

• 化学转化膜 •

镀锌层三价铬黑钝化工艺及其对耐蚀性的影响

Trivalent Chromium Black Passivation for Zinc Deposit
and Its Influence on Corrosion Resistance

刘国琴, 李金花, 周保学

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

LIU Guo-qin, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong

University, Shanghai 200240, China)

摘要: 对以 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 为发黑剂的三价铬黑色钝化工艺进行研究, 考查钝化工艺对黑色钝化膜耐蚀性、装饰性的影响。采用钝化/封闭/罩光漆处理工艺能够大幅度提高钝化件的耐蚀性和装饰性, 满足高耐蚀性要求。控制温度、pH 值、钝化时间和钝化液的开缸比例能够提高钝化膜的耐蚀性和装饰性。

关键词: 三价铬; 黑色钝化; 封闭; 耐蚀性

Abstract: Trivalent chromium black passivation with Fe^{2+} and Ni^{2+} as blackening reagents was studied, and the effect of the passivation process on the corrosion resistance and decoration property of the black passivation film was investigated. The results show that passivation-sealing-finishing varnish can significantly improve the corrosion resistance and decoration property of the passivated parts, meeting the requirement for high corrosion resistance. The corrosion resistance and decoration property of the passivated parts can be improved by controlling the temperature, pH value, passivation time and concentration of passivation solution.

Key words: trivalent chromium; black passivation; sealing; corrosion resistance

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2009)01-0034-04

0 引言

镀锌层黑色钝化膜外观乌黑光亮、色泽均匀、庄重高雅, 近几年日益受到人们的青睐, 市场需求量越来越大, 其附加值也比彩色钝化和蓝白色钝化高得多。

传统的黑色钝化剂含有大量的六价铬化合物, 且发黑剂使用昂贵的银盐或铜盐^[1]。六价铬具有高毒性和致癌性, 对环境与人体健康存在严重的危害性^[2]。镀锌层三价铬黑色钝化工艺替代六价铬的工艺成为表面处理行业的热点。

尽管目前国内已有三价铬黑色钝化剂及钝化工艺的报道^[3-4], 但与相对比较成熟的三价铬彩钝、蓝白钝化工艺相比^[5], 其技术稳定性、耐蚀性、装饰性等还有很大差距。目前三价铬黑色钝化一般采用以 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 为发黑剂的钝化工艺^[6], 但是所制备的钝化膜薄、娇嫩, 耐蚀性、耐磨性差; 在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中性盐雾试验一般低于 24 h, 难以满足钝化膜耐蚀性要求; 严重影响了三价铬黑色钝化膜的推广应用。通过封闭剂封闭的方法能够提高钝化件的耐蚀性, 同时采用电镀罩光漆处理可以进一

步提高耐蚀性和装饰性。本文对目前广泛采用的以 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 为发黑剂的钝化工艺进行研究, 考察钝化工艺对耐蚀性、装饰性等影响, 以期在三价铬黑色钝化的推广与应用提供理论与技术的指导。

1 实验

1.1 钝化及封闭

三价铬黑色钝化液主要由三价铬盐、钴盐、配位剂、亚铁盐等组成。

镀锌层(镀锌层厚度 8~10 μm)钝化工艺: 开缸量 6%, pH=1.3, 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 时间 20 s。钝化件经纯水洗涤两次, 直接浸入封闭剂封闭。

封闭工艺: 开缸量 150 mL/L, 温度 45 $^{\circ}\text{C}$, 时间 10 s。封闭后, 钝化件于烘箱 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 8 min, 冷却后, 浸入电镀罩光漆 10 s, 离心脱油, 150 $^{\circ}\text{C}$, 烘干 20 min。

三价铬黑色钝化封闭剂由上海舒坛环保科技有限公司提供, 主要由钴盐、亚铁盐、镍盐、配位剂等组成; 电镀罩光金油由大宝化工制品有限公司提供, 为油性罩光漆, 使用时按罩光漆: 香蕉水为 1:2 稀释。

1.2 测试方法

1.2.1 钝化膜装饰性

钝化膜外观用肉眼观察;表面形态由电子显微镜(FESEM, Philips, Netherlands, Sirion 200)观察,扫描倍数 20 000 倍。

1.2.2 钝化膜耐蚀性

将钝化膜按照 GB/T 10125—1997 进行中性盐雾试验。测定条件:质量分数为 5% 的 NaCl, pH 值 6.5~7.2, (35±2)℃, 沉降量 2 mL/(80 cm²·h), 试样与垂直方向成 15°~30°, 24 h 为一周期, 其中喷雾 8 h, 恒湿 16 h。

