

# 316L和 2205 不锈钢在醋酸溶液中钝化膜的生长及其 半导体属性的研究

程学群, 李晓刚, 杜翠薇

北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

E-mail: [bkdcxq@126.com](mailto:bkdcxq@126.com)

2008-06-12 收稿, 2008-10-28 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50871020)

**摘要** 采用交流阻抗技术分别测试了 316L 和 2205 不锈钢在醋酸溶液中的 Mott-Schottky 曲线, 结果表明两种不锈钢在不同的电位区间其表面钝化膜呈现不同的半导体属性. 通过电化学手段研究了两种不锈钢在醋酸溶液中钝化膜的破坏和修复过程, 结果显示: 对于 316L 不锈钢, 在 60%的醋酸溶液中其钝化膜的破坏程度控制在一定范围内时, 能够进行自修复从而保持良好的耐蚀性; 当钝化膜的破坏程度过大时, 短时间内不能自动修复. 对于 2205 不锈钢, 在钝化膜和 316L 不锈钢破坏同等程度时, 均能在短时间内自动修复. 一旦钝化膜被破坏, 2205 不锈钢较之 316L 不锈钢更容易自修复.

关键词  
醋酸  
腐蚀  
半导体  
不锈钢

不锈钢表面钝化膜的形成、破裂以及点蚀的发生过程包含了电子与离子的传输. 电荷的传输是在电场驱动下发生的, 而电场受钝化膜电子结构的影响, 因此, 钝化膜耐蚀性与其半导体电子特性密切相关<sup>[1,2]</sup>. 已发展了不少先进的表面处理技术, 如离子束、电子束、激光束等物理技术, 对不锈钢钝化膜进行改性处理, 试图提高不锈钢的耐蚀性能<sup>[3]</sup>. 胡融刚等人<sup>[4]</sup>提出了一种可大幅度提高不锈钢耐蚀性的电化学表面处理技术, 初步解释不锈钢改性钝化膜具有优异耐蚀性的原因. 张俊喜等人<sup>[5]</sup>运用电化学阻抗法和光电化学法研究了 304 不锈钢在 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中钝化膜层半导体性质, 通过测试 Mott-Schottky 曲线讨论了钝化膜的 n/p 型半导体性质. 李伟善等人<sup>[6]</sup>采用电化学阻抗、电化学噪声等方法研究了 Fe 及其合金在中性水溶液中钝化膜的形成过程, 结果表明钝化膜的电学性质受钝化膜形成电位、介质种类影响. Hakiki 等人<sup>[7]</sup>使用 Mott-Schottky 曲线分析和光电反应的方法对含钼不锈钢的研究指出, 含钼不锈钢的钝化膜为 n 型半导体膜, Mo 的作用是导致施主浓度大量减少.

本文研究了两种不锈钢在钝化膜遭受不同程度的破坏后的自修复性能, 并应用 Mott-Schottky 理论

研究了 316L 奥氏体不锈钢和 2205 双相不锈钢的钝化膜半导体特性, 试图从钝化膜半导体特性解释不锈钢钝化膜的耐蚀机理.

## 1 试验

在本研究中选用了两种典型不锈钢材料, 其中 316L 奥氏体不锈钢, 其化学成分为(质量分数, %) Si: 0.60, Mn: 0.80, P: 0.013, Mo: 2.28, Cr: 17.14, Ni: 12.58, C: 0.014, S: 0.0073, 余下为 Fe, 另一种是 2205 双相不锈钢, 其化学成分(质量分数, %)为 Si: 0.59, Mn: 1.2, P: 0.029, Mo: 2.62, Cr: 22.57, Ni: 4.63, C: 0.029, S: 0.0043, N: 0.13, 余为 Fe. 试样均加工成直径为 12 mm, 高为 3 mm 的圆片状, 用酚醛塑料高温加压封边, 试样表面用金相砂纸打磨、抛光, 并用丙酮擦洗除油, 在空气中放置 24 h 后备用; 参比电极为特制高温 Ag/AgCl 电极, 电极内由 Ag/AgCl 丝和饱和 KCl 溶胶组成, 电极外用聚四氟乙烯材料封装; 辅助电极为贵金属铂片. 试验溶液采用浓度为 60% 的醋酸水溶液, 并添加 0.2% (质量百分比) 的 KCl 晶体, 试验时用水浴锅控制温度. 电化学测量采用 Princeton Applied Research 2273 电化学测试系统.

