

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.04.012

锰酸盐铝管表面处理技术研究

秘 雪, 满瑞林, 李 波

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 研究了无铬钝化铝管处理技术, 即利用锰酸盐表面处理技术制备铝管钝化膜, 锰酸盐的配方为 10 g/L KMnO_4 +20 g/L Na_2HPO_4 +1.0 g/L KF, 调节溶液 pH 值为 9.5; 其处理工艺为 60 °C 条件下处理 10 min。并用硫酸铜点滴实验、海水腐蚀实验、碱浸实验对制备的铝管锰酸盐钝化膜与铬酸盐钝化膜、空白样进行对比实验, 结果表明, 铝管表面的锰酸盐钝化膜显著提高了铝管的耐蚀性能, 其耐蚀效果超过了常规的铬酸盐钝化膜。电化学 Tafel 极化曲线测试结果表明: 锰酸盐钝化膜的存在使得铝的自腐蚀电位明显正移, 自腐蚀电流密度显著下降, 从而有效降低了铝管腐蚀速率。

关键词: 耐蚀性能; 铝管; 锰酸盐钝化膜; 钝化

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)04-0065-06

A Research on Manganate Surface Treatment of Aluminum Tubes

MI Xue, MAN Ruilin, LI Bo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A non-chrome treatment technology has been developed, with 10 g/L KMnO_4 +20 g/L Na_2HPO_4 +1.0 g/L KF, with 9.5 the solution pH, with 10 min the processing time, and 60 °C the processing temperature. A comparison has been made between the test results of the copper sulfate experiment, seawater corrosion experiment and alkali leaching experiment for the preparation of manganese oxide passivation films and chromate passivation films. The results show that manganate passivation films help to significantly improve the corrosion resistance of aluminum tubes, with a better performance in this aspect than that of conventional chromate passivation films. And experiments conducted on the electrochemical Tafel polarization curves indicate that the existence of manganate passivation films helps to make the corrosion potential of Al shift positively, thus reducing the corrosion current density significantly and decreasing the corrosion rate of Al effectively.

Keywords: corrosion resistance; aluminum tube; manganate passivation film; passivation

1 研究背景

铝是地壳中含量最多的金属元素, 仅次于氧和

硅, 在地壳构成物质中的矿藏储量约为 8%。近几十年来, 随着科学技术的不断进步, 铝及其合金的冶炼方式以及冶炼工艺也在不断地发展, 从而使得铝工业

收稿日期: 2017-03-28

基金项目: 湖南省科技重大专项基金资助项目(2010FJ1011), 湖南省科技计划基金资助项目(2016TP1007)

作者简介: 秘 雪(1991-), 女, 辽宁葫芦岛人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为金属材料表面处理技术, E-mail: mixue@mail.sdu.edu.cn

通信作者: 满瑞林(1955-), 男, 湖南永州人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事金属材料表面处理, 化工冶金, 环境化工, 化工模拟与计算方面的研究, E-mail: realman@csu.edu.cn

发展迅速。到2000年,全世界原铝产量由20世纪初期的几千吨增加到2 466万t;到2010年,已经高达4 115万t;2015年,全球原铝产量已突破5 500万t。2015年中,中国原铝产量占全球原铝产量的一半以上,中国原铝产量较2014年同比增长了31%^[1]。与其他金属相比,铝及其合金不仅色泽美观,且其物理化学性能方面具有许多优点,如良好的延展性、较强的导热导电性、无磁性、力学性能优良等。因此,铝及其合金在航空航天、交通运输、建筑、机械设备(如化工、医疗、印刷设备等)、衣食住行各个领域得到了广泛的应用^[2-4]。

蒸发器是冰箱、冰柜等制冷装置中重要的组成部分。近年来,由于生产成本等问题,很多制冷企业已经将蒸发器的管路由传统的铜管改为铝管^[5-7]。但由于铝的电极电位较低,在含Cl⁻、CO₂等物质的条件下,铝材料易发生点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、剥落腐蚀等形式的破坏。因蒸发器位于冰箱等制冷装置内部,若铝管发生腐蚀,则整套装置会报废^[8-9]。因此,铝表面的防护尤为重要。

