

# 镀锡板表面纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的性能

蒯 珊<sup>1</sup>, 孙晨阳<sup>1</sup>, 汤晓东<sup>1</sup>, 陆伟星<sup>2</sup>, 张千峰<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山 243002;

2. 上海梅山钢铁股份有限公司技术中心, 江苏 南京 210039)

**[摘要]** 为了开发操作简单、钝化效果好的无铬钝化工艺,以钛酸四丁酯作为制备纳米二氧化钛的前驱体,并在此基础上添加含硫硅烷偶联剂双[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(KH858)在镀锡板表面制得纳米钛合物复合有机硅烷转化膜。通过电化学、附着力、抗硫性、中性盐雾试验和原子力显微镜(AFM)等测试对比了空白镀锡板、纳米钛合物单相转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的性能。结果表明:加入硅烷偶联剂 KH858 后的纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的性能相对于纳米钛合物单相转化膜和空白镀锡板的得到明显改善,耐蚀性明显增强,抗硫性测试几乎无硫斑产生,表面形貌变得致密、平滑,具有较好的工业实用价值。

**[关键词]** 转化膜; 纳米钛合物; 硅烷偶联剂; 镀锡板; 耐蚀性; 抗硫性

**[中图分类号]** TG174.46 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2016)02-0021-04

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2016.02.006

## 0 前言

在镀锡板实际生产过程中,为了提高镀锡板的耐蚀性,并防止镀锡板在贮存或涂料烘烤时发生锡层氧化发黄的现象,同时提高镀锡板的抗硫等性能,需要对镀锡板的表面进行钝化处理。目前最常用的钝化方法是采用铬酸盐阴极电解钝化,所得钝化膜的耐蚀性能较好,但是铬酸盐有毒,已被禁用。因此,高耐蚀性、环保型镀锡板表面无铬钝化新工艺成为研究热点。

国内外镀锡板表面无铬钝化的研究主要涉及铬酸盐、钼酸盐、硅酸盐、钛酸盐和植酸等化学转化膜,有机-无机复合无铬钝化的报道相对较少<sup>[1]</sup>。无机组分材料突出的优点是具有高耐磨性和高密度,但较脆且需要高的加工温度;有机组分材料柔韧性好、易机械加工,但耐磨耐热性差。若将二者良好结合,可以优势互补,克服各自的不足<sup>[2]</sup>。溶胶-凝胶工艺简单、能耗较低,是制备有机-无机复合材料的主要方法之一<sup>[3]</sup>。因此,本工作采用溶胶-凝胶法在镀锡板表面制备无铬钝化的复合转化膜,其中主要无机组分为以钛酸四丁酯为前驱体制备的纳米钛氢氧化物,有机组分为双[ $\gamma$ -

(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(KH858)硅烷偶联剂<sup>[4]</sup>,并通过电化学、附着力、抗硫性、中性盐雾试验和原子力显微镜(AFM)等考察了所得复合膜的性能。

## 1 试验

### 1.1 基材前处理

基材为镀锡板,尺寸为 8.0 cm × 4.0 cm × 0.2 cm,前处理流程如下:除油(丙酮; 25 °C, 15 min) → 水洗 1 min → 碱洗(3% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1% NaOH; 25 °C, 5 min) → 去离子水洗 1 min → 热风烘干。

### 1.2 转化膜的制备

(1) 钝化液的配制 将 0.3 mL 钛酸四丁酯加入 10.0 mL 无水乙醇中,搅拌 30 min 后,依次加入 0.6 mL 乙酰丙酮、0.2 mL 醋酸和 0.6 mL 正丁醇,搅拌 30 min 后,添加 0.5 mL 硅烷偶联剂 KH858,充分搅拌 2 h,静置 1 d 后待用。

