

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.005

## 电镀银化学黑化后处理工艺研究

赵博儒<sup>1</sup>, 孙志<sup>2</sup>, 赵健伟<sup>2\*</sup>, 陈智栋<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213000; 2. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

**摘要:** 本文研究了黑化时间、黑化温度和黑化剂浓度对银镀层黑化性能的影响, 确定了一种电镀银化学黑化工艺。该工艺包括以下两步: 第一步将银镀件于室温下在 0.2 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  醇溶液中预黑化 15 min, 第二步在 0.2 mol/L 的  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  溶液中黑化 15 min。进一步利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、交流阻抗等方法对镀银黑化层进行了表征。结果表明, 经黑化后银镀层表面形成一层均匀的、薄的钝化膜; 硫化银粒子分布均匀, 平均粒径约为 65.9 nm, 其自腐蚀电位为 -130 mV, 且黑化后仍保持一定的导电性。

**关键词:** 电镀银; 后处理; 化学黑化; 抗腐蚀性能

**中图分类号:** TQ153.1+6

**文献标识码:** A

## Study on Chemical Blackening Post-Treatment for Electroplated Silver Layer

ZHAO Boru<sup>1</sup>, SUN Zhi<sup>2</sup>, ZHAO Jianwei<sup>2\*</sup>, CHEN Zhidong<sup>1\*</sup>

(1. Changzhou University, College of Materials Science and Engineering, Changzhou 213000, Chian;  
2. Jiaxing University, College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing 314001, China)

**Abstract:** The influence of soaking time, temperature and concentration of blackening agent on the property of the passivated silver coating layer was studied in this paper. The rationalized process and optimized working conditions were determined. The blackening treatment includes two sequential steps. Firstly, the silver plating layer is soaked in 0.2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  alcohol solution for 15 min at a room temperature. Then, the sample is transferred into 0.2 mol/L  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  alcohol solution for another 15 min. The passivated silver-layer with uniform black color was studied intensively by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and AC impedance (AC). The results showed that the thin passivated layer was homogeneous in the microscopic scale, composed of uniform silver sulfide particles with about 65.9 nm diameter. The self-corrosion potential of the sample was -130 mV and the sample still remained in good conductivity.

**Keywords:** silver plating; post-treatment; chemical blackening; corrosion resistance

无氰镀银工艺的完善和拓展具有重要意义, 特别是在工程领域和装饰领域<sup>[1]</sup>。但是, 银镀层在使

收稿日期: 2019-04-16

修回日期: 2019-05-16

通讯作者: 赵健伟, 男, 汉族, 教授, 博士生导师, 研究方向: 电化学, Email: jwzhao@mail.zjxu.edu.cn; 陈智栋: 男, 汉族, 教授, 博士生导师; 研究方向: 应用电化学, Email: zdchen@cczu.edu.cn

用过程中会与空气中的硫化物反应发生变色现象,导致镀件的使用受到一定程度的影响和限制<sup>[2]</sup>。因此,对银镀层的后处理工艺进行了诸多研究。其中,化学黑化是一种简单、易操作、成本低廉的镀银后处理工艺,其关键是在镀银层表面形成一层兼具功能性和修饰性的黑色薄膜,既可以赋予金属保护,又可以给予金属复古的装饰性色泽。

