

30CrMnSiA 钢表面镉镀层化学 转化膜的电化学特性

皮志超^{1,2}, 宋宜强¹, 闫江涛¹, 李柱祥², 胡水莲², 周飞¹

(1.南京航空航天大学 航空航天结构力学及控制全国重点实验室, 南京 210016;

2.国营芜湖机械厂, 安徽 芜湖 241007)

摘要: **目的** 通过研究镉镀层绿色化学转化膜的电化学性能, 获得镉镀层最佳绿色化学钝化工艺。**方法** 采用无氰镀镉工艺, 在 30CrMnSiA 钢表面电镀镉。采用植酸和钼酸钠在镉镀层表面进行绿色钝化处理, 构建复合化学转化膜。通过研究钼酸钠浓度、处理时间和植酸浓度对绿色钝化处理镀镉层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中电化学性能的影响, 获得最佳的镀镉层绿色钝化工艺。**结果** 在处理时间为 10 min、植酸的质量分数为 1.0% 的条件下, 当钼酸钠的质量分数增至 3% 时, 开路电压先从 -0.741 9 V 增至 -0.739 7 V 后, 再降至 -0.761 1 V, 电荷转移电阻 R_{ct} 从 2.34 $k\Omega \cdot cm^2$ 增至 8.79 $k\Omega \cdot cm^2$, 腐蚀抑制率从 72.9% 增至 92.8%, 自腐蚀电流密度 J_{corr} 从 81.47 $\mu A/cm^2$ 降至最低值 (6.887 2 $\mu A/cm^2$)。当钼酸钠和植酸的质量分数分别为 2.0% 和 1.0% 时, 随着处理时间的延长, 开路电压从 -0.755 9 V 增至 -0.729 5 V, R_{ct} 先增至 6.68 $k\Omega \cdot cm^2$, 然后降至 5.28 $k\Omega \cdot cm^2$, 自腐蚀电流密度从 16.26 $\mu A/cm^2$ 降至 4.527 $\mu A/cm^2$ 。当钼酸钠的质量分数为 2.0%、处理时间为 10 min 时, 随着植酸浓度的增加, 试样的开路电压从 -0.739 3 V 降至 -0.756 1 V, R_{ct} 先增至 6.68 $k\Omega \cdot cm^2$, 然后降低, 自腐蚀电流密度 J_{corr} 呈现先降至最小值后再增大的趋势。**结论** 与镉镀层相比, 经化学转化膜处理后试样表现为高的开路电压、大的电荷转移电阻和低的自腐蚀电流。得到了耐蚀性好且成本较低的镉镀层表面绿色钝化工艺, 钼酸钠和植酸的质量分数分别为 2.0% 和 1.0%, 处理时间为 10 min。

关键词: 镉镀层; 化学转化膜; 腐蚀; 电化学; 阻抗; 极化曲线

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0307-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.027

Electrochemical Characteristics of Chemical Conversion Film of Cadmium Coating on 30CrMnSiA Steel Surface

PI Zhi-chao^{1,2}, SONG Yi-qiang¹, YAN Jiang-tao¹, LI Zhu-xiang², HU Shui-lian², ZHOU Fei¹

(1. State Key Laboratory of Mechanics and Control for Aerospace Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. State-owned Wuhu Machinery Factory, Anhui Wuhu 241007, China)

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2022-10-13

Received: 2022-04-26; Revised: 2022-10-13

基金项目: 上海航翼高新技术发展研究院有限公司合作项目 (1005-KFA20890)

Fund: Shanghai Hangyi Research Institute of High-tech Development Cooperation Fund (1005-KFA20890)

作者简介: 皮志超 (1986—), 男, 硕士。

Biography: PI Zhi-chao (1986-), Male, Master.

通讯作者: 周飞 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程和锂离子电池相关技术。

Corresponding author: ZHOU Fei (1969-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering and Li-ion battery related technology.

引文格式: 皮志超, 宋宜强, 闫江涛, 等. 30CrMnSiA 钢表面镉镀层化学转化膜的电化学特性[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 307-318.

PI Zhi-chao, SONG Yi-qiang, YAN Jiang-tao, et al. Electrochemical Characteristics of Chemical Conversion Film of Cadmium Coating on 30CrMnSiA Steel Surface[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 307-318.

ABSTRACT: The work aims to obtain the best green chemical passivation process of cadmium plating layers by studying the electrochemical properties of green chemical conversion films of cadmium plating layers. The cadmium coatings were electroplated on the surface of 30CrMnSiA steel through the cyanide-free cadmium plating process, and the green passivation treatment was performed on the cadmium coating on the surface of 30CrMnSiA steel in the solution containing phytic acid and sodium molybdate, then a composite chemical conversion film was constructed on the surface of the cadmium layer. After the effects of sodium molybdate concentration, phytic acid concentration and treatment time on the electrochemical properties of the green passivation cadmium plating layer were studied in 3.5wt.% NaCl solution, the green chemical passivation process of cadmium plating layer was obtained. When the treatment time was 10 min and the concentration of phytic acid was 1.0wt.%, with an increase of 3% in the concentration of sodium molybdate, the open circuit voltage value of the sample first increased from $-0.741\ 9\ \text{V}$ to $-0.739\ 7\ \text{V}$, and then decreased to $-0.761\ 1\ \text{V}$. And the charge transfer resistance R_{ct} value and corrosion inhibition rate also increased from $2.34\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to $8.79\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ and 72.9% to 92.8%, respectively, while its self-corrosion current density J_{corr} first decreased from $81.47\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $6.887\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. If the concentrations of sodium molybdate and phytic acid were 2.0wt.% and 1.0wt.%, respectively, with the increase of treatment time, the open circuit voltage value of the sample increased from $-0.755\ 9\ \text{V}$ to $-0.729\ 5\ \text{V}$. Its R_{ct} value first increased to $6.68\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, and then decreased to $5.28\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, while its self-corrosion current density decreased from $16.26\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $4.527\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. When the concentration of sodium molybdate was 2.0wt.% and the treatment time was 10 min, with the increase of phytic acid concentration, the open circuit voltage value of the sample decreased from $-0.739\ 3\ \text{V}$ to $-0.756\ 1\ \text{V}$. And its R_{ct} value first increased to $6.68\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, and then decreased, while the self-corrosion current density J_{corr} value first decreased to the minimum value and then increased. Compared with the cadmium coating, the samples treated with the chemical conversion coating have higher open circuit voltage, larger charge transfer resistance and lower self-corrosion current. The green passivation process for the surface of cadmium coating has good corrosion resistance and low cost concentration. The sodium molybdate and phytic acid are 2.0wt.% and 1.0wt.%, respectively, and the treatment time is 10 min.

KEY WORDS: cadmium coating; chemical conversion film; corrosion; electrochemical; impedance; polarization curve

30CrMnSiA 钢是制造飞机发动机机架、机翼接头、起落架作动筒及螺栓紧固件等常用的高强度钢材,但它在海洋性大气环境中极易腐蚀,造成力学性能的退化^[1-2]。镉镀层作为牺牲阳极性镀层,能够为 30CrMnSiA 钢提供腐蚀防护。如果镉镀层表面不经后续的表面处理,就会很快地被腐蚀消耗,使得镉镀层达不到保护效果^[3-4]。一般来说,牺牲阳极性镀层的防腐蚀能力与其腐蚀方式的关系密切,镀层的局部腐蚀会造成镀层防护能力剧烈恶化,导致基体金属因腐蚀而失效^[5]。在镀层表面进行六价铬钝化或磷化处理,可以使镀层表面的腐蚀机理从局部腐蚀向均匀腐蚀转变。传统的镉镀层钝化工艺采用含六价铬离子的钝化溶液对镉镀层进行处理,使其表面形成耐腐蚀的钝化膜^[3-4]。由于六价铬离子的毒性很强,因此传统的镉镀层钝化工艺会产生有毒废液,将增加企业的废液处理成本,在绿水青山的环保理念下被限制使用。目前,还无取代六价铬离子镉镀层钝化的工艺,开发镉镀层的绿色钝化表面处理工艺符合环保理念。目前,由于较少研究镉镀层绿色化学钝化处理,因此可以将其他金属表面绿色化学钝化工艺应用于镉镀层表面化学钝化处理。

