

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.07.010

铜及其合金无铬钝化研究现状与展望

李海丰*

(湖北汽车工业学院材料科学与工程学院,湖北十堰 442002)

摘要: 综述了铜及其合金无铬钝化的研究现状,主要包括无机类的钼酸盐、稀土盐钝化;有机类的苯并三氮唑(BTA)/甲基苯并三氮唑(TTA)钝化、硅烷钝化和植酸钝化。分析并提出了无铬钝化研究中现存的问题,展望了今后的研究方向。

关键词: 铜及其合金;无铬钝化

中图分类号: TQ639.1 文献标识码: A

Research Status and Prospect of Chromium Free Passivation of Copper and Its Alloys

LI Haifeng*

(College of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

Abstract: The research status of chromium free passivation of copper and its alloys was reviewed, which mainly including inorganic molybdate and rare earth salt passivation; organic benzotriazole (BTA)/methyl benzotriazole (TTA) passivation, silane passivation and phytic acid passivation. The existing problems in the research of chromium free passivation are analyzed and put forward, and the future research directions are prospected.

Keywords: copper and its alloys; chromium free passivation

铜及其合金以良好的物理、化学性能广泛应用于各行业,因其自身电位较正,一般铜制品零件比较耐腐蚀,但在高温、潮湿或含氧化性介质的环境条件下却极易发生化学或电化学腐蚀,影响使用性能和寿命,对耐蚀性要求较高。铜制品零件具有自然的本色光泽,外表美观,但在某些使用场合还要求其具备长期的抗变色性。基于上述要求,工业界一般对铜及其合金进行钝化处理,即使用缓蚀剂通过化学浸泡使得铜制品表面形成一层钝化膜,可有效保证

铜制品零件的耐蚀性和防失光变色性。过去常用的是铬酸盐钝化,众所周知,该技术环保问题突出,目前已被限制使用。为此国内开展了较多的无铬钝化研究,主要是针对各种缓蚀剂的筛选与工艺开发,但目前研究结果、现存问题以及铬酸盐替代程度尚无文献综合报道,为此,本文总结并分析了近几年的研究,提出了现存问题及后续的研究方向,以进一步推进铜及其合金的无铬钝化研究。

收稿日期: 2021-07-27

修回日期: 2021-11-08

作者简介: 李海丰(1985—),男,硕士,工程师,讲师,Email: lhf0719@163.com。

基金项目: 湖北省自然科学基金(2015CFC786)

1 研究现状

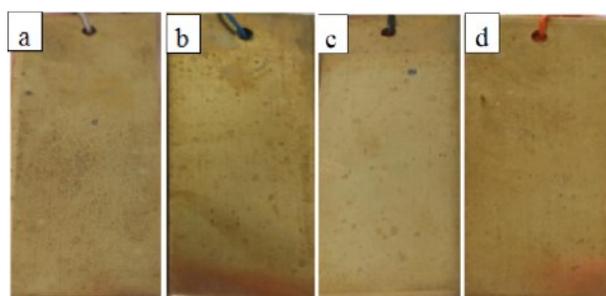
1.1 无机盐钝化

铬酸盐钝化具有两个显著特点而被广泛应用,一是钝化剂自身的强氧化性;二是膜层具有自修复性。因此,早期的无铬钝化研究较多的是寻找具有较强氧化作用的缓蚀剂,主要有钨酸盐、钼酸盐和稀土盐。徐群杰等^[1]在黄铜基体上对比研究了钨酸钠(Na_2WO_4)和聚天冬氨酸(PASP)单独钝化以及复配钝化在含硼砂硼酸缓冲液的模拟水中的缓蚀作用,结果发现二者单独使用均能降低黄铜的腐蚀速率,当两者以质量比1:1复配时,黄铜的腐蚀速率更小,即复配缓蚀剂的效果更好,但没有说明二者的缓释效果孰优孰劣。鉴于PASP良好的协同缓释作用,宋久龙等^[2]在T2铜和QCr0.5铜合金基体上研究了钼酸盐复配PASP、双氧水的钝化效果,以自腐蚀电流密度为表征指标,复配钝化剂的效果从强到弱依次是:铬酸盐钝化>PASP+ H_2O_2 复配钝化>PASP复配钝化> H_2O_2 复配钝化>钼酸盐钝化。T2铜上的钝化效果最好,最佳工艺是25 g/L Na_2MoO_4 , 40 mL/L 30% H_2O_2 , 50 mg/L PASP, 20 °C下钝化3 min,钝化膜的自腐蚀电流密度仅为 3.10×10^{-6} A/cm²,近似于铬酸盐钝化的 9.06×10^{-7} A/cm²,作者认为达到了铬酸盐钝化的效果,并认为钼酸盐复配PASP+ H_2O_2 ,一方面 H_2O_2 的强氧化性使基体表层Cu单质生成氧化物;另一方面,PASP通过极性基团COO⁻在基体表面吸附形成了有机吸附膜而阻隔了溶液,综合作用下钝化膜结构致密,提高了钝化效果。但该工艺仍然存在如何有效控制含 H_2O_2 钝化液的稳定性问题。

