

ZK60 镁合金磷酸盐及锡酸盐化学转化膜

程英亮¹, 吴海兰¹, 李玲玲¹, 陈振华¹, 王慧敏¹, 张 昭², 吴有伍¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 浙江大学 化学系, 杭州 310027)

摘 要: 为了提高 ZK60 镁合金的耐腐蚀性能, 利用磷酸盐溶液或锡酸盐溶液, 考察了在 ZK60 镁合金上形成磷酸盐或锡酸盐化学转换膜的工艺条件及膜层的耐蚀性能。通过改变处理时间和温度, 可以得到性能不同的转换膜。通过电化学阻抗谱技术和极化曲线技术研究转化膜的耐腐蚀性能, 利用扫描电镜研究其微观结构。结果表明: 在磷酸盐溶液中, 当处理温度为 50 °C 时, 磷化 30 min 后试样的电荷转移电阻(R_{ct})为 224.03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 当温度为 80 °C, 反应时间为 45 min 时, 所得转换膜的 R_{ct} 为 377.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 阻值最大, 耐腐蚀性能最好; 对于锡酸盐化学转化膜, 90 °C 下, 处理 60 min 的膜层耐蚀性能最好, 其 R_{ct} 为 388.32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 与磷酸盐化学转化膜相比, 两种膜的保护性能相差不大。

关键词: 化学转化膜; 磷酸盐; 锡酸盐; 腐蚀; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Phosphate and stannate chemical conversion coatings on ZK60 magnesium alloy

CHENG Ying-liang¹, WU Hai-lan¹, LI Ling-ling¹, CHEN Zhen-hua¹, WANG Hui-min¹, ZHANG Zhao², WU You-wu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to enhance the anti-corrosive performance of ZK60 magnesium alloy, the chemical conversion coatings on ZK60 magnesium alloy obtained from phosphate or stannate solutions were studied. Different chemical conversion coatings were obtained by changing the processing time and temperature. The anti-corrosive performance of coatings was studied by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves, the microscopic structures were studied by SEM. The results indicate that the charge transfer resistance(R_{ct}) of the sample treated at 50 °C for 30 min is 224.03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, while the R_{ct} of chemical conversion coatings obtained in phosphate solution at 80 °C for 45min is 377.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, showing the highest anti-corrosive performance. For the stannate chemical conversion coatings, the coating obtained at 90 °C for 60 min has the best anti-corrosive performance with R_{ct} value of 388.32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, but compared with the phosphate chemical conversion coatings, the difference in anti-corrosive performance is not obvious.

Key words: chemical conversion coating; phosphate; stannate; corrosion; electrochemical impedance spectroscopy

镁合金是目前最轻的金属结构材料, 有着极好的物理性能和力学特性, 如密度低, 比强度高, 铸造性

能和机加工性能良好等, 被广泛应用于汽车制造、机械制造、通讯、光学仪器、计算机制造、航天航空等

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471043)

收稿日期: 2006-06-05; 修订日期: 2007-02-26

通讯作者: 程英亮, 副教授, 博士; 电话: 13036798588; E-mail: deepblacksea@163.com

对产品轻量化要求较高的领域^[1-4]。但是, 镁的化学性质非常活泼, 标准电极电位较低(-2.36 V), 耐腐蚀性很差, 即使在室温下也很容易被氧化形成一层氧化镁的膜层, 然而这一膜层很疏松, 不能对镁基体提供保护作用^[5]。因此, 提高镁合金的耐腐蚀性已经成为工业生产中一个重要的问题。常用方法是运用化学转换处理、阳极氧化、电镀、涂漆等工艺在镁合金表面形成一层耐腐蚀的膜层, 提高其耐蚀性^[6-7]。由于化学转换处理成本低廉、工艺简单, 因此广泛应用于工业生产中^[8]。比较成熟的化学转化处理有铬酸盐处理, 处理后膜层的耐腐蚀性能较好; 而传统的化学转换处理液中含有受到严格限制应用的六价铬离子, 随着人们环保意识的增强, 开发无铬的化学转换处理液, 包括稀土处理、锡酸盐处理、高锰酸盐处理、磷酸盐处理等^[9-15]越来越受到重视。

