

# 复配 BTA 与 TTA 钝化纯铜工艺研究

宋久龙, 陈文革, 郑艳

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

**摘要:** **目的** 为了提高纯铜表面的耐腐蚀性。**方法** 通过苯并三氮唑 (BTA) 与甲基苯并三氮唑 (TTA) 复配, 对纯铜进行钝化, 并分析钝化温度、时间及 pH 值对纯铜钝化效果的影响。分别运用电化学法、硝酸点滴实验、中性盐雾实验、SEM 等手段对不同钝化液钝化膜的微观结构与耐蚀性能进行研究, 并与铬酸盐钝化结果进行对比。**结果** 将 4 g/L BTA、4 g/L TTA 复配, 辅以氧化剂 20 mL/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 对纯铜以 pH 值为 4、钝化时间 3 min、钝化温度 40 °C、自然风干老化 1 d 的钝化工艺处理后, 可以生成明显的钝化膜。其表面致密, 耐蚀性较好, 在盐雾试验中腐蚀缓慢, 其平均腐蚀速率为 0.76 mg/d, 自腐蚀电流密度仅为 1.5660 μA/cm<sup>2</sup>, 缓蚀率达到 81.9%, 接近铬酸盐钝化的抗腐蚀效果。**结论** 在适宜的钝化工艺下, 经过 BTA 与 TTA 复配钝化后, 可以在基体表面生成 Cu/Cu<sub>2</sub>O/Cu(I)BTA 聚合物保护膜, 同时 TTA 的非极性甲基形成的单分子层膜的疏水性更好, 两者共同作用, 形成较为致密的钝化膜覆盖在铜基体表面, 明显提高纯铜表面耐蚀性。

**关键词:** 纯铜; 钝化; BTA; 无铬; TTA

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0168-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.026

## Chromium-free Passivating Technology Based on BTA and TTA for Copper

SONG Jiu-long, CHEN Wen-ge, ZHENG Yan

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion resistance of pure copper surface. Pure copper was passivated by compounding benzotriazole (BTA) and methyl benzotriazole (TTA), and effects of passivation temperature, time and pH on passivation of the pure copper were analyzed. Microstructure and corrosion resistance of different passivation solutions and passivation films were studied in electrochemical method, and by performing nitric acid droplet experiment and neutral salt spray test, and using SEM, and the study results were compared with chromate passivation results. A clear and dense passivation film of better corrosion resistance formed after treatment of pure copper provided with following process parameters: 4 g/L BTA, 4 g/L TTA, 20 mL/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 4, passivation time 3 min, passivation temperature 40 °C, natural air-drying aging duration 1 day. In the salt spray test, corrosion rate of the film was low, and average corrosion rate was 0.76 mg/d, corrosion current density was only 1.5660 μA/cm<sup>2</sup>, inhibition rate was 81.9%, which was close to corrosion resistance of chromate passivation. Provided with appropriate passivation process, after the passivation by BTA and TTA, Cu/Cu<sub>2</sub>O/Cu(I)BTA polymer protective film forms on the surface of substrate. TTA non-polar methyl-forming monolayer film is more hydrophobic, both of which act together to form a

收稿日期: 2017-08-07; 修订日期: 2017-09-25

Received: 2017-08-07; Revised: 2017-09-25

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (17JS080)

Fund: Shaanxi Provincial Key Laboratory of Education Research Project (17JS080)

作者简介: 宋久龙 (1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为铜及铜合金钝化。

Biography: SONG Jiu-long (1993—), Male, Master, Research focus: passivation of copper and copper alloys.

通讯作者: 陈文革 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为粉末冶金与表面技术。

Corresponding author: CHEN Wen-ge (1969—), Male, Doctor, Professor, Research focus: powder metallurgy and surface technology.

more dense passivation film covering the surface of the copper substrate, thus significantly improving corrosion resistance of pure copper.

**KEY WORDS:** copper; passivation; BTA; chromate-free; TTA

铜及铜合金拥有极好的金属性能, 包括导电性、导热性、耐寒性等, 因此在电子电力、通信电缆、建筑、交通等多个领域有着极为广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。铜本身具有一定的耐蚀性, 但在一些特殊情况下, 如含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子的大气或潮湿的海洋环境中, 会发生明显的腐蚀变色, 生成铜绿, 严重影响其机械性能和使用寿命<sup>[3,4]</sup>。在工业应用中, 最常用的铜合金表面防护技术主要有溶液沉积法、铸渗法、化学热处理法、喷涂技术、表面内氧化法、辉光离子渗钛法、气相沉积技术以及激光熔覆技术等, 其中大部分都是通过一定的技术手段在铜合金基体表面制造一层或多层“膜”, 进而将基体与外界环境隔离, 起到防腐耐磨等防护效果<sup>[5]</sup>。而钝化则是最为简单、实用的成膜手段之一。当前铬酸或铬酸盐钝化是应用最为广泛的钝化方式, 虽然其工艺成熟, 钝化膜耐腐蚀性优良, 但毒性较大且污染环境, 因此发展无铬钝化成为铜合金钝化研究的热点之一<sup>[6]</sup>。目前无铬钝化的工艺有无机物钝化与有机物钝化两种: 常用的无机物钝化主要包括钼酸盐钝化、硅酸盐钝化、钨酸盐钝化和稀土金属盐钝化等方法; 有机物钝化通常包括有机硅烷钝化、有机酸类钝化及树脂类钝化等<sup>[7,8]</sup>。

