

热镀锌板无铬钝化技术研究进展

周英伟, 高波, 徐宁, 刘畅, 邢鹏飞, 何吉东, 涂赣峰

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 采用传统的铬酸盐钝化处理技术, 能够在金属表面获得一层耐蚀性能优异且具有自修复性的钝化膜。但是由于六价铬毒性很大, 对人类的健康有很大危害, 近年来六价铬钝化工艺已经被限制使用, 因此开发新型环保的无铬钝化技术已成为目前的研究热点。现有热镀锌板的无铬钝化工艺可大致分为无机钝化、有机钝化、无机/有机复合钝化三种类型。详细介绍了这三种无铬钝化类型的机理及其研究进展, 主要阐述了现有制备镀锌板表面无铬钝化膜层的钼酸盐钝化、钨酸盐钝化、硅酸盐钝化、植酸钝化、单宁酸钝化、有机硅烷钝化、有机树脂钝化和无机盐/有机树脂复合钝化等工艺的原理, 并对这几种无铬钝化工艺的特点进行了总结, 阐明了不同无铬钝化工艺获得的钝化膜层的结构特点。通过与铬酸盐钝化膜的性能相比较, 进一步分析了各种无铬钝化膜层的优缺点。最后提出综合利用无机钝化和有机钝化的优点, 研发新型环保的无机/有机复合钝化处理工艺是热镀锌钢板无铬钝化技术未来的发展趋势。

关键词: 镀锌板; 无铬钝化; 无机; 有机

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0082-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.012

Chromium-free Passivation Technology for Hot Dip Galvanized Sheet

ZHOU Ying-wei, GAO Bo, XU Ning, LIU Chang, XING Peng-fei, HE Ji-dong, TU Gan-feng

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT: A passivation film of excellent corrosion resistance and self repairability can be obtained on metal surface by adopting traditional chromate passivation treatment technology. However, since high toxicity of hexavalent chromium threatens the human's health, the hexavalent chromium passivation process has been restricted in recent years, and current studies are focusing on development of new environmentally friendly chromium-free passivation technology. Existing chrome-free passivation process of hot-dip galvanized sheet can be basically classified into three types: inorganic passivation, organic passivation, inorganic/organic composite passivation. Mechanism and research progress of the three types of chrome-free passivation were introduced in detail. The existing preparation technologies of galvanized sheet surface chrome-free passivation film were elaborated, covering molybdate passivation, tungstate passivation, silicate passivation, phytate passivation, tannic acid passivation, organosilane passivation, organic resin passivation and inorganic salt/organic resin complex passivation. Characteristics of these chrome-free passivation technologies were summarized, and structural characteristics of the passivation film obtained by adopting different chrome-free passivation technologies were clarified. Advantages and disadvantages of various chrome-free passi-

收稿日期: 2017-05-11; 修订日期: 2017-05-26

Received: 2017-05-11; Revised: 2017-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51671052)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671052)

作者简介: 周英伟 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: ZHOU Ying-wei (1992—), Male, Master, Research focus: material surface treatment.

通讯作者: 高波 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理。

Corresponding author: GAO Bo (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material surface treatment.

vation films were further analyzed by comparing with properties of chromate passivation films. Finally, the advantages of inorganic passivation and organic passivation were proposed for comprehensive utilization. Research and development of new environmentally friendly inorganic/organic compound passivation technology is proposed to be future development trend of chrome-free passivation technology of hot-dip galvanized steel sheet.

KEY WORDS: galvanized sheet; chromium-free passivation; inorganic; organic

随着工业水平的迅猛发展, 我国的钢铁产量不断增多, 但是金属腐蚀给社会生产造成了巨大损失。根据相关报道, 我国每年因金属腐蚀造成的经济损失高达几百亿元。为减少钢铁腐蚀, 各国科研人员提出了大量的钢铁材料防腐手段和方法, 并且得到了广泛的应用^[1]。目前国内各大钢铁厂商生产的板材大部分采用热浸镀锌防腐技术。热镀锌钢板因其耐蚀性能好、生产工艺简单、成本低等优点, 被广泛应用于船舶、交通、能源等领域。但是在钢材和镀锌层之间有一定的电位差, 这使得镀锌层的溶解速度加大, 而且在湿度较大的地方, 镀锌层更易发生腐蚀^[2], 在表面形成一层“白锈”^[3], 严重影响镀锌件外观和抗腐蚀性能。因此, 为了改善其表面质量和使用性能, 通常要对镀锌板材进行钝化处理。

传统的钝化工艺主要采用铬酸盐, 铬酸盐作为腐蚀抑制剂应用于金属表面处理行业已有 100 多年的历史。采用铬酸盐钝化形成的钝化膜不仅具有良好的抗腐蚀性能, 而且有自修复能力, 所以工艺简单、成本低廉的铬酸盐钝化工艺在钝化领域一直占有重要地位。但是六价铬有毒, 人长期接触会出现头痛、昏迷等症状, 且具有致癌性, 容易引发各种癌变, 对人类的健康有致命威胁^[4]。而且随着社会的发展, 人们对环保的要求越来越高。在 2003 年 2 月 13 日, 欧盟官方公报公布了《电气电子设备中限制使用某些有害物质》(RoHS) 指令 (2002/95/EC), 规定从 2006 年 7 月 1 日起, 在电器中禁止使用六种有害物质, 其中就包含传统钝化工艺采用的六价铬, 并且随着 ELV 和 WEEE 的实施, 传统六价铬钝化工艺已经逐渐被限制使用。因此为了保护环境和人类健康, 研究新型无毒、环保的无铬钝化技术迫在眉睫。

近年来, 人们在寻找取代铬酸盐的物质方面做了大量工作, 并且对无铬钝化技术的研究也获得了很大成果, 但是还需要进一步探索和研究^[5]。本文根据目前国内外对热镀锌板的几种主要无铬钝化工艺进行了综述, 并对其发展做出了展望。

