



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102912338 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201210396807.2

(22) 申请日 2012.10.18

(73) 专利权人 王宏

地址 442001 湖北省十堰市茅箭区施洋路  
36 号

(72) 发明人 王宏

(74) 专利代理机构 深圳市嘉宏博知识产权代理  
事务所 44273

代理人 杨敏

(51) Int. Cl.

C23C 22/56(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102041497 A, 2011.05.04, 权利要求  
1-6, 说明书第 55-59 段实施例 5, 说明书第 4 页第  
73 段.

US 7018486 B2, 2006.03.28, 全文.

黄旋等. 铝合金三价铬钝化研究进展. 《材  
料保护》. 2011, 第 44 卷 (第 4 期), 第 42 页左栏  
第 2 段至右栏第 2 段.

审查员 原霞

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

铝合金三价铬钝化液及其制备方法与钝化工  
艺

(57) 摘要

本发明涉及铝合金三价铬钝化液及其制备方  
法及其钝化工艺。该钝化液主要含有硝酸铬、络合  
剂及成膜促进剂,其中络合剂包括有机酸和多羟  
基醇两组。其制备方法按比例称取原料加适量水  
溶解,先后加入有机酸和多羟基醇络合剂后加热  
至 50~70℃保温 2 小时,最后加入成膜促进剂搅拌  
静置。该钝化工艺为:除油-热水洗-活化-两道  
水洗-钝化-水洗-热水洗-干燥。本发明应用  
于铸造铝零件的表面防腐处理,铝合金的耐蚀性  
有明显提高,耐蚀性超过 480 小时,价格降低,大  
幅降低了生产成本。

1. 一种铝合金三价铬钝化液,其特征在于:所述钝化液的成分主要含硝酸铬、络合剂及成膜促进剂,其中络合剂包括有机酸和多羟基醇两组,具体组分的含量如下:

硝酸铬	3~6g/L;
有机酸络合剂	2~3 g/L;
多羟基醇络合剂	1~6 g/L;
成膜促进剂	1~3 g/L;

所述硝酸铬为成膜主盐和氧化剂,提供  $\text{Cr}^{3+}$  作为成膜的骨架,同时提供起氧化作用的硝酸根离子;

所述有机酸络合剂包括苹果酸、丙二酸及酒石酸;

所述多羟基醇络合剂包括丙三醇、乙二醇及丁二醇;

所述成膜促进剂优选镍盐;

所述的铝合金三价铬钝化液的制备方法,是按比例称取硝酸铬原料加适量水溶解,先后加入有机酸络合剂和多羟基醇络合剂搅拌溶解,然后加热至  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  保温 2 小时,最后加入成膜促进剂搅拌溶解,静置后即得钝化液。

2. 使用如权利要求 1 所述的铝合金三价铬钝化液的钝化工艺,其工艺流程为:除油-热水洗-活化-两道水洗-钝化-水洗-热水洗-干燥;

所述热水洗工序为两道流动,采用硅酸钠  $20 \sim 40$  克/升、OP-10 乳化剂  $3 \sim 5$  毫升/升在  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  的温度条件下进行水洗;

所述活化工序采用氢氟酸  $5 \sim 10$  毫升/升,于室温的条件下反应  $5 \sim 30$  秒;

所述钝化工序在室温的条件下钝化  $1 \sim 4$  分钟。

## 铝合金三价铬钝化液及其制备方法与钝化工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属表面处理技术领域，涉及一种铝合金三价铬钝化液及其制备方法以及使用该钝化液的钝化工艺。

### 背景技术

[0002] 汽车上用的铸造铝合金，不经过表面处理，极易腐蚀，见水后 2~4 小时，就会出现白色腐蚀点，因此需要进行防腐处理。此前六价铬钝化能较好的满足铝合金耐蚀性的要求。但欧盟、美国已对汽车用化学物质进行了严格的限制，无论是欧盟的 Rohs 指令，还是美国的法律，对整车、零部件中有害物质的含量都进行了严格的限制，已经禁止六价铬在汽车零部件表面处理种的应用，国内也于 2011 年禁用六价铬。