针对铜及其他金属的无铬钝化, BTA (苯并三氮唑) 钝化仍是研究重点之一。吕雪飞等<sup>[9]</sup>研究了稀土 La 盐与 BTA 对铜合金缓蚀的协同作用, 发现稀土 La 盐与 BTA 的加入使铜合金表面形成了均匀、致密的转化膜, 提高了铜合金表面的耐蚀性能。Zhou Y 等<sup>[10]</sup>研究了  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和 BTA 对 Q235 钢在  $\text{NaCl}+\text{NaHCO}_3$  溶液中的点腐蚀的抑制作用, 结果表明, 复合  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和 BTA 对钢的抑制作用明显加强, 复合抑制剂促进了  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和 BTA 在钢表面上的吸附和成膜, 同时增强了钝化膜的稳定性。Liu S 等<sup>[11]</sup>将 BTA 和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  混合, 该混合物可以保护 TBAB (四正丁基溴化铵) 水溶液中的铜, 并且腐蚀抑制作用优于单纯的 BTA, 表明  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  与 BTA 对 TBAB 水溶液中铜的腐蚀抑制有协同作用, 且主要是腐蚀的阳极过程被抑制。Bokati K Sdengren<sup>[12]</sup>在人造海水中研究单纯苯并三唑 (BTA) 和其分别与  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  复配后对纯铜和低碳钢的腐蚀抑制作用时发现, 与单纯的 BTA 相比, 多组分缓蚀剂对纯铜和低碳钢有更好的缓蚀效果。TTA (甲基苯并三氮唑) 作为 BTA 的衍生物, 具有 BTA 的部分特征, 对铜有较好的钝化效果<sup>[13]</sup>。本文将 BTA 与 TTA 复配,

探究工艺参数对钝化效果的影响, 为后续研究者提供借鉴。

## 1 试验方法

试验材料为 T2 紫铜, 试样尺寸  $3\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。复配的钝化液组成为: BTA 4 g/L, TTA 4 g/L, 双氧水 20 mL/L。钝化的工艺流程为: 机械打磨→酸洗→水洗→钝化→水洗→烘干。具体的钝化工艺参数为: pH 2~8, 钝化时间 0.5~5 min, 钝化温度 20~80 °C, 自然风干老化 1 天。为了比较无铬钝化样品的表面形貌及耐蚀性, 分别对 T2 铜进行仅打磨、打磨和酸洗、BTA 复配钝化以及商用铬酸盐钝化。

为了表征酸洗与钝化前后试样宏观形貌变化, 使用 Nikon COOLPIX A10 相机拍摄照片。硝酸点滴实验通过将硝酸溶液点滴在试样上, 观察试样表面变化, 用秒表记录铜合金试样表面多个点反应后冒出第 1 个气泡的时间, 取平均值。盐水浸泡实验是将钝化试样浸入 5% NaCl 溶液中, 测试温度 25 °C, 浸泡 48 h 后采用精度为 0.1 mg 的分析天平称取样品质量, 与浸泡前质量比较, 计算出试样的腐蚀失重。采用 KD-200 盐雾试验箱, 根据 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》进行盐雾试验。同时每隔 1 d, 用吸水棉吸干样品表面水分, 置于 100 °C 干燥箱烘干 1 min 后, 采用精度为 0.1 mg 的分析天平进行称量, 计算出试样的累计腐蚀失重曲线。极化曲线测定采用三电极体系, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 待测试样为工作电极, 工作面积  $1\text{ cm}^2$ , 使用 Parstat 2273 型电化学工作站测定镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 得到各项电化学参数, 以此进一步评价钝化膜的耐蚀性能。采用 JSM-7000F 型扫描电子显微镜观察试样钝化前后的表面形貌和盐雾试验处理后试样的表面形貌。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 钝化工艺参数的影响

在不同的钝化工艺参数条件下, 将复配的钝化液对 T2 铜进行钝化处理, 3 种工艺参数对钝化膜硝酸点滴实验结果的影响如表 1 所示。从表中可以看出, 当温度为 40 °C, 时间为 1 min, 钝化 pH 为 4 时, 钝化试样表面耐蚀性最好, 耐硝酸点滴试验时间最久。

表 1 不同钝化工艺参数对 T2 铜钝化膜硝酸点滴试验结果的影响

Tab.1 Effects of different passivation parameters on nitric acid spot test results on T2 copper passivation film

$\theta/^\circ\text{C}$	Results/s	$t/\text{min}$	Results/s	pH	Results/s
20	14	0.5	18	2	11
40	21	1	24	4	23
60	16	3	22	6	17
80	15	5	20	8	15

图 1 是不同工艺参数钝化的铜试样在经过 48 h 盐水浸泡后的累计腐蚀失重曲线。可以明显地看出, 温度、时间、pH 过低或过高都会对钝化结果造成影响, 均表现出腐蚀失重先减小后增大, 都存在一个最低点, 这与前文的硝酸点滴实验结果相一致。当钝化温度过低时, 钝化液中各离子反应速度较慢, 成膜效率低, 钝化膜较薄, 耐腐蚀性达不到要求; 当温度较高