1 无机盐钝化技术

1.1 钼酸盐钝化

铬酸盐钝化技术受到了限制, 人们在寻找铬酸盐

替代物时, 首先选择了与铬同属 VIB 族的钼元素。钼与铬有许多类似的化学特性, 与铬酸盐相比, 钼酸盐的毒性非常低, 有相关文献报道钼酸盐已广泛用作金属材料的缓蚀剂和钝化剂。因此, 钼酸盐钝化被看作是铬酸盐钝化处理最有前景的替代方式。

钼酸盐钝化操作工艺简单, 且钝化膜可由电解法和化学法^[6]两种方式获得。但是相关研究表明, 以单一钼酸盐为主的钝化液, 虽能提高镀锌板的耐腐蚀性能, 但其抗腐蚀能力无法达到铬酸盐水平。目前, 对钼酸盐的研究项目多采用复配方案, 通过添加一些有机物和无机物, 来获取一定的协同效应, 从而增强钝化膜的抗腐蚀能力^[7]。Lin 等^[8]发现, 先采用钼酸盐钝化对板材进行处理, 之后再行磷酸盐钝化处理, 最终得到的复合钝化膜的耐蚀性能得到显著增强。

郭德宇等^[9]研究了批量热镀锌钼酸盐无铬钝化膜的耐蚀性能, 利用复配技术, 分别以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液为基液, 加入不同含量的活化剂 (磷酸) 和封闭剂 (纳米 SiO_2 、酸性硅溶胶), 通过调节溶液的 pH 值为 2~5, 得到了 2 种不同组分的无铬钝化液。室温下, 对试样进行钝化 80~100 s, 钝化后, 在 80 °C 热风下干燥 15 min。研究发现对批量热镀锌钢板进行钼酸盐无铬钝化后, 在表面形成了一层致密的钝化膜。由于在镀锌层表面形成了不溶性的钼酸锌和磷酸锌等化合物, 有效地阻止了金属离子穿过钝化膜向溶液扩散和腐蚀介质的迁移, 从而提高了批量镀锌层的抗腐蚀能力。

刘建容等^[10]采用以钼酸盐为主的钝化液对镀锌板进行处理, 经盐雾试验检验, 钝化膜的耐蚀性可达 72 h。根据 GB/T 9791—2003 对钝化膜的附着力进行检测, 结果表明钝化膜的结合力已达到标准水平。王胜楠等^[11]通过将钼酸钠充分溶解于少量水中, 加入柠檬酸钠和亚硫酸钠, 再配以丙二酸、硝酸镍, 通过调节 pH 值小于 2.5, 得到了一种无铬钝化液, 试样经该钝化液钝化后, 在盐水浸泡试验中开始出现白锈的时间为 16 h。结果表明经钼酸盐钝化得到的钝化膜的耐蚀性能良好, 与传统铬酸盐钝化工艺相比, 钼酸盐钝化操作方便, 成本低。

通过向钼酸盐中加入无机盐类添加剂得到的钝化液, 钝化水平已经接近铬酸盐钝化, 但是钼酸盐也是有毒试剂, 环境污染问题仍需解决, 而且钼酸盐的

价格相对较高,因此钼酸盐钝化暂时还无法应用到大规模生产当中。

1.2 钨酸盐钝化

钨与铬、钼都是 VIB 族元素,所以钨与铬也有一些相似的化学性质。钨化合物的毒性小,甚至无毒,是一种对人体和环境有较小危害的绿色药剂。因此在镀锌板无铬钝化研究中,钨酸盐钝化是一个很好的方向。国外一些科学家对钨酸盐钝化做了一些相关研究, Silva 等^[12]研究发现,钨元素与钼元素形成金属钝化膜的成膜机理相似。Tsai 等^[13]发现,采用钨酸盐/磷酸复合钝化液对热镀锌板进行钝化处理后,得到的钝化膜的耐蚀性能要比经钨酸盐/硝酸钝化处理得到的膜层耐蚀性能好。

国内针对钨酸盐对镀锌板的钝化处理也有研究。王守兵等^[14]采用钨酸钠取代铬酸盐对镀锌板进行钝化处理,并利用电化学的塔菲尔极化曲线和硫酸铜点滴试验得出结论:在 30 g/L 钨酸钠、pH 值为 9、温度为 30 ℃ 的条件下,钝化处理 25 s 得到的钝化膜的耐腐蚀性能最接近铬酸盐水平。

由于钨酸盐钝化处理工艺的成本高,而且经过单一钨酸盐钝化得到的钝化膜的性能不如钼酸盐和铬酸盐的钝化膜,所以目前国内对镀锌板钨酸盐钝化体系的研究较少。充分利用钨酸盐的复合效应,来解决钨酸盐单独使用时用量较大的问题,是今后钨酸盐钝化的研究方向。

1.3 硅酸盐钝化

硅酸盐是一种沉淀型缓蚀剂,具有来源丰富、成本低、操作简单、处理液稳定、无毒无害等优点,所以目前对硅酸盐作为无铬钝化剂的研究很多。但是单一硅酸盐钝化膜层的抗腐蚀能力不好,这也是限制硅酸盐钝化大规模生产的一个主要问题。所以硅酸盐处理液的复配钝化是目前研究的主要方向。现在改善硅酸盐钝化膜耐腐蚀性能的方法主要有两种:一是加入一些含磷和氮的化合物,如水溶性阴离子型丙烯酸铵和硫脲等化合物;二是加入一定量的金属盐添加剂。

田裕昌等^[15]研究了一种硅酸盐钝化液,其主要成分为:35 g/L Na_2SiO_3 , 10 mL/L H_2O_2 (30%), 5 mL/L H_2SO_4 (98%), 2 g/L CuSO_4 , 5 g/L 有机酸, 10 g/L NaNO_3 。钝化最佳工艺条件为:pH 值 2.0,钝化温度 50 ℃,钝化时间 30 s, 60~70 ℃ 老化 5~10 min。在此工艺条件下,硅酸盐钝化膜的中性盐雾试验出白锈时间可达 120 h。