钼和钨与铬的化学性质相似,但它们的离子毒性远低于六价铬离子^[6-7],它们的无机盐能够在金属表

面形成氧化物钝化层,从而提高金属表面的耐腐蚀性。此外,钼酸根、钨酸根在溶液中与氯离子有着竞争吸附作用,从而提高了它对基体的保护作用^[7-10]。Coelho 等^[6]在热镀锌钢表面划痕,以破坏部分锌镀层,研究钼酸钠在抑制镀锌层和低碳钢电偶腐蚀中的作用,发现钼酸钠钝化膜具有一定的自修复能力,能够降低金属表面的腐蚀速度。植酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6$)的全名为肌醇六磷酸,其分子上有 6 个磷酸羧基,对 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ni^{2+} 等常见金属离子均具有较强的络合作用^[11],可以在侵蚀性离子和金属基体之间建立腐蚀保护屏障^[12]。目前,植酸已被广泛用于镁合金^[13]、铝合金^[14]和铁系金属材料^[12,15]的表面耐腐蚀防护。单一的化学转化膜常存在一些缺陷,许多研究者提出了复合化学转化膜的制备方案,即利用有机物与无机盐之间的络合和黏附特性,以及金属表面在无机盐溶液中氧化成膜,形成有机/无机复合化学转化膜。此类复合型化学转化膜具有附着力强、耐腐蚀性能好、自氧化性等优势。目前,植酸、钼酸盐及一些稀土元素复配的钝化溶液有望取代六价铬溶液^[7,16-21]。

文中利用无氰镀镉工艺,在 30CrMnSiA 合金结构钢圆片表面电镀制备镉镀层,采用植酸与钼酸钠复配溶液在镀镉层表面制备化学转化膜,以提高镉镀层

的耐腐蚀性。采用电化学工作站分别探究复配溶液中的钼酸钠浓度、植酸浓度及转化时间对镀镉钢材在 NaCl(3.5%, 文中均指质量分数)溶液中的开路电压、电化学阻抗谱和动电位极化曲线的影响, 以期获得优异的镉镀层绿色钝化工艺。

1 实验

1.1 镀层制备

这里使用的化学试剂包括氢氧化钠、氯化铵、乙二胺四乙酸、氨三乙酸、十二烷基硫酸钠、硫脲、去离子水、植酸、无水乙醇、钼酸钠、氯化钠等。制备镉镀层的基体材料为 $\phi 30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的 30CrMnSiA 钢圆片。其中, 30CrMnSiA 的主要成分如表 1 所示。30CrMnSiA 圆片钢材的处理步骤: 依次采用 400[#]、800[#]、1000[#]和 2000[#]砂纸进行手工打磨; 将打磨好的圆片放入酒精溶液中, 利用超声波清洗 5 min, 取出后使用无尘纸擦干, 并放入干燥箱中备用。在电镀时, 将圆片的一面连接至铜导线, 用硅橡胶密封, 只露出待电镀的一面, 面积约为 7 cm^2 。

表 1 30CrMnSiA 钢材的主要成分
Tab.1 Main elements of 30CrMnSiA steel

30CrMnSiA	C	Cr	Mn	Si
Mass fraction/%	0.28-0.34	0.80-1.10	0.80-1.10	0.90-1.20

在电镀实验中, 利用磁力搅拌器控制槽内电镀溶液的流动, 利用水浴加热维持电镀过程中所需的温度。在电镀时, 采用 35℃ 的温水进行水浴保温。将钢板与待镀试样置于槽的对面, 并保持平行。电镀电流为阴极电流密度与阴极表面积的乘积, 应在电镀前提前 1 h 开机预热直流电源(3 645 A)。在电镀结束后用流水洗去镀件表面的溶液, 并放入干燥箱中干燥。

1.2 化学转化膜的制备

制备化学转化膜, 溶液由钼酸钠(SM)与植酸(PA)复配而成。含有植酸(质量分数 1%)和钼酸钠(质量分数 2%)的溶液(体积 100 mL)的配制: 用电子天平称取 2 g 钼酸钠, 溶于约 50 mL 去离子水中; 再用移液管取质量分数为 50%的植酸 2 mL 加入溶液中混合, 定标至 100 mL, 即得到最终的钼酸钠-植酸复配溶液。在转化中将试样放入溶液中进行浸泡处理, 以时间为研究变量, 在浸泡后取出样品, 用流水缓缓洗净, 然后放入干燥箱中干燥备用。钼酸钠-植酸化学转化膜的工艺参数设置和各实验试样的编号如图 1 所示。SMTPA-2/10/1.0 表示试样在钼酸钠(SM 质量分数为 2%)、植酸(PA 质量分数为 1.0%)的溶液中处理 10 min。

钼酸钠是一种阳极性缓蚀剂, 能够在金属表面生成一层不溶性氧化物, 使镀层的自腐蚀电位上升。这里使用的化学转化膜制备工艺: 采用钼酸钠(质量分数分别为 1%、2%、3%)、植酸(质量分数为 1%)的表面转化膜制备溶液, 处理时间为 10 min。采用上述工艺参数对 30CrMnSiA 合金结构钢圆片表面的镉镀层进行处理, 将样品分别编号为 SMTPA-1/10/1.0、SMTPA-2/10/1.0、SMTPA-3/10/1.0。利用 LYRA3 GMU-TESCAN 聚焦离子束扫描电子双束电镜对钝化膜进行观察, 并进行 EDS 面扫描分析。

1.3 电化学实验

通过电化学实验测试镀镉试样和经过化学转化膜处理后试样的耐腐蚀性能。利用标准的三电极体系, 分别测试各试样在 NaCl(3.5%)溶液中的开路电压(OCP)、电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线。测试参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂(Pt)电极, 工作电极为待测试的镀镉试样和处理后的镀镉试样, 将绝缘的硅橡胶涂敷在试样表面, 仅露出待测试面, 测试面积为 7 cm^2 。在测试前, 将试样

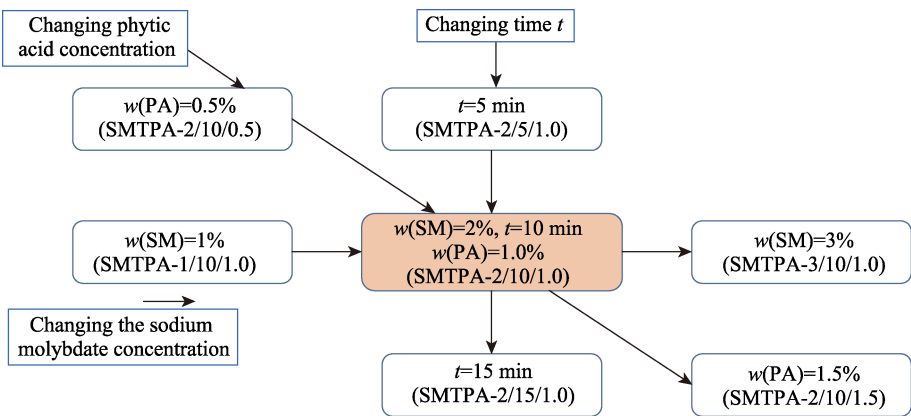


图 1 钼酸钠-植酸化学转化膜制备工艺参数及试样编号
Fig.1 Process parameters and sample numbers for preparation of sodium molybdate-phytic acid chemical conversion films

在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡约 30 min, 将开路电压的测试时间设置为 60 min, 得到试样相对于饱和甘汞电极的电位。电化学阻抗谱的测试频率为 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz, 幅值设置为 10 mV。动电位极化曲线的扫描范围为 -1.4~0.2 V, 扫描速率为 20 mV/min。

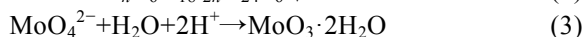
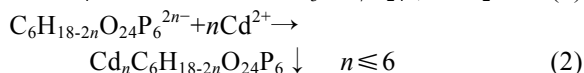
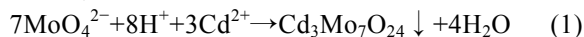
2 结果与讨论

2.1 钼酸盐浓度对镀层化学转化膜耐腐蚀能力的影响

2.1.1 镀层开路电压

30CrMnSiA 钢圆片在镀镉后的外观呈银灰色, 如图 2a 所示。由图 2b 可知, 镉镀层的微观表面为碎尖石状的表面结构。SMTPA-2/10/1.0 试样的典型外观如图 2c 所示, 经处理后镀层的外观从银灰色变为淡淡的彩虹色, 这是因为光在化学转化膜内表面反射后发生了干涉现象。由图 2d 可知, 化学转化膜表面遗传了镉镀层的碎尖石状表面结构, 但出现了一些表面圆整的碎石状结构。化学转化膜表面除了含有镉元