时, 各离子具有较高的活性, 钝化反应速度过快, 形成的膜层致密度差, 且膜层溶解速度过快, 易使膜层均匀度下降, 使耐蚀性变差。钝化时间较短时, 不足以形成致密的钝化膜, 因此钝化效果较差; 当时间延长后, 形成较为致密的钝化膜, 达到了较好的钝化效果; 但钝化时间进一步延长, 在溶液环境下, 可能会导致钝化膜一定程度上溶解, 膜层均匀度下降, 耐蚀性变差。实验发现当钝化时间为 1 min 时, 钝化膜耐蚀性较好。当 pH 较低时, 酸性较强,  $\text{H}^+$  的浓度高, 对铜基体的溶解作用强, 反应进行较为迅速, 成膜速度过快导致成膜粗糙, 降低了钝化膜的完整性及耐蚀性; 当 pH 升高为 4 时, 酸度较为合适, 反应速度较快, 成膜完整, 耐蚀性较好; 当 pH 继续增加,  $\text{H}^+$  浓度较低, 铜基体溶解较慢, 反应速率低, 在一定时间内无法形成致密完整的钝化膜, 因此耐蚀性变差<sup>[14]</sup>。故选定最佳的钝化工艺参数是: 温度 40 °C, 时间 1 min, pH 为 4。

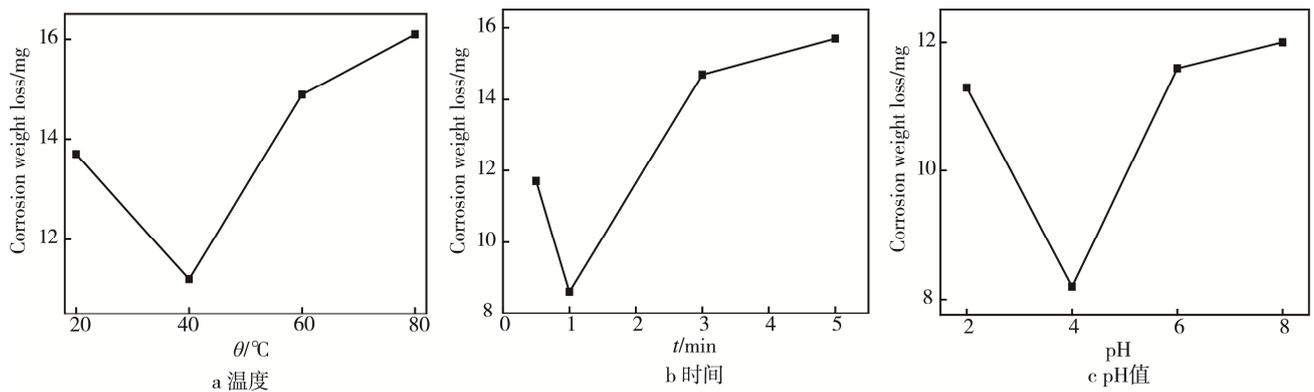


图 1 不同工艺参数对钝化试样盐水浸泡实验腐蚀失重的影响

Fig.1 Effects of different process parameters on corrosion weightlessness of passivation sample in salt water immersion test: a) temperature, b) time, c) pH

### 2.2 钝化膜的宏微观形貌

图 2 是铜试样分别经过仅打磨、打磨和酸洗、BTA 复配钝化和铬酸盐钝化后的宏观形貌, 无铬钝化与铬酸盐钝化的宏观形貌与前两者相比已有明显改变。仅打磨试样表面呈铜本色, 打磨划痕清晰, 表面有少量花斑; 打磨酸洗试样表面呈铜本色, 划痕清晰, 表面光洁, 说明酸洗仅能清除试样表面的杂质与氧化物, 没有明显膜的生成; 经过 BTA 复配钝化后, 表面呈浅白色, 较为致密, 划痕模糊, 表面光洁; 铬酸盐钝化试样表面呈淡红色, 颗粒状, 表面致密, 无划痕存在。以上分析说明, 两种钝化均有明显的钝化膜生成, 不过无铬钝化膜的致密性与铬酸盐钝化仍有一定差距。

图 3 是试样分别经过仅打磨、打磨和酸洗、BTA 复配钝化和铬酸盐钝化后的微观形貌。如图 a 所示, 试样表面有很清晰的划痕, 且有明显白色块状杂质存在。酸洗之后, 表面划痕依旧明显, 但白色杂质基本

消失 (图 3b), 说明酸洗可以清洗表面的氧化物和杂质, 但没有明显的膜生成。图 3c 为 BTA 复配钝化后的微观形貌, 可以看到划痕明显变浅, 表面有膜覆盖, 但致密性不是特别好, 与铬酸盐钝化 (图 3d) 相比仍有划痕存在。经过铬酸盐钝化后, 钝化膜较为致密和平整, 基体表面生成以铬酸络合物为主的钝化膜, 其主要成分为  $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , 高低价离子相互络合, 因此钝化膜致密, 完整覆盖基体<sup>[15]</sup>。