分别对试样施加 0.45, 1 和 10 mA 的阴极恒电流,

记录试样的电极电位随时间的变化曲线, 以及停止阴极极化后记录试样电极电位随时间的变化曲线. 本研究进一步测试了 316L 不锈钢和 2205 不锈钢在 85 的 Mott-Schottky 曲线, 测试频率为 1 kHz, 电位极化范围是相对参比电极的 -0.5~1.1 V. 交流激励信号幅值为 10 mV, 测定结果利用 ZSimpWin 软件进行解析. 探讨两种不锈钢在醋酸溶液中钝化膜破坏和修复过程, 从而研究钝化膜半导体特性及稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化膜的自修复特性研究

( ) 试验结果. 控制阴极极化电流分别为 0.45, 1 和 10 mA, 分别极化 15 和 30 min 后, 立即记录开路电位随时间的变化曲线, 如图 1 和 2.

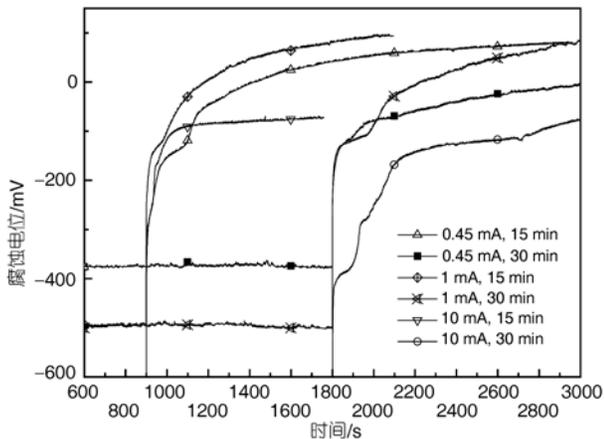


图 1 316L 不锈钢经过不同条件极化后开路电位随时间变化趋势图

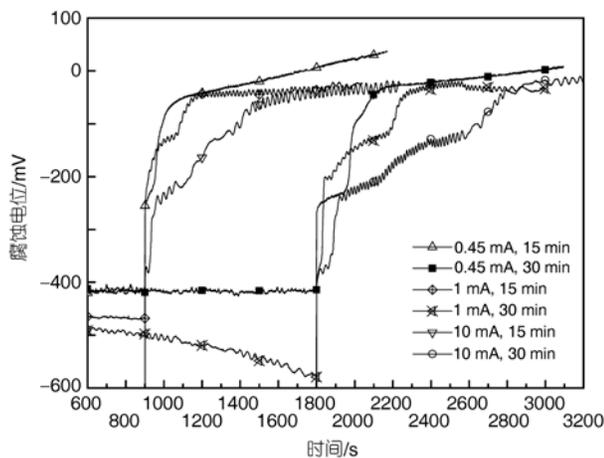


图 2 2205 不锈钢经过不同条件极化后开路电位随时间变化趋势图

图 1 和 2 显示在各种极化条件下, 当极化电流断开后, 试样开路电位均表现为: 电位值迅速增大, 当电位增大到一定数值时, 增大趋势平缓并最终趋于稳定, 即开路电位变化曲线上出现两个明显的拐点. 试样电位在这两个拐点之间时, 试样表面的钝化膜生长速度远大于钝化膜溶解速度, 即宏观表现为钝化膜不断生长.

为便于分析钝化膜的自修复特性, 定义开路电位随时间变化曲线上第二个拐点对应的电位值为自钝化电位  $E'_p$ , 当试样电位增大到  $E'_p$  以后, 电位波动平缓, 亦即试样表面钝化膜达到一个稳态.

又定义钝化膜生长参数  $\gamma$  为

$$\gamma = \Delta E / \Delta t, \quad (1)$$

其中  $\Delta E$  是两个拐点之间的电位差;  $\Delta t$  是电位从一个拐点增大到另一个拐点耗费的时间. 显然参数  $\gamma$  反映试样阴极极化后钝化膜生长速率的大小.

由图 1 和 2 及公式 1 可以计算出各条件下钝化膜生长参数  $\gamma$  和自钝化电位  $E'_p$ .