素, 还含有 C、O、P 和 Mo 元素 (图 3)。这表明在化学钝化处理过程中发生了如式 (1) — (3) 所示的化学反应。钼酸根离子与镉离子生成了七钼酸镉沉淀, 植酸电离后会与镉离子形成稳定的不溶性络合物^[22-23]。另外, 钼酸根离子也会生成含水的氧化钼膜沉淀, 这些沉淀化合物附着在镉镀层表面, 提高了镉镀层的耐腐蚀性能。



试样的开路电压测试结果如图 4 所示。由图 4 可知, Cd 镀层的开路电压为 -0.816 0 V, 经化学转化膜处理后试样的开路电压分别为 -0.741 9 V (SMTPA-1/10/1.0)、-0.739 7 V (SMTPA-2/10/1.0) 和 -0.761 1 V (SMTPA-3/10/1.0)。这表明与镉镀层的开路电压相比, 经化学转化膜处理后试样的表面开路电压增大, 且随着钼酸钠浓度的提高呈先增大后减小的趋势。一般来说, 开路电压越大, 越不易发生腐蚀。由此可见, SMTPA-2/10/1.0 试样的耐腐蚀性能最好。

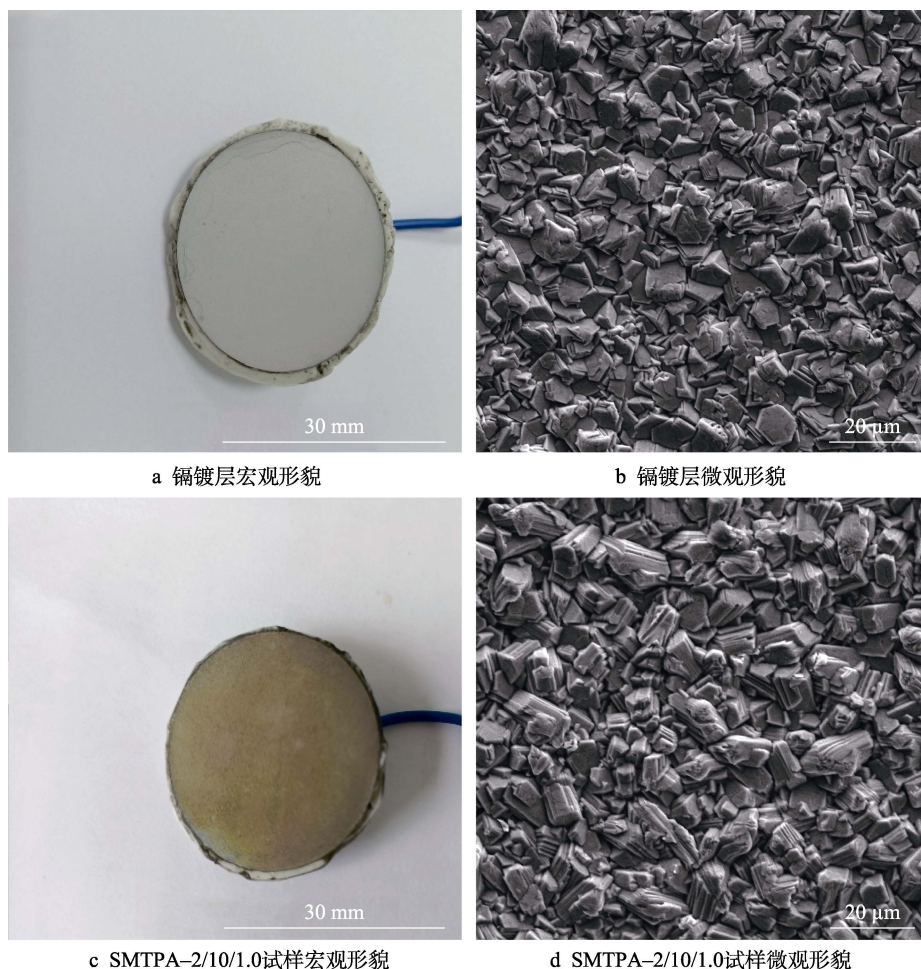


图 2 镉镀层和 SMTPA-2/10/1.0 处理试样的宏观、微观形貌

Fig.2 Macro- and micro-morphologies of cadmium-plated samples and SMTPA-2/10/1.0 treated samples: a) macro-morphologies of cadmium-plated samples; b) micro-morphologies of cadmium-plated samples; c) macro-morphologies of SMTPA-2/10/1.0 treated samples; d) micro-morphologies of SMTPA-2/10/1.0 treated samples

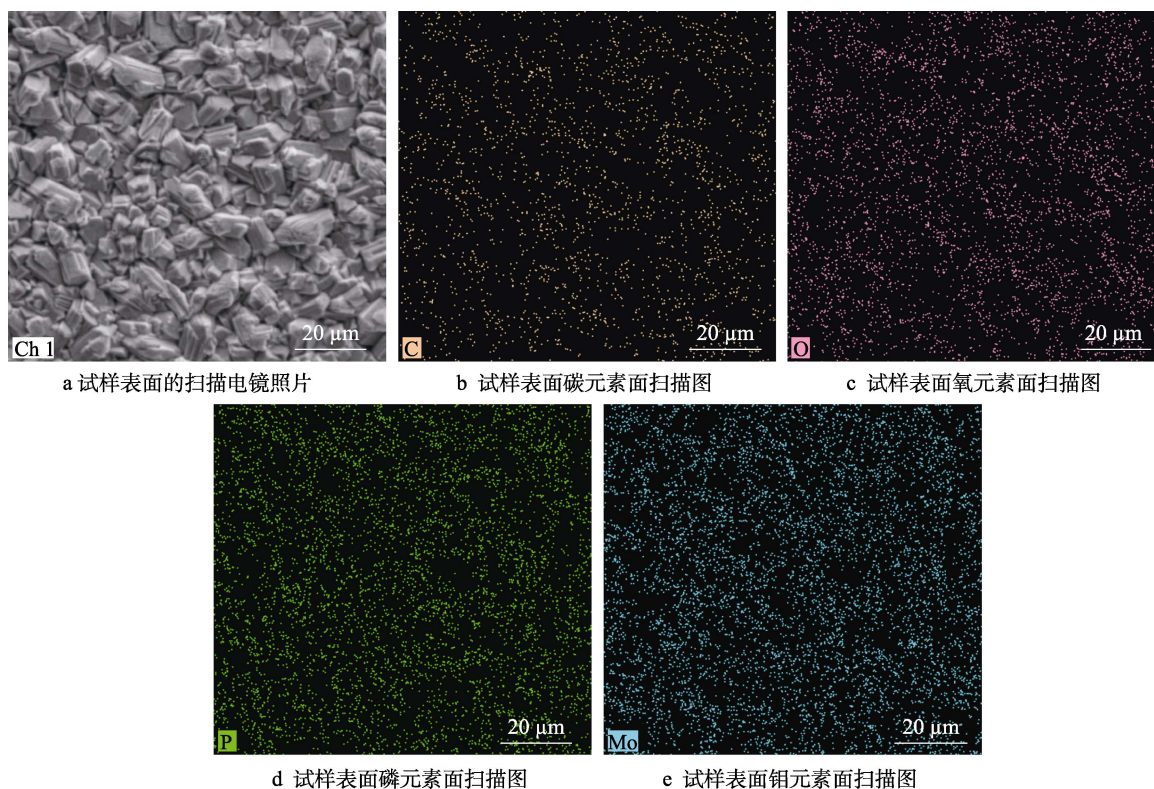


图 3 SMTPA-2/10/1.0 试样的表面形貌及其元素分布扫描图

Fig.3 SEM images of surface and element distribution maps for SMTPA-2/10/1.0 samples: a) SEM image of sample surface; b) carbon element distribution map on sample surface; c) oxygen element distribution map on sample surface; d) phosphorus element distribution map on sample surface; e) molybdenum element distribution map on sample surface

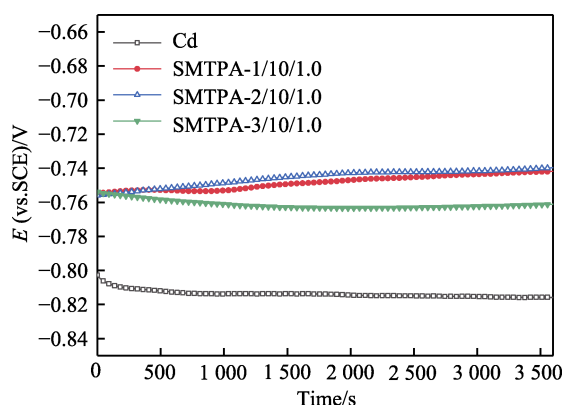


图 4 不同浓度钼酸钠复配溶液处理后的开路电压
Fig.4 Open circuit voltage after being treated with sodium molybdate compound solutions of different concentration