重点解释一下 BTA 复配钝化的原因: TTA 是 BTA 的衍生物, 它们会在基体表面生成  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu(I)BTA}$  聚合物保护膜, 由于  $\text{Cu(I)BTA}$  膜和  $\text{Cu}_2\text{O}$  层有很强的结合力,  $\text{Cu(I)BTA}$  膜的主要作用是使  $\text{Cu}_2\text{O}$  层更加稳定<sup>[16]</sup>。同时, 在分子结构上, TTA 比 BTA 多一个非极性的甲基, 所以其形成的单分子层膜的疏水性更好, 并且甲基的存在对 BTA 基体分子和 Cu 之间的反应没有干扰<sup>[17]</sup>。在两者共同的作用下, 形成较为致密的钝化膜覆盖在铜基体表面。

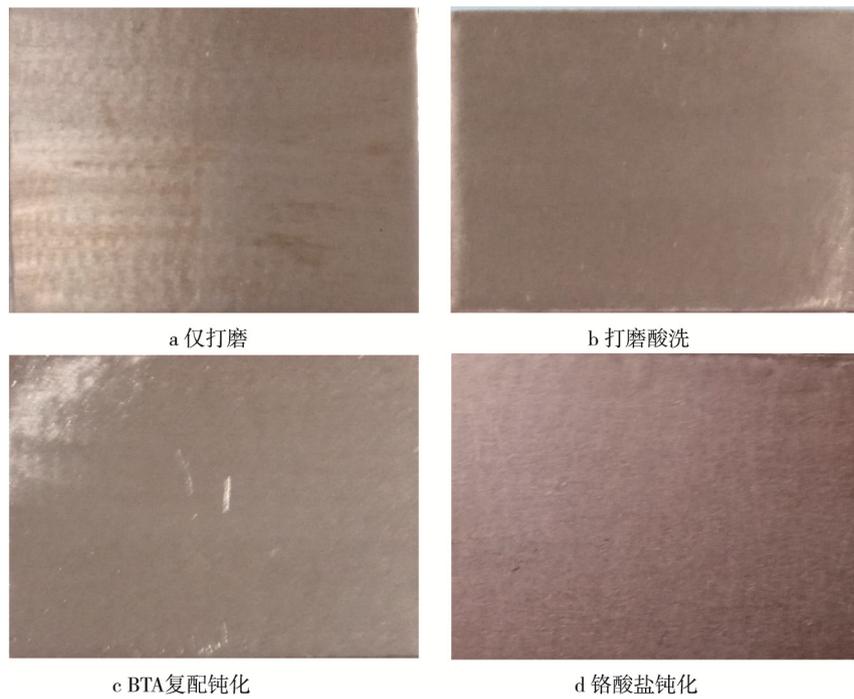


图 2 T2 铜试样经不同工艺处理后的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphology of T2 copper samples after different process treatments: a) polished, b) polished and pickled, c) BTA compound passivation, d) chromate passivation

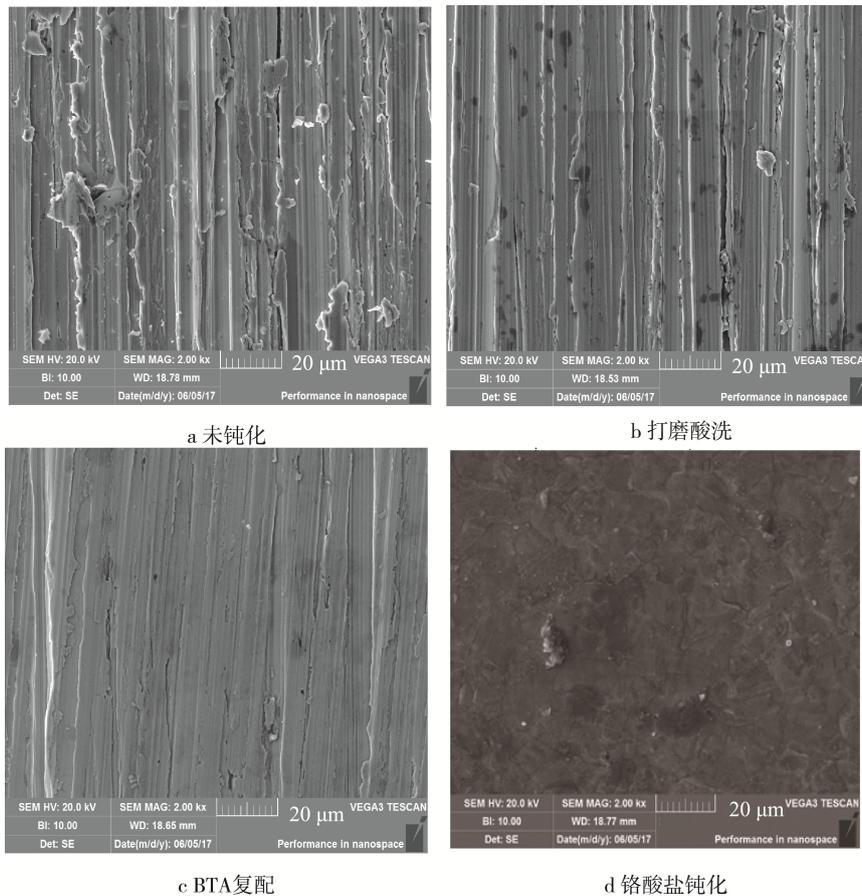


图 3 不同工艺处理后试样的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of T2 copper after different process treatment: a) polished, b) polished and pickled, c) BTA compound passivation, d) chromate passivation

