

黄铜表面植酸钝化膜耐蚀性及其成膜机理

刘仁辉^{1a}, 刘斌斌^{1b}, 喻玺², 杜君峰², 肖翔鹏^{1a}

(1.江西理工大学 a.工程研究院 b.材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000;
2.赣州富尔特电子股份有限公司, 江西 赣州 341000))

摘要: **目的** 通过化学浸泡法在黄铜表面获得植酸钝化膜, 并研究其成膜机理。**方法** 采用硝酸点滴、中性盐雾试验和极化曲线测试, 研究植酸钝化膜的耐蚀性。通过 SEM、XRD 对植酸钝化膜的形貌和组成进行分析, 并测试黄铜试样钝化过程的电位-时间曲线, 推测植酸钝化膜的成膜机理。**结果** 与铬酸盐转化膜对比, 黄铜表面植酸钝化膜的自腐蚀电流密度小于铬酸盐转化膜, 腐蚀速率比重铬酸盐钝化膜小。经测试, 植酸钝化膜的外观平整, 结构致密, 主要成分为植酸盐、 Al_2O_3 和 ZnO 。钝化过程的电位-时间曲线显示, 黄铜试样的电位在前 60 s 从 -0.172 V 迅速升高到 -0.157 V , 随后电位升高的速度逐渐变缓, 在 150 s 后电位变化微小。**结论** 在黄铜表面形成的植酸钝化膜具有良好的耐腐蚀性能。植酸钝化膜的成膜过程分为黄铜表面的溶解和植酸钝化膜的形成两个过程。

关键词: 黄铜; 钝化膜; 植酸; 成膜机理

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0197-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.031

Corrosion Resistance and Film Formation Mechanism of Phytic Acid Passivation Film on Brass Surface

LIU Ren-hui^{1a}, LIU Bin-bin^{1b}, YU Xi², DU Jun-feng², XIAO Xiang-peng^{1a}

(1. a. Engineering Research Institute, b. School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Ganzhou Fortune Electronics Co., Ltd, Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT: The phytic acid passivation film were acquired on the brass surface by Chemical immersion technology, and studied the film formation mechanism. The corrosion resistance of the phytic acid passivation film were studied by nitric acid droplet test, Neutral salt spray test and polarization curves. the morphology and components were analysed by SEM and XRD. The potential-time curve were tested in the process of passivation on the brass specimen to speculate the Film-forming mechanism of phytic acid passivating film. Compared with chromate conversion, The corrosion current density of the phytic acid passivation on the brass surface is smaller than that of the chromate conversion film, and the corrosion rate is smaller than the chromate conversion. SEM and XRD results show that the surface of the passivation film is smooth and compact, and the main components are phytate, Al_2O_3 and ZnO . The poten-

收稿日期: 2017-03-15; 修订日期: 2017-04-26

Received: 2017-03-15; **Revised:** 2017-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51561008); 江西省科技厅重点工业项目 (20161BBE50030)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of China (51561008) and Key Industrial Projects of Jiangxi Science and Technology Department (20161BBE50030)

作者简介: 刘仁辉 (1985—), 男, 硕士, 实验师, 研究方向为金属表面腐蚀与防护研究。

Biography: LIU Ren-hui (1985—), Male, Master graduate, Experimenter, Research focus: metal surface corrosion and protection.

通讯作者: 肖翔鹏 (1985—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为有色金属制备及性能研究。

Corresponding author: XIAO Xiang-peng (1985—), Male, Doctor graduate, Lecturer, Research focus: preparation and properties of nonferrous metals.

tial-time curve show that the brass sample potential rise rapidly from -0.172 V to -0.157 V in the 60 s in the process of passivation. Then the speed of the potential rise gradually slow, finally, potential changes in tiny after 150 s. The phytic acid passivation film on the brass surface has good corrosion resistance, the process of film formation of phytate passivation film included two processes: dissolution of brass surface and formation of phytic acid passivation film.