2.1.2 镀层电化学阻抗谱

镀镉的 30CrMnSiA 原始试样和不同浓度钼酸钠复配溶液处理 10 min 后试样的电化学阻抗谱如图 5 所示。从图 5a 可知, 与镉镀层的容抗弧相比, 经化学转化处理后试样的容抗弧半径明显增大。由图 5b 可知阻抗 Bode 图的幅值变化, 在频率为 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz 时, 试样的阻抗随着钼酸钠浓度的降低逐渐减小, 幅值在 10^4 Hz 左右时出现最小值, 这是由测试系统的电感特性所致。阻抗的相位角如图 5c 所示, 一般来说相位角越大, 化学转化膜的隔绝性能越好。由图 5c

可知, 相位角整体上随着钼酸钠浓度的增大而增大, 但是在高频区钼酸钠质量分数为 1% 和 2% 处理试样的相位角高于钼酸钠质量分数为 3% 的相位角。与一些耐蚀性合金镀层相比, 镀镉层及其钝化层的相位角偏低, 呈现耐蚀性镀层长期浸泡或孔蚀的特征^[20]。这是因为在水溶液中电镀时会不断析出氢气, 造成镀镉层表面出现很多微孔, 这些微孔有利于腐蚀溶液在镀层/基底界面上的渗透。另外, 镉镀层经化学转化膜处理后的相位角大于未经处理试样的相位角, 说明镉镀层表面的化学转化膜具有隔绝腐蚀溶液渗入镀层甚至接触基底的能力, 从而提高镉镀层的耐腐蚀性。

镉镀层具有表面腐蚀电池分布均匀的特点, 腐蚀类型为均匀腐蚀, 故采用图 6a 所示的电路作为镉镀层原始试样电化学阻抗谱测试的等效电路模型^[24-27]。等效电路中各元件的物理学含义: R_s 为测试溶液的电阻; R_{po} 为镀层阻碍溶液从表面渗入的孔洞电阻; R_{ct} 为溶液与 30CrMnSiA 钢基材间的电荷转移电阻。 R_{po} -CPE_{po} 时间常数描述了镉镀层的电化学特性, R_{ct} -CPE_{dl} 时间常数描述了基体与溶液反应的电化学特性, 电容分别采用 CPE_{po} 和 CPE_{dl} 这 2 个常相位元件表示。采用钼酸钠-植酸复配溶液处理后, 镉镀层试样的电化学阻抗谱测试等效电路模型如图 6b 所示, 各元件的物理学含义: R_s 为测试溶液的电阻; R_{co} 为表面转化膜的电阻; R_{il} 为镀层的电阻; R_{ct} 为溶液

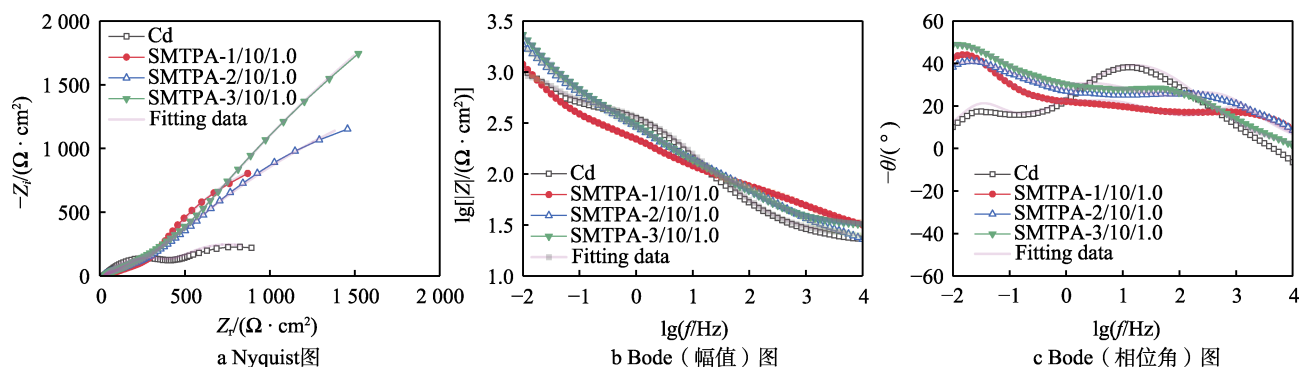


图5 不同浓度钼酸钠的复配溶液处理后样品的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopies of samples when treated with sodium molybdate compound solutions of different concentration: a) Nyquist plot; b) Bode (magnitude) plot; c) Bode (phase angle) plot

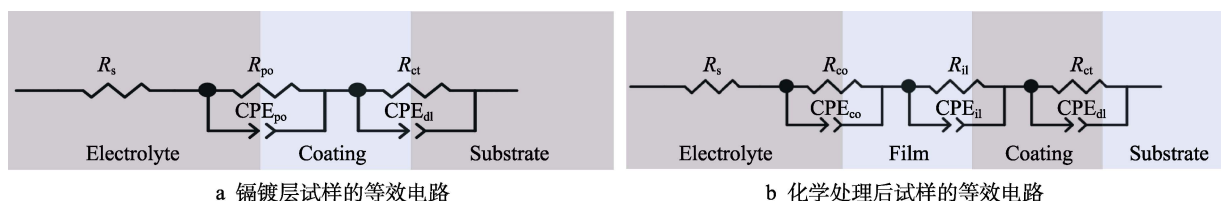


图6 试样在NaCl (3.5%) 溶液中电化学阻抗谱对应的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit diagrams of electrochemical impedance spectroscopy for samples in 3.5wt.% NaCl solution: a) cadmium-plated sample; b) chemically treated sample

与30CrMnSiA 钢基材间的电荷转移电阻; R_{co} - CPE_{co} 时间常数描述了表面转化膜的电化学特性; R_{il} - CPE_{il} 时间常数与镉镀层的电化学特性有关; 时间常数 R_{ct} - CPE_{dl} 反映基体与溶液反应的电化学特性; 电容分别采用 CPE_{co} 、 CPE_{il} 和 CPE_{dl} 常相位元件表示, 描述薄膜表面的非理想电容相应特性, 其阻抗计算见式(4)。

$$Z_{CPE} = 1/[Y_o(j\omega)^n] \quad (4)$$

式中: Y_o 为导纳, $F/(cm^2 \cdot s^n)$; ω 为角频率, rad/s ; n 为 CPE 常数, 表示常相位元件与纯电容的偏离度 ($0 < n < 1$)。如果 $n=1$, CPE 表示纯电容。如果 $n=0$, CPE 表示纯电阻。

拟合结果如表2所示。电荷转移电阻 R_{ct} 是耐腐

蚀性能的重要指标^[27]。从表2可知, 未经处理的镉镀层的电荷转移电阻为 $0.6350 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 经过复配溶液处理后试样的电荷转移电阻 R_{ct} 均大于 $2.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这表明经过表面转化处理后, 镀层的耐腐蚀能力得到增强。随着复配溶液中钼酸钠含量的增加, 试样的电荷转移电阻 R_{ct} 从 $2.34 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增至 $8.79 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。根据表2中的 R_{ct} , 采用式(5)计算各镀层的腐蚀抑制率 η_R ^[21]。

$$\eta_R = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: R_{ct}^0 为镉镀层的电荷转移电阻。由表2可知, 随着复配溶液中钼酸钠含量的增加, 试样表面化

表2 镀镉试样经不同浓度钼酸钠的转化溶液处理后的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.2 EIS fitting results of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate conversion solutions of different concentration

Sample	Cd	SMTPA-1/10/1.0	SMTPA-2/10/1.0	SMTPA-3/10/1.0
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	25.10	27.36	19.82	30.79
$(CPE-Y_o)_{po}, (CPE-Y_o)_{co}/(mF \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s^{-n})$	0.446	0.078 3	1.63	1.56
$(CPE-n)_{po}, (CPE-n)_{co}$	0.653	0.728	0.835	0.800
$R_{po}, R_{co}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	440.16	27.38	105.91	114.52
$(CPE-Y_o)_{il}/(mF \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s^{-n})$		1.76	0.463	0.432
$(CPE-n)_{il}$		0.461	0.537	0.631
$R_{il}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$		367.92	121.52	86.87
$(CPE-Y_o)_{dl}/(mF \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s^{-n})$	9.63	11.1	3.00	2.63
$(CPE-n)_{dl}$	0.800	0.893	0.628	0.586
$R_{ct}/(k\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.635	2.34	6.68	8.79
$\eta_R/\%$	0	72.9	90.5	92.8
$\chi^2/10^{-3}$	3.84	0.488	1.32	0.439