(2) 转化膜的制备 使用 RDS3 涂料棒将钝化液均匀涂覆在镀锡板表面,在 120 °C 下烘烤 30 s 即得到钝化后的镀锡板。作为对比,配制单一无机钛钝化液[未加 KH858,其余同(1)]并采用相同方法制备转化膜。

### 1.3 测试分析

(1) 钛合物的粒径 采用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度仪对制备的钝化液进行粒径测试,判断钝化液中钛合物的粒径级别。

**[收稿日期]** 2015-08-26

**[基金项目]** 校企产学研联合科技攻关项目(MS2013019)资助

**[通信作者]** 张千峰(1966-),教授,主要研究方向为应用材料化学, E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn

(2) 转化膜的电化行为 采用 CHI660D 三电极体系电化学工作站进行测试,工作电极为面积  $1\text{ cm}^2$  的钝化后镀锡板,参比电极为饱和甘汞电极(SCE) 辅助电极为面积  $1\text{ cm}^2$  铂丝网,腐蚀介质为  $50\text{ g/L NaCl}$  溶液,测试温度为室温。电化学交流阻抗(EIS) 测试的频率范围为  $1.0 \times (10^5 \sim 10^{-2})\text{ Hz}$ , 动电位扫描速率为  $10\text{ mV/s}$ 。电化学 Tafel 极化曲线测试的数据采用电化学工作站附带软件处理,EIS 谱数据采用 Z-SimpWin 等软件拟合。

(3) 转化膜的附着力 参照 GB/T 1720-1979 和 ASTM D3359-02: 在钝化后的镀锡板表面涂覆 PPG 2004-827 环氧酚醛内涂料,在  $205\text{ }^\circ\text{C}$  下烘烤 12 min 后冷却;再在  $185\text{ }^\circ\text{C}$  下烘烤 14 min 后冷却,各重复 2 次;使用漆膜附着力测试仪( $r=0.5\text{ cm}$ ),在镀锡板表面均匀画圆<sup>[5]</sup>,用 3M 胶带粘贴 5 min 后揭开看涂料脱落情况,评价结果分为 7 级。

(4) 转化膜的耐中性盐雾腐蚀性 依据 GB 10125-1997 对转化膜进行中性盐雾试验<sup>[6]</sup>: 试验腐蚀溶液为  $50\text{ g/L NaCl}$  溶液,溶液  $\text{pH}=7.0 \pm 0.5$ ,盐雾箱内温度为  $(35 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ ,沉降量为  $2\text{ mL}/(80\text{ cm}^2 \cdot \text{h})$ ,试样与盐雾架垂直方向成  $30^\circ$  放置,连续喷雾,以出现锈蚀点所用时间为终点来评定转化膜的耐蚀性。

(5) 转化膜的抗硫性能 根据 QB/T 2763-2006,利用含硫氨基酸 L-半胱氨酸盐酸盐模拟硫化条件进行硫化测试:取  $0.5\text{ g L-半胱氨酸盐酸盐}$ 、 $3.6\text{ g 磷酸二氢钾}$ 、 $20.0\text{ g 十二水合磷酸氢二钠}$ 溶于去离子水中,稀释至  $1000\text{ mL}$  静置 4 h 后使用;取钝化后的镀锡板,在其表面涂覆环氧酚醛内涂料(PPG2004-827),在  $205\text{ }^\circ\text{C}$  下烘烤 12 min 后冷却;再在  $185\text{ }^\circ\text{C}$  下烘烤 14 min 后冷却,各重复 2 次;将样板反复折叠后浸没在盛有含硫溶液的情性容器中,加盖密封,溶液距盖内面应在  $5 \sim 7\text{ mm}$ ;将容器置于高压锅内, $121\text{ }^\circ\text{C}$  加热 60 min 后自然降压、冷却,取出样片,洗净、干燥;采用 ARL Advant' X Intellipower 3600 X 射线荧光光谱仪(XRF) 进行定量表征,记未进行高温加热处理所测得的 S 含量为  $w(S_{\text{前}})$ ,处理后所测得的 S 含量为  $w(S_{\text{后}})$ ,作差  $\Delta w(S) = w(S_{\text{后}}) - w(S_{\text{前}})$ ,并比较  $\Delta w(S)$ <sup>[7]</sup>。