1.2.3 电化学性能分析

钝化膜电化学极化曲线在电化学分析仪 CHI 660C 上测定。电解质采用质量分数为 5% 的 NaCl 溶液, 测量系统为三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为钝化件, 测定的暴露面积为 1 cm²。

钝化膜的塔菲尔曲线由线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry), 电位范围-2~0 V, 扫描速率为 25~50 mV/s, 扫描间隙为 0.002 获得。

2 结果与讨论

2.1 表面处理工艺对三价铬黑色钝化的影响

分别对镀件进行钝化、钝化/封闭、钝化/封闭/罩光漆表面处理工艺, 并对处理后的工件进行 SEM, NSS 和电化学测试。

2.1.1 钝化膜外观

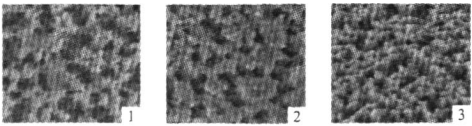
钝化、钝化/封闭、钝化/封闭/罩光漆三种不同的表面处理工艺对外观有很大的影响, 装饰性能依次增强, 如表 1 所示。

表 1 表面处理工艺对钝化件外观的影响	
处理工艺	外观
钝化	黑, 不亮, 擦拭后黑色易掉色
钝化/封闭	黑, 稍亮, 擦拭后黑色不易掉色
钝化/封闭/罩光漆	乌黑油亮, 擦拭后黑色不掉色

不同的处理工艺对钝化件表面形态也有很大的差异, 如图 1 所示。从图 1 可知: 钝化膜表面疏松多孔; 经封闭后, 表面空隙减少; 再经罩光漆处理后, 表面空隙进一步减小, 且表面密实。

2.1.2 钝化膜耐蚀性

不同处理工艺的钝化膜, 经中性盐雾试验和塔菲尔曲线测试结果, 如表 2、图 2 所示。



1 钝化; 2 钝化/封闭; 3 钝化/封闭/罩光漆

图 1 不同处理工艺的钝化膜 SEM 结果

表 2 不同处理工艺的钝化膜 NSS 测试

处理工艺	出现白锈的时间/h
钝化	24
钝化/封闭	72
钝化/封闭/罩光漆	168

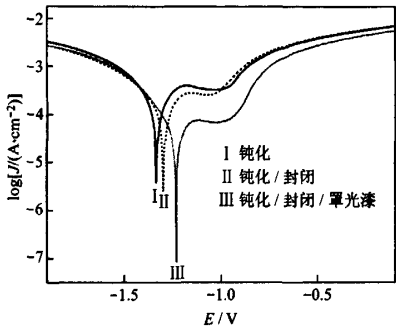


图 2 不同处理工艺的钝化件塔菲尔曲线

由图 2 可以得到不同处理工艺的钝化膜腐蚀电位和腐蚀电流密度, 如表 3 所示。经过钝化/封闭/罩光漆处理的腐蚀电位最大, 腐蚀电流密度最小, 耐腐蚀性能最好; 经过钝化/封闭工艺处理的次之; 未经任何处理的钝化膜耐蚀性最差。这与 SEM 及 NSS 的测试结果是一致的。

表 3 不同处理工艺的钝化膜电化学性能

处理工艺	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
钝化	-1.333	91.47
钝化/封闭	-1.297	73.38
钝化/封闭/罩光漆	-1.231	12.52

2.2 钝化工艺参数对钝化膜性能的影响

采用钝化/封闭/罩光漆处理工艺可以得到外观乌黑油亮, 耐蚀性超过 168 h 的高耐蚀性三价铬黑色钝化件。由于封闭工艺和罩光漆处理工艺相对固定, 因此, 钝化工艺参数会明显地影响其装饰性和耐蚀性。

2.2.1 温度

钝化液的温度对钝化膜的外观影响不大, 在一

定范围内改变钝化液的温度,钝化膜的外观变化不大,为亮黑色。但是钝化液的温度对钝化膜的耐蚀性影响明显。由图 3 可知:钝化液的温度过低、过高都不利于耐蚀性的提高;在温度 15~30 ℃ 时,钝化膜的中性盐雾试验能够达到 168 h。