稀土盐是金属表面处理常用的一种环保型缓蚀剂,制备的膜层性能也较为理想;而且我国稀土资源丰富、经济性良好,已成为一种新颖且极具开发潜力的表面处理添加剂。铜钝化中常用的稀土盐是铈盐和镧盐,能显著提高钝化膜的致密性和完整性,从而提高耐蚀性;但单独使用效果较差,一般与其它成膜主盐联合使用,协同发挥缓释作用。

刘爽^[3]在H62基体上研究了单一铈盐、单一镧盐以及镧、铈混合双稀土钝化膜的耐蚀性。混合稀土钝化液同时添加有苯并三氮唑(BTA)和钼酸盐。工艺为: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸镧) 4 g/L、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸铈) 4 g/L、BTA 15 g/L、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (钼酸钠) 3 g/L、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸) 14 g/L、

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (磺基水杨酸) 10 g/L、表面活性剂 0.2 g/L、温度 50 °C、时间 5 min。制备的钝化膜耐硝酸点滴时间长达 21.98 s,耐盐雾时间可持续 15 h,恒温恒湿实验 55 h 无明显变化,在 3.5%NaCl 溶液及人造海水溶液中腐蚀失重速率分别为 0.3038、 0.4449×10^{-2} g/(m²·h)。经过 58 h 恒温恒湿实验(图 1)发现单一的稀土盐钝化膜颜色变暗且出现较多腐蚀斑点;而双稀土盐钝化膜虽然颜色也变暗,但仅在边缘处出现极少量的腐蚀斑点,这说明双稀土盐的耐蚀性较高且比单一稀土盐效果好。作者认为复合稀土钝化技术是目前对铜合金最有效的方法。需要说明的是,作者将该工艺称之为双稀土钝化工艺,若按成膜主盐的含量来分(即主要成分),是在 BTA 钝化液中复配双稀土和钼酸盐,实际上是一种以有机物 BTA 为主,辅助添加稀土和钼盐的四元复配钝化液。研究结果没有与铬酸盐膜比较,无法判断其优劣,且膜的抗变色性稍显不足。尽管如此,选用稀土与其它主盐复配获得多元体系的复合钝化技术将是一个极具潜力的发展方向。



(a)空白样 (b)单一铈盐 (c)单一镧盐 (d)双稀土盐
图1 空白样和不同钝化工艺试样恒温恒湿实验 58 h 后的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of blank samples and samples with different passivation processes after 58 h constant temperature and humidity test

1.2 有机钝化

1.2.1 苯并三氮唑(BTA)和甲基苯并三氮唑(TTA)钝化

有机缓蚀剂经济、环保且具有良好的吸附性,目前主要有苯并三氮唑(BTA)和甲基苯并三氮唑(TTA)。前者价格较高,后者疏水性比前者好、缓蚀性能更佳。依靠单一的缓蚀剂无法满足使用要求,而协同发挥缓蚀剂的作用不仅能提高缓蚀效率同时也能降低成本。因此,有机缓蚀剂的复配研究成为