学转化膜的腐蚀抑制率从 72.9%增至 92.8%。从电化学阻抗谱的测试结果来看, 钼酸钠含量最高的 SMTPA-3/10/1.0 试样的耐腐蚀性能最好。

2.1.3 镀层极化曲线

镉镀层及其化学转化膜在 NaCl (3.5%) 溶液中的动电位极化曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 镉镀层的自腐蚀电位为-0.841 V, 表面有化学转化膜的镀层的自腐蚀电位均低于-0.9 V。这可能与强阴极极化过程中的阴极产物有关, 阴极的还原过程破坏了试样表面的氧化物。此外, 将植酸作为阴极性缓蚀剂, 会降低表面的自腐蚀电位^[28]。在极化曲线测试中, 电位是从低到高进行扫描的, 在系统中镀镉层首先被作为阴极。由于化学转化膜中的植酸-镉络合物从镀层表面溶解, 部分镉离子在水解后进入测试溶液中。此时测试系统中的阴极为测试试样, 表面发生的可逆电化学反应见式 (6)。



从图 6 可以看出, 经过化学处理后试样的阳极斜率均高于未经处理镉镀层的阳极斜率, 表明在阳极极化过程中腐蚀速率受到抑制。对极化曲线的阳极和阴极的极化区域进行线性拟合, 并延长得到交点, 可得到自腐蚀电流密度 J_{corr} 、阳极 Tafel 斜率 β_a 和阴极 Tafel 斜率 β_c 。根据式 (7) 可计算镀层的极化电阻。

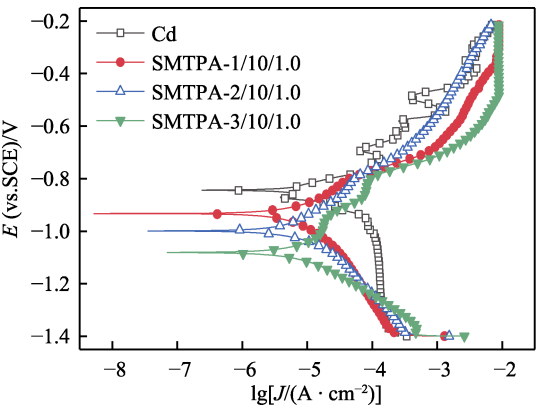


图 7 镀镉试样经不同浓度钼酸钠的转化溶液处理后的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate conversion solutions of different concentration

$$J_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \tag{7}$$

拟合和计算结果如表 3 所示。镉镀层的自腐蚀电流 J_{corr}^0 为 15.74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 绿色钝化处理试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 均低于 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这表明绿色钝化处理试样的表面具有很好的耐蚀性。随着钼酸钠浓度的增加, 绿色钝化处理试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 先从 81.47 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 6.887 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (SMTPA-2/10/1.0), 随后增至 7.289 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (SMTPA-3/10/1.0)。根据式 (8) 计算化学转化膜的腐蚀抑制率 η_i ^[16,29]。

$$\eta_i = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \tag{8}$$

从表 3 可知, SMTPA-2/10/1.0 试样的腐蚀抑制率最大, 为 56.2%。说明当钼酸钠的浓度达到一定值后, 继续增加所带来的防腐作用不明显。与镉镀层的阳极极化斜率 β_a (0.082) 相比, 化学转化膜处理镀层的阳极极化斜率均大于 0.1, 这表明化学转化膜抑制了阳极反应进程。此外, 镉镀层的极化电阻 R_p 为 1.97 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 经化学转化膜处理后试样的极化电阻均增大, 高于 3.6 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明采用化学转化膜处理能提高镀层的极化阻力, 改善镀层的耐腐蚀能力。随着钼酸钠浓度的增大, 试样的极化电阻从 4.69 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 逐渐降至 3.65 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明在钼酸钠的浓度达到一定值后继续增加, 会导致化学转化膜极化阻力的下降, 耐蚀性降低。

从上面的分析可知, SMTPA-2/10/1.0 和 SMTPA-3/10/1.0 的阻抗腐蚀抑制率分别为 90.5%和 92.8%, SMTPA-2/10/1.0 和 SMTPA-3/10/1.0 的极化腐蚀抑制率分别为 56.2%和 53.7%, 表现出相近的开路电压, 以及相似的电化学阻抗谱和极化曲线。这说明当钼酸钠质量分数从 2.0%提高至 3.0%时, 镀层化学转化膜的耐腐蚀能力接近, 并未明显提高, 差异在误差范围内。

2.2 处理时间对镀层耐腐蚀性能的影响

2.2.1 镀层开路电压

当钼酸钠的质量分数为 2%、植酸的质量分数为 1%, 化学转化膜处理时间分别为 5、10、15 min 时, 对应的镉镀层表面化学转化膜样品分别为 SMTPA-2/5/1.0、SMTPA-2/10/1.0、SMTPA-2/15/1.0, 将它

表 3 镀镉试样经不同浓度钼酸钠的转化溶液处理后的动电位极化测试拟合结果
Tab.3 Fitting results of potentiodynamic polarization test of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate conversion solutions of different concentrations

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_i/\%$
Cd	-0.841	15.74	0.082	0.570	1.97	
SMTPA-1/10/1.0	-0.933	8.147	0.173	0.178	4.69	48.2
SMTPA-2/10/1.0	-0.999	6.887	0.132	0.153	4.47	56.2
SMTPA-3/10/1.0	-1.081	7.289	0.112	0.135	3.65	53.7

们在 NaCl (3.5%) 溶液中进行开路电压测试, 结果如图 8 所示。从图 8 可知, Cd 镀层的开路电压为 $-0.816\ 0\text{ V}$, 有化学转化膜试样的开路电压均高于 -0.76 V , 得到明显提高。随着处理时间的延长, 有化学转化膜试样的开路电压从 $-0.755\ 9\text{ V}$ (SMTPA-2/5/1.0) 增至 $-0.729\ 5\text{ V}$ (SMTPA-2/15/1.0)。开路电压越大, 耐腐蚀能力越强, 因此从开路电压测试的角度来看, 处理 15 min 的试样具有优异的耐蚀性。

2.2.2 镀层电化学阻抗谱

镀镉的 30CrMnSiA 钢试样经过不同时间化学转化膜处理后的电化学阻抗谱图如图 9 所示。从 Nyquist 图 (图 9a) 可见, 有化学转化膜试样对应的容抗弧半径比镉镀层的大。从图 9b 可知, 在频率为 10^{-2} ~ 10^4 Hz 时, 阻抗随着处理时间的延长呈逐渐下降的趋势。从图 9c 可知, 在不同化学转化膜处理时间下, 镀层的相位角都高于镉镀层的相位角, 说明化学转化膜具有隔绝腐蚀介质渗入镀层甚至接触基底的能力。利用等效电路 (图 6b) 对电化学阻抗谱进行拟合分析, 结果如表 4 所示。从表 4 可知, 与镉镀层的电荷

转移电阻 R_{ct} 相比, 含有化学转化膜试样的 R_{ct} 均增大。表明经过表面转化膜处理后, 镉镀层的耐腐蚀能力得到增强。随着处理时间的延长, 试样的 R_{ct} 先增大至最大值 ($6.68\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 然后降至 $5.28\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。采用

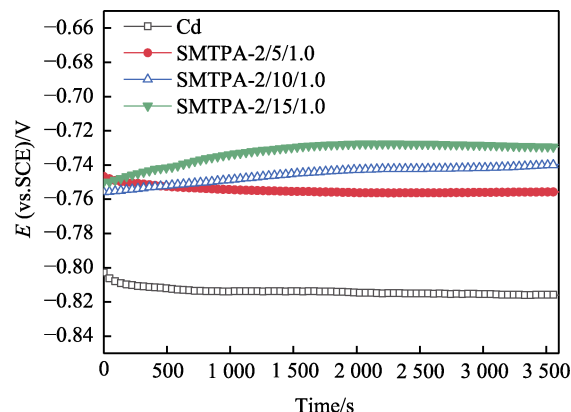


图 8 镀镉试样经钼酸钠-植酸复配溶液处理不同时间后的开路电压

Fig.8 Open circuit voltage values of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate-phytic acid compound solution for different time