图4为纯铜试样经不同工艺处理后,用美工刀在其表面划后的表面微观形貌图。通过对比4组样品的划痕形貌可以明显看出,图a和图b中划痕的侧界面颜色统一,为纯铜基体,而图c和图d中划痕的侧面均有一层明显的白色层,这可能是铜试样经过钝化后表面形成的一层钝化膜,因其致密、组

成与基体差别较大,因此呈现出不同于灰色基体的白色。同时从放大后的照片可以明显看出,铬酸盐钝化后的白色层厚于BTA复配钝化处理的样品。由以上分析可以得出,酸洗只能清洗试样表面的杂质与氧化物,并没有膜生成,而BTA复配钝化与铬酸盐钝化均有钝化膜生成。

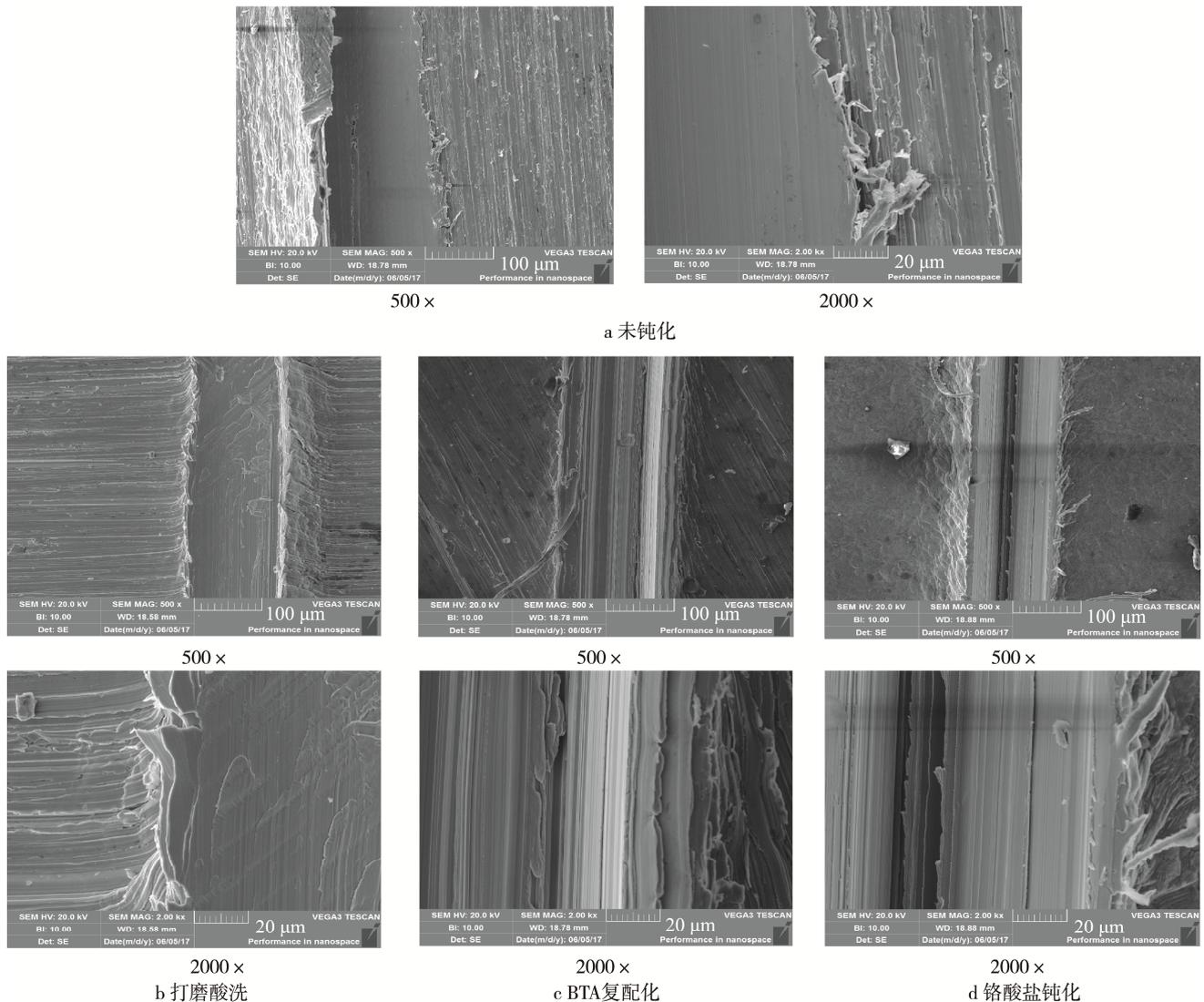


图4 不同工艺处理后试样表面划痕的SEM照片

Fig.4 SEM images of surface scratches on specimens after different process treatment: a) polished, b) polished and pickled, c) BTA compound passivation, d) chromate passivation