KEY WORDS: brass; passivation film; phytic acid; film formation mechanism

黄铜具有良好的导电性、导热性,且强度高,易于加工,目前应用非常广泛。黄铜因标准电极电势较正,一般情况下比较耐腐蚀,然而当其长期暴露在大 气及酸碱环境中会出现表面发暗、发黑等变色现象,若不进行防护,将会直接影响其表面色泽和其他性能^[1-2],因此需要对其表面进行防腐处理。目前最成熟的钝化方式是重铬酸盐或铬酐处理,但铬化处理产生的废液中含有毒性较大的 Cr^{6+} ,排放后将危害人类健康及破坏环境^[3]。近年来,开发性能优良、绿色环保的无铬钝化剂成为一个研究热点。

植酸分子结构中包含 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸酯基,它们极易与金属阳离子反应形成稳定的络合物,而且未参与反应的磷羟基之间可通过氢键或者脱水反应而连接,最终形成高交联密度的网状结构的植酸或植酸盐钝化膜,膜层能对金属表面起到有效的缓蚀作用。目前,行业内已有许多学者研究植酸在金属表面防护中的应用^[4-9]。张庆芳等人^[10]将镁合金置于以植酸为主要成膜物质的混合溶液中进行表面处理,结果显示在镁合金表面形成了一层致密的膜层,该钝化膜的形 成能有效提高其表面的耐腐蚀性,经 XRD 检验显示该膜层的主要成分为 $\text{MgH}_{10}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 和 CeO_2 。王海人等^[11]在特定的工艺条件下用植酸钝化液处理 316L 不锈钢,通过动电位扫描、SEM 观察及 FT-IR 测试表明,在不锈钢表面形成了致密的植酸转化膜,该膜层能够显著提高其表面的耐蚀性能。但目前对植酸在金属表面的成膜机理研究较少。赵地顺等^[12]发现 0.01%植酸盐溶液对锌锰干电池有良好的缓蚀作用,采用循环伏安仪和交流阻抗法研究了其缓蚀机理,得出植酸盐在金属表面形成了一层保护膜,该膜层吸附在金属表面改变了其电化学过程,进而抑制了金属表面的腐蚀。

本文研究了含植酸的无铬钝化液在黄铜表面的应用,以植酸、过氧化氢、硼酸等为主要成分,在黄铜表面制备了植酸钝化膜,并与传统重铬酸盐钝化膜作比较,研究了植酸钝化膜的耐蚀性,并重点讨论了植酸钝化膜的成膜机理。

1 试验材料及方法

实验材料: HA172-2.5-1 复杂铝黄铜,规格为 20

mm×30 mm×0.2 mm,所用试剂皆为分析纯,溶剂为去离子水。

工艺流程:备料→除油→冲洗→酸洗→冲洗→化学抛光→冲洗→钝化→冲洗→吹干。

实验方法:先将黄铜样品依次经过碱性除油液、10% (质量分数) 稀硫酸处理,然后清洗干净,再经抛光液化学处理,使样品表面平滑光亮,清水洗涤干净,最后将黄铜样品置于钝化液中浸泡处理,清洗后吹干。

2 结果与讨论

2.1 植酸钝化液配方的确定

通过正交试验,确定了无铬钝化液的组成及工艺条件:植酸 (质量分数 50%) 2~12 mL/L,过氧化氢 (质量分数 30%) 10~40 mL/L,硼酸 1~7 g/L,聚乙二醇 2~15 mL/L,添加剂 1~5 g/L,钝化温度 20~40 °C,钝化时间 30~80 s, pH (用硫酸或氢氧化钠调节) 3~4。

然后通过单因素试验,确定了最佳植酸钝化工艺,并在黄铜样品表面制备了钝化膜,再利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察黄铜样品表面植酸钝化膜的微观结构。图 1 为黄铜表面植酸钝化膜微观形貌。

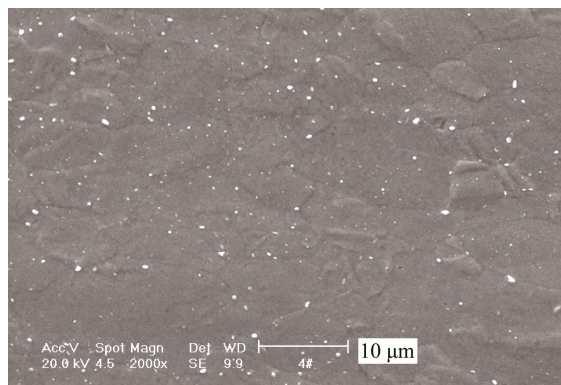


图 1 黄铜表面植酸钝化膜微观形貌

Fig.1 SEM image for Phytic Acid Passivation Film on Brass Surface

SEM 结果显示,黄铜样品表面形成了一层钝化膜,膜层外观平整、结构致密、无微裂纹,其中有白色的小斑点,可能是 Al_2O_3 或 ZnO 沉积物,植酸钝化膜对黄铜基体表面覆盖良好。