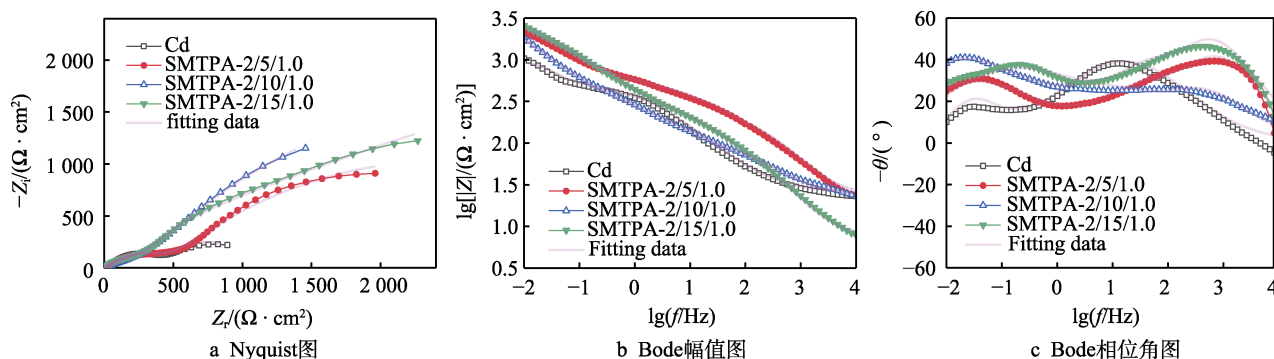


图 9 镀镉试样经钼酸钠-植酸溶液处理不同时间后的电化学阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectroscopy of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate-phytic acid compound solution for different time: a) Nyquist plot; b) Bode (amplitude) plot; c) Bode (phase angle)

表 4 镀镉试样经钼酸钠-植酸复配溶液处理不同时间后的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.4 Fitting results of electrochemical impedance spectroscopy of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate-phytic acid compound solution for different time

Sample	Cd	SMTPA-2/10/1.0	SMTPA-2/10/1.0	SMTPA-2/15/1.0
$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	25.10	22.51	19.82	6.96
$(\text{CPE}-Y_o)_{po}, (\text{CPE}-Y_o)_{co}/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	0.446	0.016 1	1.63	0.041 9
$(\text{CPE}-n)_{po}, (\text{CPE}-n)_{co}$	0.653	0.892	0.835	0.891
$R_{po}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	440.16	70.49	105.91	48.65
$(\text{CPE}-Y_o)_{il}/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$		0.124	0.463	0.110
$(\text{CPE}-n)_{il}$		0.693	0.537	0.997
$R_{il}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$		356.37	121.52	82.11
$(\text{CPE}-Y_o)_{dl}/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	9.63	1.92	3.00	1.11
$(\text{CPE}-n)_{dl}$	0.800	0.585	0.628	0.542
$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	0.635	4.22	6.68	5.28
$\eta_R/\%$		85.0	90.5	88.0
$\chi^2/10^{-3}$	3.84	2.66	1.32	3.32

式 (5) 计算镉镀层及其转化膜的腐蚀抑制率 η_R 。由表 4 可知, 随着处理时间的延长, 试样的腐蚀抑制率先增大到最大值 (90.5%), 然后降至 88%, 表明处理时间为 10 min 的 SMTPA-2/10/1.0 试样具有最大的 R_{ct} 和腐蚀抑制率。这表明处理时间太短, 在镉镀层表面不足以形成完整的化学转化膜; 处理时间过长, 又会导致镀层表面出现微孔腐蚀, 从而降低镀层的隔绝性能。由此可见, 处理时间以 10 min 左右为宜。

2.2.3 镀层动电位极化曲线

镀层经不同时间处理后在 NaCl (3.5%) 溶液中的动电位极化曲线如图 10 所示。由图 10 可知, 处理时间不同的试样的阳极斜率均高于镉镀层的阳极斜率, 表明有化学转化膜的镀层在阳极极化过程中的腐蚀速率受到抑制。如图 10 所示, 采用 Tafel 外推法和式 (7) 进行计算, 相关结果如表 5 所示。由表 5 可知, 与镉镀层的自腐蚀电流密度相比, 不同化学转化膜处理时间的试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 均发生了不同程度的改变, SMTPA-2/5/1.0 试样的 J_{corr} 略微增大, 说明 5 min 的处理时间并不能使镉镀层的耐腐蚀能力得到增强, 甚至会变差。随着处理时间的延长, 试样的自腐蚀电流密度降至 $4.527 \mu A/cm^2$ 。另外, 从

试样的极化电阻来看, 与镉镀层的极化电阻相比, SMTPA-2/5/1.0 试样的 R_p 略微降低。随着处理时间的延长, 有化学转化膜试样的 R_p 逐渐增大, 说明 5 min 的处理时间不能使镉镀层的耐腐蚀能力得到增强, 在处理时间为 10、15 min 时镀层表现出良好的耐腐蚀能力。

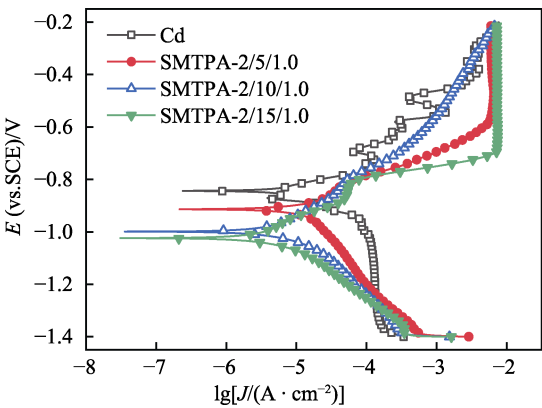


图 10 镀镉试样经钼酸钠-植酸复配溶液处理不同时间后的极化曲线
Fig.10 Polarization curves of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate-phytic acid compound solutions for different time

表 5 镀镉试样经钼酸钠-植酸复配溶液处理不同时间后的动电位极化测试拟合结果
Tab.5 Fitting results of potentiodynamic polarization test of cadmium-plated samples treated with sodium molybdate-phytic acid compound solution for different time

Sample	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$	$\eta_i/\%$
Cd	-0.841	15.74	0.082	0.570	1.97	
SMTPA-2/5/1.0	-0.913	1.626	0.080	0.278	1.66	-3.3
SMTPA-2/10/1.0	-0.999	6.887	0.132	0.153	4.47	56.2
SMTPA-2/15/1.0	-1.025	4.527	0.090	0.229	5.71	71.2

2.3 植酸浓度对镉镀层耐腐蚀性能的影响

2.3.1 镀层开路电压

当钼酸钠的质量分数为 2%、处理时间为 10 min 时, 分别采用植酸的质量分数为 0.5%、1%、1.5% 的溶液对镉镀层进行化学转化膜制备, 其对应的样品分别记为 SMTPA-2/10/0.5、SMTPA-2/10/1.0、SMTPA-2/10/1.5。试样在 NaCl (3.5%) 溶液中的开路电压变化曲线如图 11 所示。由图 11 可知, Cd 镀层的开路电压低于有化学转化膜试样的开路电压。随着植酸浓度的增加, 试样的开路电压逐渐降低, 从 -0.739 3 V (SMTPA-2/10/0.5) 降至 -0.756 1 V (SMTPA-2/10/1.5)。其中, SMTPA-2/10/0.5 与 SMTPA-2/10/1.0 的开路电压基本相同, 均高于 SMTPA-2/10/1.5 的开路电压。这说明植酸浓度高的复配溶液可能对镉镀层表面化学转化膜的耐腐蚀性造成不利影响。由于开路电压越大, 耐腐蚀能力越强, 因此当植酸的质量分数为 0.5% 和 1% 时, 有化学转化膜的镀层具有更强的耐腐蚀性。

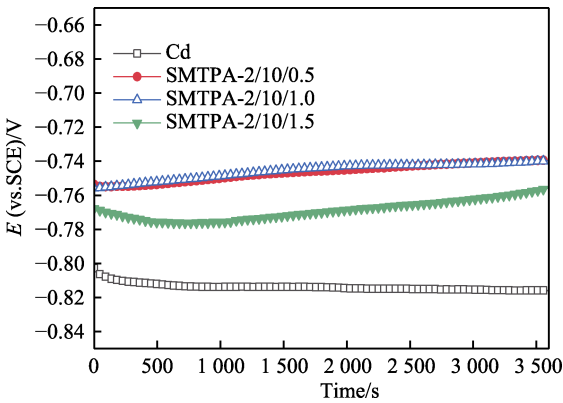


图 11 镀镉试样经不同植酸浓度的复配溶液处理后的开路电压

Fig.11 Open circuit voltage of cadmium-plated samples treated with phytic acid compound solutions of different concentration