(6) 转化膜的表面形貌 采用 CSPM400 原子力显微镜(AFM) 测试表面形貌,测试面积为  $5000\text{ nm} \times 5000\text{ nm}$ ,分析测试点的微观形貌和粗糙度  $R_a$  值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛合物的粒径

钝化液中钛合物的粒径分布见图 1。可见,钝化液

中钛合物的粒径整体处于正态分布,分布范围约在  $30 \sim 910\text{ nm}$ ,其平均粒径约为  $255\text{ nm}$ 。根据测试结果判断钝化液中钛合物为纳米级别。

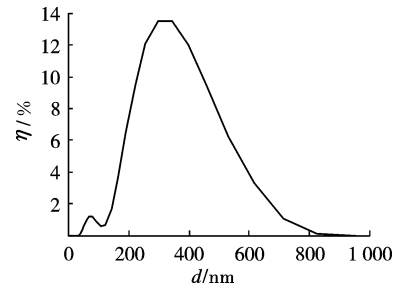


图 1 钝化液中钛合物的粒径分布

### 2.2 转化膜的电化行为

#### 2.2.1 Tafel 极化曲线

空白镀锡板及 2 种转化膜的 Tafel 极化曲线见图 2,拟合数据见表 1。

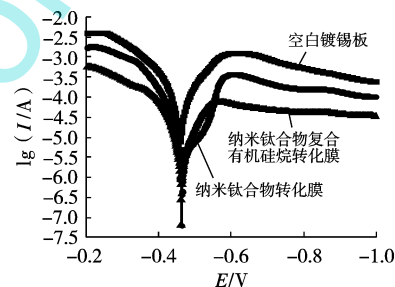


图 2 空白镀锡板及 2 种转化膜的 Tafel 极化曲线

表 1 不同试样的 Tafel 极化曲线数据

试样	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
空白镀锡板	-0.458	$7.452 \times 10^{-5}$	334
纳米钛合物转化膜	-0.465	$4.663 \times 10^{-6}$	2 475
纳米钛合物复合有机硅烷转化膜	-0.468	$1.476 \times 10^{-6}$	2 923

由图 2 和表 1 可以看出:空白镀锡板、纳米钛合物转化膜、纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的自腐蚀电流密度依次减小,纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的比空白镀锡板的减小约 1 个数量级,说明纳米钛合物转化膜具有阻碍腐蚀介质的能力,而有机硅烷 KH858 的加入增强了纳米钛合物转化膜对腐蚀介质的抵御能力;极化电阻同样反映出纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的耐蚀性好于纳米钛合物转化膜和空白镀锡板。

#### 2.2.2 电化学交流阻抗(EIS)

图 3 为空白镀锡板及 2 种转化膜在  $\text{NaCl}$  溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 谱。