2.2 植酸钝化膜耐蚀性检测

本研究采用硝酸点滴测试和极化曲线试验对黄铜表面植酸钝化膜的耐蚀性能进行检测,并与未钝化黄铜试样、传统的重铬酸盐钝化膜进行比较。传统的重铬酸钠钝化工艺为:100~150 g/L 重铬酸钠,5~10 g/L 硫酸,4~7 g/L 氯化钠,室温钝化 3~8 s。

2.2.1 硝酸点滴测试

硝酸溶液滴在黄铜表面一定时间后有气体冒出,因此可根据液滴中产生气泡时间的长短来判断钝化膜质量。依据 QJ 标准规定,在室温下将 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的硝酸溶液滴在黄铜试样表面,用秒表记录其产生第一个气泡所经历的时间。硝酸溶液滴至表面开始计时,冒出第一个气泡停表,该时间的长短可以反映钝化膜耐蚀性的好坏。每个试样测试 5 次,用这 5 次测试时间的平均值表示该试样的点滴时间。在上述标准中规定,硝酸点滴时间大于 6 s 判为合格。硝酸点滴测试结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,未钝化的黄铜试样在滴入硝酸 2 s 时就出现了第一个气泡,而植酸钝化的黄铜试样耐硝酸点滴时间达 12 s,已高于合格判定标准 (>6 s),经重铬酸盐钝化的黄铜试样耐硝酸点滴时间为 7 s。这表明植酸钝化膜和重铬酸盐钝化膜均提高了黄铜试样的耐蚀性,且植酸钝化膜耐硝酸点滴性能比重铬酸盐钝化膜更出色。

表 1 硝酸点滴测试结果
Tab.1 Nitric acid drip test

钝化膜类型	表面质量	平均点滴时间/s
未钝化	光亮,黄铜本色	2
植酸钝化	光亮,黄铜本色	12
重铬酸盐钝化	光亮,黄铜本色	7

2.2.2 中性盐雾试验

中性盐雾试验可快速测定黄铜表面的耐蚀性。本试验采用未钝化黄铜试样、植酸钝化黄铜试样和重铬酸盐钝化试样,三种试样同时放在中性盐雾箱里进行对比试验。盐雾试验主要条件为:温度 $(35\pm2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $\text{RH}>95\%$,5% NaCl, pH 值 6.5~7.2,试样与垂直面的倾角 $15^\circ\sim35^\circ$,喷嘴压强 $0.7\sim1\text{ kg/cm}^2$ 。

实验时,每 2 h 观察一次试样表面的腐蚀变色情况,当所有试验出现明显褐斑时终止试验。实验后比较试样出现褐色斑点的时间,试验结果如表 2。可知腐蚀初期,试样表面均为光亮、均匀的黄铜本色。随着腐蚀的进行,未钝化黄铜表面在 2 h 后出现许多斑点,颜色不均匀,而钝化处理过的黄铜表面的抗变色性能大大提高,12 h 后植酸钝化后的黄铜试样表面变

为金黄色,有少量褐色斑点产生。重铬酸盐钝化处理的黄铜试样,10 h 后表面有褐色斑点出现。植酸钝化的黄铜抗变色能力稍好于重铬酸盐钝化。

表 2 中性盐雾试验结果
Tab.2 Neutral salt spray test

观察时间/h	未钝化	富植酸钝化	重铬酸盐钝化
2	有许多斑点,颜色不均	无变化	无变化
4	斑点扩大	无变化	无变化
6	表面变色,不光亮	无变化	无变化
8	表面变色,不光亮	无变化	无变化
10	表面变色,不光亮	表面浅金黄色	有少量褐色斑点
12	表面变色,不光亮	金黄色,有少量浅褐色斑点	斑点增多,颜色不均

2.2.3 极化曲线

本试验采用三电极体系,黄铜电极作研究电极,铂电极作辅助电极,饱和甘汞电极作参比电极,电解液是质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,测试在室温下进行。本次试验运用的电化学测量系统型号为 AutolabPG302。测试试样极化曲线参数设置如下:电压范围 $-1.0\sim1.0\text{ V}$,腐蚀面积 1 cm^2 ,扫描速率 2 mV/s 。