Yuan 等^[16]研究了不同配比的硅酸钠溶液对热镀锌板钝化膜耐蚀性的影响,研究发现想要获得致密且耐腐蚀性能良好的钝化膜层,硅酸盐溶液中不同大小的硅酸负离子要有合理的比例分布,并且当 SiO_2 与

Na_2O 的比例在 3.00~4.00 之间时,钝化膜的耐蚀性能最好。张月秀等^[17]采用硅酸盐对热镀锌板进行钝化处理,并利用电化学的塔菲尔极化曲线和交流阻抗谱,研究了不同温度和 pH 对钝化膜电化学性能的影响。结果表明,在温度为 70 ℃、pH=12 的条件下,钝化 15 min 得到的钝化膜的耐蚀性能较好。

范云鹰等^[18]采用在硅酸盐中加入一种金属盐的方法,来提高硅酸盐钝化膜的耐蚀性。他们调节钝化液 pH=3 左右,对 A3 镀锌层进行钝化处理,利用电化学测试的极化曲线研究了钝化时间对钝化膜性能的影响。结果表明,钝化 70~90 s 时,所制备的镀锌层硅酸盐钝化膜的耐蚀性最好。中性盐雾试验表明,钝化膜的耐蚀性能可达 75 h,与市场上三价铬钝化膜的耐蚀性相当。

硅酸盐钝化工艺具有无污染、成本低、操作简单等优点,已经引起了国内外许多科研人员的重视,如果能够使硅酸盐钝化膜的耐腐蚀性能达到工业生产的要求,那么硅酸盐钝化工艺有望完全替代铬酸盐钝化,是一种非常具有前景的钝化处理方法。

1.4 钛盐钝化

钛盐钝化用量小、无毒、环保,是一种非常具有前景的无铬钝化工艺,并且通过改变钝化工艺可以获得不同颜色的钝化膜^[19]。但是目前对于钛盐无铬钝化工艺的相关报道较少,仅在一些文献中简单提及。因此钛盐钝化在无铬钝化领域仍有很大的发展空间。

左正忠等^[20]以钛盐为主盐, H_2SO_4 为钛盐的助溶剂和成膜促进剂, H_2O_2 作为钛盐的稳定剂,得到的钝化膜与锌层间的附着力好,耐蚀性较好,但钝化液配制较复杂。王波等^[21]对钛盐复合钝化工艺进行了研究,配制了一种硅钛复合钝化液,主要成分为:10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L NaNO_3 , 2 mL/L TiCl_3 , 5 mL/L H_2O_2 , 2 g/L KF 。经此钝化液处理所获得的钝化膜,在中性盐雾试验中开始出现白锈的时间为 72 h,钝化膜的耐腐蚀性能与三价铬钝化膜相当。刘晓辉等^[22]研究了一种铝合金的钛盐钝化方法,以 2.0 g/L 钛盐为成膜主剂, 0.1~0.7 g/L 钨酸盐为着色剂, 0.1~0.9 g/L 多羟基有机酸钠为配位剂,对铝合金进行钝化处理,实验结果表明,经钛盐钝化得到的钝化膜对基体起到了很好的腐蚀保护作用,并且钝化膜与聚酯漆膜的附着力与铬酸盐钝化膜的相当。

镀锌层在钛盐溶液中形成钝化膜的机理与其在铬酸盐中形成钝化膜的机理相似,但钛酸盐钝化膜一般偏暗,钝化膜的耐腐蚀性能与硅酸盐相比虽有较大提高,但仍然达不到六价铬的钝化水平。钛金属提取工艺复杂,并且钛盐在金属表面均匀成核析出和长大的条件要求非常高,不适合量产,因而限制了其在工业生产中使用。

1.5 稀土金属盐钝化

稀土钝化工艺是一种新兴的无铬钝化处理方法, 由于稀土钝化膜的效果好、无毒、对人体及环境的危害较小, 受到了国内外研究人员的广泛关注。此外我国盛产稀土, 因而采用稀土金属盐钝化来替代传统的铬酸盐钝化, 具有良好的发展前景^[23]。

相关专利^[24]发明了一种铝合金的稀土盐钝化工艺。稀土盐钝化液成分为: 10 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 g/L KMnO_4 , 0.6 g/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。室温条件下, 经此钝化液钝化处理后能够得到完整、连续的黄色钝化膜, 168 h 中性盐雾试验表明该钝化膜的耐蚀等级为 8 级。

转化膜能够阻止阴极反应活性区中的腐蚀介质、电子等在膜层和基底/膜层界面间的转移, 从而有效地降低了腐蚀速率, 提高金属基体的耐蚀性能。王楠等^[25]研究了硫酸铈对三价铬钝化膜耐腐蚀性的影响, 通过电化学测试和扫描电镜等方法发现, 硫酸铈的添加能够改变钝化膜膜层的微观形貌, 并且添加硫酸铈后, 钝化膜的性能得到提高。当硫酸铈的添加量为 1.0 g/L 时, 钝化膜的耐腐蚀性明显优于其他添加量的钝化膜。

随着研究的不断深入, 研究人员发现单一稀土钝化膜虽然外观优良、耐腐蚀性良好, 但是钝化效果仍无法与铬酸盐钝化膜相比, 并且不具备铬酸盐钝化膜特有的自愈能力。相关研究发现采用稀土金属盐与缓蚀剂、成膜促进剂等复配使用, 能显著提高稀土转化膜的耐蚀性。

