

文章编号: 1006—4729(2004)03—0027—08

不锈钢载波钝化的研究和应用

张俊喜¹, 乔亦男², 曹楚南^{2,3}, 张鉴清^{2,3}, 周国定¹

(1. 上海电力学院 电化学研究室, 上海 200090; 2. 浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027;
3. 中国科学院金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 不锈钢载波钝化的研究已有近 20 年的历史, 研究人员对不锈钢载波钝化理论作了较为深入的研究, 并在载波钝化理论的应用上进行了广泛探索. 综述了载波钝化膜的生长、膜层的结构和性质的研究进展情况及应用前景.

关键词: 载波钝化; 不锈钢; 交变电场; 应用; 综述

中图分类号: TG142.71; TG174.4 **文献标识码:** A

The Investigation and Application of A. V. Passivation of Stainless Steel

ZHANG Jun-xi¹, QIAO Yi-nan², CAO Chu-nan^{2,3}, ZHANG Jian-qing^{2,3}, ZHOU Guo-ding¹

(1. *Electrochemical Research Group, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;*
2. *Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;* 3. *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

Abstract: Through combining with the recent investigation of alternating voltage (A.V.) passivation, the application and progresses of A. V. passivation of stainless steel and alloy are reviewed. New progress in studies of the effects of alternating electric field on stainless steel and alloy has aroused more and more interest. This paper summarizes the growth mechanism of the A. V. passive film, the properties of the A. V. passive film, as well as its application in surface finishing and anti-corrosion technology, research direction and prospects for this field in the future.

Key words: A. V. passivation; stainless steel, alternating voltage; application; review

钝化是不锈钢得以应用的前提之一. 不锈钢的载波钝化起源于金属在交变电场的电化学生行为. 20 世纪 80 年代初, Chin D T 等人^[1~3] 通过研究认为交变电场对金属的腐蚀有促进作用, 对钝化膜的破坏性类似于 Cl^- 的作用. 这一研究结果与部分实际场合 (如电力高压输电网下的金属管

网的腐蚀速度高于其他位置金属管网的腐蚀速度) 相吻合而得到多数研究者的认可. 20 世纪 80 年代末期, 曹楚南等人^[4~6] 通过研究发现, 在直流钝化的基础上再叠加一个一定频率、幅值和波形的交变电场对不锈钢进行载波钝化, 所得的载波钝化膜经适当的后处理, 其稳定性远远优于相同

收稿日期: 2004—09—02 (特约稿)

作者简介: 张俊喜 (1969—), 男, 博士 副教授, 山西汾西人. 从事金属腐蚀与防护表面处理、化学电源等电化学领域的研究工作.

条件下得到的直流钝化膜. 在此后的 10 余年间, 他们对载波钝化做了大量的研究, 建立了载波钝化理论. 交变电场的频率对载波钝化膜的结构和性质有着很大的影响, 因此, 可以将不锈钢载波钝化按照交变电场的频率分为高频载波钝化($\sim 40\text{Hz}$)和低频载波钝化($< 10\text{Hz}$), 前者的研究主要集中在 20 世纪 80~90 年代, 后者的研究是在 90 年代末期才开始的. 本文将对载波钝化理论的研究进展和应用作较全面的综述.

1 载波钝化膜的生长及结构

1.1 载波钝化膜的生长

载波钝化区别于直流钝化一个显著的差别是载波钝化可以得到厚的钝化膜. 在高频载波钝化膜的研究中, 发现膜层的厚度与载波的幅值有一定的关系, 在一定范围内, 膜层的厚度随着载波的幅值(A)的增加而增加^[7], 如图 1 所示. 宋光铃、曹楚南通过理论分析, 建立了膜层生长速度的数学关系式^[9].

在低频载波钝化的研究中, 我们发现载波钝化的电场参数(频率、占孔比和幅值的大小)对膜

层厚度(h)均有直接的影响^[8], 膜层的厚度随着频率的增加呈降低趋势; 占孔比(k)的变化使得膜层厚度在 $k=70\%$ 处出现峰值.