[0003] 国外的一些汽车公司，为了提升自身产品的质量，树立良好的用户口碑，提出了“5 年内汽车不动扳手，8 年内零部件功能不丧失”的口号。与之相对应的是对零部件的耐蚀性标准逐步提高，铝合金要求通过 240~480 小时的中性盐雾试验不出现腐蚀。另一方面，顺应持续发展的要求，对一些有毒、有害，对环境不友好的物质进行越来越严格的限制。如六价铬、铅、氢氟酸等都进行了禁用或限用。

[0004] 目前国内的金属表面处理工业进行钝化处理时，一般常采用高浓度或中浓度的铬酸盐溶液进行镀层的钝化，以提高镀层的耐蚀性能。但铬酸盐产生六价铬污染对环和人体健康造成严重伤害。而三价铬毒性低，在许多方面有着类似六价铬的特性，成为六价铬的替代品，并且随着环保要求和汽车对零部件耐蚀性要求的提高，铝合金三价铬钝化成为能满足环保要求和耐蚀性两个条件的较好解决方案。

[0005] 鉴于上述，关于三价铬钝化液的研究逐渐增多，例如在第 201010533461.7 号专利申请公开的一种用于处理铝合金的三价铬本色钝化液，组份及含量为：三价铬盐 1~2g/L，锆盐 0.05~0.1g/L，硫酸镍  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.01~0.03g/L，成膜剂 0.4~0.8g/L，柠檬酸三钠  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.4~0.6g/L，余量为水；钝化液不含六价铬、铅、汞、镉、聚溴二苯醚和聚溴联苯等有害物质，并可循环利用，实现清洁生产；在常温下即可钝化，节能；经该三价铬钝化液处理后的铝合金表面色泽白亮，颜色接近于铝合金本色，膜层中性盐雾腐蚀性能满足国家标准。

[0006] 另在第 201010231687.1 号专利申请中公开了一种三价铬钝化浓缩液，其组份及重量百分比含量为：氯化铬 4~6%、硝酸盐 8~12%、钴盐或镍盐 8~12%、酒石酸 3~5%、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 1~2%、水余量；本浓缩液的 pH 值为 2~3。将本浓缩液配制成重量百分比浓度为 10% 的工作液，即可对镀锌或镀锌合金工件进行钝化处理。镀锌或镀锌合金工件采用本浓缩液钝化处理后，镀锌层或镀锌合金层的表面会得到均匀的天蓝色保护膜，耐蚀性能盐雾试验可达 120 小时无白锈。

[0007] 上述技术虽然有一定效果，但在耐蚀性能要求较高的条件下，尚有欠缺，还需进一步提高；另外，在生产成本上亦有进一步降低的空间。

[0008] 鉴于上述，三价铬钝化液技术尚有进一步研究的必要。

## 发明内容

[0009] 本发明为了解决现有三价铬钝化液耐蚀性能需进一步提高及成本有待降低的问题,而提出一种耐蚀性能更优、成本较低的铝合金三价铬钝化液及其制备方法以及使用该钝化液的钝化工艺。

[0010] 本发明是通过以下方案实现的:

[0011] 上述的铝合金三价铬钝化液,成分主要含有三价铬盐、络合剂及成膜促进剂,其中络合剂包括有机酸和多羟基醇两组,具体组分的含量如下:

[0012] 三价铬盐 3~10g/L;

[0013] 有机酸络合剂 2~8 g/L;

[0014] 多羟基醇络合剂 1~6 g/L;

[0015] 成膜促进剂 1~3 g/L。

[0016] 所述的铝合金三价铬钝化液,其特中:所述硝酸铬为成膜主盐和氧化剂,提供  $\text{Cr}^{3+}$  作为成膜的骨架,同时提供起氧化作用的硝酸根离子。

[0017] 所述的铝合金三价铬钝化液,其中:所述有机酸络合剂包括苹果酸、柠檬酸、丙二酸、草酸及酒石酸。所述多羟基醇络合剂包括丙三醇、乙二醇及丁二醇。

[0018] 所述的铝合金三价铬钝化液,其中:所述成膜促进剂包括氧化成膜促进剂和耐蚀成膜促进剂,包括钴、镍及稀土元素。所述成膜促进剂优选镍盐。

[0019] 上述的铝合金三价铬钝化液的制备方法,其具体内容如下:按比例称取硝酸铬原料加适量水溶解,先后加入有机酸络合剂和多羟基醇络合剂搅拌溶解,然后加热至 50~70°C 保温 2 小时,最后加入成膜促进剂搅拌溶解,静置后即得钝化液。