张丽丽等<sup>[3-4]</sup>对银的抗变色性能研究做了综述性总结,着重研究了银在硫化钠溶液中的变色行为,指出硫化银粒子的形成方式、生长过程等会受到表面粗糙度的影响,基体可通过前处理获得适宜的粗糙度,以改善银的抗变色能力。张丽娟<sup>[5]</sup>介绍了其他金属的化学黑化工艺,针对不同的体系分析了黑化工艺的利弊,这对研究银镀层化学黑化工艺提供了一定的参考价值。朱海刚等<sup>[6]</sup>确定了一种电镀银的化学黑化工艺,该工艺将银镀件在80℃下于15 mL/L多硫化铵溶液中不断振动充分反应120 s,可以获得色泽光亮、耐热性较好的黑化银层,但并未对黑化层进行电化学性能表征。周霞<sup>[7]</sup>对镀银层黑化工艺做了研究,其工艺以硫化钾为黑化剂,并添加了缓蚀剂,在60~70℃条件下化学黑化约2 min,在银表层形成了1~2 μm的黑色钝化膜,使得银镀层的抗变色性能得以改善。但是黑化所形成的钝化膜过厚,影响镀件的导电性能,另外银镀层黑化均在加热条件下实施,使得黑化溶液本身具有的严重气味对环境 and 操作者具有显著的影响。

为了获得黑化色泽良好,黑化程度均匀,黑化层性能稳定持久且有一定导电性的钝化保护膜,本文在银镀层的后处理保护方式上开展了系列性研究,通过优化黑化剂浓度、黑化时间、黑化温度等工艺条件,确定了一种方法简便、黑化色泽和均匀度俱佳的工艺条件,并对黑化后的银保护层进行了电化学、形貌观测等研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

将ZHL-02无氰镀银母液(上海谷盈实业有限公司)与水以1:1的体积比例稀释,得到银离子含量为14.3 g/L的工作液;实验中使用KOH溶液调节工作液pH为10.3~10.8。实验用水为一次去离子水,硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )、十二硫醇( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ )、硝酸钾

( $\text{KNO}_3$ )等其他试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

S-4800型扫描电子显微镜(SEM,日立,日本);D8-A25X射线衍射仪(XRD,BRUKER-AXS,德国);DH7001电化学工作站(江苏东华分析仪器有限公司,中国);53X-D型正置金相显微镜(上海光学仪器六厂,中国);JJC-II型接触角测定仪(长春市第五光学仪器有限公司,中国)。

### 1.2 溶液配制

采用 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 配制黑化溶液, $\text{Na}_2\text{S}$ 乙醇溶液浓度分别为0.2、2.0和20.0 mmol/L, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 乙醇溶液浓度分别为0.2、0.8和1.0 mol/L,黑化溶液现配现用。电化学实验使用的电解液为5%的 $\text{KNO}_3$ 溶液。电化学除油配方为:氢氧化钠10~14 g/L,碳酸钠52~58 g/L,磷酸钠52~58 g/L。电解抛光液组成为:硫酸12~16 ml/L,磷酸70~76 ml/L。

### 1.3 实验流程

使用20 mm×35 mm的紫铜片为镀银基底。在40℃条件下用无水乙醇超声洗涤15 min,一次性去离子水洗涤。在45℃加热条件下,电流密度4 A/dm<sup>2</sup>,阴极电化学除油5 min,一次性去离子水洗涤。在45℃加热条件下,电流密度6 A/dm<sup>2</sup>,阳极电解抛光,抛光时观察基底表面状况,当平滑光亮时,取出后用大量去离子水冲洗。在40±1℃水浴加热条件下,电流密度1 A/dm<sup>2</sup>,恒流电镀5 min(镀层厚度约3 μm),并加机械搅拌,搅拌速度为400 r/min,电镀结束取出,洗净,冷风吹干。在此相同条件下电镀一定量的镀件待用。

将待用镀件分别放入不同条件下 $\text{Na}_2\text{S}$ 乙醇溶液和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 乙醇溶液,黑化一定时间后观察镀件色泽及均匀程度变化。

### 1.4 镀层性能测试

电化学表征实验采用三电极体系,工作电极分别为银电极、黑化银电极,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电极;Tafel极化曲线扫描速率为5 mV/s,交流阻抗扫描的频率范围是0.01~10 kHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件优化

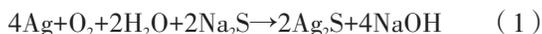
为了确定银镀层在 $\text{Na}_2\text{S}$ 乙醇溶液中适宜的黑化条件,选择恰当的黑化剂浓度,进行不同条件的