本文作者主要研究了 ZK60 镁合金上的磷酸盐和锡酸盐化学转化膜工艺, 通过改变处理温度和时间得到不同的化学转化膜, 并采用现代电化学方法研究了不同工艺条件下形成的膜层的耐腐蚀性能。

1 实验

1.1 实验材料

本实验所用 ZK60 镁合金名义上的化学成分为(质量分数): Zn 5.5%, Zr 0.45%, 余量 Mg。锌添加在镁合金中具有固溶强化和时效强化的双重作用, 钆在镁中的固溶度虽然很小, 但具有很强的晶粒细化的作用。本试验采用的镁合金材料是挤压态的 ZK60 板材, 从挤压态板上线切割下来的试样呈长方体, 试样一端与铜导线固定, 然后用环氧树脂包封, 只暴露一端尺寸为 5.30 mm×9.76 mm 的工作面($S=0.517\ 28\ \text{cm}^2$)。实验前试样先后经 400#和 1500#水磨砂纸打磨, 水洗之后再用丙酮清洗, 吹干。

1.2 化学处理液

本实验磷化处理及锡酸盐处理所用的槽液成分分别见表 1 与表 2。

表 1 磷化处理液的主要成分

Table 1 Chemical composition of phosphate solution (g/L)

Na ₂ HPO ₄	H ₃ PO ₄ ¹⁾	NaNO ₂	NaNO ₃	Zn(NO ₃) ₂	NaF
20	7.4	3	1.84	5	1

1) mL/L

表 2 锡酸盐处理液的化学成分

Table 2 Chemical composition of stannate solution (g/L)

NaOH	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	CH ₃ COONa	Na ₄ P ₂ O ₇
10	50	6.03	50

1.3 实验方法

磷化处理或锡酸盐处理在恒温水浴箱中进行。本实验主要研究了处理时间和温度这两个工艺参数对所形成膜层性能的影响。通过改变这两个参数可以得到性能不同的膜层, 然后用电化学手段研究膜层的耐蚀性能。磷化是一个吸热过程, 一般都需要较高的温度, 本文作者考察了 ZK60 镁合金在中温(50 °C)和高温(80 °C)两种工艺条件下的成膜工艺和膜层性能。关于锡酸盐处理温度, 根据相关资料, 本实验锡酸盐处理的温度为 90 °C^[16]。电化学测试主要在 CHI660B(CH Instruments, Inc. 3700 Tenneson Hill Drive Austin, TX 78738-5012 USA)测试仪上进行。测试装置采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 试样为工作电极, 腐蚀介质为由蒸馏水和分析纯 NaCl 配制而成的 3.5%NaCl 溶液。主要利用电化学阻抗谱技术和动电位扫描极化曲线技术来评价膜层的耐蚀性能, 电化学阻抗谱测试采用的正弦波扰动信号的幅度为 5 mV, 测量频率范围为 10⁵ Hz~5 mHz。电化学极化曲线技术的扫描速率为 0.5 mV/s。所有的电化学试验在恒定温度 25 °C 下进行。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐化学转化膜

2.1.1 成膜过程中时间—电位曲线的分析

在不同温度的磷化过程中, 记录试样表面电极电位随时间变化的曲线, 结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看到, 在 50 和 80 °C 下, 磷化过程刚开始的 1 min 左右时, 试样的电极电位都有一个小幅度的下降。这可能是金属表面在酸性的磷化液中表面膜层发生活性溶解的原因。随后电极电位出现一个明显的上升阶段, 一定时间以后, 电位基本保持平稳。这应该对应着成膜反应进行直到达到平衡的过程。从图上可以看出, 在 50 °C 下, 800 s(约 13 min)内的磷化反应已基本达平衡; 在 80 °C 下, 1.8 ks(30 min)后反应基本达到平衡。