2.3.2 镀层电化学阻抗谱

经不同浓度植酸的复配溶液处理后, 镀镉试样的电化学阻抗谱如图 12 所示。由图 12a 可知, 化学转

化膜处理试样的容抗弧半径均不同程度地提高。由图 12b 可知, 低频区阻抗幅值随着植酸浓度的增加而增大, 所有试样均在 10^4 Hz 左右时出现由测试系统电感特性引起的最小阻抗值。由相位角的变化情况(图 12c)可知, 有化学转化膜试样的相位角整体高于镉镀层的相位角。植酸浓度不同的处理试样的相位角差别不大, 植酸质量分数为 1% 的试样的相位角稍高, 表明在该条件下化学转化膜隔绝腐蚀介质渗入镀层的能力更好。

利用如图 6 所示的等效电路对镀层的电化学阻抗谱进行拟合分析, 结果如表 6 所示。与镉镀层的 R_{ct} 相比, 采用复配溶液处理后的试样具有较高的 R_{ct} 。表明镉镀层经过表面转化处理后, 其耐腐蚀性得到增强。随着植酸浓度的增加, 镉镀层表面化学转化膜的 R_{ct} 呈先升高后降低的趋势, 其中 SMTPA-2/10/1.0 试样的 R_{ct} 最大。这是由于植酸浓度太低, 则辅助成膜的能力不足, 植酸浓度较高时又会引起镀层表面腐蚀的发生。从表 6 可知, 植酸的质量分数为 1.0% 的 SMTPA-2/10/1.0 试样的腐蚀抑制率最高, 为 90.5%。

这表明镉镀层处理溶液中的植酸浓度不宜过高, 植酸浓度过高不仅会腐蚀镉镀层, 使得有效镀层的厚度降低, 还会在镀层被腐蚀时生成氢气, 导致基体出现氢脆的风险。

2.3.3 镀层动电位极化曲线

不同植酸浓度复配溶液处理试样在 NaCl (3.5%) 溶液中的动电位极化曲线如图 13 所示。经化学转化膜处理后, 试样的阳极 Tafel 斜率均高于镉镀层, 表明镉镀层表面化学转化膜在阳极极化过程中的腐蚀速率较低。由表 7 可知, 与镉镀层的自腐蚀电流相比, 不同植酸浓度的复配溶液处理试样的 J_{corr} 都降低了。随着植酸浓度的增加, 有化学转化膜试样的 J_{corr} 呈先降低后升高的趋势, 腐蚀抑制率 η_i 呈先增大后减小的趋势。其中, SMTPA-2/10/1.0 试样的 J_{corr} 最小, 为 $6.887 \mu A/cm^2$, 其腐蚀抑制率 η_i 最大, 为 56.2%。随着植酸浓度的增加, 样品的极化电阻 R_p 呈先增大后减小的趋势。这表明植酸的质量分数为 1.0% 时, 复配溶液的化学转化膜处理效果最好, 能有效地保护镉镀层。

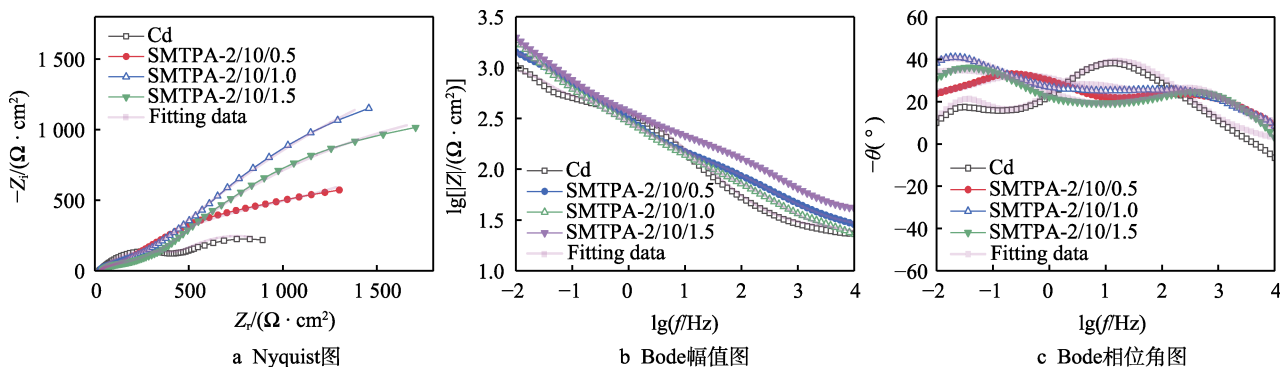


图 12 不同植酸浓度的复配溶液处理后镀镉试样的电化学阻抗谱

Fig.12 Electrochemical impedance spectroscopy of cadmium-plated samples treated with phytic acid compound solutions of different concentration: a) Nyquist plot; b) Bode (amplitude) plot; c) Bode (phase angle) plot

表 6 镀镉试样经不同植酸浓度的复配溶液处理后的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.6 EIS fitting results of cadmium-plated samples treated with phytic acid compound solutions of different concentration

Sample	Cd	SMTPA-2/10/0.5	SMTPA-2/10/1.0	SMTPA-2/15/1.5
$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	25.10	26.19	19.82	39.17
$(CPE-Y_o)_{po}, (CPE-Y_o)_{co}/(mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	0.446	0.014 5	1.63	0.040 5
$(CPE-n)_{po}, (CPE-n)_{co}$	0.653	0.954	0.835	0.800
$R_{po}/(\Omega \cdot cm^2)$	440.16	10.80	105.91	62.06
$(CPE-Y_o)_{il}/(mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$		0.116	0.463	0.618
$(CPE-n)_{il}$		0.802	0.537	0.570
$R_{il}/(\Omega \cdot cm^2)$		44.30	121.52	189.56
$(CPE-Y_o)_{dl}/(mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	9.63	1.60	3.00	2.31
$(CPE-n)_{dl}$	0.800	0.491	0.628	0.608
$R_{ct}/(k\Omega \cdot cm^2)$	0.635	2.67	6.68	4.61
$\eta_R/\%$		76.2	90.5	86.2
$\chi^2/10^{-3}$	3.84	0.918	1.32	0.713

表 7 镀镉试样经不同植酸浓度的复配溶液处理后的动电位极化测试拟合结果
Tab.7 Fitting results of potentiodynamic polarization test of cadmium-plated samples treated with phytic acid compound solutions of different concentration

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
Cd	-0.841	15.74	0.082	0.570	1.97	
SMTPA-2/10/0.5	-1.030	8.599	0.117	0.175	3.54	45.4
SMTPA-2/10/1.0	-0.999	6.887	0.132	0.153	4.47	56.2
SMTPA-2/10/1.5	-1.046	9.569	0.114	0.170	3.09	39.2

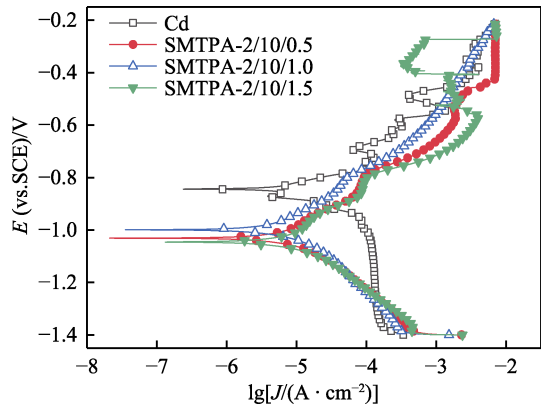


图 13 镀镉试样经不同植酸浓度的转化溶液处理后的动电位极化曲线

Fig.13 Potentiodynamic polarization curves of cadmium-plated samples treated with phytic acid conversion solutions with different concentration

3 结论

1) 随着钼酸钠浓度的增加, 经化学转化膜处理后试样的开路电压先从-0.741 9 V 增至-0.739 7 V, 然后降至-0.761 1 V, 电荷转移电阻 R_{ct} 从 2.34 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增至 8.79 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀抑制率从 72.9%增至 92.8%。自腐蚀电流密度 J_{corr} 先从 8.147 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 6.887 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 随后增至 7.289 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。经钼酸钠的质量分数为 2% 的溶液处理后, 试样的耐腐蚀性较好。

2) 随着处理时间的延长, 有化学转化膜试样的开路电压从-0.755 9 V 增至-0.729 5 V, R_{ct} 先增至最大值 (6.68 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 然后降至 5.28 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 自腐蚀电流密度从 16.26 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 4.527 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当化学转化处理时间为 10 min 以上时, 试样的耐腐蚀性较好。