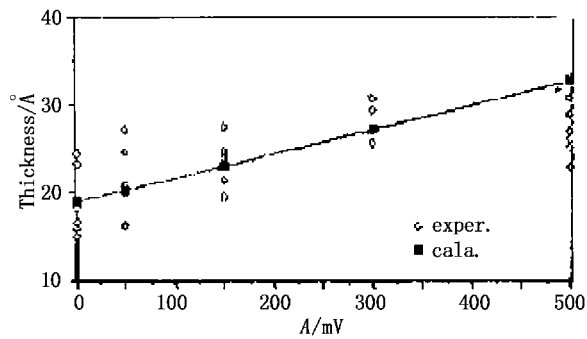


图 1 载波钝化膜的厚度与方波幅值之间的关系^[7]

在交变电场幅值的变化中, 膜层厚度不但与交变电场的幅值有关, 还与叠加交变电场的直流成分的大小有关, 因此我们将叠加结果中高的电位记为 E_h , 低的电位记为 E_l , 膜层的厚度随着 E_h 的增加而增加, 在 $1\ 010\text{ mV (SCE)}$ 处出现峰值, 在 E_l 的一定范围内则又随着 E_l 的降低而增加, 见图 2. 图 2 中 $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 2.5\text{ mol/L}$, 溶液温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$.

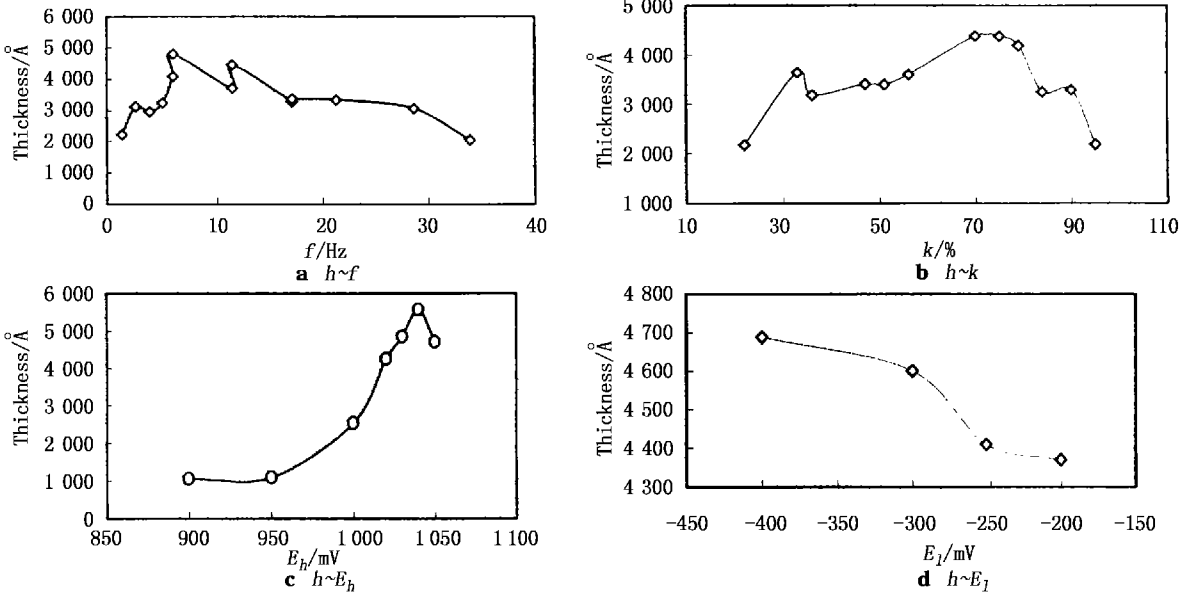


图 2 载波钝化膜的厚度与交变电场参数(f , k , E_h 和 E_l)之间的关系

1.2 载波钝化膜的组成

交变电场下, 膜层的生长规律与膜层的结构有关. 宋光铃等^[9-10]运用 AES 和 XPS 对高频载

波钝化膜的纵向结构进行了研究, 研究中将直流钝化膜和载波钝化膜的构成进行了对比, 发现载波钝化膜中铁的含量降低而氧的含量相对增高, 见图 3. 根据电中性原理, 膜层中 -2 价氧离子含

量增加,必然要引起阳离子含量或价数的升高,这种情况下,膜层中的电中性可能会通过膜中金属离子 Fe,Cr 的高价态和低价态的比例变化来调节,而高价态 Fe,Cr 氧化物有助于提高膜层的稳定性.随后又进一步运用 XPS 分析研究了电极电位及后处理对膜层组成的影响,同时验证了膜层的耐蚀性与膜中稳定性较好的 3 价铁氧化物和氧化铬的含量以及钼酸根离子的存在有密切的关系.