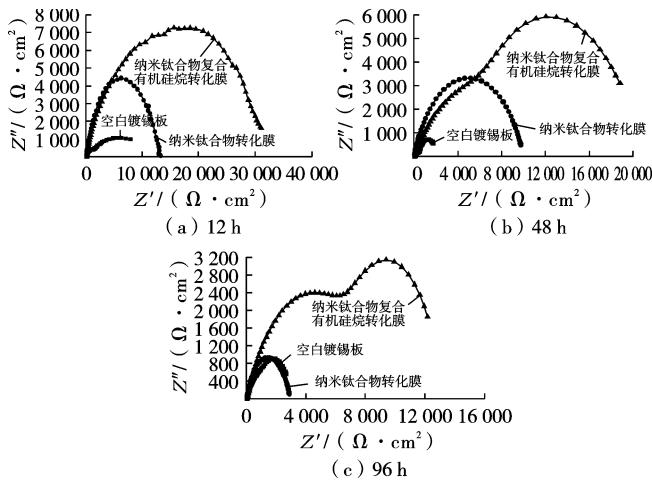


图3 空白镀锡板及2种转化膜在NaCl溶液中浸泡不同时间的Nyquist谱

由图3a可以看出:在浸泡初期,纳米钛合物转化膜及纳米钛合物复合有机硅烷转化膜都有1个容抗弧,其产生的原因可能是由氯离子穿透转化膜即传质过程引起,而空白镀锡板有2个容抗弧,其产生的原因可能是高频区由传质过程引起,低频区由电荷转移过程引起,其平复图半圆半径依次增大,平复图半径与膜层阻抗正相关;纳米钛合物转化膜的容抗弧半径约为空白镀锡板的2倍,加入KH858复配后纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的容抗弧约为空白镀锡板的5倍,表明纳米钛合物转化膜对腐蚀介质具有抵御能力,而加入KH858后腐蚀介质更难渗透膜层接触镀锡板的基板。

由图3b可以看出:纳米钛合物复合有机硅烷转化膜平复图半径约为纳米钛合物转化膜的2倍,为空白镀锡板的5倍;相比于浸泡初期(浸泡12h),纳米钛合物复合有机硅烷转化膜平复图半径减少并不明显,而纳米钛合物转化膜和空白镀锡板的减少较为明显。

由图3c可以看出:浸泡96h的Nyquist谱中,纳米钛合物复合有机硅烷转化膜出现了2个容抗弧,其低频区出现的容抗弧与电荷转移过程有关;随着浸泡时间延长,不同组分的平复图半径继续减小,这与氯离子不断穿过转化膜引起的膜层破坏以及穿过膜层接触基板发生的金属腐蚀有关;尽管膜层阻抗值不断下降,但是纳米钛合物复合有机硅烷转化膜阻抗值仍为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,而纳米钛合物转化膜平复图半径与空白镀锡板大致相同,说明在96h时纳米钛合物转化膜抗腐蚀能力已经与空白镀锡板相当。

图4为空白镀锡板、纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜浸泡96h的交流阻抗等效拟合电路;拟合数据见表2。其中 $R_1$ 为溶液电阻; $R_2$ 为

孔隙电阻; $CPE$ 为常相角元件,表示腐蚀介质与转化膜之间的电容; $R_3$ 为电荷转移电阻; $C_{dl}$ 表示转化膜层与镀锡基板之间的等效电容; $n$ 为弥散指数<sup>[8]</sup>。

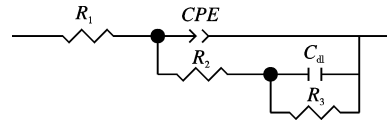


图4 交流阻抗(EIS)等效拟合电路

表2 浸泡96h交流阻抗(EIS)拟合数据

试样	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
空白镀锡板	26.66	$4.350 \times 10^{-4}$	0.668 1	1 953	$2.093 \times 10^{-3}$	1 118
纳米钛合物转化膜	22.94	$1.043 \times 10^{-4}$	0.751 7	2 797	$1.860 \times 10^{-2}$	2 105
纳米钛合物复合有机硅烷转化膜	22.42	$4.005 \times 10^{-5}$	0.641 4	8 545	$8.531 \times 10^{-4}$	4 671

从表2可见:浸泡96h时空白镀锡板、纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的孔隙电阻 $R_2$ 依次增大,说明纳米钛合物转化膜在镀锡板表面可有效抵御氯离子的侵蚀,而当纳米钛合物中加入硅烷偶联剂KH858后,转化膜阻抗大大增加,表明KH858的加入能有效地对氯离子进行阻挡;浸泡96h时纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的电容 $C_{dl}$ 最小<sup>[9]</sup>,说明其测试区域腐蚀面积最小,耐蚀性最好。