铝及其合金的表面处理方法较多,常用的有阳极氧化法、化学钝化法和涂装法。虽然铝及其合金表面经阳极氧化法处理后的阳极氧化膜保护效果明显,但是该氧化层较硬,容易破裂,且阳极氧化需要特殊的装置,操作过程复杂。而以涂装技术处理时,由于膜层与铝基体间存在一定的差异,会使得铝的传热效果较差,在低温、变温环境中易出现老化、龟裂、脱落现象^[10]。化学钝化法不仅处理设备简单,且具有操作过程简易、生产效率高、成本低廉、处理时间短等优点,因而在铝及其合金表面处理中较为常用。化学钝化法包括铬酸盐转化法和无铬钝化法两种。其中,铬酸盐转化法的钝化膜具有良好的自我修复能力以及耐蚀性能^[11-12]。但铬酸盐转化液中含有六价铬,其是强致癌物质,许多国家实施的工业废水排放标准中都已严格限制了铬在金属表面处理中的使用^[13-15]。因此,无铬技术成为铝表面处理必然的发展趋势。

目前,钛锆系转化法是除铬酸盐转化法外唯一得到工业化应用的技术。但是其钝化液组成配方并未公开,大多以商品名称的形式出现,如Alodin 5200、Gardobond X-45707、Envirox等。因此,较多科研工作者对铝及其合金的钛锆系转化法进行了研究^[16]。如乔永莲等^[17]利用钛盐、锆盐在2024铝表面制备了灰色和金黄色两种转化膜,根据颜色的不同,发现灰色转化膜的耐蚀性能更好。由于钼元素与铬元素同为VI副族,许多研究人员认为钼酸盐可替代铬酸盐而被用于铝表面钝化中,因而对其展开了广泛的研究^[16]。

如穆松林等^[18]利用钼酸盐,在6063铝合金表面制备了具有耐腐蚀性能的灰色略泛绿的钼酸盐转化膜。近几十年的研究表明,稀土金属盐对铝及其合金具有缓蚀作用,这使得稀土盐化学转化法成为一种新型无铬钝化的方法,并且得到了广泛的关注^[16]。目前,国内研究的稀土盐转化法中的稀土金属盐多为铈盐,通常采用三价铈盐、四价铈盐或者混合铈盐^[19]。已有研究显示^[20-21],钝化液中加入适量的H₂O₂不仅可促进稀土金属膜的形成,还能增加膜层的致密性及耐蚀性能。锰元素与铬元素处于相邻的副族,且锰与铬具有相似的化学性质,因此得到了众多研究者的青睐^[22]。一般情况下,高锰酸钾盐对铝及其合金具有腐蚀作用,但是合理调节高锰酸盐溶液的工艺条件可生成具有耐腐蚀性能的钝化膜,该钝化膜的主要成分为锰的氧化物及铝的氧化物^[23]。可见,研究新型绿色环保表面处理技术以代替传统的铬酸盐表面处理技术,已成为当前改性处理研究方面的发展趋势。因此,本课题组研究以钼酸盐为主体的无铬钝化技术,探究较佳的钼酸盐成膜工艺条件,并将制备的钼酸盐钝化膜与铬酸盐钝化膜的耐蚀性能进行对比,进而提高铝的抗腐蚀能力,为工业生产中铝及其合金的表面钝化处理等提供一定的理论参考。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

1) 材料。本实验所用的材料为外径7.8 mm、厚1 mm、长为60 mm的1060工业纯铝管(其中Cu的质量分数为0.002%,Fe的质量分数为0.130%,Si的质量分数为0.050%,Ti的质量分数为0.016%,Mn的质量分数为0.007%,Mg的质量分数为0.001%,Zn的质量分数为0.010%,Ni的质量分数为0.004%,余量为Al)。