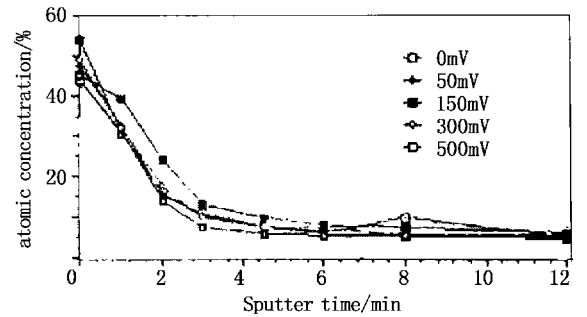


图3 载波钝化膜中氧的纵向组成与方波幅值的关系^[9]

对低频载波钝化膜的构成则采用了 XPS 分析法^[1],并结合溅射剥离,得到钝化膜的纵向组成分布,见表 1. 结果显示,膜层外侧主要是铬的高价含氧酸根离子和金属的氢氧化物,膜层的中部则由铁、铬的氢氧化物和羟基氧化物组成,在膜层的内侧由 Cr₂O₃,CrO₃,FeO,Fe₂O₃ 组成.

表 1 铬元素在载波钝化膜中不同深度的形态分布 ^[11]							
溅射时间 /min	溅射深度 /Å	CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₃	CrOOH	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	Cr ⁰
0	0	++	+	+	-	-	-
10	140	+	+	+	-+	-	-
20	280	-	++	+	+	-+	-
30	420	-	+	+	++	+	-
50	700	-	-+	-+	++	+	-
110	1 540	-	-	-	++	+	-+
220 *	3 080	-	-	-	-	-	++

注:++为含量较高;+表示存在;-+表示有少量存在;
-表示不存在;*为基体

1.3 膜的结构

载波钝化可以使钝化膜的厚度增加,但其需要经过后处理才能达到更高的稳定性.利用 TEM 和 AFM 对膜层进行分析后发现,载波钝化膜的结构呈多孔结构,孔径大小为 30 nm 左右,孔密度约为 10¹⁰cm⁻²,见图 4. 多孔结构的形成与其在交变电场的电化学行为有关.对膜层的生长机理研究

表明,在交变电场作用下,膜层的生长就是在不断破坏—修复中进行的,最终形成了多孔膜层.

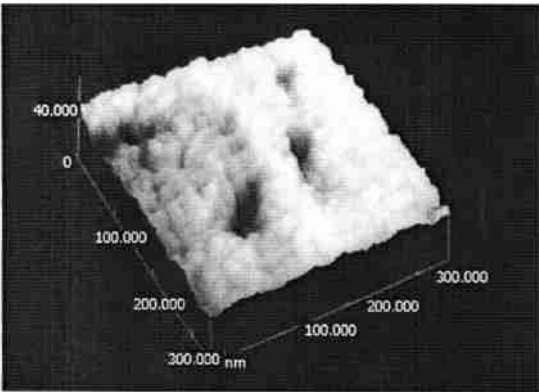


图4 304 型不锈钢表面载波钝化膜的原子力显微镜三维形貌图

2 载波钝化膜生长机理研究

载波钝化膜的生长过程与直流钝化膜的生长不同表现在以下两个方面:一是载波钝化膜有着较高的生长速度,在相同的时间内(15min),其厚度可达几百个纳米,而直流钝化膜的厚度则不超过 10 nm;二是在结构上载波钝化膜呈多孔结构.由于载波钝化过程涉及电场条件、电解制度等多种因素,因此,对载波钝化膜生长机理的研究出现了不同的观点.

(1)以膜中离子迁移建立的生长机理 常晓元等人^[3]通过研究认为,金属电极的电极电位在小幅值交流电的作用下不断变化,由于金属电极表面存在缺陷和活性点,当电极处于正半周时,钝化膜处于较高的阳极电位,使钝化膜上发生局部击穿,处于负半周时,电极处于较低的钝化电位,钝化膜重新修复,这种周期性的变换使得电极表面钝化膜不断地发生破坏—修复的过程.在此过程中,膜层的生长与交变电场的幅值有直接关系.宋光铃等人^[12]运用交流阻抗谱技术研究了不锈钢在钝化—过钝化过渡区的电极过程动力学,结合半导体理论,建立了金属电极表面载波钝化膜生长的动力学模型.