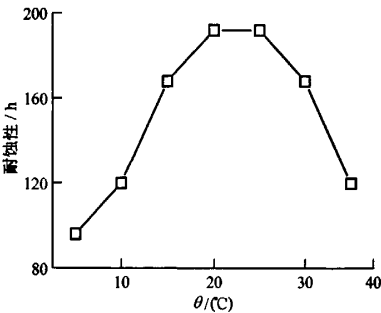


图 3 温度对钝化膜耐蚀性的影响

表 4 给出了由不同钝化温度得到的钝化膜的塔菲尔曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度。钝化液的温度为 25 ℃ 时,钝化膜的耐蚀性能最好。

表 4 不同钝化温度下钝化膜电化学性能的比较

$\theta/({}^{\circ}\text{C})$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
10	-1.195	10.75
25	-1.129	10.01
40	-1.177	10.99

2.2.2 pH 值

钝化液的 pH 值对钝化膜的外观影响很大。钝化液的 pH 值分别为 0.7、0.9、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 时,钝化膜的外观分别为淡黑、稍黑、较黑亮、乌黑油亮、乌黑油亮、乌黑油亮、乌黑油亮。

pH 值对钝化膜耐蚀性能的关系,如图 4 所示。由图 4 可见:当 pH 值为 1.2~1.4 时,钝化膜的耐蚀性大于 120 h。

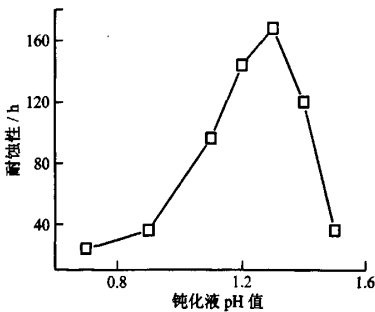


图 4 pH 值对钝化膜耐蚀性的影响

表 5 给出了由不同钝化液 pH 值得到的钝化膜

的塔菲尔曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度。钝化液的 pH 值为 1.3 时,钝化膜的耐蚀性最好。这与盐雾试验测试结果是一致的。

表 5 不同 pH 值下钝化膜电化学性能的比较

钝化液 pH 值	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0.7	-1.183	27.60
1.3	-1.157	13.94
1.5	-1.257	50.72

2.2.3 时间

保持其他条件不变,改变钝化时间为 5、10、15、20、25、30 s 时,钝化膜的外观分别为较黑、乌黑、乌黑油亮、乌黑油亮、乌黑油亮、乌黑油亮、黑灰亮。

钝化时间与钝化膜的耐蚀性能的关系,如图 5 所示。由图 5 可见,钝化时间为 15~30 s 时,耐蚀性均在 140 h 以上。

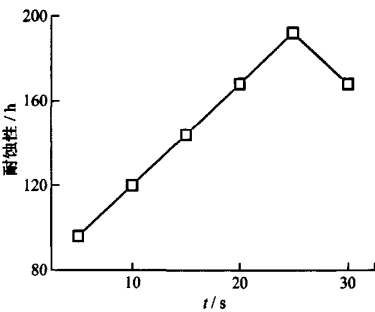


图 5 钝化时间对钝化膜耐蚀性的影响

表 6 给出了由不同钝化时间得到的钝化膜的塔菲尔曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度。钝化时间为 20 s 时,钝化膜的性能较好。

表 6 不同钝化时间下钝化膜电化学性能的比较

t/s	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
5	-1.239	28.31
20	-1.143	16.91
40	-1.285	23.27

2.2.4 开缸比例

将钝化浓缩液以不同的开缸比例与去离子水混合,当其比例为 2%、4%、6%、8%、10% 时,钝化膜外观分别为黑亮、乌黑油亮、乌黑油亮、乌黑油亮、黑灰亮。

钝化膜耐蚀性能随钝化液开缸比例的变化趋势,如图 6 所示。当钝化液的开缸比例范围为 4%~10% 时,耐蚀性均大于 160 h。

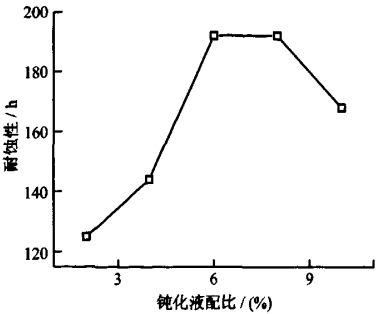


图 6 钝化液开缸比例对钝化膜耐蚀性的影响

表 7 给出了由不同钝化液开缸比例得到的钝化膜的塔菲尔曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度。钝化液的开缸比例为 6% 时,钝化膜的耐蚀性最好。