目前的热点,如BTA(TTA)复配稀土盐、有机物(酸)、甚至二者协同复配、构成多元体系的钝化液。

吕雪飞等^[4]研究了BTA和稀土镧盐单独及共同使用对黄铜的钝化性能。制备的复合钝化膜呈均匀致密的龟裂状及岛屿状结构;膜的主要成分为 La_2O_3 和 Cu_2O ;基体表面形成的配位化合物 $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]$ 起到屏蔽作用,使得钝化膜耐硝酸点滴时间达21 s,中性盐雾实验12 h表面无明显变化,16 h仅有少许腐蚀斑点;表明复合钝化膜耐蚀性优良。庄华建等^[5]研究了纯铜在3%NaCl溶液中BTA与硫脲(TU)的协同缓蚀作用。复合钝化液中二者浓度均为0.5 mmol/L时,钝化膜呈明显的网状结构,对水接触角增大至 92.6° ;腐蚀电流密度显著降低,抑制效率提高到94.01%;钝化膜明显增厚,显著提升了保护效果。赵思萌等^[6]研究了20 g/L BTA、50~100 mL/L乙醇、4 g/L 乙二胺四乙酸(EDTA)、2 g/L 羟基亚乙基二膦酸(HEDP)为主要成分的钝化液,在紫铜上经室温处理10 min,经过180 h湿热试验、185 h盐水浸泡,试样无锈蚀,空气放置720 h不变色;钝化膜的交流阻抗值达20 k Ω 。作者认为达到了铬酸盐水平,一定程度上可取代。

郑伟^[7]在紫铜上对比研究了铬酸盐与BTA复配磺基水杨酸、柠檬酸以及此基础上再次复配钼酸钠和硝酸镧的钝化膜,工艺见表1。该研究可看作是一元体系(铬酸盐钝化)与二元体系(BTA+有机酸)、四元体系(BTA+有机酸+无机盐+稀土盐)钝化能力对比。电镜观察(图2)发现钝化膜都完整、均匀;但铬酸盐钝化膜表面粗糙、有少许突出的颗粒物;二元体系钝化膜有小孔,四元体系钝化膜最为致密且无缺陷。通过原子力显微镜观察膜的三维形貌(图3),发现四元体系钝化膜结构紧密,粗糙度和晶粒平均直径比二元体系明显减小,表明钼酸钠和硝酸镧这两种无机添加剂有利于细化晶粒、改善结构,使膜层更加均匀致密。浸泡实验和盐雾实验也验证了四元体系钝化膜在三者中具有最好的保护性。该研究表明通过多元复配、充分发挥不同类型缓蚀剂的协同作用,可以达到铬酸盐的钝化水平,这为无铬替代研究提供了极具价值的思路。

在甲基苯并三氮唑(TTA)复配钝化研究方面,伍荣龙等^[8]研究了TTA与溴化十六烷基吡啶(CPB)复合钝化黄铜H62,最佳工艺为TTA 2.5 g/L、CPB

表1 三种钝化工艺^[7]Tab.1 Three passivation processes^[7]

类型	钝化工艺	钝化液组成	温度/ °C	时间/ min
一元体系	铬酸盐	150 g/L K_2CrO_7 +10 ml/L H_2SO_4	25	3
二元体系	BTA+磺基水杨酸+柠檬酸	12 g/L BTA+10 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ +4 g/L $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	5
四元体系	BTA+磺基水杨酸+柠檬酸+钼酸钠+硝酸镧	12 g/L BTA+8 g/L Na_2MoO_4 +4 g/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +10 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ +4 g/L $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	5

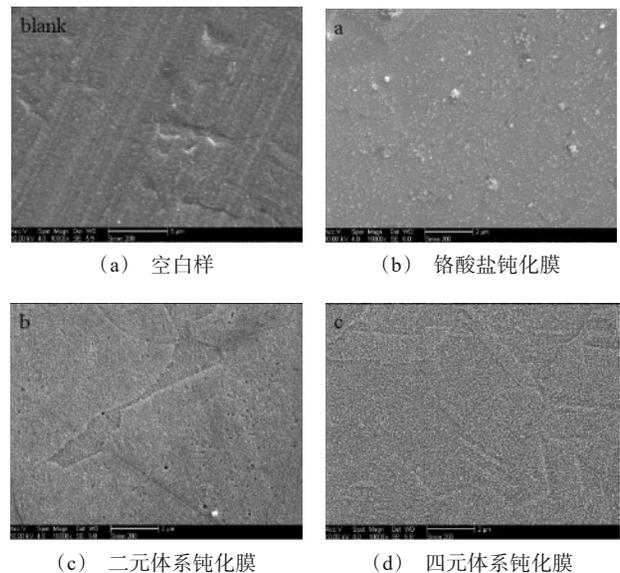


图2 空白样和不同钝化工艺处理后的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of blank sample and different passivation processes