(2)以膜层中的微孔为离子扩散通道建立的生长机理 该生长机理的研究是从膜层的结构特征入手的.低频载波钝化膜的结构是多孔结构,同时,由于载波钝化膜层具有很高的生长速度,在这样的生长速度下,金属离子和氧的结合如果通过

膜中的扩散途径来进行,则在较低的电场下是很难实现的.因此,我们从膜层的结构出发,建立了以膜中的微孔为离子扩散通道为核心的生长机理^[11, 13-14].在交变电场下,低电位时,电极发生活性溶解产生金属离子或在膜层表面 CrO_4^{2-} 进行还原,并在电极表面生成水合金属氢氧化物;高电位时,水合氢氧化物氧化成较高价态的氧化物,外侧部分金属氢氧化物氧化成金属的高价含氧酸根离子 CrO_4^{2-} ,经过一定时间后,在电极表面会覆盖一层较薄的膜层,它将电极与溶液分开,电极系统形成了金属/钝化膜/溶液体系.接着成膜过程进入第二阶段.在第二阶段开始时,膜层在高、低电位下进行氧化溶解和还原溶解的过程,直到在膜层中出现微孔,这时在低电位下金属基体与溶液接触发生活性溶解,溶解产物经过微孔扩散至膜层表面而形成水合氢氧化物,然后在高电位下进一步氧化为较高价态的氧化物.膜层外侧部分金属氢氧化物氧化成金属的高价含氧酸根离子 CrO_4^{2-} ,从而形成“偶极型”的离子选择性膜,使钝化作用加强^[15-16],并使膜内侧的金属氢氧化物发生去水和脱质子反应,生成金属氧化物,同时有微孔产生.膜层的生长就是这样周而复始进行的.

对这一机理中的一个重要环节——孔的形成和变化——也作了进一步的研究^[17],研究结果表明,由于膜层生长的不平衡性,在交变电场下,正负半周对电极的作用,使得膜中的微孔不断生长和湮灭.因此可以说,微孔的存在提供了物料传递的通道,从而保障了膜层的高速生长.

3 载波钝化膜的性质

3.1 耐蚀性

在对载波钝化膜性质的研究中,膜层的耐蚀性是一个重要的课题,研究人员已经运用电化学测试技术对载波钝化膜的耐蚀性作了大量的研究.

宋光铃^[6]、杜天保^[18]运用电化学测试技术研究了不同幅值方波的交变电场对不锈钢钝化膜的影响,见图 5、图 6 和图 7.结果表明,载波钝化中方波的幅值(A)对不锈钢载波钝化膜的电化学参数(极化电阻 R_p , 膜层击穿电位 E_b , 耐阴极还原性能)有较大的影响,交变电场不仅能提高钝化膜的厚度,改变钝化膜的电化学参数,提高钝化膜的

耐还原溶解能力,而且在一定条件下还能提高钝化膜的点蚀破裂电位.