表 7 不同钝化液开缸比例下钝化膜电化学性能

钝化液开缸比例 / (%)	E_{corr} / V	$J_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$
2	-1.189	16.69
6	-1.167	5.666
10	-1.263	24.06

3 结论

考查了 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 为发黑剂的三价铬黑色钝化

工艺对钝化膜耐蚀性、装饰性等的影响。

采用钝化/封闭/罩光漆表面处理工艺能够大幅度提高钝化膜的耐蚀性,并得到乌黑油亮的外观,可以满足目前三价铬黑色钝化的需求。

研究三价铬钝化工艺条件对钝化膜的耐蚀性和装饰性的影响,控制温度、pH 值、钝化时间和钝化液的开缸比例有助于得到耐蚀性和装饰性好的钝化膜。

参考文献:

[1] 田震,杨汝樟. 镀锌黑色钝化工艺的研究[J]. 材料保护, 1993, 26(7): 37-39.

[2] Bagchi D, Stohss J, Downs B W, et al. Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium [J]. Toxicology, 2003, 186(1-2): 175-177.

[3] 毕四富,李 宁,屠振密,等. 镀锌层三价铬黑色钝化工艺与性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(8): 17-20.

[4] 彭文杰,王云燕. 锌铁及其合金镀层黑色钝化膜耐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 1-4.

[5] 李秀英. 三价铬钝化在生产中的应用[J]. 电镀与环保, 2006, 26(3): 42-43.

[6] Clifford F Biddulph, Leonard L Diaddario, Michael Marzano, et al. Black trivalent chromium chromate conversion coating: US, 0 156 999A1[P]. 2004.

收稿日期:2008-07-07

《电镀技术》及《电镀故障处理》函授培训班招生信息

上海市腐蚀科学技术学会举办电镀专业函授培训班已有 20 余年的历史。学员遍及全国各地,深受广大从业人员的欢迎。最近学会组织专家学者对培训教材进行了较大幅度的修改补充,现新编培训教材《电镀技术》、《电镀故障处理》已面世。

《电镀技术》培训教材从电镀基础理论到镀前处理及各镀种的工艺与原理均有论述;《电镀故障处理》培训教材对镀铜、镀镍、镀铬、镀锌、镀铜锡合金、镀黄铜以及塑料电镀过程中出现的各种故障的原因进行了分析,并提出了相应的处理办法。新编培训教材内容实用,叙述精辟,重点突出,便于自学。学员经过自学后即能理解掌握,教材附有习题复习,供学员强化记忆,巩固提高。该教材亦可作为业内人员日常工作参考书籍。

学会常年开设的培训班有“电镀技术”、“电镀故障处理”、“电镀溶液快速分析”。现已开始“电镀技术”与“电镀故障处理”函授培训班招生工作,“电镀溶液快速分析”招生工作另行通知。

“电镀技术”和“电镀故障处理”函授培训班的收费标准均为每科每位学员 300 元。参加函授培训者完成自学经考核合格后,将由上海市腐蚀科学技术学会颁发结业证书。

学员可以信函或电话方式报名。报名地点:上海市南昌路 47 号(科学会堂)上海市腐蚀科学技术学会 邮编:200020 电话:021-53825631 联系人:孙 芃 手机:13023228498

汇款方式:通过邮局汇至上述报名地点或信汇。款到即寄函授教材及发票。

收款单位:上海市腐蚀科学技术学会 开户行:工商银行淮海中路第一支行

帐号:1001251109014433673

镀锌层三价铬黑钝化工艺及其对耐蚀性的影响

作者: [刘国琴](#), [李金花](#), [周保学](#), [LIU Guo-qin](#), [LI Jin-hua](#), [ZHOU Bao-xue](#)
作者单位: [上海交通大学, 环境科学与工程学院, 上海, 200240](#)
刊名: [电镀与环保](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [ELECTROPLATING & POLLUTION CONTROL](#)
年, 卷(期): 2009, 29(1)
被引用次数: 2次

参考文献(6条)