( ) 自修复特性及机理研究. 文献[8]认为不锈钢钝化膜结构微观分为 3 层: 最外层主要是由 Fe 的氧化物以及少量 Cr 的氧化物组成; 第二层主要是 Cr 的氧化物; 最底层主要是 Mo, Ni 的氧化物和少量的 Fe 原子. 第二层 Cr 的氧化物是对迁移到表面的 Fe 原子阳极极化使其氧化成膜. 假设在某阴极极化电流下迁移到表面的 Fe 原子总数为 1, 形成氧化物的 Fe 原子占总数的比率为  $\theta$ . 则当  $\theta > 0.5$  时, 钝化膜的成膜速度大于溶解速度; 当  $\theta < 0.5$  时, 钝化膜的成膜速度小于溶解速度. 事实上,  $\theta$  值受各种因素的影响不断变化. 当  $\theta$  值偏大, 则  $\text{CrO}_x$  数量和 Fe 原子数量的比例下降, 相应  $\text{CrO}_x$  对 Fe 原子的阳极极化作用减弱, 则导致  $\theta$  值下降; 当  $\theta$  值偏小, Fe 原子的溶解速度很快, 则相应  $\text{CrO}_x$  对 Fe 原子的阳极极化作用加强, 则导致  $\theta$  值增大. 另外, 钝化膜表面的 Fe 离子在溶液中的扩散也对  $\theta$  值产生影响. 如果阴极极化电流比较大, 则  $\theta$  值接近于 0, 其连续极化结果是钝化膜被全部溶解而露出基材. 当不锈钢在空气中放置形成钝化膜, 浸入醋酸溶液后, 首先钝化膜表层 Fe 的氧化物薄弱位置发生溶解, 此时  $\theta$  值较小; 同时  $\text{CrO}_x$  的阳极作用, 使得钝化膜表层的 Fe 离子不断氧化成高价态稳定的氧化膜. 这两个过程作用的结果是薄弱位置发生溶解, 随后在该位置生成更为致密的氧化物膜, 并最终使得钝化膜大部分位置都形成致密的钝

化膜.

根据计算出来的钝化膜生长参数  $\gamma$  和自钝化电位  $E_p$  数据作图, 分析钝化膜生长速率、自钝化电位和极化参数之间的关系, 如图 3 和 4.