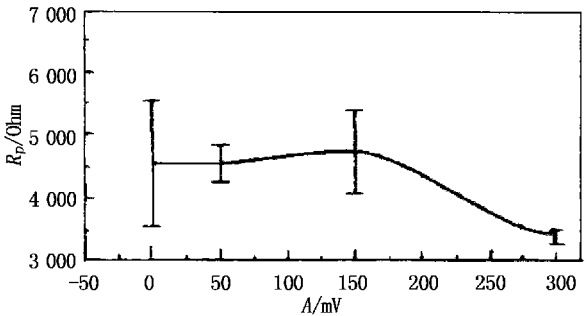


图 5 载波钝化方波幅值对载波钝化膜极化电阻的影响

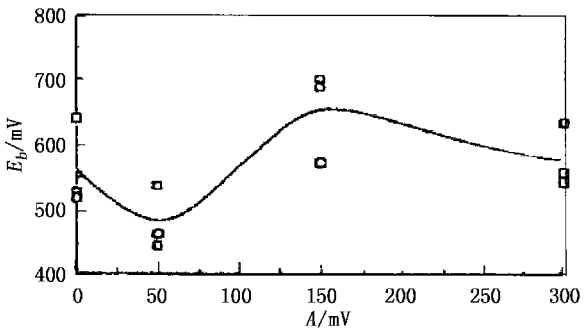


图 6 载波钝化方波幅值对钝化膜击穿电位的影响

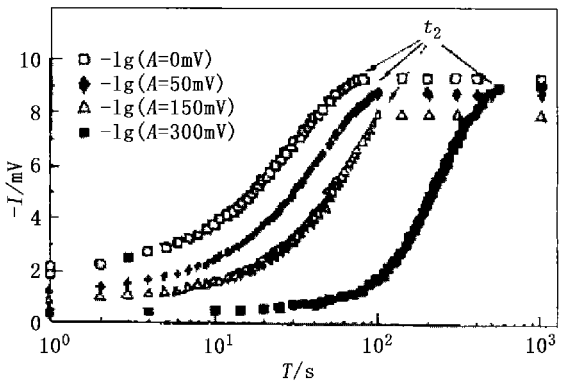


图 7 载波钝化方波幅值对钝化膜耐阴极还原性能的影响

Mansfeld F.^[19]运用极化曲线和交流阻抗谱技术对载波钝化膜和直流钝化膜进行了对比研究,证实了载波钝化样品比直流钝化样品有着更高的耐蚀性和稳定性.

在低频载波钝化膜的研究中,我们发现频率、占空比、高电位、低电位等电场各参数对膜层的耐

蚀性均有一定的影响^[20]。膜层的耐蚀性随着频率的升高略有降低,随着占空比的增加而增加。占空比增加,有利于膜层在高电位下向致密的氧化物层转化,致密的氧化物可以提高膜层的耐蚀性。但当占空比过高时,由于低电位的反应受到抑制,膜层的生长速度降低,厚度减小,因此,在同样时间内得到的膜层厚度较薄,耐蚀性将降低。

膜层耐蚀性随高电位 E_h 的变化而变化,随高电位的增加而增加,但高电位增加到一定程度时,会使膜层在高电位下严重击穿并氧化溶解而遭到破坏。因此,膜层在过高的电位下生成时,耐蚀性又会降低。低电位对膜层耐蚀性的影响是由于 E_l 的降低,使膜层增厚,耐蚀性相应增加。

3.2 半导体性质

金属钝化膜的半导体性质是目前钝化膜研究的一个热点。通过对钝化膜半导体性质的研究:一方面,可以揭示膜层的生长机理,弄清膜层生长过程中电极表面的电化学反应过程和膜层的生长过程;另一方面,通过膜的半导体性质,可以进一步解释钝化膜在耐蚀性、电子导电性和光学等方面的本质。

在已有的对不锈钢钝化膜半导体性质研究的基础上^[21~24],又展开了对载波钝化膜半导体性质的研究。杜天保等人^[25]运用光电化学方法,结合电化学测试技术研究了 304 不锈钢在中性及弱碱性介质中的光伏曲线,获得了载波钝化膜的半导体参数,并结合半导体理论对膜层的稳定性进行了分析。结果表明,钝化膜为高度无序的非晶态膜,与直流钝化膜相比,载波钝化膜在交变电场的作用下使得钝化膜的缺陷密度减少,从而有利于提高膜层的耐蚀性。

在低频载波钝化膜的研究中,运用光电流曲线和 Mott-Schottky 曲线测定载波钝化膜的半导体参数,结合载波钝化膜的组成特性来研究膜层的半导体性质^[26]。在分析方法上,将载波钝化膜的构成简化为较低价态的氧化物(如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 等)和高价态的氧化物(如 CrO_3 或 CrO_4^{2-} , Fe_2O_3 等),在膜层表面较低价态的氧化物充当掺杂施主,在电场作用下,电离产生空间电荷层。随着电极电位的变化,使膜层中两类氧化物的构成比例改变,进而使膜层的半导体性质发生转变。这样,不锈钢钝化膜表面空间电荷层的形成应为:

(1)由于电场或溶液的作用,将较低价态的组成作为掺杂施主,进一步电离后,电子进入导带,而离子化的施主则作为空间电荷贡献于空间电荷层;

(2)根据 Clayton 的偶极模型^[13],由于膜的内层和外层的离子选择性不同,会使膜中可动离子选择性迁移也贡献于空间电荷层;