1. 田霞, 杨汝樟 [镀锌黑色钝化工艺的研究](#)[期刊论文]-[材料保护](#) 1993(07)
2. Bagchi D, Stohss J, Dbwns B W [Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium](#) 2003(1-2)
3. 毕四富, 李宁, 屠振密 [镀锌层三价铬黑色钝化工艺与性能研究](#)[期刊论文]-[电镀与涂饰](#) 2007(08)
4. 彭文杰, 王云燕 [锌铁及其合金镀层黑色钝化膜耐蚀性能的研究](#)[期刊论文]-[材料保护](#) 2004(01)
5. 李秀英 [三价铬钝化在生产中的应用](#)[期刊论文]-[电镀与环保](#) 2006(03)
6. Clifford F Biddulph, Leonard L Diaddario, Michael Marzan [Black trivalent chromium chromate conversion coating](#) 2004

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [林子丰](#), [DINGWERTH Bj\(o\)rn](#), [LAM Ricky](#), [DINGWERTH Bj\(o\)rn](#) [新三价铬黑色钝化的后浸处理——第二钝化层 - 电镀与涂饰](#)2008, 27(7)
开发了一种适用于锌及锌合金三价铬黑色钝化的后浸处理工艺—Tridur Finish 300. 通过扫描电镜、能谱分析, X射线光电子能谱和聚焦离子束横切面SEM分析, 研究了锌-镍合金黑色钝化及其后浸处理层的表面形貌、组成、厚度以及后浸剂的最佳用量. 结果表明, 后浸处理填补了钝化膜上的微裂纹, 其最佳用量为200 mL/L, 后浸处理层的厚度约0.2 μm; 在0.18 μm处为后浸处理层向钝化层的转移. 中性盐雾试验表明, 锌和锌-铁、锌-镍合金出现白锈的时间分别为72 h、240 h和300 h. 新开发的后浸处理工艺使锌及其合金黑色钝化后的性能与六价铬钝化相近, 符合汽车工业的耐蚀性要求.
2. 会议论文 [毕四富](#), [李宁](#), [王亚伟](#), [刘海萍](#), [屠振密](#) [锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺研究](#) 2007
采用正交试验法对锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺组分进行优化, 并研究了工艺参数对钝化膜外观和耐蚀性的影响. 根据实验结果优选出锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺, 该工艺含有氯化铬、硝酸、硼砂、镍盐和磷酸根, 采用有机羧酸作配位剂. 此工艺能够获得外观均匀黑亮、附着力良好的膜层, 中性盐雾试验出白锈时间大于96小时.
3. 会议论文 [毕四富](#), [李宁](#), [王亚伟](#), [刘海萍](#), [屠振密](#) [锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺研究](#) 2007
采用正交试验法对锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺组分进行优化, 并研究了工艺参数对钝化膜外观和耐蚀性的影响. 根据实验结果优选出锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺, 该工艺含有氯化铬、硝酸、硼砂、镍盐和磷酸根, 采用有机羧酸作配位剂. 此工艺能够获得外观均匀黑亮, 附着力良好的膜层, 中性盐雾试验出白锈时间大于96小时.
4. 期刊论文 [毕四富](#), [李宁](#), [屠振密](#), [刘海萍](#), [温建华](#), [BI Si-fu](#), [LI Ning](#), [TU Zhen-mi](#), [LIU Hai-ping](#), [WEN Jian-hua](#) [镀锌层三价铬黑色钝化工艺与性能研究 - 电镀与涂饰](#)2007, 26(8)
采用正交试验法对镀锌层三价铬黑色钝化工艺组分进行优化, 研究了工艺参数对钝化膜外观和耐蚀性的影响. 根据实验结果优选出镀锌层三价铬黑色钝化工艺, 该工艺含有三价铬盐、硝酸盐、钴镍盐和磷酸根, 采用有机羧酸作配位剂. 此工艺能够获得外观均匀黑亮、附着力良好的膜层, 中性盐雾试验出白锈时间大于120 h.
5. 期刊论文 [惠怀兵](#), [刘立炳](#), [HUI Huai-bing](#), [LIU Li-bing](#) [镀锌层三价铬黑色钝化工艺研究 - 电镀与精饰](#) 2009, 31(9)
采用正交试验对影响镀锌层三价铬钝化膜性能的各因素进行了优化, 对钝化膜的耐蚀性、附着力和外观进行了检测, 得到了最终的优化配方. 该配方能够获得黑亮的膜层, 配合使用相应的封闭剂, 能够保证膜层耐中性盐雾试验96 h以上. 同时还对三价铬黑色钝化工艺的发展方向进行了展望.
6. 期刊论文 [毕四富](#), [李宁](#), [王亚伟](#), [刘海萍](#), [屠振密](#), [BI Si-fu](#), [LI Ning](#), [WANG Ya-wei](#), [LIU Hai-ping](#), [TU Zhen-mi](#) [锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺的研究 - 电镀与环保](#)2008, 28(3)
采用正交试验法对锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺进行优化, 并研究了工艺参数对钝化膜外观和耐蚀性等影响. 根据实验结果优选出锌-铁合金镀层三价铬黑色钝化工艺. 该工艺含有氯化铬、硝酸、硼砂、镍盐和磷酸根, 采用有机羧酸作配位剂. 该工艺能获得外观均匀黑亮、附着力良好的膜层, 中性盐雾试验出白锈时间大于96 h.
7. 期刊论文 [毕四富](#), [李宁](#), [屠振密](#), [王亚伟](#), [BI Si-fu](#), [LI Ning](#), [TU Zhen-mi](#), [WANG Ya-wei](#) [镀锌层三价铬黑色钝化工艺的研究 - 电镀与环保](#)2007, 27(4)
研究了三价铬黑色钝化液组分对钝化层外观和耐蚀性的影响. 结果表明: 发黑剂对膜层外观影响较大, 选择不当可使膜层发花、挂灰; 钝化液中添加磷酸(盐)能够显著改善黑色膜层外观. XRF分析表明: 膜层成分中含有较大比重的P元素. 根据实验结果拟定了镀锌层三价铬黑色钝化工艺, 可以得到外观黑亮的膜层, 中性盐雾试验出现白锈时间大于96h.