吴海江等^[26]将热镀锌钢板先经铈盐溶液处理后, 再用乙烯基三甲氧基硅烷溶液浸渍, 最终得到了一层连续、完整、致密的铈盐/硅烷复合钝化膜。复合钝化膜层的耐蚀性较单一膜层有显著增强, 并且超过了常规的铬酸盐钝化膜。周爱军等^[27]利用有机硅烷与铈盐复配制成的钝化液对热镀锌钢板进行钝化处理, 通过分析钝化膜表面形貌和耐腐蚀性能, 发现经过硅烷预处理后制备出的稀土转化膜更厚, 转化膜的耐腐蚀性能比单一铈盐转化膜有明显提升, 甚至超过了六价铬转化膜。

2 有机物类无铬钝化

2.1 有机酸类钝化

2.1.1 植酸

植酸又名肌醇六磷酸脂, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6$, 室温下为无色或淡黄色液体, 独特的分子结构使其具有很强的螯合性, 在与金属配位时, 能够在金属表面形成一层单分子有机保护膜, 可以防止氧气等侵入到金属表面中, 对金属腐蚀起到抑制作用。植酸在与金

属配位时形成的配合物, 在较宽的 pH 值范围内具有极强的稳定性。

近年来, 研究人员进行了许多关于植酸用于金属钝化的研究。Gupta 等^[28]发现在常温下用植酸对镁合金处理后, 能够在镁合金表面形成一层平整、均匀的钝化膜。王海人等^[29]利用植酸对不锈钢表面进行钝化处理, 在一定的植酸浓度、反应温度和钝化时间范围内, 钝化膜的耐腐蚀性能会随着酸浓度的增加而增加, 但是当超出这个范围时, 钝化膜的耐腐蚀性能反而会下降。

章江洪的专利^[30]公开了一种植酸钝化液的制备方法和应用。钝化液的主要组成为: 单宁酸 5~10 g/L, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 8~12 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 0.5~1 g/L, HNO_3 0.04~0.08 mol/L, 其余为 H_2O 。钝化液的 pH 值为 3~4。此钝化处理液主要用于镀锌钢铁零部件的后处理工艺, 经此钝化液处理后, 钢铁零部件的耐蚀性明显提高, 盐雾试验出现白锈的时间可达 25~45 h 以上。

贾建栋等^[31]研究了植酸/硅烷复合钝化膜的耐蚀性能。实验开始先用植酸对镀锌钢进行钝化处理, 然后再用硅烷进行钝化, 最终得到了一层复合钝化膜, 并利用硫酸铜点滴、EIS 阻抗法、SEM 等手段, 分析了钝化膜的耐蚀性能和形貌结构。结果表明, 植酸/硅烷复合钝化膜能够抑制电子与 Zn^{2+} 在金属界面与腐蚀介质间的扩散和转移, 阻碍电化学腐蚀中阴极还原反应的进行, 从而降低了镀锌层的腐蚀速率, 提高了其耐蚀性。复合钝化膜中存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 较高的 Si 含量能提高钝化膜的致密度和耐蚀性。

2.1.2 单宁酸

单宁酸是一种多元苯酚的复杂化合物, 无毒, 易溶解于水, 水解后的溶液呈酸性, 能够溶解少量金属锌, 可用于镀锌件的钝化处理。与其他化学钝化膜的生成相似, 单宁酸钝化成膜的形成也分为三个步骤: 锌的溶解—膜层的形成—膜层的成长与溶解平衡^[32]。单宁酸的多酚羟基结构使它具有许多独特的化学性质^[33]。当与镀锌层接触时, 单宁酸的羟基与镀层金属反应并通过离子键形成致密均匀的吸附保护膜, 从而提高了镀层的耐蚀性。

许哲峰等^[34]采用单宁酸- $\text{H}_2\text{TiF}_6/\text{SiO}_2$ 钝化液对镀锌板进行钝化处理, 并研究了固化温度、溶液 pH 值和膜层厚度对涂层耐蚀性能的影响。结果表明, 当 pH=4、钢板固化温度为 60~80 °C 时, 单宁酸- $\text{H}_2\text{TiF}_6/\text{SiO}_2$ 复合涂层的抗腐蚀性性能最好, 甚至超过了六价铬钝化膜。闫捷等^[35]研究了单宁酸钝化液对镀锌钢板的处理, 研究发现以氟钛酸钾和过氧化氢作为单宁酸体系钝化液的辅助成分, 能够明显提高单宁酸体系钝化膜的耐蚀性。通过分析塔菲尔曲线和电化学阻抗谱, 发现单宁酸体系的钝化膜能明显

地阻止镀锌层在 NaCl 溶液中腐蚀的阴、阳极过程。实验结果表明,在镀锌板钝化前进行活化处理,能够提高钝化膜的致密度,降低钝化膜的腐蚀电流密度,有利于进一步提高钝化膜的耐蚀性。周玉梅等^[36]研究了不同添加剂对单宁酸钝化膜性能的影响,结果表明当钝化液的组成为 40 g/L 单宁酸+5 mL/L HNO₃,钝化温度为 35 ℃,钝化时间为 30 s 时,得到的钝化膜没有裂纹且致密均匀。

2.2 有机硅烷钝化

硅烷偶联剂品种多样,应用范围广泛,其应用涉及电子、建筑、航空等多个领域。20 世纪 90 年代开始,硅烷逐渐被用于金属表面钝化处理。硅烷分子易水解于醇、水溶液中,并形成一定数量的硅烷醇基团^[37]。硅烷醇基团在硅烷与镀锌层界面发生化学反应,生成的 Si—O—Zn 键能够增强镀锌层和硅烷之间的结合力,从而提高镀锌层的耐蚀性能。硅烷钝化处理工艺由于操作简单、成本低、环保无污染,近年来已成为人们研究的重要方向。

Trabelsi 等^[38]研究了 Ce(NO₃)₃ 和 Zr(NO₃)₄ 对硅烷钝化液钝化性能的影响,并且分析了 Ce 和 Zr 两元素提高钝化膜耐蚀性的机理。研究发现,Zr 元素对转化膜的电阻和电容都有较大影响,Ce 元素则影响了涂层的性质和腐蚀过程,但两者都没有影响基质的腐蚀率。与 Zr 元素相比,Ce 元素提高膜层耐蚀性的作用更显著。这是因为铈盐本身具有自愈能力,Ce 元素的加入可以增强钝化膜的稳定性,从而减缓了腐蚀速率,提高了金属耐蚀性。