2) 试剂。氢氧化钠,天津彩云飞化工销售有限公司;高锰酸钾,衡阳市凯信化工试剂有限公司;氟化钾(二水合),成都市科龙化工试剂厂;十二水合磷酸氢二钠,广州光华科技股份有限公司;柠檬酸钠,河南焦作市化工三厂;重铬酸钾,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;铬酐,江苏强盛功能化学股份有限公司;氯化钠,台州市化工厂有限公司;盐酸,衡阳市科信化工试剂有限公司;硫酸铜,上海试剂总厂经贸公司;冰醋酸,汕头市西陇化工厂有限公司。

实验所用试剂均为分析纯,用水均为实验室自制蒸馏水。

表1所示为铝管表面钝化剂各成分配比,其中,

铬酸盐钝化剂的成分传统钝化剂成分^[24], 锰酸盐钝化剂成分是由正交试验以及单一实验相结合得出的实验结果。

表1 化学表面处理钝化剂组成
Table 1 Passivation components of chemical surface treatment

配方名称	质量浓度 / (g·L ⁻¹)					pH 值
	高锰酸钾	磷酸氢二钠	氟化钾	重铬酸钾	铬酐	
铬酸盐钝化剂			1.5	3.5	3.5	
锰酸盐钝化剂	10	20	1.0			9.5

2.2 实验仪器

电子分析天平, AUY220 型, Princeton 公司; 电化学工作站, CHI660D 型, 上海辰华仪器有限公司; pH 计, PHSJ-3F 型, 上海市精密科学仪器有限公司; 电热恒温水箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-907 型, 上海精密实验设备有限公司。

2.3 铝管试样的制备

铝管材料表面处理的具体工艺流程如下:

铝管→碱洗脱脂→蒸馏水清洗→钝化剂钝化→水洗吹干→烘箱固化→冷却待用。

铝管材料的碱洗脱脂过程中, 于 60℃ 温度条件下, 使用浓度为 0.15 mol/L 的氢氧化钠溶液对其进行碱洗脱脂处理, 处理时间为 10 min。锰酸盐钝化剂钝化过程中, 处理温度为 60℃, 处理时间为 10 min; 铬酸盐钝化剂钝化过程中, 处理温度为 30℃, 处理时间为 1 min。钝化处理后的固化温度为 100℃, 固化时间为 1 h, 固化后在空气中冷却即可。

本文选用锰酸盐钝化剂进行铝管试样表面处理, 且以空白样、铬酸盐钝化剂进行对比实验。因此, 共制得了覆锰酸盐钝化膜、铬酸盐钝化膜表面的铝管处理试样。其中, 空白样为未经钝化处理的金属铝。

2.4 硫酸铜点滴实验

首先, 参照 GB/T5936—1986《轻工产品黑色金属化学保护层的测试方法 浸渍点滴法》中的具体实验要求配置硫酸铜点滴溶液: 质量浓度为 50 g/L 的 CuSO₄·5H₂O, 50 g/L 的 NaCl, 体积浓度为 5 mL/L 的 HCl (质量分数约为 0.37%)。

然后, 将配置好的硫酸铜溶液点滴在各铝管试样表面, 用秒表记录浅蓝色点滴液中开始有红色物质出现的时间, 一个试样表面取 4 个不同位置进行点滴, 取其平均值为点滴时间。出现红色物质的时间越长, 说明铝管试样表面钝化膜的耐腐蚀性能越好。

2.5 海水腐蚀实验

以全浸试验检测铝管试样表面钝化膜层的耐腐蚀性能。即将处理后的铝管完全浸入质量分数为 5%

的 NaCl 溶液中, 并且利用冰醋酸调节溶液 pH 值为 3.1~3.3, 腐蚀处理时间为 168 h。

腐蚀处理结束后, 利用蒸馏水对铝管表面进行清洗, 吹干, 并称量, 然后利用如下公式计算镀层的腐蚀速率 K :

$$K = (m_0 - m_1) / (St)$$

式中: m_0 为铝管腐蚀前的质量, g;

m_1 为铝管腐蚀后的质量, g;

S 为铝管表面积, m²;

t 为腐蚀时间, h。

2.6 碱浸实验

以全浸试验检测铝管试样表面钝化膜层的耐腐蚀性能。具体如下: 将处理后的铝管完全浸入浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 腐蚀时间为 3 h。