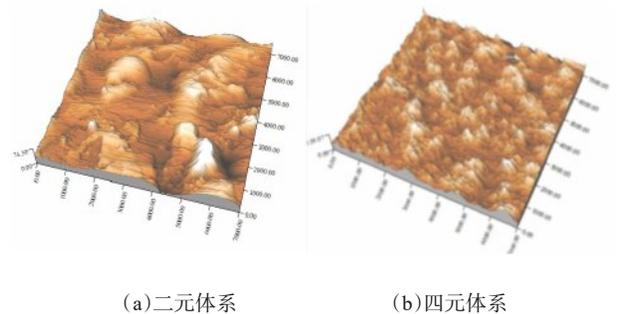
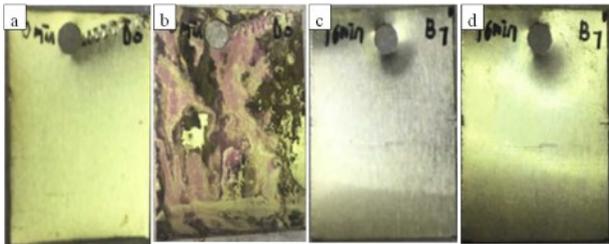


图3 钝化膜三维形貌图

Fig.3 Three dimensional morphology of passivation film
0.5 g/L、pH 5.0、温度 75°C 、时间16 min。获得了外观呈银白色、光亮、均匀平整、厚约 $9\ \mu\text{m}$ 的复合钝化

膜,其疏水性较好。图4展示了空白样与复合钝化膜中性盐雾实验48 h前后的形貌,可见钝化膜颜色变为浅黄,但未出现腐蚀斑,耐中性盐雾腐蚀时间超过48 h,可知TTA-CPB复合钝化膜耐蚀性较好,但抗变色性较差。



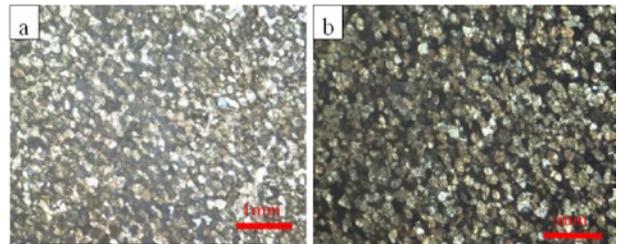
(a)空白样0 h (b)空白样8 h (c)复合膜0 h (d)复合膜48 h

图4 H62空白样和复合钝化膜中性盐雾实验前后形貌对比
Fig.4 Comparison of morphology of H62 blank sample and composite passive film before and after neutral salt spray test

宋久龙^[9]将T2铜在4 g/L TTA、4 g/L BTA、20 mL/L H₂O₂、pH4、40 °C条件下钝化1 min,烘干20 s后自然老化24 h,制备了铜本色钝化膜。膜厚20 μm,主要成分为BTA、TTA、CuO和Cu₂O,自腐蚀电流密度为1.5660×10⁻⁶ A/cm²,缓蚀率达到81.9%,与铬酸盐钝化的82%接近。QCr0.5铬青铜在8 g/L TTA、2 g/L 磺基水杨酸、50 ml/L H₂O₂、pH6、20 °C下钝化3 min,也得到铜本色钝化膜。膜厚15 μm,主要成分为TTA、CuO、Cu₂O和磺基水杨酸合铜配合物,自腐蚀电流密度为7.0929×10⁻⁹ A/cm²,缓蚀率达到89.23%,与铬酸盐钝化的96.73%仍有差距。作者认为钝化过程首先是铜基体的氧化溶解,生成CuO和Cu₂O;其次是TTA、BTA的吸附,二者与Cu原子和Cu⁺生成Cu-TTA (BTA)和Cu(I)-TTA (BTA)聚合物;最后是吸附膜的自稳定过程,聚合物膜发生慢组重排,达到最稳定状态;与此同时CuO和Cu₂O颗粒填补钝化膜孔隙,从而形成致密结构的钝化膜。总体而言钝化是基体氧化、有机物吸附及产物相互作用的三个过程。