[0020] 使用上述的铝合金三价铬钝化液的钝化工艺,其工艺流程为:除油-热水洗-活化-两道水洗-钝化-水洗-热水洗-干燥;所述热水洗工序为两道流动,采用硅酸钠 20~40 克/升、OP-10 乳化剂 3~5 毫升/升在 50~70°C 的温度条件下进行水洗;所述活化工序采用氢氟酸 5~10 毫升/升,于室温的条件下反应 5~30 秒;所述钝化工序在室温的条件下钝化 1~4 分钟。

[0021] 有益效果:

[0022] 本发明具有以下特点:

[0023] 1. 钝化后形成无色透明薄膜,不改变铝合金零件外观颜色;

[0024] 2. 两类络合剂配合使用,有机酸络合剂  $\text{Cr}^{3+}$  络合,又能较好的调节 PH 值,使其稳定在钝化液工作范围内,多羟基醇络合剂与  $\text{Cr}^{3+}$  络合稳定,以便形成均匀的钝化膜。耐蚀性好,可与六价铬钝化相当。中性盐雾试验可达 336 小时以上;

[0025] 3. 安全、无有毒禁用物质;不含六价铬、氟、铅等有毒物质,便于废水处理;

[0026] 4. 优选镍盐促进剂,能够提高钝化膜的耐蚀性,还能促进成膜。

[0027] 应用于铸造铝零件的表面防腐处理,铝合金的耐蚀性有明显提高。在出口产品上进行应用,降低铝合金中铜元素的含量后,经中性盐雾试验,耐蚀性超过了客户的要求,超过 480 小时。

[0028] 由于铝合金密度小、质量轻,该技术的应用可以保证汽车轻量化零部件的防腐效果;并且与同条件的国外铝合金三价铬钝化液相比,价格降低,大幅降低了生产成本。

### 具体实施方式

[0029] 本发明的铝合金三价铬钝化液的成分主要含有硝酸铬、络合剂及成膜促进剂等，具体组分的含量范围如下：

[0030] 硝酸铬 3~10g/L；

[0031] 有机酸络合剂 2~8 g/L；

[0032] 多羟基醇络合剂 1~6 g/L；

[0033] 成膜促进剂 1~3 g/L。

[0034] 其中，硝酸铬是主成膜盐，提供  $\text{Cr}^{3+}$  作为成膜的骨架，其中硝酸铬既可以作为成膜主盐，而且可提供起氧化作用的硝酸根离子，本技术方案采用硝酸铬中的硝酸根离子作为氧化剂，产生氧化作用，促进成膜，即成膜主盐和氧化剂合二为一。

[0035] 络合剂为有机酸和多羟基醇，控制成膜的速度和钝化液稳定性。络合剂的络合性太强，成膜速度慢，膜层薄，甚至不能形成膜层；络合性太弱，钝化液稳定性差，膜层不均匀，因此选用有机酸和多羟基醇两组络合剂的配合使用，以达到既能与  $\text{Cr}^{3+}$  络合，又能较好的调节 PH 值，使其稳定在钝化液工作范围内，同时形成均匀的钝化膜的目的。

[0036] 其中有机酸络合剂包括苹果酸、柠檬酸、丙二酸、草酸及酒石酸等，含量为 2~8 g/L；多羟基醇络合剂包括丙三醇、乙二醇、丁二醇等，含量为 1~6 g/L。

[0037] 成膜促进剂包括氧化成膜促进剂和耐蚀成膜促进剂；氧化成膜促进剂具有一定的氧化性，能够活化铝合金基体表面，促进成膜，包括硝酸盐、高锰酸盐、钼酸盐等；耐蚀成膜促进剂可以夹杂于钝化膜中，改善膜层的耐蚀性能，调整膜层的颜色和外观，包括钴、镍及一些稀土元素如铈等。成膜促进剂优选镍盐。