### 2.3 转化膜的附着力

参考GB/T 1720-1979和ASTM D3359-02测定,纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜均没有脱落,根据评价标准,其附着力为1级。

### 2.4 转化膜的抗硫性

经过半胱氨酸污点测试后,纳米钛合物转化膜有硫斑出现,而纳米钛合物复合有机硅烷转化膜上没有硫斑出现。由XRF表征数据可以发现:测试前纳米钛合物复合有机硅烷转化膜中的S含量为0.389 0%,远大于纳米钛合物转化膜的0.004 5%,其原因是硅烷偶联剂KH858本身是一种含硫化合物,但抗硫性测试针对外界蛋白质、氨基酸等含硫化合物硫化现象测试,固化后的转化膜稳定,即转化膜中含硫物质不会发生硫化现象;经半胱氨酸污点测试后,纳米钛合物转化膜的 $\Delta w(\text{S}) = 0.050 0\%$ ,而纳米钛合物复合有机硅烷的 $\Delta w(\text{S})$ 更小,为0.007 0%,说明在纳米钛合物转化膜中加入硅烷偶联剂KH858能够增强转化膜的抗硫性能。

### 2.5 转化膜的耐中性盐雾腐蚀性

中性盐雾试验2h后空白镀锡板表面已经有肉眼可见的腐蚀斑点出现,而纳米钛合物转化膜和纳米钛



合物复合有机硅烷转化膜表面无任何变化,说明单一钛合物转化膜能够满足相关企业盐雾试验标准;6 h 时空白镀锡板腐蚀面积增大,纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜没有任何变化;10 h 时,空白板腐蚀面积继续增大,纳米钛合物转化膜表面出现可见腐蚀黄斑,而纳米钛合物复合有机硅烷转化膜表面仍然没有任何变化,说明此时纳米钛合物转化膜已经发生腐蚀,而添加了硅烷偶联剂 KH858 的纳米钛合物复合有机硅烷转化膜没有出现肉眼可见腐蚀,其耐蚀性好于纳米钛合物转化膜。

## 2.6 转化膜的表面形貌

图 5 为空白镀锡板、纳米钛合物转化膜和纳米钛合物复合有机硅烷转化膜的 AFM 形貌(黑色部分代表凹陷区,而白色代表凸起区);三者的粗糙度依次为 6.372 3.801 1.279 nm。由图 5 可知:空白镀锡板的表面形貌极不平滑,既有凹陷区又有凸起区,其板材上最大差值为 28.8 nm;纳米钛合物转化膜虽然有凸起区,但是钛合物无机组分在涂装时填充了凹陷区,使其表面相对于空白镀锡板趋于平滑,但是还有少量的凸起区;纳米钛合物复合有机硅烷转化膜既没有明显的凹陷区,也没有凸起区,主要是在涂装时钛合物无机组分填充凹陷区,同时钛酸四丁酯和硅烷偶联剂 KH858 水解、缩合,形成致密、平滑的网状结构,因而其抗蚀效果更加明显。