樊良伟^[10]研究了一种用于Cu-Zn-Ni合金的TTA(14 g/L)+BTA(3 g/L)+稀土镧盐(LaCl₃ 7 g/L)复配缓蚀剂。结果显示,BTA+TTA+LaCl₃缓释效果比BTA+TTA或BTA+LaCl₃都好,在常温3.5%NaCl溶液中腐蚀速率仅为2 μm/a,图5给出了试样在恒温恒湿试验箱中处理48 h后的表面形貌,可见钝化

试样表面覆盖了一层透明的胶状薄膜,提高了基材的抗变色和耐蚀能力。三者在一定条件下能发挥很好的协同效应,表现出良好的缓释效果,虽然未与铬酸盐钝化膜作比较,无法知晓其水平,但该研究开发的有机-稀土多元复合型缓蚀剂环保、高效,具有广阔的发展空间,值得进一步研究。



(a)空白样 (b)BTA+TTA+LaCl₃多元钝化处理

图5 恒温恒湿实验48 h后表面形貌对比

Fig.5 Comparison of surface morphology after 48 h of constant temperature and humidity test

1.2.2 硅烷钝化

硅烷偶联剂最初作为有机涂料的添加剂使用,后来由于其在涂装中大幅提升了涂层对基材的保护性,由此成为涂装打底的磷化膜替代技术而发展起来,目前已成为金属表面处理领域常用的一种绿色环保处理剂。该技术采用各种硅烷处理剂在金属表面通过化学浸渍形成一层硅烷膜,由于膜本身耐蚀性较好,与上下材质的结合力也良好,既可以配合油漆作为涂装的打底层,也可作为防护层单独使用。在铜钝化处理中,一般是将硅烷偶联剂与其他钝化剂复配,以获得效果更好、成本更低的硅烷钝化膜。

周洋等^[11]采用γ-巯丙基三甲氧基硅烷(γ-MPS)掺杂适量纳米SiO₂-Al₂O₃,通过水解反应形成硅醇,在黄铜表面制备了复合纳米硅烷膜,在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电流密度为3.576×10⁻⁹ A/cm²,比空白样降低了3个数量级,比常规硅烷化试样降低了1个数量级,表现出很强的耐蚀性。尽管如此,其长久耐蚀性、抗变色性等尚不得而知,目前更多是与涂层配合使用。

1.2.3 植酸钝化

植酸(C₆H₁₈O₂₄P₆)是一种具有很强螯合能力并能与金属离子形成不溶性物质的有机磷类化合物,其钝化液及废液均环保无污染,广泛用于金属表面处理行业。

蔡薇等^[12]研究了黄铜表面富植酸钝化膜的耐蚀

性能,最佳工艺是8 ml/L 植酸(50 wt.%)、30 ml/L 双氧水(30%,质量分数)、5 g/L 硼酸、15 ml/L 聚乙二醇、4 g/L 添加剂,在35~40 °C、pH 2.5条件下钝化60 s,获得了平整致密的金黄色钝化膜。通过失重实验测得试样的平均腐蚀速率为0.0054 g/(m²·h),与铬酸盐钝化膜腐蚀速率0.0040 g/(m²·h)相当;12 h 盐雾实验结果显示试样比铬酸盐钝化膜具有更好的抗变色能力。刘仁辉等^[13]也做了相似研究,结果表明植酸钝化膜的耐硝酸点滴时间达到了QJ标准规定的合格时间,自腐蚀电流密度和腐蚀速率均小于铬酸盐钝化膜。膜层平整致密,主要成分是植酸盐、Al₂O₃和ZnO,表面形貌见图6(表层上的白色小点作者推测可能是Al₂O₃或ZnO沉积物)。作者推测植酸钝化膜的成膜机理应先是黄铜表面金属离子的溶解,即先溶出Cu²⁺,然后与植酸分子螯合,最后沉积覆盖在基材表面。