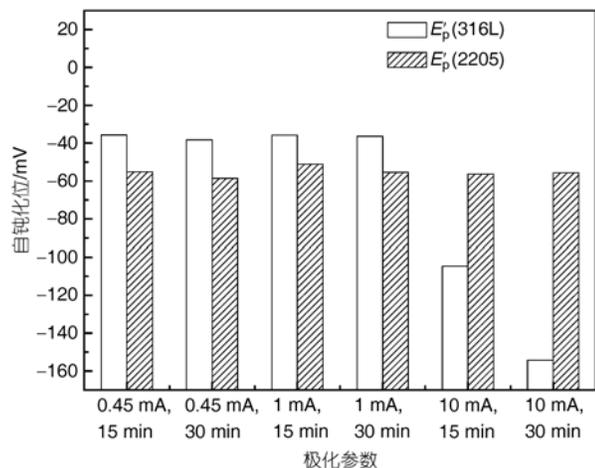


图 3 316L 和 2205 不锈钢在不同极化参数下自钝化电位变化图

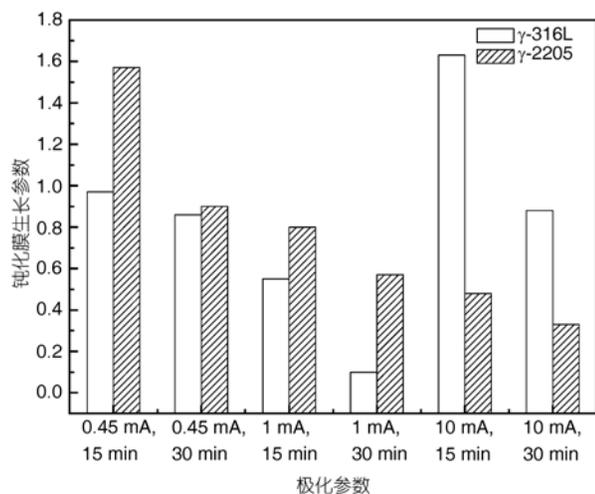


图 4 316L 和 2205 不锈钢在不同极化参数下钝化膜生长速率变化图

由图 3 可知, 对于 316L 不锈钢随着极化电流的增大和极化时间的延长, 亦即钝化膜的破坏程度加剧, 材料的自钝化电位最初基本保持稳定, 这表明钝化膜的破坏程度控制在一定程度范围内, 316L 不锈钢的钝化膜能够进行自修复从而保持良好的耐蚀性; 当极化电流达到 10 mA 时, 自钝化膜电位急剧下降, 这表明一旦钝化膜的破坏程度过大时, 316L 不锈钢

将短时间内不能自动修复.

对于 2205 不锈钢, 随着钝化膜破坏程度的加剧, 自钝化电位基本保持稳定, 这表明即便钝化膜被破坏, 2205 不锈钢在短时间内也能自动修复.

由图 4 可知, 对于 316L 不锈钢, 随极化电流的增大和极化时间的延长, 亦即钝化膜的破坏程度加剧, 钝化膜的生长速率逐渐减小, 这说明钝化膜被破坏越严重, 则钝化膜修复需要更长时间才能重新恢复; 当极化电流达到 10 mA 时, 由自钝化电位测试结果可知此时钝化膜不能自动修复, 所以该极化电流下的钝化膜生长参数没有比较意义.

对于 2205 不锈钢, 随着钝化膜的破坏程度加剧, 钝化膜的生长速率逐渐减小, 这说明钝化膜被破坏越严重, 则钝化膜修复需要更长时间才能重新恢复. 2205 不锈钢的钝化膜生长速率在各个情况下均比 316L 不锈钢大, 这表明一旦钝化膜被破坏, 2205 不锈钢较之 316L 不锈钢更容易自修复.

当对试样施加阴极电流时, 钝化膜表面层中某些薄弱位置优先发生溶解, 同时基体中的 Fe 原子在电场作用下, 不断向表面迁移. 迁移到试样表面的 Fe 原子一方面受到外加阴极电流的阴极极化作用; 另一方面受到邻近  $CrO_x$  的阳极极化作用. 这两种作用相互竞争, 其结果是一部分 Fe 原子不断被溶解进入溶液, 另一部分则不断被氧化成  $FeO_x$  沉积在试样表面形成致密氧化层.

316L 不锈钢由单一的奥氏体相组织构成, 合金元素在 316L 不锈钢的相中是均匀分布. 对 316L 不锈钢施加阴极极化电流时, 钝化膜表面遭到一定的破坏, 其破坏方式以均匀破坏为主. 在自修复过程中, Fe 原子受到邻近  $CrO_x$  的阳极极化作用不断被氧化成  $FeO_x$  沉积在试样表面形成致密氧化层. 随着破坏程度的加剧, 自修复时间延长, 即钝化膜生长速率减小. 当试样破坏程度足够严重时, 近表面的  $CrO_x$  全部被溶解进入溶液, 在自修复过程中, 首先需要形成 Cr 的氧化物, 则此时 Fe 原子受  $CrO_x$  的阳极极化作用大大减弱, 不能形成稳定氧化物, 因此在短时间内, 钝化膜难以自修复. 在自钝化膜曲线上表现为电位低于钝化膜完整时的电位, 而此时较大的钝化膜生长速率仅代表 Cr 氧化物的形成速度, 而不是完整钝化膜形成速度.

2205 不锈钢是奥氏体弥散分布在铁素体相中的双相组织构成, 合金元素 Cr, Mo 和 Ni 在奥氏体和铁

素体两相中具有不同的溶解度, 导致合金元素在两相中分布不均匀, 其中 Cr 和 Mo 元素大部分分布在铁素体和晶界上, 而 Ni 主要分布在奥氏体上. 对 2205 不锈钢施加阴极极化电流时, 钝化膜表面的破坏区域和破坏顺序是有选择性的, 奥氏体相区的钝化膜将优先被破坏. 在自修复过程中, 被优先破坏的奥氏体区域, 弥散分布在含  $\text{CrO}_x$  量较多的铁素体相中. 同 316L 不锈钢相比, 一方面其破坏形貌不是连成片, 而是被分割在独立的小区域内, 这有利于钝化膜的自修复过程; 另一方面  $\text{CrO}_x$  和 Fe 含量的比值大大高于 316L 不锈钢中的比值. 因此 2205 不锈钢钝化膜的修复过程比 316L 不锈钢容易而且迅速.

