波纹过大可能导致涂层质量损失,并影响氧化膜结构的完整性。PAA处理过程不能搅拌,切断电流后,需立即将零件从磷酸溶液中取出,在规定时间内开始清洗。一般来讲,阳极化温度主要影响氧化膜形态,磷酸溶液的浓度主要影响氧化膜生成速率,阳极氧化时间也不能太长,否则氧化膜质量会变坏。航空工业标准<sup>[30]</sup>要求PAA过程磷酸的质量浓度控制在120~140 g/L,温度控制在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,时间控制在 $(20 \pm 1)\text{min}$ 。另外,电解液中 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{F}^-$ 过多会使膜表面疏松粗糙,性能下降,因此,波音公司工艺规范要求 $\text{Cl}^- < 35\text{ mg/L}$ , $\text{F}^- < 75\text{ mg/L}$ 。铝合金基材组分也会影响生成阳极化膜厚度和孔的数量。如2024系列在冶炼时主要添加 $\text{Cu}$ ,该系列的铝合金PAA效果较好,但是阳极化过程发热较大,导致氧化膜耐磨性能偏差,工业生产需根据基材特性在工艺参数控制范围内做调整优化。

### 3.5 水清洗

为了避免各道槽液之间的交叉污染,进入下道处

理前,须对零件进行双联水清洗。水清洗通常采用冷水即可,但碱清洗后为去除制品表面可溶于水的反应产物,会采用先温水后冷水的双联清洗,此时温水温度一般控制在18~38 $^\circ\text{C}$ 。水清洗过程通常需适当搅拌,清洗后需喷淋,检查水膜连续(表面维持连续的水膜至少30 s)。水膜连续是评价清洗效果一个简便有效的方法,但是若零件没有彻底漂洗,表层存留一层碱性清洗剂,则水膜连续实验可能不准确。PAA生产线所有清洗水及配槽水均选用去离子水(1级水),需要定期检测总固体含量(TS)、总可溶性固体含量(TDS),脱氧处理后清洗槽水还需检测 $\text{Cr}^{6+}$ 含量。另外,各清洗槽液在平时不工作时应维持搅拌,以避免水中藻类滋生,并及时清理杂质、油膜和可见的漂浮物,一般情况下至少每月更换一次。

### 3.6 其他

铝合金阳极氧化膜活性较高,极易吸附空气中的水分化合而自我封闭,造成氧化膜体积发生膨胀、膜孔径变小,使粘接性能下降。因此阳极化后需要彻底干燥处理,但磷酸阳极氧化膜烘干温度应适中( $< 70^\circ\text{C}$ ),避免因温度过高导致氧化膜龟裂,影响湿热耐久性能<sup>[9]</sup>。如何评判阳极化处理的效果也是工业生产必须考虑的问题,偏振光测试方法通过转动偏振滤光片观察零件表面有无出现干涉色彩变化(如从紫色到绿色,或从黄色到无色)来评判阳极化膜质量,是一种简单有效的方法。需要注意的是,在同一条件下,由于合金成分和冶金条件的差异,不同的阳极化铝片可能显示出不同的干涉色彩。一些淡色调(如淡黄和淡绿)非常接近白色,会观察不到颜色变化而被认为无色,从而错误认为无阳极化膜,这时需要多次旋转偏振滤光片进行辨识。另外,生产过程中需保持所有槽液无污染物、无明显漂浮物,并防止脱氧槽液沉渣积累和与零件接触。阳极化处理槽的壁上和格栅上容易滋生霉菌等,需装备专用过滤器清理,若无则应使用过滤或其他方法定期清理霉菌、浮藻等。

国内PAA工艺在长期发展过程中,通过一系列国外如波音公司的技术移植及国内高校企业研发,生产工艺和工业生产线已经较为成熟。由于对基础电化学机理及工艺参数研究不够深入、全面,加之航空制造行业的特殊性,国内企业的PAA生产线较为单一,基本完全复制波音,自主创新不够,一些新的化学试剂及工艺,例如无铬脱氧、脉冲电流阳极氧化等基本没有得到应用。