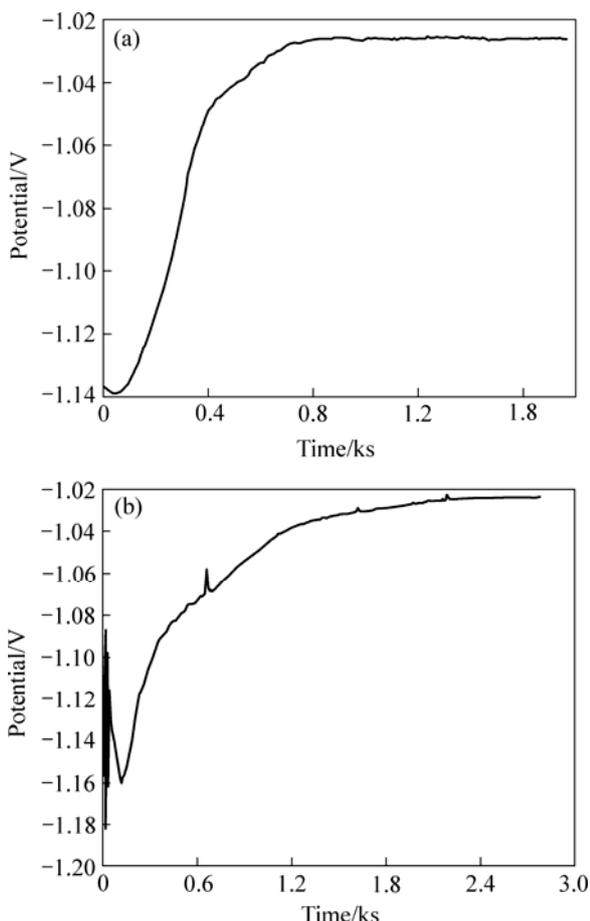


图1 不同温度下成膜过程中试样表面电位随时间的变化
Fig.1 Open circuit potential of samples as function of immersion time in phosphate bath at different temperatures: (a) 50 °C; (b) 80 °C

2.1.2 50 °C下不同处理时间对膜层性能的影响

为考察在 50 °C下, 不同处理时间对磷化膜层的耐腐蚀性能的影响, 本实验对磷化处理时间为 10、20 和 30 min 的试样在 3.5%NaCl(质量分数)溶液进行了电化学阻抗谱测试, 结果如图 2 所示。

从图中可以看出, 镁合金和经过磷化处理的试样的阻抗谱图都类似, 其图谱由高频的容抗弧和低频的感抗成分组成。其低频的感抗行为, 实验数据点大都比较离散, 可能与低频时体系的稳定性遭到破坏有关(如发生电位漂移)。感抗的出现, 根据曹楚南^[17]的理论, 是由于孔蚀诱导期引起。高频的容抗行为, 因是由基体镁合金的活性溶解所引起, 可以用图 3 所示的等效电路图来表示这一电化学过程。 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻(反应电阻), CPE 为常相位角元件, 相当于界面的电容 $CPE, Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^{-n}$, 式中, Z_{CPE} 为 CPE 元件的阻抗; Y_0 为常数; $j = \sqrt{-1}$; ω 为角频率; n 为弥散指数, $n=1$, CPE 相当于一个纯电容。 $n=0$

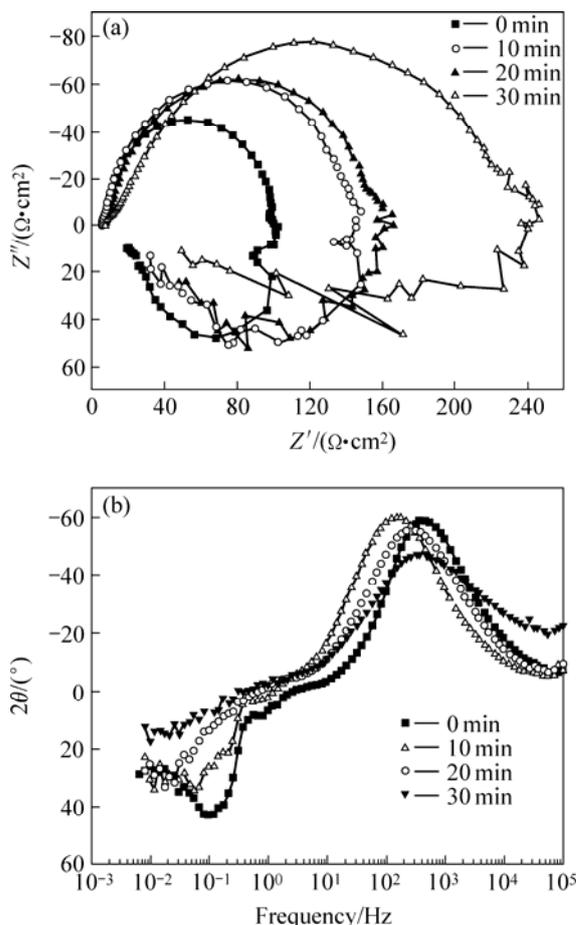


图2 50 °C时处理不同时间后磷酸盐化学转化膜在 NaCl 溶液中的阻抗谱图
Fig.2 EIS results recorded in NaCl solution for samples obtained in phosphate bath at 50 °C: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