腐蚀处理结束后, 利用蒸馏水对铝管表面进行清洗, 吹干, 并称量, 利用公式 $K = (m_0 - m_1) / (St)$ 计算镀层的腐蚀速率。

2.7 电化学极化曲线

利用电化学工作站, 检测铝管材料表面高锰酸盐钝化膜, 绘制其在质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中的极化曲线。采用三电极体系测试系统, 并且以高锰酸盐钝化膜试样为工作电极、饱和 KCl 甘汞电极为参比电极、铂片电极为辅助电极。实验铝管的一端利用改性丙烯酸甲酯封口, 极化曲线测试的电位扫描范围为 -1.0~-0.5 V, 扫描速度为 1 mV/s, 扫描频率范围为 100.00~0.01 Hz, 温度为室温。

3 实验结果与讨论

3.1 铝管的表观变化

铝管经处理后, 可发现材料表面外观发生了变化: 空白样表面呈现银白色, 即为基体本色; 经铬酸盐钝化液处理后的铝管基体表面呈现淡黄色; 经锰酸盐钝化液处理后的铝管基体表面呈现金黄色。

铝管表面的锰酸盐钝化膜和铬酸盐钝化膜与空白样表面相比较, 其表面更加光滑、有光泽。而锰酸盐钝化膜与铬酸盐钝化膜相比, 其表面的颜色更深, 这说明在铝管基体表面生成了锰的氧化物以及铝的氧化物。本实验使用的钝化剂成分中不含有毒的六价铬, 对环境及身体健康无毒害。这一实验结果表明, 六价锰离子的钝化溶液与铬酸盐钝化液具有相同的钝化效果, 可以锰酸盐制备出具有耐蚀性能的钝化膜。同时, 印证了已有文献 [25] 得出的相关结论。

3.2 硫酸铜点滴实验

表 2 所示为本研究所得硫酸铜点滴实验结果, 表

中 $T_1 \sim T_4$ 分别为 4 个不同位置处的点滴时间, T 为其平均值。

表 2 硫酸铜点滴实验结果

Table 2 Experimental results of copper sulfite dropping tests

试样	T_1	T_2	T_3	T_4	T
空白样	12	10	10	8	10
铬酸盐钝化膜	85	66	63	76	73
锰酸盐钝化膜	132	141	135	136	136

由表 2 可以得知, 硫酸铜点滴液出现红色物质的时间长短为: 锰酸盐钝化膜 > 铬酸盐钝化膜 > 空白样。各位置处锰酸盐钝化膜的点滴变色时间不仅明显高于空白样的, 而且均超过了铬酸盐钝化膜的。这一实验结果说明锰酸盐钝化膜具有较好的耐腐蚀性能, 且在一定程度上反映了锰酸盐钝化膜的耐腐蚀性能比铬酸盐钝化膜的效果要好。

3.3 海水腐蚀实验

表 3 所示为本研究制备的 3 种样品铝管试样在 pH 值为 3.1~3.3, 且质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中进行海水腐蚀实验所得的实验结果。

表 3 海水腐蚀实验结果

Table 3 Experimental results of seawater corrosion tests

试样	L/cm	\bar{w}_0/g	\bar{w}_1/g	$\Delta W/g$	腐蚀速率 $K/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
空白样	5.80	2.483 9	2.480 1	0.003 8	$9.132 3 \times 10^{-4}$
铬酸盐钝化膜	5.90	2.490 3	2.486 5	0.003 8	$8.977 5 \times 10^{-4}$
锰酸盐钝化膜	5.90	2.462 3	2.459 4	0.002 9	$6.851 2 \times 10^{-4}$

由表 3 可以得出, 在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中, 3 种铝管试样的表面膜平均腐蚀速率快慢顺序为: 空白样 > 铬酸盐钝化膜 > 锰酸盐钝化膜。实验过程中发现, 空白样出现的腐蚀现象最严重, 海水腐蚀实验后样品表面失去了铝管原本的光泽; 铝管样品表面的铬酸盐钝化膜经海水腐蚀实验后基本被破坏, 试样表面出现了点腐蚀, 其表面有许多点孔的存在; 而铝管样品表面的锰酸盐钝化膜, 经海水腐蚀实验后, 仅有部分表面出现了腐蚀现象。