工艺实验。经Na<sub>2</sub>S乙醇溶液黑化的银镀层色泽和均匀程度见表1。

表1 黑化温度、时间和Na<sub>2</sub>S浓度对镀层黑化效果的影响

Na <sub>2</sub> S浓度/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	温度/ (±1)°C	时间/ min	外观(色泽、均匀度)
0.2	25	10	黑灰色、均匀
		20	黑灰色略深、均匀
		30	色泽加深,边缘不均
		60	暗黑色,整体较不均
	35	10	黑灰色略深、边缘较不均
	45		色泽加深、边缘较不均
55	黑灰色略深、边缘较不均		
2.0	25	10	黑且泛绿,不均匀
		20	黑且泛红,不均匀
		30	色泽呈红绿色,不均匀
		60	色泽呈红绿色,不均匀
	35	10	黑且泛红,不均匀
	45		色泽呈红绿色,不均匀
55	色泽呈红绿色,不均匀		
20.0	25	10	黑灰色、不均匀
		20	黑灰色略深、不均匀
		30	色泽加深,不均匀
		60	暗黑色,不均匀
	35	10	黑灰色略深、不均匀
	45		色泽加深、不均匀
55	黑灰色略深、不均匀		

在空气中的氧气和水分参与条件下,硫化钠与银发生的反应<sup>[6]</sup>如式(1)所示。



由表1可知,保持黑化液浓度不变,当黑化温度一定时,随着黑化时间的延长,黑化程度增加,同时黑化的均匀度有所下降,黑化时间维持在10~20 min较好。当化学黑化时间一定时,随着黑化温度的上升,黑化程度略增,同时黑化均匀度下降,可见黑化温度在室温下较好。在保持其他条件相同时,随着黑化溶液浓度的增加,黑化程度增加,但是色泽出现花斑状,黑化均匀度越来越差。其中,Na<sub>2</sub>S乙醇溶液浓度为0.2 mmol/L时可以得到较佳的黑化银镀层;因此,银镀件在Na<sub>2</sub>S乙醇溶液中化学黑化的较佳条件是在室温下于0.2 mmol/L Na<sub>2</sub>S乙醇溶液中黑化15 min左右。

但是以Na<sub>2</sub>S乙醇溶液为黑化剂,在温度、浓度较高的情况下控制稍有不妥,就会造成银镀层黑化过度,色泽会出现花斑状,均匀度相应也会下降。因此,为了与Na<sub>2</sub>S黑化银镀层作比较,采用高浓度的C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH乙醇溶液为黑化剂,于不同浓度下进行黑化实验,其结果见表2。

表2 黑化温度、时间和C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH浓度对镀层黑化效果的影响

C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	温度/ (±1)°C	时间/ min	外观(色泽、均匀度)
0.2	25	10	银灰色、均匀
		20	银灰色、均匀
		30	银灰色、均匀
		60	银灰色、均匀
	35	10	银灰色、均匀
	45		银灰色、均匀
55	银灰色、均匀		
0.8	25	10	银灰色、均匀
		20	银灰色、均匀
		30	银灰色、均匀
		60	银灰色、均匀
	35	10	银灰色、均匀
	45		银灰色、均匀
55	银灰色、均匀		
1.0	25	10	银灰色、均匀
		20	银灰色、均匀
		30	银灰色、均匀
		60	银灰色、均匀
	35	10	银灰色、均匀
	45		银灰色、均匀
55	银灰色、均匀		

在空气中的氧气和水分参与条件下,硫醇也可以与银发生反应,反应过程如式(2)所示。



由表2可知,以C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH乙醇溶液为黑化剂,黑化均匀度好,即使在高浓度下黑化效果和低浓度下基本无差别。但是上述样品在色泽上达不到理想的黑化效果。实验中还发现,将样品放置2 d,其色泽逐渐加深,推测是吸附在银镀层表面的C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH与空气中的氧气作用下与银原子结合需要一定时间。然而过长的黑化时间使工作效率下降,影响后处理工艺的实用性。