### 2.2 钝化膜的半导体特性研究

钝化膜的半导体性质可用 Mott-Schottky 理论来描述<sup>[9]</sup>. 对于:

n 型半导体:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

p 型半导体:

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_A} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (3)$$

式中,  $C$  为氧化膜的空间电荷层电容,  $E$  为外加电位,  $\varepsilon$  为氧化膜的介电常数,  $\varepsilon_0$  为真空介电率, 取值为  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m,  $e$  为电子电量, 取值  $1.6 \times 10^{-19}$  库仑,  $N_D$  和  $N_A$  分别为电子施主和电子受主浓度,  $E_{fb}$  为平带电位,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度. 关于介电常数  $\varepsilon$  的取值一般在计算中都以钝化膜中组分对应的本体氧化物的介电常数作为近似值来计算. 在本计算中取常用值 15.6, 因此下文的计算值并非定量, 但能呈现出明显的变化趋势以及给出数量级的参考. 应指出的是采用(1), (2)式来表征金属表面钝化膜的电子性质, 关键在于空间电荷层电容的确定, 而由实验测量的电容与钝化膜的空间电荷量有关. 所以当测量的电位区间变化很大时, 钝化膜的空间电荷量可能有较大变化, 故将电位分为 3 个区间来解析.

图 5 是 316L 和 2205 不锈钢在醋酸溶液中测试的 Mott-Schottky 曲线图.

根据(2), (3)式可以计算出两种不锈钢钝化膜的施主和受主浓度, 以及平带电位值.

试验测得 316L 和 2205 不锈钢的 Mott-Schottky 关系曲线, 两条曲线均出现了三段斜率不同的线段,

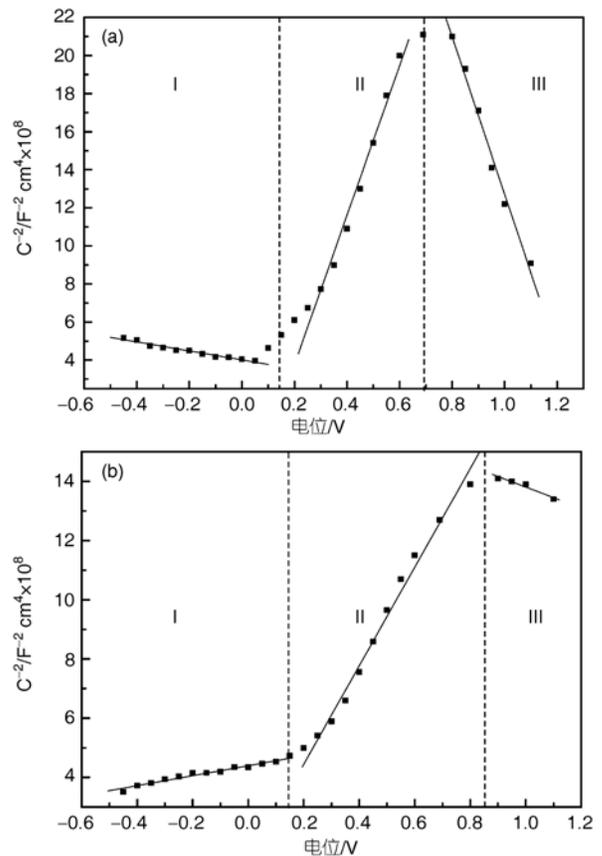


图 5 316L 和 2205 不锈钢的 Mott-Schottky 拟合曲线

(a) 316L 不锈钢; (b) 2205 不锈钢

这是由于禁带中存在不同的施主能级, 文献[10]认为这种类型的钝化膜为双极性的, 同时也表明钝化膜为多晶膜. 根据 Mott-Schottky 曲线的变化趋势, 将曲线分为 3 个区.