### 2.3 钝化膜效果分析

表2是铜经过不同处理后的硝酸点滴试验结果,BTA复配钝化与铬酸盐钝化后,试样耐蚀性有了明显的提高,耐硝酸点滴时间明显增长,说明两种钝化均生成了致密的钝化膜,有效地保护了铜基体。

图5是试样分别经仅打磨、打磨和酸洗、BTA复配钝化和铬酸盐钝化处理后,再进行48、96h盐雾试验的宏观形貌。从图5a可以看出,仅打磨与打磨酸洗试样的表面产生了明显的黄色亮斑,发生了较为

表2 经不同工艺处理后的试样硝酸点滴实验结果  
Tab.2 Nitric acid spot test results of T2 copper after different process treatment

Treatment	Results/s
Polished	13
Polished and pickled	15
BTA compound passivation	23
Chromate passivation	25

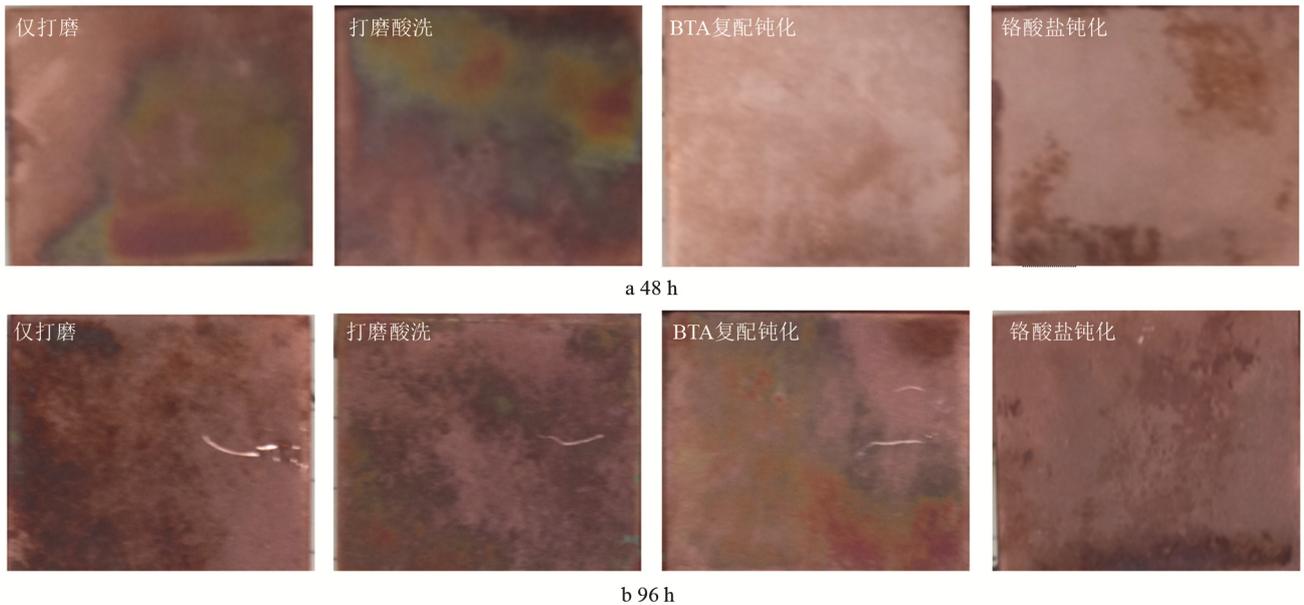


图 5 不同工艺处理后试样经不同时间盐雾试验后的宏观形貌

Fig.5 Macroscopic morphology of samples after different process treatment in different durations of salt spray test

显著的腐蚀；而 BTA 复配钝化与铬酸盐钝化试样的表面光洁，腐蚀较轻微。这说明经过钝化后，试样表面耐蚀性有了明显改善。经过 96 h 盐雾试验后，4 组试样均产生了明显的腐蚀。仅打磨试样腐蚀最为严重，出现了大量黑褐色斑点；打磨酸洗试样表面虽然也出现了明显的灰黑色斑点，但其颜色较轻；BTA 复配钝化试样表面产生了少许黄色亮斑，与仅打磨试样和打磨酸洗试样在 48 h 的表面形貌类似，但其腐蚀程度较轻；而铬酸盐钝化试样的表面与其 48 h 的表面形貌类似，无较大区别。因此综合判断，铬酸盐钝化试样耐蚀性最优，BTA 复配钝化试样次之，打磨酸洗试样再次之，仅打磨试样最差。

图 6 是试样分别经仅打磨、打磨酸洗、BTA 复配钝化和铬酸盐钝化处理后进行盐雾实验的腐蚀失重曲线。由图可以看出，4 条曲线的腐蚀速率均呈上升趋势，说明随着盐雾腐蚀时间的增加，试样腐蚀程度越来越严重。在第 1 d 时，试样均未发生明显腐蚀；第 2 d 时，试样的腐蚀速率有了明显的区别，仅打磨与打磨酸洗的试样腐蚀速率较高，而 BTA 复配钝化与铬酸盐钝化的试样腐蚀速率接近，明显低于前两者；在后续几天，4 种试样腐蚀速率逐渐增加，而前两者腐蚀速率的增加明显高于后两者；在第 6 d 后，仅打磨试样的腐蚀失重达到了 4 mg，打磨酸洗试样的腐蚀失重达到了 3.7 mg，BTA 复配钝化试样的腐蚀失重则仅为 2 mg，近似于铬酸盐钝化试样的 1.6 mg。4 组试样 6 d 的平均腐蚀速率分别为 1.53、1.42、0.76 和 0.65 mg/d。根据上述数据和进行分析可以得出，试样的耐腐蚀能力由高到低的顺序是：铬酸盐钝化 > BTA 复配钝化 > 打磨酸洗 > 仅打磨。