## 4 结语

PAA工艺处理后可有效提高铝合金粘接性能,但是PAA膜耐腐蚀性差、生产线能耗高、污水处理压力大等问题限制了PAA工艺在金属胶接工业生产领

域的持续扩大化应用。

PAA 处理后喷涂加入抑制腐蚀剂的底胶可保护氧化膜表面不被继续氧化或腐蚀破坏, 提高胶接件的耐久和耐湿热性能。另外, 底胶还可以改善胶粘剂在基体表面的浸润性, 增强胶接接头结合强度<sup>[31]</sup>, 但是底胶喷涂工艺无疑增加了阳极化处理生产线成本。铈盐、镍盐等可以提高氧化膜的封闭程度, 从而改善氧化膜的耐腐蚀性能, 但是含量过多会影响胶接性能<sup>[2]</sup>。另外, 对于一些铜含量较高的合金, 阳极氧化放热严重, 相比于传统直流阳极化处理, 使用脉冲电流或交直流叠加阳极氧化等可以防止“烧蚀”, 其膜层生长效率高、均匀致密、抗蚀性能好, 最有发展前途。Björgum 等<sup>[32]</sup>在胶接前对基体进行了不同种阳极化处理 (PAA、FPL-PAA、SAA、Hot-AC、碱侵蚀), 通过在腐蚀环境下测试胶接接头强度发现, 无论在硫酸介质还是在磷酸介质中, Hot-AC 处理均可在较短时间内获得与 PAA 处理相当的胶接性能, 并且 Hot-AC 处理不需要其他前处理, 但脉冲电流等阳极化工艺在应用于工业生产之前仍需进行大量研究和验证。PAA 虽然较 CAA 更为环保, 但是脱氧工序仍采用含  $\text{Cr}^{6+}$  的 FPL 体系, 给环境保护造成一定压力。现有的处理方式是为配备专用的污水处理系统, 造价高昂, 且无法实现产品原位处理, 一般企业难以承担, 为此国内外已经开发许多无铬替代工艺, 主要有磷酸/硫酸盐氧化和稀土氧化、过氧化物氧化等通电氧化等, 其中波音公司开发的硫酸/硫酸亚铁工艺应用较为普遍<sup>[33]</sup>。刘元海<sup>[34]</sup>通过制作便携式 PAA 设备, 经过测试证明, 性能与生产线相当, 可实现对已装机金属零件原位表面处理, 保证维修质量。PAA 生产线清洗水用量巨大, 对水资源及污水处理均是不小的挑战, 从减少水资源浪费出发, 霍尼韦尔通过改造生产线, 将碱清洗和脱氧后双联漂洗整合, 既能减少一道清洗槽, 同时利用酸碱中和反应实现初步的污水处理。另外, 阳极化生产线涉及大量强酸、强碱、含酸、含铬蒸汽等有毒有害化学试剂, 对操作者具有一定的人身危害, 应加快推动自动化作业线, 但目前国内阳极化处理线自动化程度普遍较低, 急需改善。英国 Poeton 公司<sup>[35]</sup>已经开发出阳极化处理及运输的自动化生产线, 操作人员只需要操作按钮, 待处理零件即可通过运输系统自动进行清洗、氧化等处理。因此, 如何实现 PAA 生产线全生命周期绿色环保节能的要求是国内学术界和产业界需共同攻关的难题。