[0038] 本发明的铝合金三价铬钝化液的制备方法如下：

[0039] 配置所需原料都来自市售商品，按比例称取硝酸铬原料加适量水溶解，然后加入第一组络合剂有机酸，搅拌溶解，再加入第二组络合剂多羟基醇，搅拌溶解，加水至一定浓度，将该溶液加热至 50~70℃ 保温 2 小时，然后加入成膜促进剂，搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0040] 使用本发明钝化剂的钝化工艺流程如下：

[0041] 除油(脱脂)——热水洗(两道流动)——活化——水洗(两道)——钝化——水洗——热水洗——干燥。

[0042] 热水洗工序中，采用硅酸钠 20~40 克 / 升、OP-10 乳化剂 3~5 毫升 / 升在 50~70℃ 的温度条件下进行水洗；

[0043] 活化工序，采用氢氟酸 5~10 毫升 / 升，于室温的条件下反应 5~30 秒；

[0044] 钝化工序，采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 1~4 分钟；钝化过程中采用两种络合剂，有机酸络合剂和多羟基醇络合剂配合使用，提高钝化液的稳定性。

[0045] 本发明的铝合金三价铬钝化液的成膜机理：

[0046] 在铝合金表面，通过在酸性溶液中氢离子的扩散，金属铝溶解，使溶液 PH 值升高，形成不溶性的铬酸盐转化膜层。膜层主要成分为铝铬氧化物与氢氧化铬胶体和少量添加剂金属元素等。

[0047] 下面结合具体实施例进一步说明本发明：

[0048] 实施例一

[0049] 制备钝化液：

[0050] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按6 g/L的浓度加适量水溶解，然后加入苹果酸4 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇4 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至50℃保温2小时，然后加入硝酸镍3 g/L搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0051] 钝化工艺：

[0052] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠20克/升、OP-10乳化剂3毫升/升在50℃的温度条件下进行水洗；采用氢氟酸10毫升/升，于室温的条件下反应5秒进行活化；再次两道水洗；采用实施例钝化剂，在室温的条件下钝化2分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0053] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达72小时，腐蚀面积小于3%。

[0054] 实施例二

[0055] 制备钝化液：

[0056] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按8 g/L的浓度加适量水溶解，然后加入草酸6 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇3 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至55℃保温2小时，然后加入硝酸镍2 g/L搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0057] 钝化工艺：

[0058] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠40克/升、OP-10乳化剂3毫升/升在60℃的温度条件下进行水洗；采用氟酸10毫升/升，于室温的条件下反应20秒进行活化；再次两道水洗；采用本实施例钝化剂，在室温的条件下钝化1分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0059] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0060] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达96小时，腐蚀面积小于3%。

[0061] 实施例三

[0062] 制备钝化液：

[0063] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按6 g/L的浓度加适量水溶解，然后加入草酸4 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇4 g/L，搅拌溶解，加水至1L，将溶液加热至60℃保温2小时，然后加入硝酸镍3 g/L搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0064] 钝化工艺：

[0065] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠25克/升、OP-10乳化剂4毫升/升在70℃的温度条件下进行水洗；采用氟酸7毫升/升，于室温的条件下反应30秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化4分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0066] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0067] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达118小时，腐蚀面积小于3%。

[0068] 实施例四

[0069] 制备钝化液：

[0070] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按 10 g/L 的浓度加适量水溶解，然后加入草酸 8g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇 5 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至 65℃ 保温 2 小时，然后加入硝酸钠 1 g/L 搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0071] 钝化工艺：

[0072] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠 40 克 / 升、OP-10 乳化剂 5 毫升 / 升在 50℃ 的温度条件下进行水洗；采用氢氟酸 10 毫升 / 升，于室温的条件下反应 10 秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 1 分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0073] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0074] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准 GB/T10125-1997 《人造气氛腐蚀试验 - 盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达 88 小时，腐蚀面积小于 3%。

[0075] 实施例五

[0076] 制备钝化液：

[0077] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按 3 g/L 的浓度加适量水溶解，然后加入草酸 2 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇 3 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至 50℃ 保温 2 小时，然后加入硝酸镍 2 g/L 搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0078] 钝化工艺：