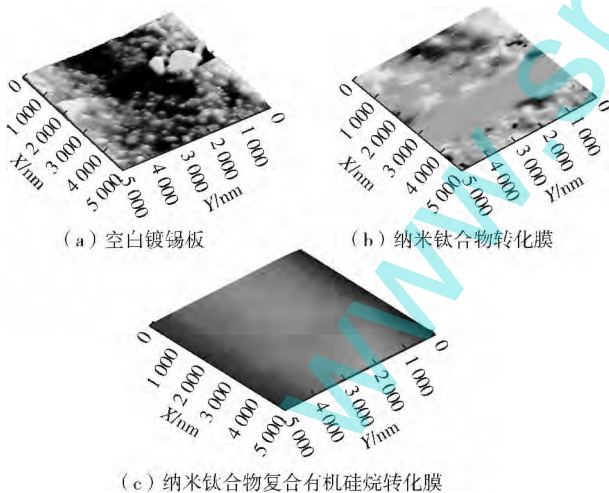


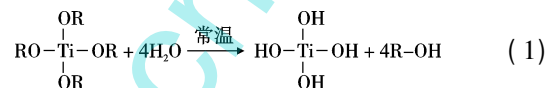
图 5 空白镀锡板和 2 种转化膜的 AFM 形貌

## 2.7 成膜机理

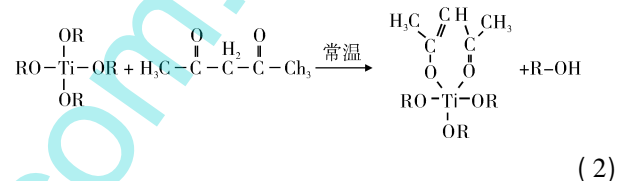
钛酸四丁酯极易水解,在空气中就能快速发生水解,如式(1),其完全水解产生  $TiO_2$  和  $CH_3(CH_2)_3OH$ 。在无水乙醇溶剂中加入适量的冰醋酸和正丁醇以及乙酰丙酮可有效抑制钛酸四丁酯的水解,反应中的水主要来自试剂和空气中,过程如式(2),以保障钝化液的稳定性。钛酸四丁酯在水解过程中产生大量带有活性

的  $Ti-OH$  基团,该基团与 KH858 产生的  $Si-OH$  基团发生聚合反应,形成  $Ti-O-Si$  网状膜层结构,该网状结构交联在镀锡板表面,形成一层膜层保护层,如式(3)。部分  $Ti-OH$  基团也会发生自缩聚如式(4),形成  $Ti-O-Ti$  填充在  $Ti-O-Si$  网状膜层中,增加其致密性,使其膜层对镀锡板表面的保护更加有效、实用。在固化条件下,乙醇挥发,钛硅胶体物质沉积固化,均匀附着在镀锡板的表面,从而形成一层致密、具有耐蚀性的保护膜;固化后,膜层在镀锡板表面的附着力大大提高,使其附着力测试达到 1 级要求。

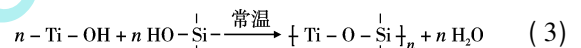
钛酸四丁酯在乙醇中的水解反应:



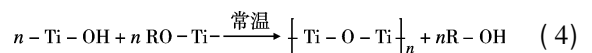
钛酸四丁酯与乙酰丙酮的螯合反应:



钛酸四丁酯与 KH858 的缩聚反应:



钛酸四丁酯的水解缩聚反应:



## 3 结论

钛酸四丁酯和 KH858 复合而成的纳米钛合物复合有机硅烷转化膜比单相纳米钛合物转化膜阻抗值增大,自腐蚀电流密度减小,抗腐蚀能力增强;附着力达到 1 级;抗硫性明显比纳米钛合物转化膜的好;纳米钛合物转化膜在腐蚀 6 h 时就出现腐蚀位点,10 h 时腐蚀面积增加,而纳米钛合物复合有机硅烷转化膜才刚刚开始出现腐蚀位点,纳米钛合物复合有机硅烷转化膜效果更好。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] 卢锦堂,宋进兵,陈锦虹等. 无铬钝化的研究进展[J]. 材料保护,1999,32(3): 1~6.
- [2] Steffen H, Markus M, Michael M, et al. Sol-gel: A new tool for coatings chemistry[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45: 159~164.
- [3] Xu B, Cross L E, Ravichandran D. Synthesis of lead zirconate titanate stannate anti ferroelectric thick films by Sol-Gel processing[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(2): 306~312.