#### 参考文献:

- [1] 孙振起, 黄明辉. 航空用铝合金表面处理的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2011, 12(25): 146-151.  
SUN Zhen-qi, HUANG Ming-hui. Review of Surface Treatment for Aluminum Alloy[J]. Materials Review, 2011, 12(25): 146-151.
- [2] 祝萌, 朱光明, 徐博. 磷酸阳极化工艺对铝合金胶接性能的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(8): 59-62.  
ZHU Meng, ZHU Guang-ming, XU Bo. Effect of Phosphoric Acid Anodizing on Adhesive Bonding of Aluminum Alloys—A Review[J]. Materials Protection, 2014, 47(8): 59-62.
- [3] STOJADINOVIC S, ZEKOVIC L, BELCA I, et al. Galvanoluminescence of Oxide Films Formed by Anodization of Aluminum in phosphoric acid[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(4): 427-431.
- [4] 杨孚标, 肖加余, 曾竟成, 等. 铝合金磷酸阳极化及胶接性能分析[J]. 中国表面工程, 2005, 18(4): 37-40.  
YANG Fu-biao, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, et al. The Phosphoric Acid Anodizing of Aluminum Alloys and the Analysis of its Adhesive Properties[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(4): 37-40.
- [5] 王询, 林建平, 万海浪. 铝合金表面特性对其胶接性能影响的研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(8): 123-131.  
WANG Xun, LIN Jian-ping, WAN Hai-lang. Research Progress in Effect of Aluminum Surface Properties on Adhesively Bonded Performance[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 123-131.
- [6] BALDAN A. Adhesion Phenomena in Bonded Joints[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 38: 95-116.
- [7] BOUTAR Y, NAÏMI S, MEZLINI S, et al. Effect of Surface Treatment on the Shear Strength of Aluminum Adhesive Single-lap Joints for Automotive Applications[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 67: 38-43.
- [8] BARAKAT M A, EL-SHEIKH S M, FARGHLY F E. Regeneration of Spent Alkali from Aluminum Washing[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 46(3): 214-218.
- [9] 张金生. 铝合金阳极氧化膜表面状态与粘接性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.  
ZHANG Jin-sheng. Research of Aluminum Alloy Anode Oxidation Membrane Surface State and Bonding Performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007.
- [10] 王沙沙, 杨浪, 黄运华, 等. 硼硫酸阳极氧化 6061 铝合金在不同大气环境中的初期腐蚀行为研究[J]. 材料研究学报, 2017, 31(1): 49-56.  
WANG Sha-sha, YANG Lang, HUANG Yun-hua, et al. Initial Corrosion Behavior in Different Atmospheric Environments of 6061Al Alloy Anodized in Boron-sulfuric Acid Solution[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(1): 49-56.
- [11] 曾华梁. 电解和化学转化膜[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.  
ZENG Hua-liang. Electrochemical and Chemical Conversion Coating[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1987.