(3)其他如表面态的电荷改变等。

从交流阻抗测试得出的平带电位可以认为,这是由组成膜的各氧化物的平带电位 $E_{FB,i}$ 和各氧化物的分量 n_i 共同作用的结果:

$$E_{FB} = \sum E_{FB,i} n_i$$

膜层中的施主密度 N_D 则是可电离的较低价态的金属氧化物和其他可动电荷的总和。此外,还根据膜的构成分析了载波钝化膜层表面空间电荷层的形成过程。

表 2 由 Mott-Schottky 曲线所得各膜层杂质施主密度和平带电位的计算值^[26]

膜层类型	杂质施主密度 N_D/cm^{-3}	平带电位 E_{FB}/V
载波钝化样品	9.05E20	-0.216
直流钝化样品	4.56 E20/2.54 E20*	-0.218

注: * 值为文献 [24] 中的值

3.3 其他性质

(1)膜层的光学性质 不锈钢表面的膜层呈透光性,光投射到膜层表面时,一般会产生光的反射、透射,而这些性质均与折射率有关。

从频率对膜层折射率的影响来看,频率越高,折射率越小,说明在较高的频率下,膜层的生成反应在 E_l , E_h 的快速交替下,一方面由于充放电的影响,降低了成膜的效率,另一方面由于频率过高,基体在溶解和成膜之间交替过快,影响了膜层的结晶而只是简单的“堆积”,使膜层的密度降低。从占空比对膜层折射率的影响中可以看出,折射率随占空比的增加而增加,这也可以认为占空比的增加,使从膜层中得到的金属氢氧化物的转化较为充分,生成较致密的膜层,密度值较高;而且从金属氧化物和氢氧化物的分子体积 V_f 来看,金属的氢氧化物的 V_f 较金属氧化物的 V_f 值要小,而金属氢氧化物的极化率较金属氧化物的极化率要小。结论是,随着占空比的增加,折射率也随着增加。同样,膜层折射率随着 E_h 的变化也呈现出相

似的规律. 随着 E_h 的增加, 膜层中金属氧化物阻挡层的厚度增加, 使得金属氧化物与氢氧化物的比例增大、膜层总的密度增加、整体极化率增加而平均分子体积减小, 这些都有利于膜层折射率的提高^[27].

总的来看, 膜层的折射率是随着膜层的构成及结构变化的, 一般膜层的折射率在 1.4~2.1 范围内变化, 均小于铁、铬、镍氧化物的折射率值.

(2)膜的电学性质 用伏安法对膜层的导电性作了测试. 由于膜层中的电子行为不仅与其半导体能带结构密切相关, 而且与其耐蚀性有一定的联系, 研究膜的导电性可以得到膜层中的电子行为. 实验测量得到的 J-V 曲线的正负两支呈不对称形^[27], Ithzo A 等人^[28]认为膜的导电机制应符合半导体-金属接触结构的导电机制, 如果是这样的机制, J-V 曲线的关系应该能满足下面的关系:

$$J = J_s \left\{ \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right\}$$

当 $V \geq 3kT/q$ 时, 上式可写成

$$J \approx J_s \exp \frac{qV}{kT}$$

这里 $J_s = AT^2 N_c \exp(-\phi_B/kT)$
为饱和电流密度.

式中: N_c —— 杂质施主密度;

ϕ_B —— 金属/半导体的势垒高度;

n —— 理想因子.

根据上述机理, 通过 $\log J$ 对 V 作图. 在 $V > 3kT/q$ 的范围内应是一条直线. 我们将图 8 中的数据重新作图, 得到如图 9 所示的曲线.

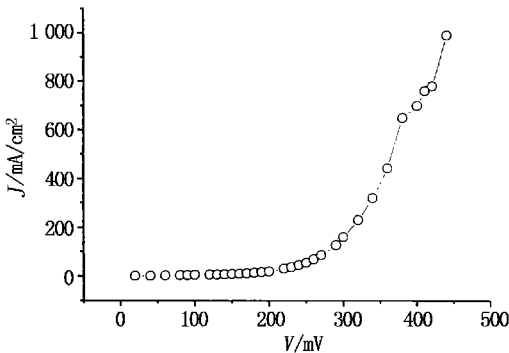


图 8 304 型不锈钢表面载波钝化膜的电流-电压曲线

从图 9 可以看出实验结果能较好地满足上述机制, 这说明膜层具有半导体性质.

从图 9 可以看出膜的导电具有整流性.