鉴于银镀层在 0.2 mmol/L 的 Na<sub>2</sub>S 乙醇溶液中黑化色泽度相对较好,在 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 乙醇溶液中黑化可以获得均匀的色泽度,为了进一步改善黑化银镀层的性能,提高工作效率,将 Na<sub>2</sub>S 与 C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>SH 按照一定比例复合,其黑化结果如表 3 所示。

表 3 黑化温度、时间和 Na<sub>2</sub>S 与 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 复合浓度对镀层黑化效果的影响

总浓度/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	温度/ (±1)°C	时间/ min	外观(色泽、均匀度)
0.2 (Na <sub>2</sub> S: C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH= 1:1)	25	10	黑灰色、不均匀
		20	黑灰色略深、不均匀
		30	色泽加深、不均匀
		60	暗黑色、不均匀
	35	10	黑灰色略深、不均匀
			色泽加深、不均匀
45	10	黑灰色、泛绿、不均匀	
		暗黑色、泛绿、不均匀	
2.0 (Na <sub>2</sub> S: C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH= 1:20)	25	10	暗灰色、不均匀
		20	黑灰色加深、不均匀
		30	色泽加深、不均匀
		60	暗黑色、泛绿、不均匀
	35	10	暗黑色略深、不均匀
			色泽加深、不均匀
45	10	暗黑色、泛绿、不均匀	
		暗黑色、泛绿、不均匀	

由表 3 可知,将 Na<sub>2</sub>S 与 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 在乙醇溶液中按照一定比例复合,虽然黑化色泽度有所改善,但是黑化的均匀程度有所下降,在银镀层表面会出现黑色斑点,可能是硫化银粒子在银镀层表面分散不均匀所造成。

基于以上研究,为了继续改善银镀层的黑化色泽及均匀度,采用了两步连续处理工艺。第一步将银镀件于室温下在 0.2 mmol/L 的 Na<sub>2</sub>S 乙醇溶液中黑化 15 min 左右;第二步在 0.2 mol/L 的 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 乙醇溶液中浸泡 15 min,冷风吹干,陈化 12 h 后,得到色泽、均匀度俱佳的银镀层,结果如图 1 所示。

## 2.2 黑化银镀层表征

### 2.2.1 接触角测定

接触角是一种表征表面润湿性的简易方法。未黑化之前银镀层表面接触角为 10±2°,Na<sub>2</sub>S 乙醇溶液预黑化后接触角增大至 23±2°,均表现为亲水性。C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 乙醇溶液黑化后剧增至 111±2°,这是因为 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 在预黑化的银镀层表面组装成膜,表

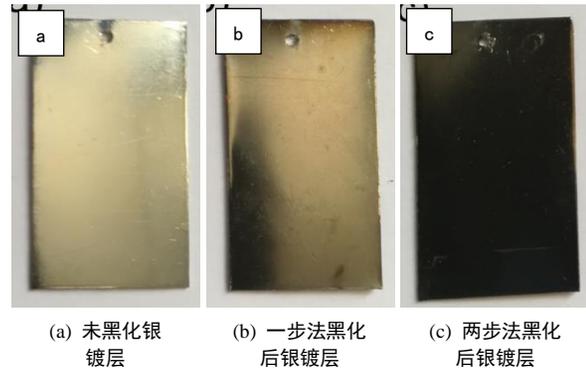


图 1 镀银层黑化处理前后的外观图

现为疏水性<sup>[8]</sup>。

### 2.2.2 黑化银镀层表面形貌分析

由图 1 可见,通过优化电镀银化学黑化工艺条件,获得了亮黑、均匀、稳定的镀银黑化层。这主要是 Na<sub>2</sub>S 所提供的硫源与银发生化学反应的宏观表现<sup>[2]</sup>。图 2 为确定工艺条件下不同放大倍数的镀银黑化层金相显微镜图,在低倍物镜下可以明显看出银镀层表面有硫化银颗粒覆盖。当物镜增至高倍数时,黑化层的颗粒感变强,呈现圆球状或者椭球状,并有着显著的色泽感,分布均匀度较好,这是硫化银粒子在银镀层表面堆积所形成的。