- [12] 孙健明, 温磊, 李志远, 等. 影响铝制件粘接性能因素的研究[J]. 中国高新区, 2017(10): 112-113.  
SUN Jian-ming, WEN Lei, LI Zhi-yuan, et al. Research of Factors Influencing the Aluminum Pieces of Adhesive Performance[J]. Science & Technology Industry Parks, 2017(10): 112-113.
- [13] 赵云峰. 表面处理对硅橡胶胶粘剂胶接性能的影响[J]. 化学与粘合, 2001(2): 49-51.  
ZHAO Yun-feng. Study on the Influence of Surface Treatment on Silicone Rubber Adhesive Bonding Properties[J]. Chemistry and Adhesion, 2001(2): 49-51.
- [14] UNDERHILL P, RIDER A N. Hydrated Oxide Film Growth on Aluminum Alloys Immersed in Warm Water[J]. Surface and Coating Technology, 2005, 192(2-3): 199-207.
- [15] 朱传敏, 吕珊珊, 梅雨, 等. 激光烧蚀铝合金表面对其胶接接头耐腐蚀性能的影响[J]. 中国机械工程, 2017, 28(23): 2893-2897.  
ZHU Chuan-min, LYU Shan-shan, MEI Yu, et al. Effects of Laser Ablation on Corrosion Resistance of Adhesive-bonded Aluminum Joint[J]. China Mechanical Engineering, 2017, 28(23): 2893-2897.
- [16] 罗朝玉, 安家菊, 魏晓伟. 在大电流密度下铝合金阳极氧化快速成膜的机理分析[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(11): 681-683.  
LUO Chao-yu, AN Jia-jv, WEI Xiao-wei. Mechanism Analysis of Rapid Forming Film on Aluminum Alloys by Anodic Oxidation with High Current Density[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(11): 681-683.
- [17] 黄馨仪, 杜美娜, 李凌霄, 等. 磷酸阳极化处理对铝合金粘接性能影响[C]// 第二十四届学术年会暨粘接剂、密封剂技术发展研讨会论文集. 北京: 北京粘接学会, 2015.  
HUANG Xin-yi, DU Mei-na, LI Ling-xiao, et al. Influences of Phosphoric Acid Anodizing on the Adhesive Behaviors of Aluminum Alloy[C]// The 24th Annual Meeting and Academic Symposium on Adhesive, Sealant Technology Development. Beijing: Beijing Adhesive Society, 2015.
- [18] 黄齐松. 铝的阳极氧化和染色[M]. 香港: 香港万里出版社, 1981.  
HUANG Qi-song. Aluminum Anodic Oxidation and Dyeing[M]. Hong Kong: Sino United Publishing (Holdings) Limited, 1981.
- [19] O'SULLIVAN J P, WOOD G C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminum[J]. Proc R Soc Lond A, 1970, 317(1531): 511-543.
- [20] SHIMIZU K, KOBAYASHI K, THOMPSON G E, et al. Development of Porous Anodic Films on Aluminum[J]. Philosophical Magazine A, 1992, 66(4): 643-652.
- [21] ÇAPRAZ Ö Ö, SHROTRIYA P, SKELDON P, et al. Factors Controlling Stress Generation during the Initial Growth of Porous Anodic Aluminum Oxide[J]. Electrochimica Acta, 2015, 159: 16-22.
- [22] 徐源, THOMPSON G E, WOOD G C. 多孔型铝阳极氧化膜孔洞形成过程的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(1): 1-6.  
XU Yuan, THOMPSON G E, WOOD G C. A Study of Pore Initiation and Development during Anodizing of Aluminum[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1989, 9(1): 1-6.
- [23] EVELINA P. Aluminum Porous Oxide Growth- II on the Rate Deferring Step[J]. Electrochemical Acta, 1995, 40(8): 1051-1055.
- [24] 刘鹏. 阳极氧化膜的击穿机制和纳米孔道形成机理的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.  
LIU Peng. Study on the Breakdown Mechanism of Anodic Oxide Film and Formation Mechanism of Nanopores[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [25] 朱绪飞, 韩华, 宋晔, 等. 多孔阳极氧化物的形成效率与纳米孔道的形成机理[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 498-510.  
ZHU Xu-fei, HAN Hua, SONG Ye, et al. Forming Efficiency of Porous Anodic Oxide and Formation Mechanism of Nanopores[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(22): 498-510.
- [26] XU Y, THOMPSON G E, WOOD G C. Mechanism of Anodic Film Growth on Aluminum[J]. Trans Inst Met Fin, 1985(63): 111-135.
- [27] 李琼, 黄凯薇, 张净, 等. 一种球状零件的硬质阳极化夹具: 中国, 207313722U[P]. 2018-05-04.  
LI Qiong, HUANG Kai-wei, ZHANG Jing, et al. Stereoplasm Anodization Anchor Clamps of Globular Part: China, 207313722U[P]. 2018-05-04.
- [28] MA Y, ZHOU X, THOMPSON G E, et al. Surface Texture Formed on AA2099 Al-Li-Cu Alloy during Alkaline Etching[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 292-299.
- [29] 云凤玲, 徐克. 重金属离子对 5052 铝合金耐蚀性能的影响[J]. 化学工业与工程, 2010, 2(27): 173-176.  
YUN Feng-ling, XU Ke. Effect of Heavy Metal Ions on the Corrosion of Aluminum Alloy 5052[J]. Chemical Industry and Engineering, 2010, 2(27): 173-176.
- [30] HB/Z 197—1991, 结构胶接铝合金磷酸阳极化工艺规范[S].  
HB/Z 197—1991, Structural Adhesive Joint of Aluminium Alloy Anodized Phosphate Process Specification[S].
- [31] 李洪峰, 王德志, 曲春艳, 等. 高性能双马树脂底胶的性能[J]. 材料工程, 2016, 44(6): 38-43.  
LI Hong-feng, WANG De-zhi, QU Chun-yan, et al. Characteristics of Primer of High Performance Bismaleimide Resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(6): 38-43.
- [32] BJØRGUM A, LAPIQUE F, WALMSLEY J, et al. Anodising as Pre-treatment for Structural Bonding[J]. Interna-

- tional Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23(5): 401-412.
- [33] BETHENCOURT M, BOTANA F J, CANO M J, et al. Advanced Generation of Green Conversion Coatings for Aluminium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2004, 238(1-4): 278-281.
- [34] 刘海元, 邱实. 飞机金属结构胶接修理前的原位表面处理技术研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 134-139.
- LIU Hai-yuan, QIU Shi. In-situ Surface Treatment Technology Applied in Bonding-Repair of Aircraft Structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(3): 134-139.
- [35] 苏鸿英. 英国 Poeton 公司开发出新型高产自动硬阳极氧化生产线[J]. 世界有色金属, 2004 (4): 50-51.
- SU Hong-ying. British Poeton Company Developed New High-yielding Hard Anodic Oxidation Automatic Production Lines[J]. World Nonferrous Metals, 2004 (4): 50-51.