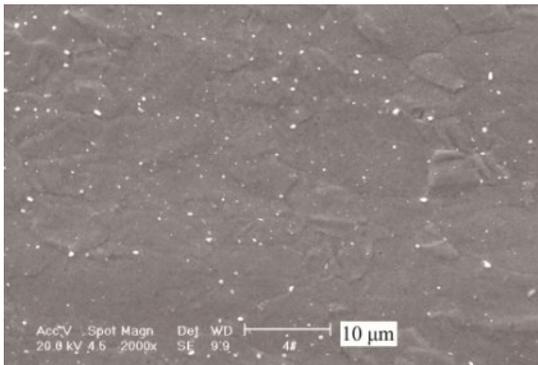


图6 黄铜表面植酸钝化膜微观形貌

Fig.6 Microstructure of phytic acid passivation film on brass surface

2 存在的问题

综合分析上述研究,发现目前常用的缓释剂已作了很多尝试,现将其特点汇总见表2。可见依靠单一体系的缓释剂目前还不能满足要求,需要通过复配、协同发挥多种缓释剂的联合作用才能获得理想效果。上述研究结果也证实了复配思路的正确性。现将用到的无机盐、稀土盐、有机酸、BTA、TTA、硅烷等常用缓释剂定义为单元体系钝化液,由上述中的两种或两种以上复配而成的钝化液称之为多元体系,由此汇总研究结果并与铬酸盐对比,结果见表3。可见多元体系的复配钝化液是目前研究的重点,但很多研究结果无法横向比较优劣,也没有与

表2 常用缓释剂特点

Tab.2 Characteristics of common sustained release agents

种类	优点	缺点
铬酸盐	钝化效果优异、成本低、自愈性、工艺简单	有毒、污染
H ₂ O ₂	氧化性强、成本较低	稳定性差
钨酸盐	与铬同族、钝化效果较好、环保	成本较高
钼酸盐	与铬同族、复配钝化效果较好、成本较低、环保	需复配
稀土盐	可提高钝化膜致密性、环保	不能单独使用
BTA	复配钝化效果较好、环保	需复配
TTA	复配钝化效果较好、疏水性好、环保	需复配
硅烷	钝化膜耐蚀性好、环保	操作复杂
单宁酸	环保、易溶于水	钝化效果较差
植酸	钝化膜耐蚀性好、环保	需复配

铬酸盐膜对比,无法知晓其水平;仅有部分研究明确了无铬钝化膜的性能水平,这其中BTA+稀土盐+无机盐+有机酸这一四元体系复配的钝化技术是目前最理想、也最有希望的铬酸盐替代技术。但需要注意的是,虽然有些技术的性能接近铬酸盐钝化膜,但还不能完全取代,原因在于无铬钝化膜不具自愈性,即长期耐蚀性不够,这是最突出的问题。此外,在工艺方面,无铬钝化技术对不同基材的适应性、钝化前/后处理及废液处理的技术配套性、钝化液的稳定性、钝化膜质量的可靠性和经济性等方面尚不完全明确。在钝化膜性能检测方面,对标的铬酸盐钝化膜性能尚无统一的表征与测试数据;不同研究者制备的无铬钝化膜性能表征手段不尽相同,无法横向比较。铜钝化技术要求大多是抗失光变色(实质是抗氧化),不能简单理解成一定条件下的耐蚀性或耐候性,但目前国内也无统一的衡量铜及其合金抗失光变色的标准,通常通过耐蚀性检测来间接表征。

在实际工程应用方面,BTA+硝酸铜+硝酸铈+钼酸盐+柠檬酸+磺基水杨酸复合钝化工艺以及硅烷+硫脲协同增强钝化略有应用,取得了较好效果,

后者也申请了国家发明专利。除此之外,其它工艺均处于实验室研究开发阶段,未见文献报道应用情况。以上即是铜及其合金无铬钝化研究现存的主要问题,亟待后续的研究完善、补充解决。

表3 现有无铬钝化研究的主要结果

Tab.3 Main results of existing chromium free passivation studies

钝化液主要组成	组成体系	适用基体	与铬酸盐膜相比
钨酸盐+聚天冬氨酸	二元体系	黄铜	未知
BTA+硫脲	二元体系	纯铜	未知
BTA+稀土钨盐	二元体系	黄铜	未知
BTA+TTA+LaCl ₃	三元体系	Cu-Zn-Ni合金	未知
纳米硅烷	一元体系	黄铜	未知
TTA+磺基水杨酸+H ₂ O ₂	三元体系	QCr0.5 铬青铜	有差距
钼酸盐+双氧水+聚天冬氨酸	三元体系	T2 铜	接近
TTA+BTA+H ₂ O ₂	三元体系	T2 铜	接近
植酸+双氧水+硼酸+聚乙二醇	三元体系	黄铜	近似
BTA+乙醇+乙二胺四乙酸	二元体系	紫铜	一定程度可取代
BTA+钨+铈+钼酸盐+柠檬酸+磺基水杨酸	四元体系	H62	未知,研究认为目前最有效
BTA+硝酸钨+钼酸盐+柠檬酸+磺基水杨酸	四元体系	紫铜	达到