在区 316L 不锈钢 Mott-Schottky 关系曲线拟合直线的斜率为负值, 表明其钝化膜呈 p 型半导体特征,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  氧化物均呈现 p 型半导体性质, 可以推测 316L 不锈钢在醋酸中形成的钝化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  组成. 而 2205 不锈钢斜率为正值, 表明其钝化膜呈 n 型半导体特征, 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3(\text{CrO}_4^{2-})$  氧化物均呈 n 型半导体特征, 可以推测 2205 不锈钢在醋酸中形成的钝化膜主要由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3(\text{CrO}_4^{2-})$  组成. 受主浓度增大能诱发双电层的钝化膜表面的阴离子浓度增大, 即钝化膜表面的氯离子浓度增大, 则加快了氯离子向钝化膜内的侵入, 点蚀电位下降, 腐蚀更易发生. 因此钝化膜具有 p 型半导体特征的 316L 不锈钢比钝化膜具有 n 型半导体特征的 2205 不锈钢更容易遭受腐蚀.

为验证钝化膜的组成与结构,运用 XPS 分析了钝化膜了元素的价态,图 6 是对两种不锈钢钝化膜中的 Cr 和 Fe 元素进行的单个分析图谱。

316L 不锈钢钝化膜中的铬元素的 XPS 能谱如图 6(a), Cr2p3/2 的峰值对应的结合能为 577.1 eV, 这表明钝化膜表层的 Cr 是以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrOOH 或 Cr(OH)<sub>3</sub> 的形式存在; 图 6(b)是 316L 不锈钢钝化膜中铁元素的 XPS 能谱, Fe2p3/2 的峰值对应的结合能为 709.9 eV, 这表明钝化膜表层的 Fe 是以 FeO 的形式存在。

2205 不锈钢钝化膜中的铬元素的 XPS 能谱如图 6(c), Cr2p3/2 的峰值对应的结合能为 578.1 eV, 这表明钝化膜表层的 Cr 是以 CrO<sub>3</sub> 或 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在; 图 6(d)是 2205 不锈钢钝化膜中铁元素的 XPS 能谱, Fe2p3/2 的峰值对应的结合能为 711.7 eV, 这表明钝化膜表层的 Fe 是以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。XPS 的分析结果很好验证了 Mott-Schottky 关系曲线推测的结果。

在区 316L 和 2205 不锈钢的 Mott-Schottky 关系曲线拟合直线的斜率均为正值, 表明两种不锈钢的钝化膜均呈 n 型半导体特征。这是因为随着电位的继续升高, 对于 316L 不锈钢, 其溶解速度远大于溶解产物在溶液中的扩散速度, 当材料表面溶解产物的浓度大于其溶解度就会析出而在材料表面形成完

整的氧化膜, 从而抑制了钝化膜的进一步溶解, 而钝化膜则最终形成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)等稳定结构, 钝化膜的半导体特性也由 p 型转化为 n 型半导体。对于 2205 不锈钢, 其施主浓度大大减小。两种不锈钢膜层中的电子均呈贫乏, 电容值趋于一个定值, 膜层进入耗尽层。

在区 316L 和 2205 不锈钢的 Mott-Schottky 关系曲线拟合直线的斜率均为负值, 表明两种不锈钢的钝化膜均呈 p 型半导体特征。两种不锈钢在醋酸溶液中的极化曲线如图 7, 由图可知: 316L 不锈钢的点击穿电位为 298 mV, 2205 不锈钢的点蚀击穿电位为 390 mV。这表明随着电位的继续升高, 电极电位进入钝化膜的过钝化区区间, 两种不锈钢膜层表面会发生氧化物的溶解, 部分高价态的氧化物发生被击穿脱落, 而膜层底部的 Fe, Cr 和 Mo 等可能被腐蚀生成相应的低价态氧化物, 构成钝化膜的氧化物成分发了改变, 因而钝化膜的半导体特性因此也发生了转变。

由表 1 可知在 3 个电位区间, 2205 不锈钢的载流子浓度分别是 316L 不锈钢的 1.35, 2.33 和 11.67 倍, 这表明 2205 不锈钢表面钝化膜的溶解和生长速度比 316L 不锈钢快<sup>[11,12]</sup>, 则一旦钝化膜遭到破坏, 2205 不