图 7 为纯铜试样经不同工艺处理后的极化曲线。从图中可以看出，相对于仅打磨、打磨酸洗，经 BTA

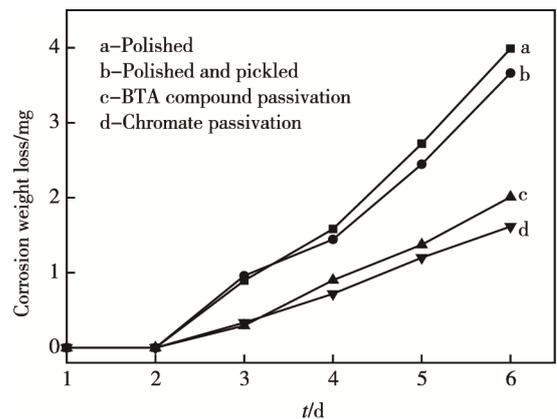


图 6 经不同工艺处理的纯铜试样腐蚀失重曲线

Fig.6 Corrosion weightlessness curves of T2 copper samples after different process treatment

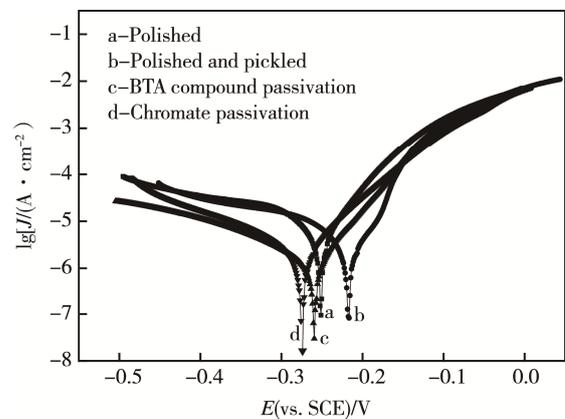


图 7 纯铜试样经不同工艺处理后的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of T2 copper samples after different process treatments

复配钝化和铬酸盐钝化后的试样自腐蚀电流都有一定程度的降低,说明试样经钝化处理后,其耐蚀性有了一定的提高。BTA 复配钝化后的自腐蚀电流密度较低,与铬酸盐钝化效果类似,说明试样经 BTA 复配钝化后表面形成了一层钝化膜,有效地阻挡了电流的通过,阻隔了外界的侵蚀,起到了较好的保护效果,达到了与铬酸盐钝化类似的效果。

另一方面,从 Tafel 曲线外推可拟合出铜合金的 2 个电化学参数:自腐蚀电位  $E_{corr}$  和自腐蚀电流  $J_{corr}$ 。

缓蚀率  $\eta$  可按公式  $\eta = \frac{(J_{corr}^0 - J_{corr})}{J_{corr}^0} \times 100\%$  计算(式中

$J_{corr}^0$ 、 $J_{corr}$  分别表示仅打磨试样和钝化处理试样的自腐蚀电流密度),并以此来衡量钝化膜的缓蚀效果。根据极化曲线图和公式得到的具体数值如表 3 所示。从表中数据可以看出,铬酸盐钝化与 BTA 复配钝化处理后的试样自腐蚀电流密度相较于前两组试样均有了大幅度的减小,进一步说明两种钝化液都不同程度地抑制了铜的腐蚀,并且 BTA 复配钝化和铬酸盐钝化缓蚀率分别达到 81.9%和 82.0%,表明 BTA 复配对基底具有较好的保护作用,与铬酸盐耐蚀效果相当。

表 3 纯铜试样经不同工艺钝化处理后的极化曲线拟合结果

Tab.3 Polarization curve fitting results of T2 copper samples after different process passivation treatment

Treatment	$B_a/mV$	$B_c/mV$	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^2)$	$E_{corr}/V$	$\eta$
Polished	64.105	218.32	8.6475	-0.49252	—
Polished and pickled	48.821	152.31	5.3070	-0.45876	38.6%
BTA compound passivation	54.468	157.63	1.5660	-0.50086	81.9%
Chromate passivation	60.321	118.67	1.5588	-0.51526	82.0%

### 3 结论

1) 纯铜 BTA 复配无铬钝化液的组成是: BTA 4 g/L、TTA 4 g/L、 $H_2O_2$  20 mL/L。较佳的钝化工艺参数为: pH 值 4, 钝化时间 1 min, 钝化温度 40 °C, 自然风干老化 1 天。

2) 铜经过 BTA+TTA 复配钝化后,表面生成一层较为致密的钝化膜,有良好的金属光泽,覆盖较为完整。盐雾试验平均腐蚀速率为 0.76 mg/d,接近铬酸盐钝化的腐蚀速率(0.65 mg/d)。在电化学检测中,自腐蚀电流密度为 1.5660  $\mu A/cm^2$ ,缓蚀率达 81.9%,与铬酸盐钝化效果类似。

3) BTA 复配钝化工艺可以取代铬酸盐工艺。当然,综合来看,铬酸盐还是目前最好的钝化方式。但在环保和可持续发展的前提下,在某些应用领域选择 BTA 复配无铬钝化工艺还是可行的。

#### 参考文献:

[1] POPOVICH A, SUFIAROV V, POLOZOV I, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Additive Manufactured Copper Alloy[J]. Materials Letters, 2016, 179: 38-41.