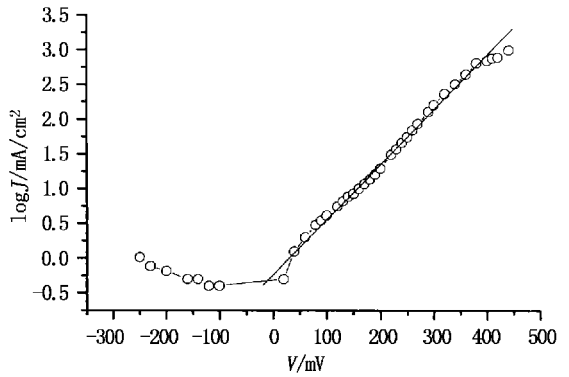


图 9 关于图 8 中数据的 $\log J-V$ 曲线

4 载波钝化理论的应用

载波钝化理论在发展过程中形成了两个应用方向: 一是不锈钢的表面着色; 二是对不锈钢钝化膜的修复.

4.1 不锈钢载波钝化着色

不锈钢表面着色可以改变其外观, 使其在装饰业的应用得以拓宽. 不锈钢表面着色可以通过化学氧化法、热氧化法或电解氧化法^[29~32]等方法来实现. 目前一般采用化学氧化法和电解氧化法, 如采用传统的 INCO 法以及电化学着色法. 这些方法主要是将不锈钢工件浸入热的硫酸+铬酸溶液中进行, 但由于着色液中含有大量的 6 价铬离子, 其产生的废液排放对环境造成了极大的危害. 因此, 急需用一种无铬的不锈钢着色工艺来取代. 研究表明^[29], 不锈钢表面产生色彩是由于其表面钝化膜层对光的干涉所致. 根据这一原理, 可以设想用载波钝化的方法来使不锈钢表面钝化膜厚度增加, 并通过膜层厚度的变化来改变不锈钢表面的色彩, 以取代原来含铬酐的着色工艺. Fujimoto S^[33]对方波电势脉冲着色作了尝试. 在这样的前提下, 我们将载波钝化理论应用于不锈钢着色, 获得了用载波钝化法在无铬的硫酸着色液中生产彩色不锈钢的工艺^[8, 34].

着色膜的色彩主要决定于钝化膜的厚度. 从前期的研究来看^[8], 载波钝化着色膜层的厚度可以通过改变载波电场的参数(如频率、占空比或电场的幅值)来控制, 由于对载波电场的参数可以准确地进行调节, 因此对颜色的控制更加准确, 且便

于自动控制.而在化学着色法中对颜色的控制主要是通过监测样品的表面电位来进行的,而表面电位决定于着色时间,在控制过程中由于样品取出时,其表面残留大量的着色液不能及时清洗,使样品在着色液中的停留时间不易确定,造成着色重现性差,废品率增加.因此,载波钝化着色法在颜色的控制方面较化学着色法更精确,这一点尤其在流水线生产作业中有着非常重要的意义.

试验研究表明:载波钝化着色膜层与化学着色膜层在稳定性、耐磨性和附着力方面很接近,由于载波钝化着色所用溶液中不含 6 价的铬离子,在生产过程中不会产生有毒害作用的污染物,因此是一种“绿色”的环保型工艺.

4.2 对点蚀破坏后的不锈钢的修复

不锈钢被广泛应用的关键是不锈钢材料表面容易形成钝化膜.但是在某些特殊环境中,点腐蚀和缝隙腐蚀的发生往往会破坏这种钝化膜,使材料失效而造成损失.对不锈钢材料的钝化膜破坏后的再修复的机理和工艺的研究一直是世界腐蚀与防护领域的热点.不锈钢遭到点蚀破坏后,由于材料自身的特性,会自动形成新的钝化膜而处于钝态.但这种自修复膜与周围钝化膜相比其性能较差,一旦材料再次处于不利环境时,仍会在该区域进一步发生点蚀,这样周而复始,最终使材料在这一位置发生穿孔而失效.因此,对点蚀的再修复就是要使材料在蚀孔处的钝化膜性能得到提高,消除该区域的不利因素,避免进一步遭到破坏.