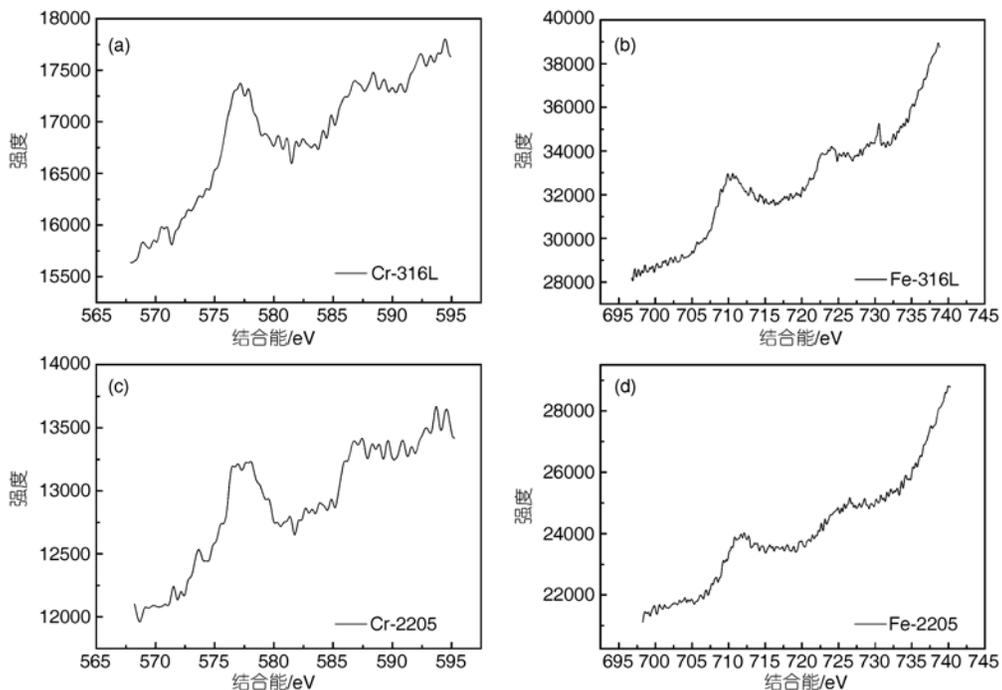


图 6 316L 和 2205 不锈钢钝化膜中 Fe 和 Cr 元素的 XPS 图谱

(a) 316L 不锈钢 Cr 元素; (b) 316L 不锈钢 Fe 元素; (c) 2205 不锈钢 Cr 元素; (d) 2205 不锈钢 Fe 元素

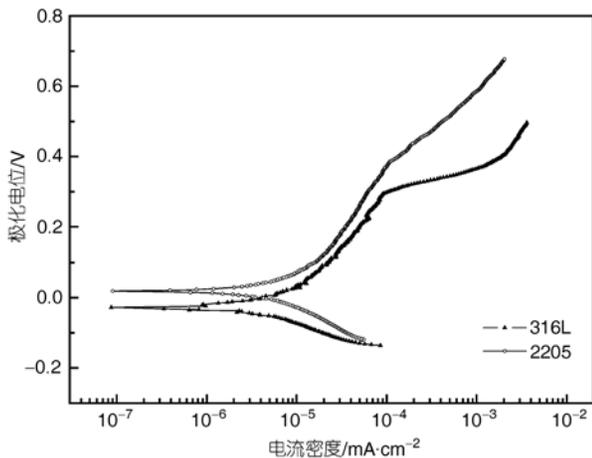


图7 316L 和 2205 不锈钢在醋酸溶液中的极化曲线

表1 两种不锈钢钝化膜杂质施主和受主浓度的计算值

电位区间	斜率 $k$	$N_D$ 或 $N_A$ ( $m^{-3}$ )
316L	-2.37	$3.97 \times 10^{28}$
2205	1.76	$5.35 \times 10^{28}$
316L	39.27	$2.40 \times 10^{27}$
2205	16.84	$5.59 \times 10^{27}$
316L	-41.37	$2.28 \times 10^{27}$
2205	-3.54	$2.66 \times 10^{28}$

锈钢发生自修复的几率更大, 这和前文研究结论 2205 不锈钢在各种试验条件下均能自修复是一致的。

316L 不锈钢钝化膜的平带电位约为 132 mV, 2205 不锈钢钝化膜的平带电位约为 -18.8 mV. 半导体平带电位的 Nerstian<sup>[13]</sup> 表达式为:

$$E_{FB} = -E_0^F / q + \Delta\Phi_H, \quad (4)$$

其中  $E_0^F / q$  为空间电荷层的电位降,  $\Delta\Phi_H$  为电极表面 (由表面电荷决定) 与外 Helmholtz 层的电位差。由于