(下转第 29 页)

- Thermal Spray Technology, 2007, 16(2): 275 ~ 280.
- [7] Waki H, Kitamura T, Kobayashi A. Effect of thermal treatment on high-temperature mechanical properties enhancement in LPPS, HVOF, and APS CoNiCrAlY coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(4): 500 ~ 509.
- [8] Lima C R C, Guileman J M. Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 4 694 ~ 4 701.
- [9] Zhang G, Kanta A F, Li W Y, et al. Characterizations of AMT-200 HVOF NiCrAlY coatings [J]. Materials and Design 2009, 30: 622 ~ 627.
- [10] Yuan F H, Chen Z X, Huang Z W, et al. Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bond coats [J]. Corrosion Science 2008, 50: 1 608 ~ 1 617.
- [11] Toma D, Brandl W, Köster U. The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings [J]. Oxidation of Metals 2000, 53: 125 ~ 137.
- [12] 王 勇, 崔占仓. AC-HVAF 喷涂工艺在电站设备中的应用探讨 [J]. 热喷涂技术 2011, 3(1): 44 ~ 47.
- [13] 王 伟, 王 炎, 向旭东, 等. 不同方法制备的 TBC 涂层特性的研究 [J]. 东方汽轮机 2011(3): 66 ~ 74.
- [14] 邓春明, 邓畅光, 况 敏, 等. 等压等离子和超音速火焰喷涂 NiCoCrAlYTa 层的结构和性能 [J]. 材料保护, 2011, 44(1): 52 ~ 54.
- [15] Tang F, Schoenung J M. Local accumulation of thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings with rough top-coat/bond-coat interfaces [J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 905 ~ 909.
- [16] Gil A, Shemet V, Vassen R S M, et al. Effect of surface condition on the oxidation behavior of MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3 824 ~ 3 828.
- [17] Zhang D B, Gong S K, Xu H B, et al. Effect of bond coat surface roughness on the thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 649 ~ 653.
- [18] 陈慧君, 李其连, 程旭东, 等. TGO 对热障涂层失效的作用分析 [J]. 材料保护 2012, 45(3): 5 ~ 7.

[编校: 郑 霞]

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2016.02.008

## 关于《材料保护》收取 审稿费的通知

本刊在审稿流程投入了大量的人力物力,但一直以来只收取版面费而未收取审稿费。为了加强期刊的审稿工作,进一步提高审稿质量,本刊在听取部分读者、作者意见的基础上,参照期刊界通常做法,决定自 2016 年 01 月 01 日起,对进入外审流程的稿件收取 100 元审稿费,作为稿件处理第一阶段的费用,稿件录用后再另行收取第二阶段的版面费。

已经被编辑部通知录用进入排队等待刊出流程而作者提出撤稿的稿件将收取审稿费 200 元。

《材料保护》编辑部  
2016-02-15

(上接第 24 页)

- [4] Zeng Z, Ren W T, Xu C, et al. Effect of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on the crosslink structure, interfacial adhesion, and mechanical properties of natural Rubber/Cotton fiber composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 437 ~ 443.
- [5] 丁新艳, 刘新群, 谭帅霞, 等. 涂膜附着力测试的探讨与建议 [J]. 涂料工业, 2014, 44(2): 60 ~ 63.
- [6] 曹晓东, 张 平, 季小沛, 等. 涂层耐中性盐雾试验的划线方法及试验后的评定 [J]. 涂料工业, 2007, 37(11): 61 ~ 62.
- [7] Huang X Q, Li N. Structural characterization and properties of the TiO<sub>2</sub> film on tinplate [J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-State Chemistry and Physics, 2008, 465(1/2): 317 ~ 323.
- [8] 陈 刚, 刘光明, 姚 敬, 等. 有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层电化学阻抗研究 [J]. 表面技术, 2008, 37(6): 47 ~ 50.
- [9] Tsai C H, Mansfeld F. Determination of coating deterioration with EIS: Part II. Development of a method for field testing of protective coatings [J]. Corrosion, 1993, 49(9): 726 ~ 737.

[编校: 郑 霞]