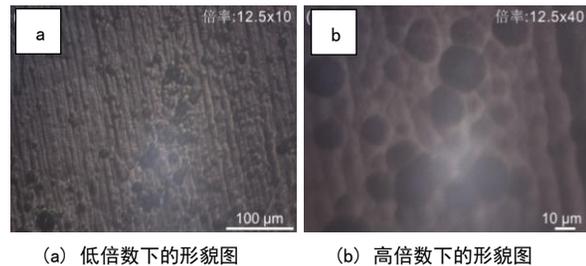
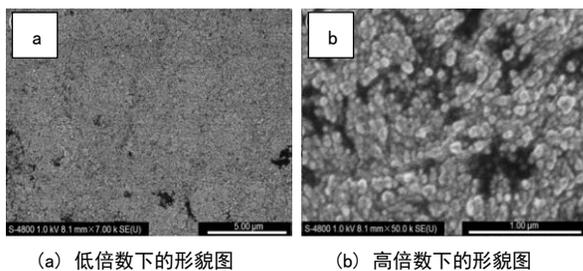


图 2 化学黑化后银镀层的金相显微镜图

为了对黑化银镀层表面形貌做进一步分析,图 3 给出了不同放大倍数下的 SEM 微观形貌图。从中可以看出,硫化银粒子在银镀层表面分布均匀,形成了致密的钝化膜,这对银镀层来说具有一定的保护作用。当放大至五万倍后,可以看到大小相近的硫化银粒子球颗粒堆积重叠,其表面颗粒的平均粒径约为 65.9 nm,而无氰镀银的结晶颗粒平均尺寸约为 20 nm 左右<sup>[9]</sup>,黑化后的平均粒径约为未黑化的 3 倍。但是也存在一些微小的黑色区域块,推测是银镀层表面仍有较小的微观区域未被硫化银粒子覆盖,说明在化学黑化过程中黑化反应在某些

区域进行不完全。



(a) 低倍数下的形貌图 (b) 高倍数下的形貌图

图3 化学黑化银镀层的SEM形貌图

### 2.2.3 化学黑化银镀层的XRD图

图4为确定工艺条件下电镀银化学黑化银镀层的XRD图,测试样品镀层厚度在20 μm左右。可以看出化学黑化银镀层衍射峰的位置与标准空白银镀层衍射峰的位置大致相同<sup>[10]</sup>。

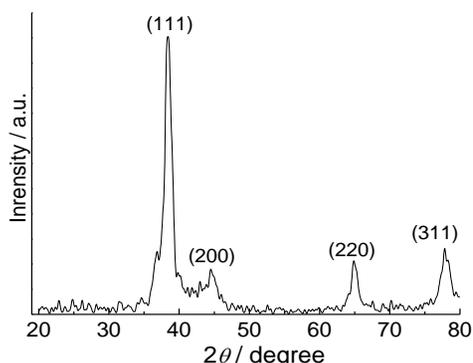


图4 化学黑化银镀层样品XRD衍射图

通过XRD图中所测得的衍射峰半峰宽,可以运用式(3)所示的Scherrer公式<sup>[11]</sup>计算化学黑化银镀层的晶粒尺寸。

$$D_v = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

式中: $D_v$ 为晶面法线方向晶粒尺寸; $K$ 为常数,取值为0.9; $\lambda$ 为入射波长,本实验以CuK $\alpha$ 为射线源, $\lambda \approx 1.5406 \text{ \AA}$ ; $\beta$ 为半峰宽; $\theta$ 为布拉格角。