冯瑞沁等^[39]对硅烷钝化膜的耐腐蚀性能及成分进行了研究,结果表明镀锌板经硅烷钝化处理后,在表面形成了一层有机物为主要骨架的钝化膜,通过分析发现钝化膜主要含有 Zn、C、O、N、Si 等元素。电化学实验表明,钝化膜能够抑制锌层的阳极反应,有效地降低了金属的腐蚀速率。研究还发现经硅烷钝化形成的转化膜能有效阻止金属在 5%NaCl 溶液中的腐蚀反应,提高金属的耐蚀性。

隋艳等^[40]研究了镀锌层在有机硅烷体系中的钝化工艺,确定了有机硅烷无铬钝化工艺的最佳条件为:有机硅烷 20~40 mL/L,钝化温度 30 ℃,钝化时间 20 s,干燥温度 140 ℃,干燥时间 40 min。在此条件下得到的钝化膜无色、均匀且耐蚀性能良好。

硅烷钝化剂易制取、环保,不但能提高金属的耐蚀性,而且对于镀层金属的后续加工有利^[41]。有研究表明镀锌板经硅烷钝化处理后得到的钝化膜结构致密,耐蚀性可达到铬酸盐水平,并且通过配制合适的配方能使钝化膜具备自愈性。但有机物转化膜存在膜层薄、易老化、耐候性较差等缺陷,同时钝化液易出现稳定性差、水解不完全等问题,要解决这些问题还

需要进行更多的研究。采用复配技术在硅烷钝化液中添加缓蚀剂来提高钝化膜的耐蚀性是目前研究的主要方向。

2.3 有机树脂钝化

有机树脂作为一种金属表面处理剂,因其耐蚀性能与铬酸盐钝化膜相当且有环保、节能、无污染等优点,而受到了广泛关注。一些国家已经研制出了一种有机树脂钝化液,并且已经在一些领域试用。

相关专利^[42]介绍了一种处理镀锌钢板表面的无铬钝化液,钝化液中的水溶性树脂、有机硅烷等有机物构成钝化膜层的主要骨架,SiO₂ 和硅酸盐等吸附于立体骨架结构中,形成一层致密的钝化膜,从而起到物理隔绝和抗腐蚀的作用。该钝化液克服了铬元素有毒和环境污染的缺陷,同时用此钝化液制备的钝化膜具有良好的耐蚀性。

江茜等^[43]以水性丙烯酸树脂作为主成膜剂,水和乙醇为溶剂,并通过添加不同类型助剂,研发了一种具有高耐蚀性的封闭剂,并研究了水性丙烯酸树脂含量和不同类型的硅烷偶联剂对镀锌层封闭膜性能的影响。最终确定了最佳工艺条件为:26%水,15%无水乙醇,50%水溶性丙烯酸树脂 JC-2051,1.5%水性防锈剂 DH-810,0.9%有机胺酯(TPP),0.9%固化剂 Rad2100,1.7%防流挂剂 Glide100,0.2%酰基硅烷,3.8%乙二醇丁醚。所得封闭膜外观优良,可通过 96 h 中性盐雾试验。

汤晓东等^[44]研究了经过硅烷偶联剂 KH560 改性后的 SiO₂ 对水性聚氨酯树脂复合涂层性能的影响,并利用电化学 Tafel 极化曲线、交流阻抗以及中性盐雾试验,研究了聚氨酯树脂复合钝化膜的耐蚀性。结果表明,纳米 SiO₂ 改性聚氨酯复合钝化膜与未改性聚氨酯复合钝化膜相比,其耐蚀性能有较大提高。

陈艳杰等^[45]以水性聚氨酯为主成膜物质,通过加入一些添加剂配成复合钝化液,对热镀锌钢板进行钝化处理。采用电化学扫描、中性盐雾试验方法,研究了钝化膜的耐蚀性。结果表明,最优工艺条件为:12.0%PU,8.0%硅烷偶联剂,5.0%乳化蜡,1.2%磷酸二氢镁,0.3%乙酰丙酮氧钒,0.8%水性固化剂。此时钝化膜的耐蚀性最好,经过 96 h 中性盐雾试验后的腐蚀面积<4%。

3 有机/无机复合无铬钝化

目前由单一无机盐或有机物钝化得到的钝化膜均不具备明显的自修复性,且膜层的耐蚀性与铬酸盐相比仍有一定差距。研究人员发现将无机盐与有机物相结合,对镀锌板进行钝化处理后,所得钝化膜的耐蚀性比单一的无机盐或有机物的钝化效果好,而且无机/有机

复合钝化膜能够减少单一钝化膜存在的一些缺陷,并集合两者优点于一身,能明显提高钝化膜的耐腐蚀性能。目前无机/有机复合钝化技术主要有三个发展方向:无机物与有机酸的复合钝化,无机物与有机硅烷的复合钝化,无机物与有机树脂的复合钝化。

刘敏等^[46]研究了以钼酸盐、磷酸盐、植酸和有机硅烷为主要成分的复合钝化液对镀锌钢板的处理,并通过电化学阻抗测试和中性盐雾试验等测试方法对所得钝化膜进行了分析。结果表明,该复合钝化处理工艺流程简单、成本较低,所得钝化膜的耐蚀性有明显提高,可通过 96 h 中性盐雾试验。

邵忠财等^[47]采用钼酸盐-植酸复合体系对镀锌板进行钝化处理,并利用硫酸铜点滴实验、电化学交流阻抗、Tafel 曲线等方法,研究了电流密度、添加物、钝化时间等因素对钝化膜耐腐蚀性的影响,最终确定了最佳工艺条件为:钼酸钠 25 g/L,植酸 6.5 g/L, pH=4.5,钝化时间 40 s, $J_k=1.5 \text{ mA/cm}^2$ 。在此条件下得到的钝化膜平整均匀,抗腐蚀效果接近铬酸盐水平。