3) 随着植酸浓度的增加, 试样的开路电压从-0.739 3 V 降至-0.756 1 V, R_{ct} 呈先增至最大值 (6.68 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) 然后下降的趋势, 自腐蚀电流密度 J_{corr} 呈现先降低后升高的趋势。其中, 在植酸的质量分数为 1.0%时, 处理试样的 J_{corr} 最小, 腐蚀抑制率 η 最大, 试样的耐腐蚀性较好。

4) 与镉镀层的电化学性能相比, 经化学转化膜处理后试样的电化学性能变好, 表现为高的开路电压、大的电荷转移电阻、低的自腐蚀电流。其中, 钼酸钠质量分数为 3%的 SMTPA-3/10/1.0 试样的 R_{ct} 最

大 (8.79 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 腐蚀抑制率 η_R 为 92.8%。处理时间为 15 min 的 SMTPA-2/15/1.0 的自腐蚀电流密度 (4.527 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 最小, 基于 J_{corr} 的腐蚀抑制率 η_I 为 71.2%。

参考文献:

[1] 刘天奇, 时新红, 张建宇, 等. 平均应力对 30CrMnSiA 钢多轴疲劳失效的影响[J]. 航空动力学报, 2018, 33(12): 2972-2980.
LIU Tian-qi, SHI Xin-hong, ZHANG Jian-yu, et al. Effect of Mean Stress on Multiaxial Fatigue Failure of 30CrMnSiA Steel[J]. Journal of Aerospace Power, 2018, 33(12): 2972-2980.

[2] 张小明, 闫雅琨, 魏威, 等. 电偶腐蚀引起的 30CrMnSiA 钢力学性能的退化[J]. 应用力学学报, 2017, 34(1): 95-99.
ZHANG Xiao-ming, YAN Ya-kun, WEI Wei, et al. Mechanical Degradation of 30CrMnSiA Alloy Steel Caused by Galvaniccorrosion[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2017, 34(1): 95-99.

[3] 李旭勇, 彭东强, 游丽梅, 等. 钝化工艺对无氰镉-钛合金镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(5): 39-42.
LI Xu-yong, PENG Dong-qiang, YOU Li-mei, et al. Influences of Passivation Processes on the Properties of Non Cyanide Cd-Ti Alloy Coating[J]. Plating & Finishing, 2017, 39(5): 39-42.

[4] 丁亚红, 何军, 谭瑶, 等. 某型飞机管路上镀镉钝化螺母黑斑故障的原因分析[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(15): 1000-1003.
DING Ya-hong, HE Jun, TAN Yao, et al. Cause Analysis on Black Spot Defect of Cadmium-Electroplated and Passivated Nut Used on the Pipeline of an Aircraft[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(15): 1000-1003.

[5] HAMDY A S, DOENCH I, MÖHWALD H. Assessment of a One-Step Intelligent Self-Healing Vanadia Protective Coatings for Magnesium Alloys in Corrosive Media[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(5): 2493-2502.

[6] COELHO L B, FAVA E B, KOOIJMAN A M, et al. Molybdate as Corrosion Inhibitor for Hot Dip Galvanised Steel Scribed to the Substrate: A Study Based on Global and Localised Electrochemical Approaches[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108893.

[7] WU Miao, SHI Jin-jie. Beneficial and Detrimental Impacts

- of Molybdate on Corrosion Resistance of Steels in Alkaline Concrete Pore Solution with High Chloride Contamination[J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109326.
- [8] CHEN Yi-jiang, ZHANG Pei, ZHOU Yong, et al. The Role of WO_4^{2-} on Surface Passivation for Q235 Carbon Steel in Tungstate Solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2020, 67(5): 483-489.
- [9] DA SILVA C G, CORREIA A N, DE LIMA-NETO P, et al. Study of Conversion Coatings Obtained from Tungstate-Phosphoric Acid Solutions[J]. Corrosion Science, 2005, 47(3): 709-722.
- [10] TSAI C Y, LIU J S, CHEN Pei-li, et al. A Roll Coating Tungstate Passivation Treatment for Hot-Dip Galvanized Sheet Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(21/22): 5124-5129.
- [11] GAO Xiang, ZHAO Cai-cai, LU Hai-feng, et al. Influence of Phytic Acid on the Corrosion Behavior of Iron under Acidic and Neutral Conditions[J]. Electrochimica Acta, 2014, 150: 188-196.
- [12] CAO Feng-ting, WEI Jie, DONG Jun-hua, et al. The Corrosion Inhibition Effect of Phytic Acid on 20SiMn Steel in Simulated Carbonated Concrete Pore Solution[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 365-376.
- [13] CHEN Ying-qi, WAN Guo-jiang, WANG Juan, et al. Covalent Immobilization of Phytic Acid on Mg by Alkaline Pre-Treatment: Corrosion and Degradation Behavior in Phosphate Buffered Saline[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 280-286.
- [14] KIM M, CHOI E, SO J, et al. Improvement of Corrosion Properties of Plasma in an Aluminum Alloy 6061-T6 by Phytic Acid Anodization Temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 219-226.
- [15] XIONG Chuan-sheng, LI Wei-hua, JIN Zu-quan, et al. Preparation of Phytic Acid Conversion Coating and Corrosion Protection Performances for Steel in Chlorinated Simulated Concrete Pore Solution[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 275-288.
- [16] HUNG H M, LINH D K, CHINH N T, et al. Improvement of the Corrosion Protection of Polypyrrole Coating for CT3 Mild Steel with 10-Camphorsulfonic Acid and Molybdate as Inhibitor Dopants[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 407-416.
- [17] YEGANEH M, OMIDI M, RABIZADEH T. Anti-Corrosion Behavior of Epoxy Composite Coatings Containing Molybdate-Loaded Mesoporous Silica[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 126: 18-27.
- [18] YANG Shuai-kang, SUN Rui-xue, CHEN Ke-zheng. Self-Healing Performance and Corrosion Resistance of Phytic Acid/Cerium Composite Coating on Microarc-Oxidized Magnesium Alloy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131198.
- [19] OU Jun-fei, CHEN Xing. Corrosion Resistance of Phytic Acid/Ce (III) Nanocomposite Coating with Superhydrophobicity on Magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 145-151.
- [20] CAO Yan-hui, JIN Shao-qiang, ZHENG Da-jiang, et al. Facile Fabrication of ZnAl Layered Double Hydroxide Film Co-Intercalated with Vanadates and Laurates by One-Step Post Modification[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 40: 100351.
- [21] JAVIDI M, OMIDVAR R. Synergistic Inhibition Behavior of Sodium Tungstate and Penicillin G as an Eco-Friendly Inhibitor on Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in NaCl Solution Using Design of Experiment[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 291: 111330.
- [22] 席晓爽. 钢铁基钼酸盐低磷钝化防锈工艺、机理与应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020: 51-57.
- XI Xiao-shuang. Study on Technology, Mechanism and Application of Low Phosphorus Passivation and Rust Prevention of Iron and Steel-Based Molybdate[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020: 51-57.
- [23] 林冰. 模拟碳化混凝土孔隙液中几种有机缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[D]. 北京: 北京化工大学, 2019: 105-126.
- LIN Bing. Study on Inhibition Effect of some Organic Inhibitors on Carbon Steel in Carbonated Simulated Concrete Pore Solutions[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019: 105-126.
- [24] NAVILLE W, MORASSI A L, LEITE D W, et al. Hydrogen Stress Cracking in Power Generator M42 Galvanized Martensitic Carbon Steel Screws[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 56: 257-264.
- [25] ZHAO Qi-yue, ZHAO Jin-bin, CHENG Xue-qun, et al. Galvanic Corrosion of the Anodized 7050 Aluminum Alloy Coupled with the Low Hydrogen Embrittlement CdTi Plated 300M Steel in an Industrial-Marine Atmospheric Environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 382: 125171.
- [26] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20-40.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 20-40
- [27] WANG Hai-xin, YE Yu-wei, WANG Yong-xin. Structure, Corrosion, and Tribological Properties of CrSiN Coatings with Various Si Contents in 3.5% NaCl Solution[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(4): 471-479.
- [28] 于泽腾, 胡会利, 韩雪, 等. 热浸锌层植酸/硅烷复合钝化膜及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2017, 50(5): 45-49.
- YU Ze-teng, HU Hui-li, HAN Xue, et al. Preparation of Phytic Acid/Silane Composite Passivation Coating on Hot-Dip Zinc Sheet and Its Corrosion Resistance[J]. Materials Protection, 2017, 50(5): 45-49.
- [29] XU Wen-hua, HAN En-hou, WANG Zhen-yu. Effect of Tannic Acid on Corrosion Behavior of Carbon Steel in NaCl Solution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(1): 64-75.