按照式(3)依次计算出(111)、(200)、(220)和(311)四个面的晶粒尺寸分别为19.7、16.1、12.0和14.3 nm;其尺寸与无氰镀银镀层表面晶粒尺寸也大致相同<sup>[10]</sup>。由此说明,化学黑化所形成的钝化膜较薄,被高能量的X射线所击穿,直接照射到内部银层。根据SEM表征所测得的颗粒尺寸,在银镀层表面所堆积的硫化银颗粒是由多个硫化银晶体积累所形成。

### 2.2.4 抗腐蚀性能

Tafel极化曲线是一种测定金属材料腐蚀速率重要方法,通过Tafel极化曲线可以获得腐蚀电位和腐蚀电流的所对应的关系<sup>[12]</sup>,进一步地可以获得材料的腐蚀速率,腐蚀速率公式<sup>[13]</sup>如(4)所示。

$$C_R = 0.327 \times (M_{i_{\text{corr}}} / n\rho) \quad (4)$$

式中: $C_R$ 为腐蚀速率; $M$ 为金属的原子质量; $n$ 为电化学反应得失电子数; $\rho$ 为金属密度。

为了研究化学黑化银镀层的抗腐蚀性能,对未黑化的银镀层和黑化不同时间的银镀层进行了Tafel极化曲线的测试,结果如图5所示。可以看出,在研究的电位范围内,极化曲线没有出现峰电流,Tafel曲线斜率大致相同,经过黑化处理的银镀层电化学腐蚀过程中阳极反应受到了一定的限制,说明黑化后所形成的硫化银钝化膜对银镀层起到了一定的保护作用。表4为Tafel曲线参数拟合结果,结合表4可以看出,经过黑化的银层,由于钝化膜的形成,其腐蚀电位越来越正,说明发生腐蚀越来越困难;但随着钝化时间的延长,反应达到一定程度,腐蚀电位变化将不会发生大的变化。进一步可以发现腐蚀电流密度越来越小,相应的腐蚀速率也越来越小,说明黑化经过的银镀层一旦发生腐蚀,抗腐蚀性能将会下降<sup>[14]</sup>。

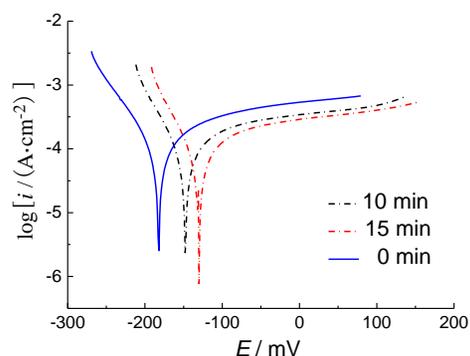
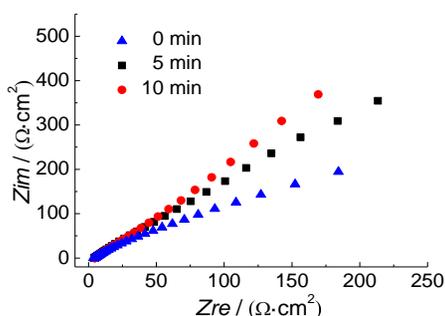


图5 不同黑化时间的银镀层在5%KNO<sub>3</sub>溶液中的极化曲线

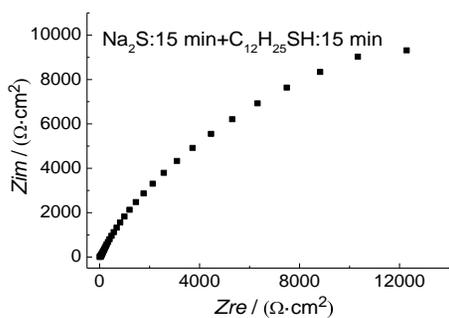
表4 不同黑化时间的银镀层在5%KNO<sub>3</sub>溶液中的电化学参数