Montemor 等^[48]发现利用硅烷与纳米颗粒复合钝化得到的钝化膜与单一硅烷钝化膜相比,其耐蚀性能有很大提高。相关专利^[49]发明了一种热镀锌无铬钝化液,通过钛酸盐、钼酸盐、钨酸盐等无机盐类与水性丙烯酸酯、植酸等有机物的综合作用,能够在金属表面形成一层无铬钝化膜,其盐雾试验可达 72 h。

田飘飘等^[50]利用氟钛酸改性复合硅烷的方法,研制出了一种无铬钝化液。对热镀锌板进行钝化处理得到的钝化膜的耐蚀性能更优,可通过 72 h 的中性盐雾试验。附着力测试结果表明,对镀锌板进行氟钛酸改性的硅烷钝化后,得到的钝化膜层能满足工业生产要求。

4 展望

近年来,随着热镀锌钢板的广泛应用和环境污染问题的日益加重,使得采用无铬钝化工艺来替代传统铬酸盐钝化工艺的形势迫在眉睫。目前市场用户要求镀锌钢板的钝化不仅要有良好的耐蚀性和环保性,而且还要具有一定的自润滑性、耐热性和导电性等功能。因此有机硅烷、有机树脂等钝化处理工艺在未来将会有更广阔的发展空间。目前的研究大都集中在使用单一的无机物或有机物的钝化工艺上,但是单一的钝化膜存在一些缺陷,性能达不到铬酸盐水平。利用单一的无机物进行钝化,得到的钝化膜的耐热性能优秀,但耐蚀性较差。利用单一有机物进行钝化处理,钝化膜的耐蚀性较好,但是附着力却稍差。有机/无机复合钝化技术能够综合两者的优势,弥补各自的缺陷,可以制备出性能更加优良的钝化膜。所以从发展角度来看,有机/无机复合钝化工艺将是未来无铬钝

化技术研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 冯瑞沁. 镀锌板钝化剂的制备及成膜机理探究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
FENG Rui-qin. Study on Preparation and Film-forming Mechanism of Passivation Agent in Galvanized Plate [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [2] 郑志凌. 浅谈镀锌无铬钝化工艺[J]. 中国科技纵横, 2015(9): 46.
ZHENG Zhi-ling. Discussion on Chrome-free Passivation Process[J]. China Science & Technology Overview, 2015(9): 46.
- [3] 郝爱民, 高凤梅, 徐明月, 等. 热镀锌过程中的关键工艺及其控制[J]. 表面工程资讯, 2013(4): 10-12.
HAO Ai-min, GAO Feng-mei, XU Ming-yue, et al. Key Process and Control of Hot-dip Galvanizing Process[J]. Information of Surface Engineering, 2013(4): 10-12.
- [4] 邓碧鑫, 张金生, 毛祖国, 等. 镀锌层硅酸盐及有机硅钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016(7): 12-17.
DENG Bi-xin, ZHANG Jin-sheng, MAO Zu-guo, et al. Research Progress of Passivation of Silicate and Silicone in Galvanized[J]. Electroplating & Finishing, 2016(7): 12-17.
- [5] 王海霞. 热浸镀锌层氟钛酸转化膜的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
WANG Hai-xia. Study of Fluorotitanic Acid Conversion Coating on Hot-dip Galvanized Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [6] 徐安桃, 孙波, 杨纯艳, 等. 不同破损程度下军用车辆镀锌钢板腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015(3): 111-114.
XU An-tao, SUN Bo, YANG Chun-yan, et al. Study on Corrosion Behavior of Galvanized Plate of Military Vehicle with Different Damage Degrees[J]. Equipment Environment Engineering, 2015(3): 111-114.
- [7] 储俊生. 对镀锌层无铬钝化技术的研究进展探讨[J]. 科技创新与应用, 2016(6): 51.
CHU Jun-sheng. Research on Chromium-free Passivation Technology in Galvanized[J]. Technology Innovation and Application, 2016(6): 51.
- [8] LIN B L, LIU 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.
- [9] 郭德宇, 袁训华, 张爱国, 等. 批量热镀锌钼酸盐无