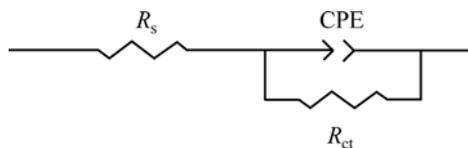


图3 用以拟合 EIS 测量的高频部分的等效电路
Fig.3 Equivalent circuit used to fit high frequency part of EIS measurement

时, CPE 相当于一个纯电阻; $n=-1$ 时, CPE 相当于一个电感^[18-19]。

利用图 3 所示的等效电路对图 2 的高频容抗弧进行拟合, 结果列于表 3。

从表 3 可以看出, 随磷化时间的延长, 膜层的电荷转移电阻逐渐增大, 电荷转移电阻和电极反应的速度亦即金属的溶解速度有关, 处理 30 min 得到的膜层电荷转移电阻值最大, 对应最好抗腐蚀性能。

表 3 50 °C 磷化处理不同时间后试样的高频 EIS 拟合数据

Table 3 Fitted results of high frequency part of EIS of samples obtained at 50 °C and different phosphating time

Time/ min	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	7.26	1.56×10^{-5}	0.98	92.85
10	6.39	6.53×10^{-5}	0.91	139.98
20	7.50	4.50×10^{-5}	0.86	152.75
30	12.23	4.68×10^{-5}	0.76	224.03

2.1.3 80 °C 下不同处理时间对膜层性能的影响

从图 1 可知, 80 °C 时磷化过程达到稳定的时间要长一些。实验中测试了处理不同时间后的试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱, 结果列于图 4 中。

从图中可以看出, 测得的电化学阻抗谱和 50 °C 下测得的谱图类似, 可用相同的等效电路拟合其高频容抗弧, 结果如表 4 所列。

表 4 80 °C 磷化处理不同时间后试样的高频 EIS 拟合数据

Table 4 Fitted results of high frequency part of EIS of samples obtained at 80 °C for different phosphating time

Time/ min	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	7.26	1.56×10^{-5}	0.98	92.85
10	6.38	2.69×10^{-5}	0.89	198.27
20	8.83	5.10×10^{-5}	0.79	209.55
30	7.91	3.77×10^{-5}	0.86	227.29
45	26.67	4.54×10^{-5}	0.66	377.67

所以根据电化学阻抗谱(EIS)的结果, 经过磷化处理 45 min 的化学转化膜的抗腐蚀性能最好。

2.1.4 合金基体及不同磷化膜层微观形貌

采用扫描电镜对不同条件下制得的膜层进行观察, 其结果如图 5 所示。

从图 5(b)~(e)可知, 随磷化时间的延长, 膜层的覆盖率增大, 且膜层的晶粒逐渐变小。在磷化时间为 10~20 min 时, 合金的表面有比较粗大的晶粒存在, 但整个合金表面的覆盖率并不高; 当时间提高到 30~45 min 时, 合金表面几乎完全被细小的晶粒所覆盖。观测的结果表明, 磷化膜的形成过程存在一个溶解和形核生长的动态平衡, 初始在合金表面不同位置生成晶粒, 晶粒迅速长大, 但随时间的延长, 初生并长大的晶粒溶解, 同时在合金表面不同位置生成新的晶粒, 从而使合金的表面形成细小而覆盖完整的磷化膜层。对比图 5(a)和(d)表明, 合金在低温下形成的膜层呈层片状, 而且晶粒尺寸要大得多, 表明在低温时合金表面的磷化膜层的晶粒的溶解速度要低一些。能谱仪对膜层进行的面扫描成分分析结果显示(质量分数): C 4.19%; O 39.15%; F 2.25%; Mg 3.33%; P 12.18%; Zn 38.90%, 说明膜层为含锌和磷的氧化物。