半导体电极内部空间电荷层的电位降在平带电位下为零, 因此平带电位的变化反映了 Helmholtz 双层电位分布的变化。阴离子在钝化膜表面的吸附量将导致钝化膜表面负电荷量变化, 即导致  $\Delta\Phi_H$  的变化, 从而引起平带电位的改变, 316L 不锈钢比 2205 不锈钢的平带电位高 150.8 mV, 表明 316L 不锈钢钝化膜表面的阴离子浓度比 2205 不锈钢大, 则  $\Delta\Phi_H$  大, 本试验条件下的阴离子主要是  $Cl^-$  离子,  $Cl^-$  离子在钝化膜表面的附集会阻碍钝化膜的形成, 这和前文研究结论 2205 不锈钢具有更大的钝化膜生长速率是一致的。

### 3 结论

(1) 对于 316L 不锈钢, 在 60% 的醋酸溶液中其钝化膜的破坏程度控制在一定程度范围内时, 能够进行自修复从而保持良好的耐蚀性; 当钝化膜的破坏程度过大时, 短时间内不能自动修复。对于 2205 不锈钢, 在钝化膜和 316L 不锈钢破坏同等程度时, 均能在短时间内自动修复。一旦钝化膜被破坏, 2205 不锈钢较之 316L 不锈钢更容易自修复。

(2) 试验测得 316L 和 2205 不锈钢在 60% 的醋酸溶液中的 Mott-Schottky 关系曲线, 两条曲线均出现了三段斜率不同的线段, 在区 316L 不锈钢钝化膜呈 p 型半导体特征, 而 2205 不锈钢钝化膜呈 n 型半导体特征。在区 316L 和 2205 不锈钢钝化膜均呈 n 型半导体特征。在区 316L 和 2205 不锈钢钝化膜均呈 p 型半导体特征。

(3) 316L 不锈钢钝化膜在 60% 醋酸溶液中的平带电位约为 132 mV, 2205 不锈钢钝化膜的平带电位约为 -18.8 mV, 表明附着在 316L 不锈钢钝化膜表面的阴离子浓度比 2205 不锈钢大。

### 参考文献

- Moina C A, Varela F E. Semiconductor properties of passive oxide layers on binary tin + indium alloys. J Electr Chem, 1997, 427: 189—197 [DOI]
- 林玉华, 杜荣归, 胡融刚. 不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究. 物理化学学报, 2005, 21(3): 740—745
- Linda G, Sonia B, Lorena J. Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel. Surf Coat Tech, 2006, 201(7): 4424—4429 [DOI]
- 胡融刚, 林昌健. 电化学改性不锈钢钝化膜的 XPS/SERS 研究. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 149—154
- 张俊喜, 乔亦男, 曹楚南. 不锈钢载波钝化的研究和应用. 化学学报, 2002, 60: 30—36
- 李伟喜, 陈红雨, 袁中直. Fe 基金属钝化膜点蚀敏感性的电化学研究. 电化学, 2004, 10: 397—341
- Hakiki N B, Da C. Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels. Electrochem Soc, 1996, 143: 3088—3094 [DOI]
- 程学群, 李晓刚, 杜翠薇. 316L 不锈钢在含氯高浓醋酸溶液中的自钝化行为. 北京科技大学学报, 2006, 28(9): 840—844
- Paola A D. Semiconducting properties of passive films on stainless steels. Electrochim Acta, 1989, 34: 203—210 [DOI]
- Hiroaki T, Shinji F, Osamu C. Simeconducting behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution. Electrochim Acta, 2002, 47: 4357—4366 [DOI]
- 李楠, 李瑛, 王胜刚. 轧制纳米块体 304 不锈钢腐蚀行为的研究 II 钝化膜保护性能. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 142—146
- 张秀兰, 张富强, 宋书林, 等. 电化学 C-V 法研究磁性 GaMnSb/GaSb 单晶的载流子浓度纵向分布. 科学通报, 2002, 47(17): 1299—1301
- Morrison S R. 吴辉煌, 译. 半导体与金属氧化物电极的电化学. 北京: 科学出版社, 1988