- 铬钝化膜的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2016(5): 12-14.
- GUO De-yu, YUAN Xun-hua, ZHANG Ai-guo, et al. Corrosion Resistance of Chromium-free Passive Film of Bulk Hot-galvanized Molybdate[J]. Materials Protection, 2016(5): 12-14.
- [10] 刘建容, 张万灵, 郎丰军, 等. 镀锌层用环保型钝化液的研制[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2015(1): 11-13.
- LIU Jian-rong, ZHANG Wan-ling, LANG Feng-jun, et al. Development of Environmentally Friendly Passivation Solution for Zinc Coating[J]. Journal of Wuhan Engineering Institute, 2015(1): 11-13.
- [11] 王胜楠, 石磊, 叶婧雅, 等. 镀锌层军绿色无铬钝化剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2015(12): 681-685.
- WANG Sheng-nan, SHI Lei, YE Jing-ya, et al. Study on Chromium-free Olive Green Passivator for Electroplated Zinc Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2015(12): 681-685.
- [12] SILVA C G, CORREIA A N, LIMA-NETO P, et al. Study of Conversion Coatings Obtained from Tungstate-Phosphoric Acid Solutions[J]. Corrosion Science, 2005, 47(3): 709-722.
- [13] TSAI C Y, LIU J S, CHEN P L, et al. A Roll Coating Tungstate Passivation Treatment for Hot-dip Galvanized Steel Sheet[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205 (21/22): 5124-5129.
- [14] 王守兵, 高虹, 马梦迪. 镀锌板钨酸盐钝化工艺[J]. 电镀与环保, 2015(5): 36-39.
- WANG Shou-bing, GAO Hong, MA Meng-di. Tungstate Passivating Technology for Tin Plate[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015(5): 36-39.
- [15] 田裕昌. 一种环保型硅酸盐钝化液的配制与耐腐蚀性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- TIAN Yu-chang. Research Environmentally Friendly Liquid Silicate Passivation and Corrosion Resistance[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [16] YUAN M R, LU J T, KONG G, et al. Effect of Silicate Anion Distribution in Sodium Silicate Solution on Silicate Conversion Coatings of Hot-dip Galvanized Steels [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205 (10): 4466-4470.
- [17] 张月秀, 邵忠财, 周倩倩, 等. 热浸镀锌钢板无铬钝化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2015(6): 24-26.
- ZHANG Yue-xiu, SHAO Zhong-cai, ZHOU Qian-qian, et al. Research Progress of Chromium-free Passivation Technology for Hot-Dip Galvanized Steel Sheet[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015(6): 24-26.
- [18] 范云鹰, 金海玲, 崔欢欢. 镀锌层无铬硅酸盐彩色钝化成膜机理及性能[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2015, 36(2): 220-223.
- FAN Yun-ying, JIN Hai-ling, CUI Huan-huan. Formation Mechanism and Properties of Non-chromium Color Passivation for Zinc Coating[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2015, 36(2): 220-23.
- [19] 王波, 范云鹰, 毕雅各, 等. 镀锌层钛盐彩色钝化工艺[J]. 材料保护, 2016(5): 26-29.
- WANG Bo, FAN Yun-ying, BI Ya-ge, et al. Color Passivation Process of Titanium Salt in Zinc Coating[J]. Materials Protection, 2016(5): 26-29.
- [20] 刘雨薇, 王振尧, 吕旺燕, 等. 模拟酸雨大气环境中 Cl⁻浓度对镀锌钢腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2015(4): 22-26.
- LIU Yu-wei, WANG Zhen-yao, LYU Wang-yan, et al. Effects of Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of Hot-dip Galvanized Steel in Simulated Acid Rain Atmospheric Environment[J]. Equipment Environment Engineering, 2015(4): 22-26.
- [21] 王波, 范云鹰, 崔欢欢, 等. 镀锌层硅钛复合钝化工艺[J]. 材料保护, 2016(4): 40-43.
- WANG Bo, FAN Yun-ying, CUI Huan-huan, et al. Silica-Titanium Composite Passivation Process for Zinc Coating[J]. Materials Protection, 2016(4): 40-43.
- [22] 刘晓辉, 欧阳贵, 占稳. 6063 铝合金无铬有色化学转化工艺探讨[J]. 材料保护, 2014(3): 28-30.
- LIU Xiao-hui, OUYANG Gui, ZHAN Wen. Discussion on Chromium-free Chemical Conversion Process of 6063 Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2014 (3): 28-30.
- [23] 李峰, 张建周, 马慧媛, 等. 稀土盐对铝合金硼硫酸阳极氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 95-99.
- LI Feng, ZHANG Jian-zhou, MA Hui-yuan, et al. The Effect of Rare Earth Salts on the Properties of the Anodic Oxide Coatings on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2014(6): 95-99.
- [24] 朱忠良. 一种铝合金稀土盐钝化工艺: 中国, CN104-5540A[P]. 2014-12-10.
- ZHU Zhong-liang. A Passivation Process of Rare Earth Salt of Aluminum Alloy: China, CN104195540 A[P]. 2014-12-10.
- [25] 王楠, 孙杰, 孙慧艳. 硫酸铈对三价铬钝化膜耐腐蚀性的影响研究[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 113-117.
- WANG Nan, SUN Jie, SUN Hui-yan. Effect of Cerium Sulfate on Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Film[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 113-117.
- [26] 吴海江, 徐国荣, 许剑光, 等. 热镀锌钢铈盐/硅烷复合膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013(1):