3.4 碱浸实验

表 4 所示为本研究所制备的 3 种铝管样品在浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中进行碱浸实验所得到的实验结果。

表 4 碱浸实验结果

Table 4 Experimental results of alkaline leaching weight loss

试样	L/cm	\bar{w}_0/g	\bar{w}_1/g	$\Delta W/g$	腐蚀速率 $K/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
空白样	6.00	2.627 3	2.386 1	0.241 2	3.137 8
铬酸盐钝化膜	5.70	2.524 2	2.383 3	0.140 9	1.929 5
锰酸盐钝化膜	5.75	2.377 7	2.257 7	0.120 0	1.629 0

由表 4 可以得出, 在浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 3 种铝管试样的表面膜平均腐蚀速率快慢顺序为: 空白样 > 铬酸盐钝化膜 > 锰酸盐钝化膜。

实验过程中发现, 实验初期, 3 种铝管试样表面均无反应。随着时间的推移, 1 min 左右, 空白样表面自身存在的膜层被破坏, 因而发生剧烈反应。铝管表面的锰酸盐钝化膜对铝基体有较好的保护作用, 其表面反应最为缓慢。

可见, 碱浸实验和海水腐蚀实验的结果均与硫酸铜点滴实验的结果一致, 因而可得出以锰酸盐制备出的钝化膜具有较好的耐蚀性能的结论。

3.5 电化学性能实验

将 3 种铝管试样钝化膜在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行电化学性能测试, 所得到的极化曲线如图 1 所示。

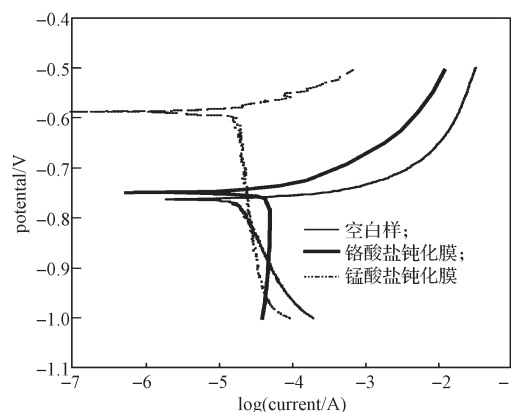


图 1 不同钝化膜的 Tafel 极化曲线

Fig. 1 Tafel polarization curves of different passivation films

由图 1 可以看出: 经过处理后得到的锰酸盐钝化膜和铬酸盐钝化膜的自腐蚀电位比空白铝管的自腐蚀电位明显正移, 自腐蚀电流密度比空白铝管自腐蚀电流密度显著下降。这一结果表明, 锰酸盐钝化膜的耐蚀性能优于铬酸盐钝化膜以及空白样。将不同钝化膜在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测试的极化曲线数据进行拟合, 所得结果如表 5 所示。

表 5 极化曲线数据拟合结果

Table 5 Data fitting results of polarization curves

试样	自腐蚀电流 / ($A \cdot cm^{-2}$)	自腐蚀电位 / V
空白样	6.561×10^{-4}	-0.763
铬酸盐钝化膜	5.768×10^{-5}	-0.749
锰酸盐钝化膜	6.180×10^{-7}	-0.588

由表 5 可以得知: 铝管样品表面的锰酸盐钝化膜的自腐蚀电位较铬酸盐钝化膜和空白样的大。其中, 自腐蚀电流密度反应了电化学腐蚀速率的大小, 锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流密度较铬酸盐钝化膜降低了 2 个数量级, 较空白样降低了 3 个数量级。由此可知:

锰酸盐钝化膜可以有效抑制电化学腐蚀反应,减缓铝管的腐蚀速率。本实验结果表明,锰酸盐钝化膜具有更优异的耐蚀性能,也与点滴实验和海水腐蚀实验得到的结果一致。

4 结论

本文提出了一种以锰酸盐钝化的无铬表面处理铝管技术,并将利用该技术获得的铝管锰酸盐钝化膜、铬酸盐钝化膜、空白样,用硫酸铜点滴实验、海水腐蚀实验、碱浸实验和电化学性能测试进行耐腐蚀性能对比实验,得出如下结论:

1) 利用表面处理技术制备铝管表面锰酸盐钝化膜的较佳配方为 10 g/L KMnO_4 +20 g/L Na_2HPO_4 +1.0 g/L KF,且调节溶液 pH 为 9.5;其处理工艺为 60 °C 条件下处理 10 min。

2) 海水腐蚀实验和碱浸实验结果表明,锰酸盐钝化膜显著提高了铝管的耐蚀性能,所得锰酸盐钝化膜的耐蚀性能优于空白样和铬酸盐钝化膜。

3) 利用电化学工作站进行的 Tafel 极化曲线测试结果表明,锰酸盐钝化膜的存在使铝的自腐蚀电位明显正移,自腐蚀电流密度显著下降,从而有效地降低了铝管的腐蚀速率。

可见,Tafel 极化曲线测试实验结果与耐腐蚀性能测试结果一致,均说明锰酸盐钝化膜具有更好的耐蚀性能。且化学表面处理技术制备锰酸盐钝化膜具有处理方式简单、操作简易、生产效率高、成本低廉、处理时间短等优点,具有实现工业化应用的发展前景。

参考文献:

- [1] 杨卉芄,张亮,冯安生,等.全球铝土矿资源概况及供需分析[J].矿产保护与利用,2016(6):64-70.
YANG Huipeng, ZHANG Liang, FENG Ansheng, et al. Study on General Situation and Analysis of Supply and Demand of Global Bauxite Resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(6): 64-70.
- [2] 刘静安,盛春磊,朱英.铝材在包装、容器工业上的开发与应用[J].四川有色金属,2006(2):1-8,34.
LIU Jing'an, SHENG Chunlei, ZHU Ying. Development and Application of Aluminum Materials in Packing and Container Industry[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2006(2): 1-8, 34.
- [3] 王孟君,黄电源,姜海涛.汽车用铝合金的研究进展[J].金属热处理,2006,31(9):34-38.
WANG Mengjun, HUANG Dianyuan, JIANG
- Haitao. Research Progress of Aluminum Alloys for the Automotive Industry[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(9): 34-38.
- [4] HEINZ A, HASZLER A, KEIDEL C, et al. Recent Development in Aluminum Alloys for Aerospace Applications[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 280(1): 102-107.
- [5] 胡必俊.我国铝制散热器的发展历程:从被动防腐到主动防腐[J].供热制冷,2003(1):25.
HU Bijun. The Course of the Development of Aluminum Radiators in China: From Passive Corrosion Protection to Active Corrosion Protection[J]. Heating & Refrigeration, 2003(1): 25.
- [6] 梁永煌,满瑞林,郝丽,等.冰箱冰柜蒸发器用铝管的硅烷钝化研究[J].电镀与环保,2010,30(6):17-21.
LIANG Yonghuang, MAN Ruilin, HAO Li, et al. A Study of Silane Passivation of Aluminum Tubes Used for Evaporator in Refrigerator and Freezer[J]. Electroplating and Pollution Control, 2010, 30(6): 17-21.
- [7] 刘忠民,蒋金龙.铝制换热器的耐腐蚀性探讨[J].电器,2012(增刊1):269-276.
LIU Zhongmin, JIANG Jinlong. Discussion on Aluminous Heat Exchanger for Its Corrosion Resistance[J]. Electrical, 2012(S1): 269-276.
- [8] SRINIVASAN S, KANE R. Experimental Simulation of Multiphase $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Systems[J]. Journal of Visualization and Computer Animation, 1999, 1(1): 9-14.
- [9] MASAMURA K, HASHIZUME S, SAKAI J, et al. Polarization Behavior of High-Alloy OCTG in CO_2 Environment as Affected by Chlorides and Sulfides[J]. Corrosion -Houston Tx-, 1987, 43(6): 359-365.
- [10] 宋曰海,郭忠诚,李爱莲,等.铝及铝合金阳极氧化、着色及封闭的现状和发展趋势[J].电镀与涂饰,2002,21(6):27-33.
SONG Yuehai, GUO Zhongcheng, LI Ailian, et al. Current Status and Development Trend of Anodic Oxidation, Coloring and Sealing of Aluminum and Its Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(6): 27-33.
- [11] 李红玲,刘双枝.金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J].表面技术,2013,42(2):112-115.
LI Hongling, LIU Shuangzhi. Research Progress of Non-Chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112-115.
- [12] 王雷.镀锌板表面硅烷复合钝化膜的制备、性能和成膜机理[D].沈阳:东北大学,2012.
WANG Lei. The Mechanism of Formation, Preparation and Performance of Silanes Composite Passive Film on Galvanized Steel[D]. Shenyang: Northeastern