[2] 赵红冉, 周玉丰, 刘栓, 等. 2,3-二巯基丁二酸对铜的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 79-85.

ZHAO Hong-ran, ZHOU Yu-feng, LIU Shuan, et al. Corrosion Inhibition Performance of 2,3-Dimercaptosuccinic Acid on Copper[J]. Surface Technology,

2015, 44(10): 79-85.

[3] 高青, 毛磊, 吴立成, 等. 铜在大气中的腐蚀[J]. 河北科技大学学报, 2003, 24(4): 29-34.

GAO Qing, MAO Lei, WU Li-cheng, et al. Atmospheric Corrosion of Copper[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2003, 24(4): 29-34.

[4] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 1-4.

CHEN Zhen-yu, HUANG Li-ping, HUANG Ling, et al. Study on Behavior of Docecaneethiol SAMs on Pure Copper Surface[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 1-4.

[5] 睢文杰, 赵文杰, 秦立光, 等. 铜合金表面防腐涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(1): 88-94.

SUI Wen-jie, ZHAO Wen-jie, QIN Li-guang, et al. Research Progress on the Surface of Copper Alloy Coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(1): 88-94.

[6] HERNANDEZ-ALVARADO L A, HERNANDEZ L S, MIRANDA J M, et al. The Protection of Galvanised Steel Using a Chromate-free Organic Inhibitor[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2009, 56(2): 114-120.

[7] 崔珊, 安成强, 郝建军. 铝及铝合金无铬钝化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 63-69.

CUI Shan, AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun. Research Progress in Chromium-free Passivation of Aluminium and Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2016,

- 45(6): 63-69.
- [8] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112-115.  
LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112-115.
- [9] 吕雪飞, 甘树坤. 化学处理液中的 La 及 BTA 对铜合金表面性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 70-72.  
LYU Xue-fei, GAN Shu-kun. The Effect of Lanthanum Salt and BTA in the Chemical Treating Solution on the Surface Properties of Copper Alloys[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 70-72.
- [10] ZHOU Y, ZUO Y, LIN B. The Compounded Inhibition of Sodium Molybdate and Benzotriazole on Pitting Corrosion of Q235 Steel in NaCl+NaHCO<sub>3</sub> Solution[J]. Materials Chemistry & Physics, 2017, 192: 86-93.
- [11] LIU S, DONG J, GUAN W W, et al. The Synergistic Effect of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Benzotriazole on the Inhibition of Copper Corrosion in Tetra-n-Butylammonium Bromide Aerated Aqueous Solution[J]. Materials & Corrosion, 2015, 63(11): 1017-1025.
- [12] BOKATI K S, DEHGHANIAN C, YARI S. Corrosion Inhibition of Copper, Mild Steel and Galvanically Coupled Copper-mild Steel in Artificial Sea Water in Presence of 1H-benzotriazole, Sodium Molybdate and Sodium Phosphate[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 272-285.
- [13] 廖冬梅, 于萍, 罗运柏, 等. 苯并三氮唑及其甲基衍生物在去离子水中对铜的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 359-362.  
LIAO Dong-mei, YU Ping, LUO Yun-bai, et al. Inhibition Action of Benzotriazole and Tolytriazole on Corrosion of Copper in Deionized Water[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2002, 22(6): 359-362.
- [14] 蔡薇, 刘仁辉, 魏仕勇, 等. 黄铜表面富植酸钝化工艺研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 671-675.  
CAI Wei, LIU Ren-hui, WEI Shi-yong, et al. Passivation Technology Research of Rich-phytic Acid for Brass-strip[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(4): 671-675.
- [15] 刘仁志. 取代铬酸盐钝化处理工艺的动向[J]. 全面腐蚀控制, 2012(11): 40-44.  
LIU Ren-zhi. Trends in Replacements for Chromate Conversion Coatings[J]. Total Corrosion Control, 2012(11): 40-44.
- [16] 徐群杰, 周国定. BTA 系列缓蚀剂对铜缓蚀作用的光电化学比较[J]. 太阳能学报, 2005, 26(5): 65-70.  
XU Qun-jie, ZHOU Guo-ding. Photoelectrochemical Comparative Study of Inhibiting Action of BTA-type Inhibitors on Copper[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2005, 26(5): 65-70.
- [17] FRIGNANI A, TOMMESANI L, BRUNORO G, et al. Influence of the Alkyl Chain on the Protective Effects of 1,2,3-benzotriazole towards Copper Corrosion: Part I: Inhibition of the Anodic and Cathodic Reactions[J]. Corrosion Science, 1999, 41(6): 1205-1215.