对植酸钝化、重铬酸盐钝化和未钝化黄铜试样进行测试后作极化曲线,图 2 为室温下不同黄铜试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。

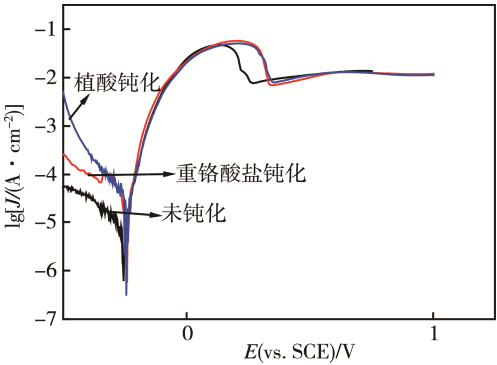


图 2 室温下的极化曲线
Fig.2 Polarization curves at room temperature

极化曲线的自腐蚀电位 E_{corr} 、极化电流密度 J_{corr} 等参数反应了不同黄铜试样的耐蚀性,自腐蚀电位 E_{corr} 从热力学上表征了黄铜试样发生腐蚀的可能性^[13]。从图 2 可以看出,相对于未钝化黄铜试样的自腐蚀电位,经植酸钝化和重铬酸盐钝化的黄铜试样均有明显提高,且植酸钝化处理的黄铜试样与重铬酸盐钝化的黄铜试样的自腐蚀电位增加量相当。在相同的介质环

境中,自腐蚀电位正移越多,膜层越稳定,即经过植酸钝化处理后能明显抑制黄铜表面电化学腐蚀。

表 3 是不同黄铜试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度参数,从表 3 可以比较出,不同黄铜试样的自腐蚀电流密度大小顺序为: J_{corr} (植酸) $<J_{\text{corr}}$ (重铬酸盐) $<J_{\text{corr}}$ (未钝化)。当接上外加电压时,阳极开始溶解而产生自腐蚀电流。因此在阳极上加的电压相同时,阳极腐蚀越小,形成的自腐蚀电流越小,因此可以用自腐蚀电流来表征黄铜的耐蚀性,自腐蚀电流越小,耐蚀性能越好。由表 3 可以知道,植酸钝化膜的耐蚀性能最好。由于自腐蚀电流是因为黄铜的溶解而产生的,所以自腐蚀电流越大,黄铜的溶解速率就越快,因此, $v(\text{植酸})<v(\text{重铬酸盐})<v(\text{未钝化})$,黄铜表面植酸钝化膜的耐蚀性比重铬酸盐钝化膜好。极化曲线结果与硝酸点滴测试的结果一致。

表 3 自腐蚀电位和自腐蚀电流密度参数(室温)
Tab.3 Self-corrosion potential and self-corrosion current parameters at room temperature

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-7} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\lg[J/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$
未钝化	-0.265	6.5615	-6.18
植酸钝化	-0.243	2.7416	-6.56
重铬酸盐钝化	-0.241	3.6559	-6.43

2.2.4 XRD 分析

采用最佳植酸钝化工艺在黄铜试样表面制备钝化膜,然后利用 X-射线衍射仪(XRD)分析黄铜表面植酸钝化膜的物质组成。图 3 为黄铜表面植酸钝化膜 XRD 谱图。

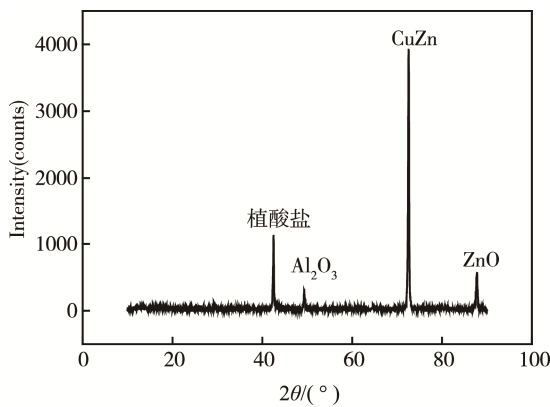


图 3 植酸钝化膜 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern for phytic acid passivation film