- University, 2012.
- [13] 唐苏亚. 欧盟 RoHS 指令对我国微电机行业的影响 [J]. 微电机, 2007, 40(6): 73-75.
TANG Suya. The Influence of the EU RoHS Directive of Micro-Motor Industry in China[J]. Micro-Motors, 2007, 40(6): 73-75.
- [14] 中国腐蚀与防护学会. 化学转化膜 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 100.
Chinese Society for Corrosion and Protection. Chemical Conversion Coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 100.
- [15] HINTON B R W. Corrosion Prevention and Chromates. The End of an Era? [J]. Met Fin, 1991, 89(9): 55.
- [16] 徐龙贵, 马迪, 李树白, 等. 铝合金化学转化技术研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 173-178.
XU Longgui, MA Di, LI Shubai, et al. Research Progress of Aluminum Alloy Chemical Conversion Technology[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(2): 173-178.
- [17] 乔永莲, 董宇, 周石磊, 等. 铝合金表面钛锆转化膜的性能 [J]. 材料保护, 2016, 49(12): 54-57.
QIAO Yonglian, DONG Yu, ZHOU Shilei, et al. Properties of Titanium-Zirconium Conversion Coating on Aluminum Alloy Surface[J]. Materials Protection, 2016, 49(12): 54-57.
- [18] 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.
MU Songlin, ZHANG Mingkang, LI Wenfang, et al. Alkaline Molybdate Conversion on 6063 Aluminum Alloy and Properties of Conversion Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(24): 1301-1306.
- [19] 方志刚. 铝合金防腐蚀技术问答 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 198-199.
FANG Zhigang. Aluminum Alloy Anti-Corrosion Technology Q&A[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 198-199.
- [20] PINC W, MADDELA S, O'KEEFE M, et al. Formation of Subsurface Crevices in Aluminum Alloy 2024-T3 During Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(24): 4095-4100.
- [21] VALDEZ B, KIYOTA S, STOYTCHEVA M, et al. Cerium-Based Conversion Coatings to Improve the Corrosion Resistance of Aluminium Alloy 6061-T6[J]. Corrosion Science, 2014, 87(5): 141-149.
- [22] 杨辉, 孔祥华, 蔡红兵, 等. 锰酸盐与聚氨酯复合钝化膜的制备与性能研究 [J]. 中国涂料, 2008, 23(11): 33-36.
YANG Hui, KONG Xianghua, CAI Hongbing, et al. Preparation and Performance Study of Manganate and PU Composite Passivation Film[J]. China Coating, 2008, 23(11): 33-36.
- [23] HAMDY A S, BECCARIA A M. Chrome-Free Pretreatment for Aluminum Composites[J]. Surface & Interface Analysis, 2010, 34(1): 160-163.
- [24] 张圣麟. 铝合金表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 66-70.
ZHANG Shenglin. Aluminum Surface Treatment Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009, 66-70.
- [25] SAMPATH K. Desirable Features of a Non-Chromate Conversion Coating Process[J]. Plating and Surface Finishing, 2004, 91(3): 38-44.

(责任编辑: 廖友媛)