- 16-18.
- WU Hai-jiang, XU Guo-rong, XU Jian-guang, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Hot-galvanized Steel Cerium Salt/Silane Composite Membrane [J]. Materials Protection, 2013(1): 16-18.
- [27] 周爱军, 曾水娟, 万月, 等. 镀锌层稀土复合钝化膜制备与性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013(3): 202-206.
- ZHOU Ai-jun, ZENG Shui-juan, WAN Yue, et al. Preparation and Property of a Composite Passivation Film on Galvanized Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013(3): 202-206.
- [28] GUPTA R, MENSAH-DARKWA K, SANKAR J, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Phytic Acid Coated Magnesium by Stearic Acid Treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1237-1244.
- [29] 王海人, 石日华, 屈钧娥, 等. 不锈钢植酸钝化工艺及其耐腐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2012(11): 77-81.
- WANG Hai-ren, SHI Ri-hua, QU Jun-e, et al. Research on Phytic Acid Passivation Technology of Stainless Steel and Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(11): 77-81.
- [30] 章江洪. 一种植酸钝化液及其制备方法和应用: 中国, CN105063595A[P]. 2015-11-18.
- ZHANG Jiang-hong. A Phytate Passivation Solution and its Preparation Method and Application: China, CN105063595A[P]. 2015-11-18.
- [31] 贲建栋, 鲁钢, 孙大东. 植酸/硅烷复合钝化镀锌层的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(10): 13-15.
- BEN Jian-dong, LU Gang, SUN Da-dong. Corrosion Resistance of Phytic Acid/Silane Composite Passivated Zinc Coating[J]. Materials Protection, 2015, 48(10): 13-15.
- [32] 付锐, 汪晟, 周仁韬. 镀锌钝化研究进展概述[J]. 江西化工, 2014(4): 34-36.
- FU Rui, WANG Cheng, ZHOU Ren-tao. Research Progress of Zinc Passivation[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2014(4): 34-36.
- [33] 张庆芳, 高虹, 余琴素, 等. 镀锡钢板无铬钝化工艺的研究现状[J]. 电镀与环保, 2014(4): 8-10.
- ZHANG Qing-fang, GAO Hong, YU Qin-su, et al. Research Status of Chromium-free Passivation Technology for Tinplate [J]. Electroplating & Pollution Control, 2014(4): 8-10.
- [34] 许哲峰, 梅东生, 刘常升, 等. 热镀锌板表面单宁酸- $\text{H}_2\text{TiF}_6/\text{SiO}_2$ 复合涂层的防腐性能研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2011(2): 197-201.
- XU Zhe-feng, MEI Dong-sheng, LIU Chang-sheng, et al. Study of Anti-corrosion Properties of Tannic Acid- $\text{H}_2\text{TiF}_6/\text{SiO}_2$ Composite Coatings on Hot-dip Galvanized Steel Sheet[J]. Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition), 2011(2): 197-201.
- [35] 闫捷, 赵立红, 蒋元力, 等. 镀锌层单宁酸钝化膜的耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2011(8): 32-35.
- YAN Jie, ZHAO Li-hong, JIANG Yuan-li, et al. Corrosion Resistance of Passive Film Converted on Zinc Coating from Tannic Acid System[J]. Electroplating & Finishing, 2011(8): 32-35.
- [36] 周玉梅. 镀锌层单宁酸体系无铬钝化工艺的研究[J]. 化学工程师, 2013(3): 71-72.
- ZHOU Yu-mei. Study of Chromium-free Passivation Process in the Tannic Acid System for Electrogalvanized Coating[J]. Chemical Engineer, 2013(3): 71-72.
- [37] 储俊生. 对镀锌层无铬钝化技术的研究进展探讨[J]. 科技创新与应用, 2016(6): 51.
- CHU Jun-sheng. Research on Chromium-free Passivation Technology in Galvanized[J]. Technology Innovation and Application, 2016(6): 51.
- [38] TRABELSI W, TRIKI E. The Use of Pretreatments Based on Doped Silane Solutions for Improved Corrosion Resistance of Galvanized Steel Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4240-4245.
- [39] 冯瑞沁, 衣守志, 董世文, 等. 硅烷无铬钝化膜的耐腐蚀性能及成分探究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 53-58.
- FENG Rui-qin, YI Shou-zhi, DONG Shi-wen, et al. Study on Corrosion Resistance and Composition of Silane Chromium-free Passivation Film[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 53-58.
- [40] 隋艳. 有机硅烷无铬钝化工艺的研究[J]. 化学工程与装备, 2014(2): 43-44.
- SUI Yan. Study on Chromium-free Passivation Process of Organosilane[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2014(2): 43-44.
- [41] 崔欢欢, 范云鹰. 几种常用锌层无铬钝化技术的研究进展[J]. 材料保护, 2014(8): 55-58.
- CUI Huan-huan, FAN Yun-ying. Research Progress on Chromium-free Passivation Technology of Several Common Zinc Layers[J]. Materials Protection, 2014(8): 55-58.
- [42] 孙振田, 马飞. 一种钢板电镀锌表面钝化液: 中国, CN106337175A[P]. 2017-01-18.
- SUN Zhen-tian, MA Fei. An Electroless Zinc Plating Surface Passivation Solution: China, CN106337175A[P]. 2017-01-18.
- [43] 江茜, 胡哲, 黎冬瑛, 等. 镀锌层无铬封闭工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2014(23): 1020-1023.
- JIANG Qian, HU Zhe, LI Dong-ying, et al. Study on

- Chromium-free Sealing Process for Galvanized Coatings[J]. *Electroplating & Finishing*, 2014(23): 1020-1023.
- [44] 汤晓东, 陆伟星, 田飘飘, 等. 纳米 SiO_2 及无机盐改性丙烯酸树脂-有机硅烷复合钝化膜的耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2014(1): 17-20.
- TANG Xiao-dong, LU Wei-xing, TIAN Piao-piao, et al. Corrosion Resistance of Acrylic Resin-Organosilane Composite Passivation Film Modified by Nano- SiO_2 and Inorganic Salt[J]. *Materials Protection*, 2014(1): 17-20.
- [45] 陈艳杰, 姜效军, 霍连波, 等. 热镀锌钢板水性聚氨酯复合钝化膜的制备及其耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2014(5): 11-13.
- CHEN Yan-jie, JIANG Xiao-jun, HUO Lian-bo, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Composite Passivation Film for Hot Galvanized Steel Sheet[J]. *Materials Protection*, 2014(5): 11-13.
- [46] 刘敏, 伍林, 李宇鹏. 镀锌钢板钼酸盐复合钝化液性能研究[J]. *化学与生物工程*, 2010(9): 36-38.
- LIU Min, WU Lin, LI Yu-peng. Study on Properties of Molybdenum Composite Passivation Solution for Galvanized Steel Sheet[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2010(9): 36-38.
- [47] 邵忠财, 张庆芳, 王明, 等. 镀锡板钼酸盐-植酸体系电化学钝化膜的制备及性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015(8): 1970-1974.
- SHAO Zhong-cai, ZHANG Qing-fang, WANG Ming, et al. Preparation and Properties of Electrochemical Passivation Film of Molybdate-phytic Acid System on Tinplate[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015(8): 1970-1974.
- [48] MONTEMOR M F, PINTO R, FERREIRA M O S. Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modified with CeO_2 Nanoparticles [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(22): 5179-5185.
- [49] 王晓琦. 一种无铬热镀锌钝化液及其制备方法: 中国, CN106399995A[P]. 2017-02-15.
- WANG Xiao-qi. A Chromium-free Hot-dip Galvanizing Passivation Liquid and Its Preparation Method: China, CN106399995A[P]. 2017-02-15.
- [50] 田飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究[J]. *表面技术*, 2013, 42(3): 33-37.
- TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and Its Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(3): 33-37.