2.1.5 磷化处理温度的影响

从 50 °C 和 80 °C 下的磷酸盐化学转化膜的电化学阻抗谱结果来看, 50 °C 下处理 30 min 的试样电荷转移电阻为 224.03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 80 °C 下处理 45 min 的试样电荷转移电阻为 377.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显高于 50 °C 下制得的化学转化膜。为进一步证实电化学阻抗谱的测量结果, 同时对 50 °C 下处理 30 min 和 80 °C 下处理 45 min 得到的两种膜层进行了动电位扫描极化曲线的测量, 其结果如图 6 所示。通过对图中测得的极化曲线进行拟合, 50 °C 下处理 30 min 的腐蚀电流密度为 $7.01 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 80 °C 下处理 45 min 的腐蚀电流密度为 $1.90 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 所得结果表明后者腐蚀电流小, 这进一步证实了电化学阻抗谱的结果。这是因

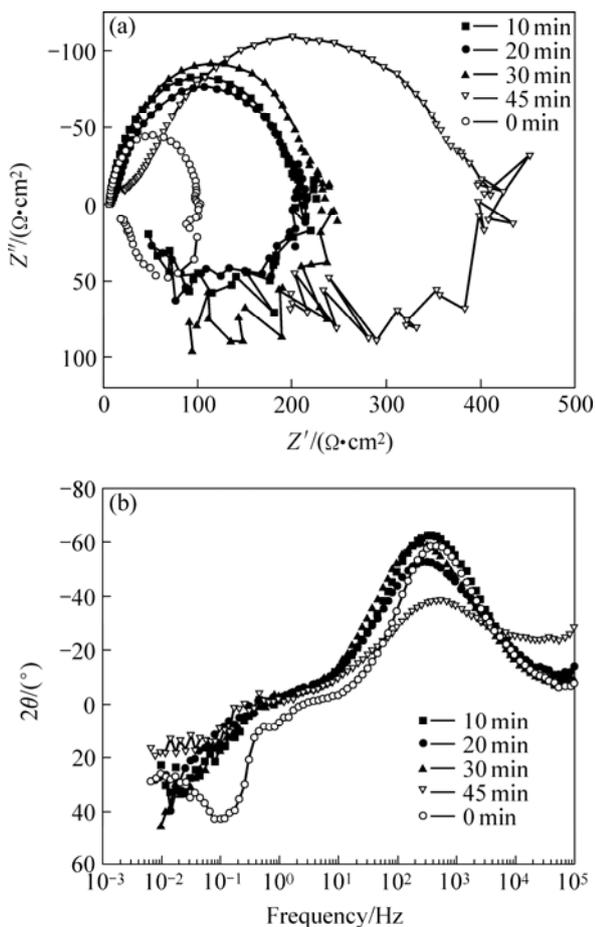


图 4 80 °C 时磷化处理不同时间后磷酸盐化学转化膜在 3.5%NaCl 溶液中测得的 EIS 图

Fig.4 EIS results recorded in NaCl solution of samples obtained in phosphate bath at 80 °C: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