3 展望

(1)环境友好型缓蚀剂的复配是一重要的研究思路,这其中又重在研究不同类型缓蚀剂的协同作用,包括不同类型缓蚀剂的选择与匹配、多元体系的浓度配比、如何充分发挥协同作用等。

(2)目前铜合金无铬钝化较为理想的是BTA+稀土盐+钼酸盐+有机酸四元体系的钝化技术,以有机缓蚀剂+稀土为基础体系的多元复配钝化是未来研究的重点。后续可在性能优良的钝化液基础上,从钝化膜结构致密性和长久耐蚀性提升两方面进一步优化、调配,使之达到铬酸盐钝化膜的水平。

(3)无铬钝化工艺研究的同时应注意与铬酸盐钝化膜做横向对比,并尽量采用统一、权威的检测手

段,使结果更具说服力和可信度;同时建立铜及其合金抗氧化变色的统一的测试与评价标准。

(4)无铬钝化膜关键的性能要求是耐蚀性、抗变色性和自愈性;目前自愈性研究尚无进展,但可在钝化膜耐候性或长久耐蚀性方面另辟蹊径,进而发展出能适应不同工业场合要求的无铬钝化工艺。

(5)后续对有潜力的无铬钝化技术应深入开展工艺研究:考虑不同基材(纯铜或者铜合金)的配套性与适应性;考虑基材前处理与废液处理的便捷性;考虑钝化膜用途的差异性(保护性、装饰性或二者兼有)等。使之成为技术成熟度高、成本低廉、能满足不同工业需求的系列化、成套化技术产品。

参考文献

- [1] 徐群杰,单贞华,朱律均,等.聚天冬氨酸与钨酸钠复配对黄铜缓蚀作用的光电化学研究[J].化学学报,2009,67(7):618-622.
- [2] 宋久龙,陈文革,雷楠楠.T2铜及QCr0.5铜合金无铬复配钼酸盐钝化研究[J].中国腐蚀与防护学报,2018,38(2):210-218.
- [3] 刘爽.动力机械铜合金工件表面La/Ce双稀土盐钝化新工艺的研究[D].吉林:吉林化工学院,2018.
- [4] 吕雪飞,李淑英.钨、苯并三氮唑在黄铜钝化中的作用[J].材料保护,2014,47(10):45-47+8.
- [5] 庄华建,王禅,何福峰,等.硫脲增强苯并三氮唑对Cu的防腐作用研究[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(6):576-582.
- [6] 赵思萌,郝建军,毕祥.铜及其合金无铬钝化液的研究[J].电镀与精饰,2016,38(9):13-16.
- [7] 郑伟.紫铜表面新型无铬转化膜的成膜工艺及耐蚀性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2012.
- [8] 伍荣龙,郭瑞光.铜合金表面甲基苯并三氮唑-溴化十六烷基吡啶复合钝化膜的制备及耐蚀性研究[J].电镀与涂饰,2019,38(9):421-425.
- [9] 宋久龙.铜及铜合金无铬钝化工艺及耐蚀性能研究[D].西安:西安理工大学,2018.
- [10] 樊良伟.铜合金表面复合型膜层制备及性能研究[D].上海:上海交通大学,2012.
- [11] 周洋,伏文,李良,等.黄铜表面复合纳米硅烷膜的制备及其耐蚀性能[J].材料保护,2017,50(9):60-62+74.
- [12] 蔡薇,刘仁辉,魏仕勇,等.黄铜表面富植酸钝化工艺研究[J].稀有金属,2012,36(04):671-675.
- [13] 刘仁辉,刘斌斌,喻玺,等.黄铜表面植酸钝化膜耐蚀性及其成膜机理[J].表面技术,2017,46(9):197-202.