8. 期刊论文 [梁锦荣, 李协成, LIANG Jin-rong, LI Xie-cheng 三价铬钝化在生产中的应用 -电镀与精饰](#)2009, 31(12)

概述了三价铬钝化的特点, 以某公司产品为例, 详细介绍了镀锌层进行彩色钝化、蓝白色钝化及黑色钝化等三价铬钝化工艺参数及应用情况. 讨论了三价铬钝化液中各组分的作用及杂质的允许含量. 最后还简要介绍了封闭处理的必要性.

9. 会议论文 [李德振 滚镀锌黑色钝化剂研究及应用](#) 2008

镀锌层是钢铁零件最重要的防护性镀层之一, 为提高镀锌层的耐腐蚀性, 过去一般采用高浓度或者低浓度的六价铬酸盐溶液进行钝化。近年来, 环境科学的研究已经证明: 六价铬是一种强致癌物质, 含有六价铬的废水、废物在自然界环境中不能降解, 对地球和人的生态环境存在着长期的污染; 而且一旦六价铬进入生物和人体内, 会聚集停留, 给人体和生物造成长期的危害。本文主要对原来的镀锌后黑色钝化剂基础上研发的专门针对酸性滚镀锌的HBC-701黑色三价铬钝化剂进行介绍。

10. 期刊论文 [寻主·史克·杜拜, 刘心峰, Duprat Jean-Jacques, LIU Xin-feng 锌与锌合金镀层三价铬钝化工艺的发展 -电镀与环保](#)2008, 28(5)

0概述

三价铬钝化最早在工业上获得应用的是彩色钝化, 其色度是通过在钝化膜中共沉积合金金属或其他金属元素的盐或氧化物而得到加强. 黑色钝化膜最先在锌-铁和锌-镍合金镀层上获得, 随后通过添加金属黑色氧化物、金属硫化物或磷衍生物, 在锌镀层上也获得黑色钝化层.

引证文献(2条)

1. [姚晨岚, 李金花, 周保学 杂质离子对三价铬蓝白钝化液性能的影响\[期刊论文\]-电镀与环保](#) 2009(4)

2. [姚晨岚, 李金花, 周保学 三价铬蓝自钝化液性能的恢复\[期刊论文\]-电镀与涂饰](#) 2009(12)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_ddyhb200901009.aspx

授权使用: 河南大学(hndx), 授权号: e5fe42f3-96b8-41d4-8e9e-9dbc016fe472

下载时间: 2010年7月23日