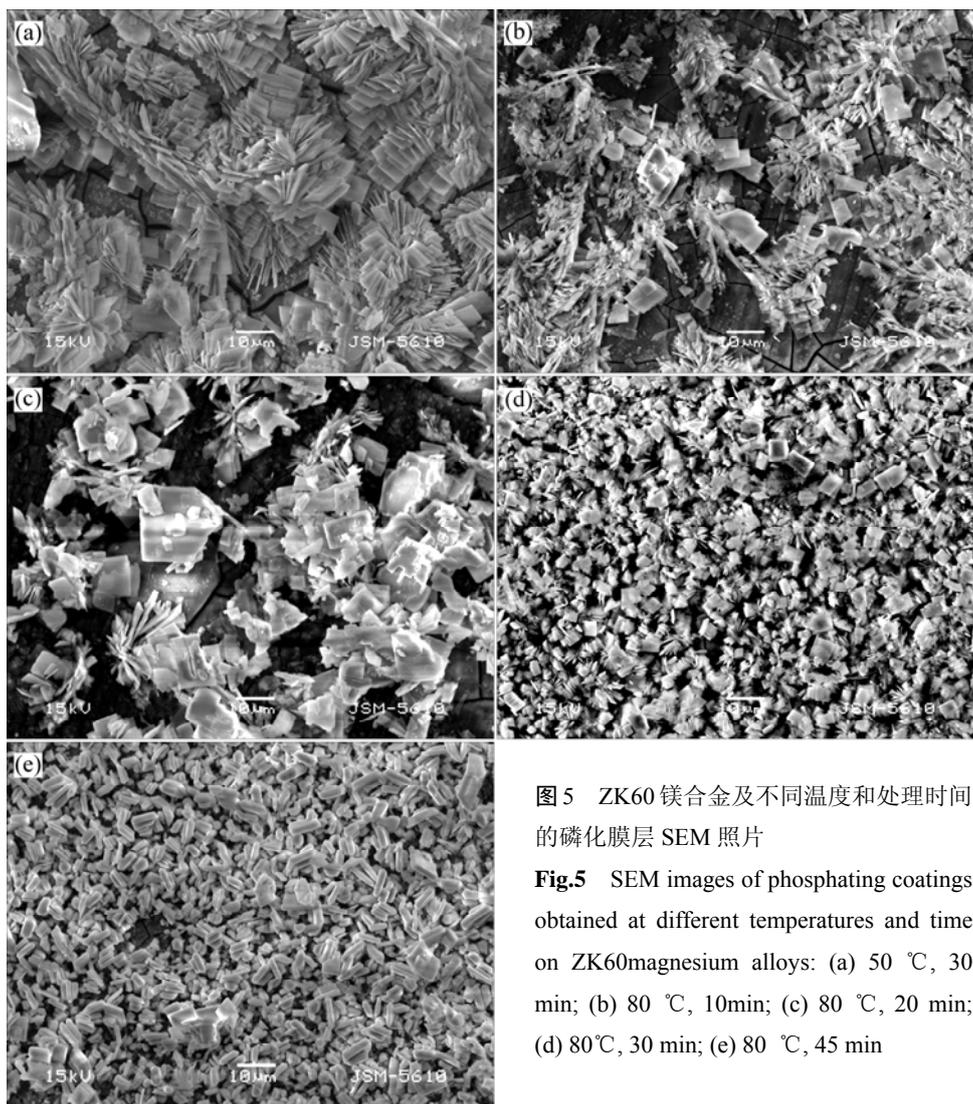


图5 ZK60 镁合金及不同温度和处理时间的磷化膜层 SEM 照片

Fig.5 SEM images of phosphating coatings obtained at different temperatures and time on ZK60magnesium alloys: (a) 50 °C, 30 min; (b) 80 °C, 10min; (c) 80 °C, 20 min; (d) 80°C, 30 min; (e) 80 °C, 45 min

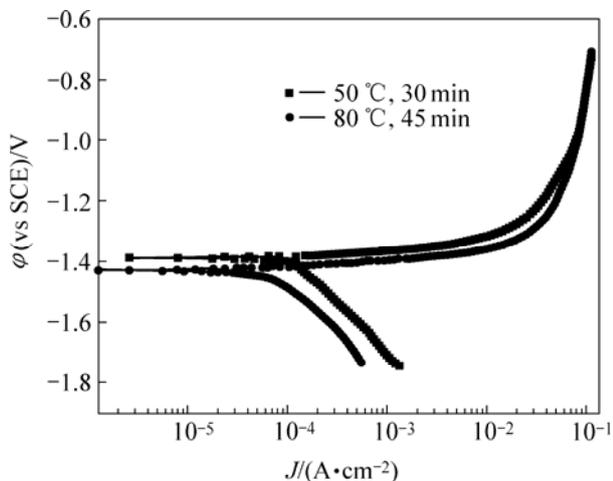


图6 50 °C下 30 min 和 80 °C下 45 min 试样的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of samples obtained at 50 °C for 30 min and 80 °C for 45 min

为磷化是一吸热过程,升高温度有利于磷化膜的形成。

2.2 锡酸盐化学转化膜

为考察不同处理时间对锡酸盐化学转化膜性能的影响,对锡酸盐处理 30、60 和 90 min 的化学转化膜在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学阻抗谱测试,其结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,锡酸盐处理后试样的电化学阻抗谱图和磷化试样的谱图类似,所以可以采用相同的方法来处理,用 Zview 软件对所测得的电化学阻抗谱进行拟合,所得到的数据如表 5 所示。