从图 3 可以看出,图谱出现了 4 个尖锐的衍射峰,分别在 42°、49°、73°和 88°处,且在 73°处的峰值最高。对比标准图谱卡片,可以得到 XRD 结果为植酸盐、 Al_2O_3 、CuZn 和 ZnO,73°处峰值可能是 CuZn。由于钝化膜较薄,X 射线穿透钝化膜层照射到黄铜基体上,黄铜基体的主要结构是 CuZn。因此,植酸钝

化膜的主要成分可能含有植酸盐、 Al_2O_3 和 ZnO。

2.3 钝化膜成膜过程开路电位测试及成膜机理分析

2.3.1 钝化膜成膜过程开路电位测试

植酸钝化膜在黄铜表面的形成过程是一个电化学过程,以黄铜试样为工作电极,植酸钝化液作电解质溶液。黄铜表面的溶解和植酸钝化膜的形成均会改变电化学反应的电位和电流。因此,通过测试黄铜试样在植酸钝化液中钝化过程的电位-时间曲线,可以推测植酸钝化膜的成膜过程^[14]。

图 4 为植酸钝化液在黄铜表面成膜过程的 $E-t$ 曲线。从 $E-t$ 曲线可以看出,当黄铜试样浸入到植酸钝化液中时,黄铜试样的开路电位迅速升高,前 60 s 电位从 -0.172 V 升高到 -0.157 V,随着反应时间的延长,电位升高的速度逐渐减慢,150 s 后,电位基本不再变化。这说明黄铜试样在植酸钝化液中前 60 s 成膜很快,以成膜为主,60 s 后成膜速度减慢,反应时间到 150 s 后,成膜速率和膜层的溶解速率基本相等,处于动态平衡,但是由于有膜层的溶解,不能形成完好致密的钝化膜,所以黄铜试样在植酸钝化液中的钝化时间为 60 s 为宜。

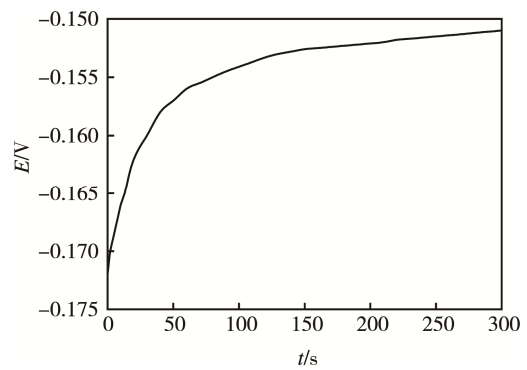
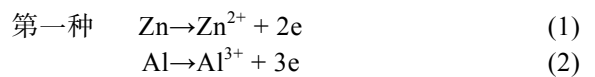


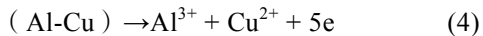
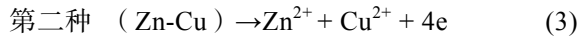
图 4 成膜过程的 $E-t$ 曲线
Fig.4 $E-t$ curve for the film formation process

2.3.2 成膜机理分析

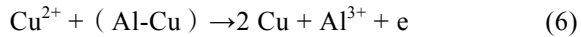
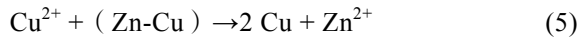
通过研究植酸钝化膜成膜过程的 $E-t$ 曲线,可将植酸钝化膜形成的过程分为:(1)黄铜基体的溶解过程;(2)成膜物质与金属离子结合形成稳定络合物并吸附在基体表面的过程。当黄铜试样置于酸性的植酸钝化液中时,黄铜表面会形成众多腐蚀微电池并发生电化学反应,其中,锌和铝的标准电极电势比铜的更负,微阳极发生腐蚀溶解,微阴极区发生析氢或吸氧反应。

1) 黄铜基体的溶解过程。黄铜表面微阳极区发生氧化反应,放出电子,有两种说法:

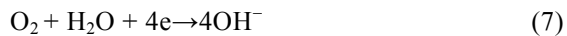




Cu^{2+} 在黄铜表面发生置换反应, 生成铜单质覆盖在黄铜表面:



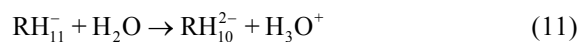
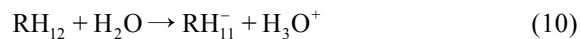
微阴极发生析氢或吸氧的还原反应, 得到电子:



在植酸钝化液中含有 H_2O_2 , 微阴极区还发生 H_2O_2 的还原反应:

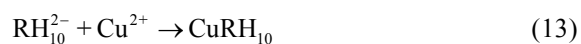


微阴极上发生的这些析氢或吸氧还原反应都导致微阴极区 OH^- 浓度增大, pH 升高。pH 升高后有助于植酸分子水解, 植酸分子水解反应如下:



(注 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3)_6$)

2) 植酸钝化膜的形成。从黄铜基体表面溶解出来的金属离子带正电荷, 钝化液中的 RH_{11}^- 和 RH_{10}^{2-} 等带负电荷, 并且每个植酸分子都具有 6 个磷酸基, 每个磷酸基中的氧原子都有很强的配位能力, 都可以作为配位原子和黄铜表面的金属离子进行螯合。因此, RH_{11}^- 和 RH_{10}^{2-} 等极易与黄铜表面呈正电性的金属离子结合, 在黄铜表面发生化学吸附, 形成植酸盐, 而氢离子则得到电子生成氢气, 反应方程式为:



所形成的植酸盐牢固吸附在黄铜表面, 阻隔了腐蚀介质进一步腐蚀。有文献指出^[15], 植酸与二价金属离子的络合方式如图 5。

同时, 由于植酸分子的六元环有一定的刚性, 存在较大的空间位阻, 影响了植酸分子在黄铜表面的紧密排列, 所形成的钝化膜存在一定的缺陷。当 pH 足够高时,

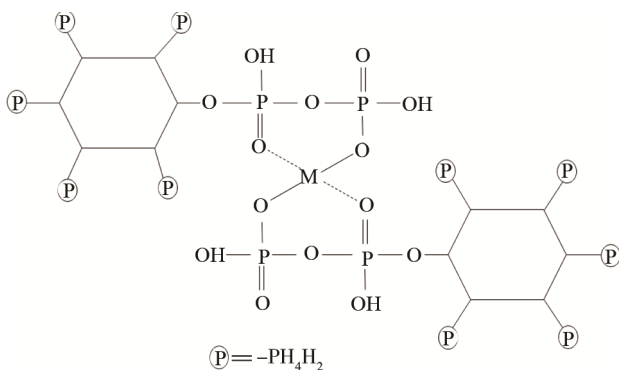


图 5 植酸盐络合物结构

Fig.5 Phytate complexes structure diagram

Zn^{2+} 能与 OH^- 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, Al^{3+} 能与 OH^- 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 沉积在吸附膜的缺陷处, 使钝化膜更加致密, 防止黄铜基体进一步溶解。反应式为:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在空气中干燥失去水分, 氢氧化物转变为氧化物, 以 ZnO 、 Al_2O_3 的形成存在:



因此, 黄铜基体在含有植酸的钝化液中, 经过一系列的氧化还原反应和配位反应, 在黄铜基体表面吸附了一层致密的植酸钝化膜, 钝化膜由植酸盐、 ZnO 和 Al_2O_3 等组成, 与 XRD 检测得出的结果一致。

3 结论

1) 黄铜植酸钝化膜的主要成分为植酸盐、 Al_2O_3 和 ZnO , 且外观平整, 膜层致密, 结构比较完整, 对黄铜基体覆盖性好, 可起到良好保护作用。

2) 植酸钝化膜使黄铜表面的自腐蚀电位大幅向正移, 可有效抑制黄铜基体溶解, 耐硝酸点滴时间符合 QJ 标准规定的合格时间, 且其表面植酸钝化膜的耐蚀性比重铬酸盐钝化膜更优。

3) 植酸钝化膜的成膜机理是黄铜试样首先在钝化液中溶出金属离子, 然后与植酸分子反应形成植酸盐钝化膜覆盖在黄铜基体表面。

参考文献:

- [1] 姚若浩, 杨洁, 窦鹏, 等. 铜材表面钝化剂及钝化处理工艺研究[J]. 江西理工大学学报, 1998, 19(2): 119-125.
YAO Ruo-hao, YANG Jie, DOU Peng, et al. Study on Surface Passivators and Passive Processes Used for Copper Materials[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 1998, 19(2): 119-125.
- [2] 窦鹏, 赵鸿金, 胡海涛, 等. 铜材用 BTA 系复配钝化剂的钝化效果及其机理研究[J]. 江西理工大学学报, 2000, 21(3): 184-188.
DOU Peng, ZHAO Hong-jin, HU Hai-tao, et al. Study on BTA Majored Set of Compound Passivators Used for Copper Material[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2000, 21(3): 184-188.
- [3] 张大全, 陆柱. 各类缓蚀剂开发和应用过程中环境影响的探讨[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(3): 99.
ZHANG Da-quan, LU Zhu. Environmental Effects in Development and Application of Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion & Protection, 1999, 20(3): 99.
- [4] 周和平. 植酸在金属表面处理中的应用[J]. 电镀与环保, 2003, 23(2): 23-25.
ZHOU He-ping. Application of Phytic Acid in Surface

- Treatment[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2003, 23(2): 23-25.
- [5] LIU Jian-rui, GUO Yi-na, HUANG Wei-dong. Study on the Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coating for Magnesium Alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 1536-1541.
- [6] 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 Composite Galvanized Film with Composite Passivation of Phytic Acid/Silance[J]. *Journal of Materials Protection*, 2015, 48(10): 13-15.
- [7] 黄永发, 王艳, 赖学根, 等. 一种新型环保铜箔表面钝化处理工艺研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(2): 14-18.
HUANG Yong-fa, WANG Yan, LAI Xue-gen, et al. A Research on Environmental Protection Surface Passivation New Technology of Copper Foil[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2013, 4(2): 14-18.
- [8] 孔令平, 全贞兰. 植酸和钼酸钠自组装膜对铜表面的缓蚀作用[J]. *青岛科技大学学报*, 2010, 31(2): 133.
KONG Ling-ping, QUAN Zhen-lan. Corrosion Inhibition of Compound SAMs of Phytic Acid and Sodium Molybdate on Cu Surface[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology*, 2010, 31(2): 133.
- [9] 赵立新, 张庆芳, 王明. 镁合金锌系磷酸盐-植酸盐复合转化膜耐蚀性的研究[J]. *电镀与环保*, 2015, 35(5): 32-35.
ZHAO Li-xin, ZHANG Qing-fang, WANG Ming. Investigation on the Corrosion Resistance of Conversion Films Prepared on Magnesium Alloy in Zinc Phosphate-Phytic Acid Solution System[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2015, 35(5): 32-35.
- [10] 张庆芳, 邵忠财, 王明, 等. 镁合金植酸转化膜的制备及其性能的研究[J]. *电镀与环保*, 2014, 34(4): 35-38.
ZHANG Qing-fang, SHAO Zhong-cai, WANG Ming, et al. A Study of Preparation and Performance of Phytic Acid Conversion Coating on Magnesium Alloy[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2014, 34(4): 35-38.
- [11] 王海人, 周洋, 屈钧娥, 等. 植酸在 316L 不锈钢表面的自组装及缓蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2013, 42(4): 83-86.
WANG Hai-ren, ZHOU Yang, QU Jun-e, et al. Research on Self-assembly Behavior and Corrosion Inhibition Performance of Phytic Acid on 316L Stainless Steel Surface[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(4): 83-86.
- [12] 赵地顺, 刘会茹, 徐智策, 等. 植酸盐缓蚀剂及其机理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(2): 334-336.
ZHAO Di-sun, LIU Hui-ru, XU Zhi-ce, et al. Plant Acid Salt Inhibitor and Its Inhibiting Mechanism[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(2): 334-336.
- [13] 岳丽杰, 王龙妹, 朴秀玉, 等. 10PCuRE 耐候钢耐蚀锈层的电化学特征[J]. *稀土*, 2005, 26(5): 56-60.
YUE Li-jie, WANG Long-mei, PIAO Xiu-yu, et al. Electrochemical Characteristics of Rust Layer on 10PCuRE Weathering Steel[J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(5): 56-60.
- [14] 王成, 江峰. LY12 铝合金铝酸盐转化膜及其耐蚀性[J]. *电镀与环保*, 2001, 21(5): 16-18.
WANG Cheng, JIANG Feng. Molybdate Conversion Coatings on LY12 Aluminum Alloy and Its Corrosion Resistance[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2001, 21(5): 16-18.
- [15] CHOTTARD J C, DEPEZAY J C, LEROUS J P. *Chimie Fondamentale*[M]. Paris: ENSIACTE, 1986.