黑化时间/min	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$C_R/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
0	-181.9	0.171	$5.76 \times 10^{-4}$
10	-148.1	0.073	$2.46 \times 10^{-4}$
15	-130.0	0.054	$1.82 \times 10^{-4}$

图6为未黑化银镀层和黑化不同时间的银镀层的交流阻抗谱图测试结果。从图6(a)可看出在高频处半圆直径很小,随着低频处直线的出现逐渐被压缩,表现出扩散控制的特征<sup>[15]</sup>。从整体来看,纯银镀层表面电阻较小,黑化后由于钝化膜的形成,银镀层表面的电阻变大,随着黑化时间的延长,生成的钝化膜也越来越厚,对电极表面电化学反应的阻碍也随之增强,所以阻值进一步变大,但是当反应达到一定程度后,阻值的变化就会变小。图6(b)中在十二硫醇浸泡后,整体阻抗发生极大的改变,且高频区出现半圆直径较大,由此可见体系中电荷转移阻值很大,其钝化缓蚀效应进一步改善<sup>[16]</sup>。



(a) 不同黑化时间的银镀层的交流阻抗谱图



(b) 两步法黑化后银镀的交流阻抗谱图

图6 镀银层交流阻抗谱图

### 3 结语

本文经过系列性工艺优化实验,确定了一种电镀银化学黑化工艺,该工艺主要分为两个步骤,第一步:在室温条件下将银镀件于0.2 mmol/L的 $\text{Na}_2\text{S}$ 乙醇溶液中黑化15 min;第二步:在0.2 mol/L的 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 乙醇溶液中黑化15 min。通过该后处理工艺,可以得到黑化度均匀、色泽乌黑、致密、稳定性优良的钝化膜。钝化膜主要由硫化银颗粒重叠堆

积而成,其平均粒径约为65.9 nm,依据XRD测试计算结果的晶体尺寸,可以得知硫化银颗粒是多个晶体粒子累积而成。经过黑化的银镀层与未黑化的银镀层相比,自腐蚀电位提高约-50 mV,且仍保持一定的导电性。从整体上可以给予银镀件乌黑的色泽,又可以改善银镀层的抗变色能力,提高抗腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 刘仁志. 电子电镀技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [2] 杨长江, 梁成浩, 张旭. 银抗变色工艺研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 71-75.
- [3] 张丽丽, 王振尧, 韩薇. 银在硫化钠溶液中的变色行为[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 33-37.
- [4] 张丽丽, 王振尧, 韩薇. 银的变色及抗变色研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(1): 4-10.
- [5] 郭丽娟. 金属的化学黑化[J]. 五金科技, 1997, 3: 22-23.
- [6] 朱海刚, 朱建林. 电镀银黑化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(7): 12-13.
- [7] 周霞. 镀银层黑化工艺研究[C]//中国四川, 电镀、涂料涂装学术年会. 2007.
- [8] 赵健伟, 于化忠, 王永强, 等. 巯基乙胺自组装膜表面润湿性的变化[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(3): 464-468.
- [9] 赵健伟. 温度和电流密度对无氰镀银层微观形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(7): 12-19.
- [10] 高昀莽, 赵健伟. 部分有机物对ZHL-02碱性无氰镀银工艺的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7): 359-364.
- [11] 渡边辙, 陈祝平, 杨光. 纳米电镀[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.
- [12] Mccafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3202-3215.
- [13] 王凤平, 康万利. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [14] 曹辉, 巩位, 王晋伟, 等. 格尔木地区达克罗涂层钢筋的电化学腐蚀研究[J]. 混凝土, 2018, 4: 57-61.
- [15] 崔晓莉, 江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2001, 30(4): 53-61.
- [16] 欧阳维真, 王蕾, 许淳淳. 带锈铁器在海水介质中腐蚀行为的电化学阻抗研究[J]. 桂林理工大学学报, 2008, 28(3): 389-392.