由表中看出,处理 60 min 的锡酸盐化学转化膜的电荷转移电阻为 $388.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$,高于其他条件制得的试样的阻值,将它和磷化实验得到的膜层性能进行比较,80 °C 磷化处理 45 min 的膜层阻值为 $377.67 \Omega \cdot \text{cm}^2$,可见锡酸盐化学转化膜和磷酸盐化学转化膜

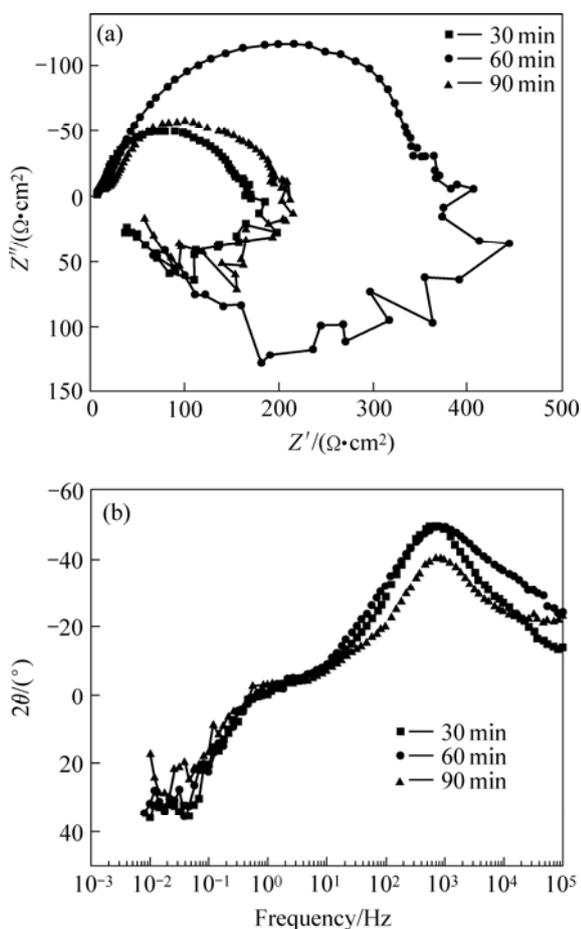


图 7 不同处理时间锡酸盐化学转化膜在 NaCl 溶液中的 EIS 图

Fig.7 EIS results recorded in NaCl solution of stannate conversion coatings with different processing time: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

表 5 不同处理时间的锡酸盐化学转化膜的 EIS 图谱拟合数据

Table 5 Fitted results of EIS of stannate conversion coatings with different processing time

Time /min	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	7.26	1.56×10^{-5}	0.98	92.85
30	8.34	3.92×10^{-5}	0.79	148.72
60	10.75	3.38×10^{-5}	0.70	388.32
90	18.24	3.60×10^{-5}	0.72	181.05

的保护性能相当, 但它加热温度比磷化过程的高, 而且处理时间要比磷化过程要长。图 8 所示是本实验制得的锡酸盐化学转化膜的表面 SEM 形貌。

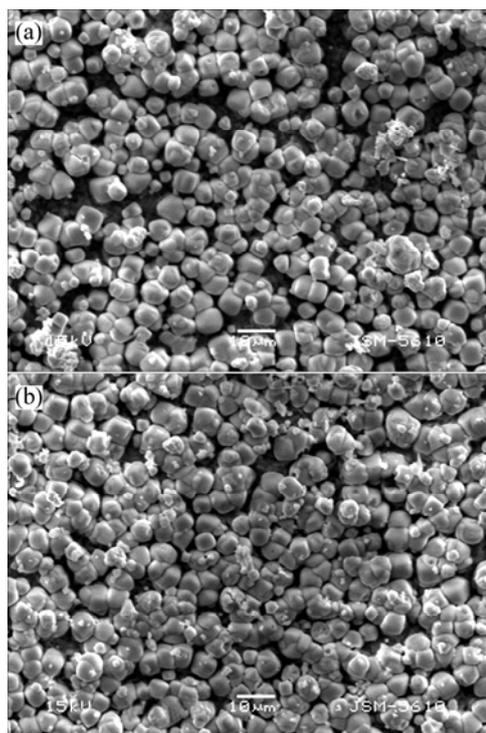


图 8 不同处理时间获得的锡酸盐转化膜的 SEM 形貌
Fig.8 SEM images of stannate conversion coating with different processing time: (a) 60 min; (b) 90 min