[0079] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠 20 克 / 升、OP-10 乳化剂 5 毫升 / 升在 50℃ 的温度条件下进行水洗；采用氟酸 5 毫升 / 升，于室温的条件下反应 30 秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 3 分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0080] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0081] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准 GB/T10125-1997 《人造气氛腐蚀试验 - 盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达 102 小时，腐蚀面积小于 3%。

[0082] 实施例六

[0083] 制备钝化液：

[0084] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按 5 g/L 的浓度加适量水溶解，然后加入草酸 3 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇 6 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至 70℃ 保温 2 小时，然后加入硝酸镍 3 g/L 搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0085] 钝化工艺：

[0086] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠 10 克 / 升、OP-10 乳化剂 3 毫升 / 升在 70℃ 的温度条件下进行水洗；采用氟酸 8 毫升 / 升，于室温的条件下反应 25 秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 1 分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0087] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0088] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准 GB/T10125-1997 《人造气氛腐蚀试验 - 盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达 72 小时，腐蚀面积小于 3%。

[0089] 实施例七

[0090] 制备钝化液：

[0091] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按 6 g/L 的浓度加适量水溶解，然后加入草酸 4 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇 1 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至 70℃ 保温 2 小时，然后加入硝酸镍 1 g/L 搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0092] 钝化工艺：

[0093] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠 15 克 / 升、OP-10 乳化剂 4 毫升 / 升在 65℃ 的温度条件下进行水洗；采用氟酸 6 毫升 / 升，于室温的条件下反应 26 秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 3 分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0094] 上述钝化后工件的各项工艺参数为：

[0095] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准 GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验 - 盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达 72 小时，腐蚀面积小于 3%。

[0096] 实施例八

[0097] 制备钝化液：

[0098] 选用硝酸铬作为成膜主盐，先将硝酸铬按 10 g/L 的浓度加适量水溶解，然后加入草酸 7 g/L，搅拌溶解，再加入丙三醇 4 g/L，搅拌溶解，将溶液加热至 60℃ 保温 2 小时，然后加入硝酸镍 3 g/L 搅拌溶解，静置后即得钝化液。

[0099] 钝化工艺：

[0100] 钝化工件脱脂，采用硅酸钠 20 克 / 升、OP-10 乳化剂 3 毫升 / 升在 50℃ 的温度条件下进行水洗；采用氟酸 10 毫升 / 升，于室温的条件下反应 30 秒进行活化；再次两道水洗；采用本发明钝化剂，在室温的条件下钝化 2 分钟；然后水洗再热水洗后进行干燥。

[0101] 通过上述处理方法处理得的工件，其表面覆盖一层稍显淡黄色的钝化膜，膜层均匀光亮，依据标准 GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验 - 盐雾试验》方法，中性盐雾试验时间可达 60 小时，腐蚀面积小于 3%。

[0102] 本发明具有以下特点：

[0103] 1. 钝化后形成无色透明薄膜，不改变铝合金零件外观颜色；

[0104] 2. 两类络合剂配合使用，络合剂 1（草酸） $\text{Cr}^{3+}$  络合，又能较好的调节 PH 值，使其稳定在钝化液工作范围内，络合剂 2（丙三醇）与  $\text{Cr}^{3+}$  络合稳定，以便形成均匀的钝化膜。耐蚀性好，可与六价铬钝化相当。中性盐雾试验可达 336 小时以上；

[0105] 3. 安全、无有毒禁用物质；不含六价铬、氟、铅等有毒物质，便于废水处理；

[0106] 4. 优选镍盐促进剂，能够提高钝化膜的耐蚀性，还能促进成膜。

[0107] 应用于铸造铝零件的表面防腐处理，铝合金的耐蚀性有明显提高。在出口产品上进行应用，降低铝合金中铜元素的含量后，经中性盐雾试验，耐蚀性超过了客户的要求，超过 480 小时。

[0108] 由于铝合金密度小、质量轻，该技术的应用可以保证汽车轻量化零部件的防腐效果；并且与同条件的国外铝合金三价铬钝化液相比，价格降低，大幅降低了生产成本。