从图 8 可知, 锡酸盐转化膜为合金表面堆积的一层近似圆形的颗粒, 对图 8(a)进行能谱分析, 其成分为(质量分数): O: 54.75%; Na: 1.11%; Mg: 6.59%; P 0.23%; Zn: 1.27%; Sn: 36.05%。对比图 8(a)和(b)可知, 转化时间为 60 min 和 90 min 的表面形貌没有大的区别, 而电化学阻抗谱技术表明处理 90 min 的膜层耐腐蚀性能略小于 60 min 的膜层, 这可能是处理时间过长导致膜层内层遭到处理液的侵蚀溶解引起。因此, 对于锡酸盐化学转化膜, 处理时间 60 min 已足够。

3 结论

1) 从磷化实验的时间—电位曲线看出, 50 °C 下磷化处理 800 s 左右, 80 °C 下磷化处理 1.8 ks 左右, 反应基本达平衡。

2) 从电化学阻抗谱实验看出, 磷酸盐、锡酸盐在 NaCl 腐蚀介质中的阻抗图谱由高频的容抗弧和低频的感抗成分构成。可以从高频部分获得电荷转移电阻来评价膜层的耐蚀性。

3) 50 °C 下, 磷化处理 30 min 的磷酸盐转化膜的耐蚀性最佳; 80 °C 下, 磷化处理 45 min 的膜层性能

最佳, 并且高温有利于提高膜层的耐蚀性。

4) 本实验得到的锡酸盐化学转化膜和磷酸盐化学转化膜的保护性能相当。

REFERENCES

- [1] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 336: 88–133.
- [2] Avedesian M M, Baker H. Magnesium and magnesium alloys[J]. ASM International, 1999.
- [3] Abbas G, Liu Z, Skeldon P. Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 247: 347–353.
- [4] Rosalbino F, Angelini E, De Negri S. Effect of erbium addition on the corrosion behaviour of Mg-Al alloys[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 55–60.
- [5] Tian X B, Wei C B, Yang S Q. Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198: 454–458.
- [6] Truong V T, Lai P K, Moore B T, Moscat R F, Russo M S. Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings[J]. *Synth Met*, 2000, 110: 7–15.
- [7] Yfantis A, Paloumpa I, Schmeiber D, Yfantis D. Novel corrosion-resistant films for Mg alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151–152: 400–404.
- [8] Chiu L H, Chen C C, Yang C F. Improvement of corrosion properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 191: 181–187.
- [9] Dabala M, Brunelli K, Napolitani E, Magrini M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 172: 227–232.
- [10] Rudd A L, Breslin C B, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42: 275–288.
- [11] Brunelli K, Dabala M, Calliari I, Magrini M. Effect of HCl pre-treatment on conversion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 989–1000.
- [12] Umehara H, Takaya M, Terauchi S. Chrome-free surface treatments for magnesium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169/170: 666–669.
- [13] Kwo Z C, Teng S S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80: 191–200.
- [14] Kouisnia L, Azzi M, Zertoubi M, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 185: 58–67.
- [15] Kouisnia L, Azzi M, Maximovitch S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 2: Electrochemical behaviour in borate buffer solution[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 192: 239–246.
- [16] 霍宏伟, 李 瑛, 王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 267–272.
HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Effect of chemical conversion film plus electroless nickel plating on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 267–272.
- [17] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 166.
CAO Chu-nan. *Electrochemistry of corrosion*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 166.
- [18] Cheng Y L, Zhang Z, Cao F H, Li J F, Zhang J Q, Wang J W, Cao C N. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1649.
- [19] 刘应科, 程英亮, 张 昭, 王慧敏, 陈振华, 吴有伍. 次磷酸盐体系电镀镍磷合金镀层的耐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(10): 1642–1647.
LIU Ying-ke, CHENG Ying-liang, ZHANG Zhao, WANG Hui-min, CHEN Zhen-hua, WU You-wu. Anti-corrosion properties of Ni-P alloy deposits prepared from electrolytes containing Na H₂PO₂·H₂O[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(10): 1642–1647.

(编辑 龙怀中)