李运超等人^[35-36]应用载波钝化理论对不锈钢和镍铬合金点蚀破坏的再修复进行了研究,并取得了较好的效果.在修复时,将点蚀破坏后的材料放入电解质溶液中,然后应用适当的交变电场进行载波钝化,在经过钼酸盐处理后,电化学测试结果表明,修复膜的耐蚀性能和稳定性均有大幅提高.载波钝化再修复技术是利用交变电场对电极的作用,使电极表面的钝化膜增厚,同时使原来遭破坏的点蚀区的钝化膜再生,达到修复的效果.因此,载波钝化为点蚀受损的不锈钢材料的再修复提供了一条新的途径.

5 结束语

综上所述,载波钝化理论自建立以来,通过广泛而系统的研究,从理论上和应用上都得到了长

足的发展.在理论上,通过对膜层的生长机理的研究,揭示了载波钝化时金属电极在交变电场下的电化学行为和膜的生长过程;而对载波钝化膜性质的研究(如对膜的半导体性质、电子导电性和光学性质等的研究),则从理论上为膜的耐蚀性、膜的颜色和膜的光学性能等的研究奠定了基础,从而为载波钝化理论的应用提供了理论支持.我们相信,随着对载波钝化理论研究的深入,其在科学和技术上的应用必将越来越广泛.

参考文献:

- [1] Chin D T, Venkatesh S. A Study of Alternating Voltage Modulation on the Polarization of Mild Steel[J]. J. Electrochem. Soc., 1979, (126): 1 908 ~ 1 913.
- [2] Wendt J L, Chin D T. The Corrosion of Metals Under Alternating Voltage Electric Field(I)[J]. Corrosion Science, 1985, (25): 889 ~ 901.
- [3] Wendt J L, Chin D T. The Corrosion of Metals Under Alternating Voltage Electric Field(II)[J]. Corrosion Science, 1985, (25): 901 ~ 905.
- [4] 常晓元, 王 旭, 曹楚南, 等. 载波钝化改进钝化膜的稳定性研究[J]. 腐蚀科学开放实验室年报, 1988, 208 ~ 214.
- [5] 宋光玲, 曹楚南, 王 友, 等. 交变电场对 1Cr18Ni9Ti 钝化膜性质的影响[J]. 中国腐蚀与防护研究所年报, 1992, 217 ~ 222.
- [6] 宋光玲, 曹楚南, 王 友, 等. 交变电场对 321 不锈钢钝化膜性质的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, (11): 319 ~ 326.
- [7] 宋光玲, 曹楚南, 林海潮. 不锈钢过钝化—二次钝化的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, (14): 208 ~ 215.
- [8] 张俊喜, 陈 健, 乔亦男, 等. 载波钝化电场对不锈钢着色膜的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, (18): 311 ~ 315.
- [9] 宋光玲, 曹楚南, 林海潮, 等. 载波钝化及后处理对不锈钢钝化膜组成及稳定性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, (12): 77 ~ 82.
- [10] 宋光玲, 曹楚南, 夏邦杰, 等. 电位及后处理对 304 不锈钢表面膜组成及稳定的影响[J]. 金属学报, 1992, (28): B368 ~ B374.
- [11] 张俊喜, 陈 健, 程胜松, 等. 不锈钢载波钝化着色膜的形成机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, (19): 167 ~ 172.
- [12] 宋光玲, 曹楚南, 林海潮. 不锈钢钝化—过钝化过渡区电极过程的交流阻抗分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, (13): 1 ~ 8.
- [13] Zhang Junxi, Yuan Jun, Qiao yinan, et al. Corrosion and Passivation of SS304 Stainless Steel Under Square Wave Electric Field[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003 (79): 43 ~ 48.
- [14] Zhang Junxi, Chen Jiang, Qiao Yinan, et al. The Growth Mechanism of the Colored Passive Film Formed on Stainless Steel 304 in Sulfuric Solution Without Cr^{6+} Ion by Using A. V.

Passivation, Transactions of the Institute of Metal Finishing[J] . Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1999, (77): 106 ~ 108.

[15] Lu Y C, Clayton C R. Evidence for A Bipolar Mechanism of Passive in Mo Bearing Stainless Steel[J] . J. Electrochem. Soc., 1985, (132): 2 517—2 518.

[16] Brook A R, Clayton C R, Doss K, et al. On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel[J] . J. Electrochem. Soc., 1986, (133): 2 459 ~ 2 463.

[17] 张俊喜, 颜立成, 乔亦男, 等. 不锈钢载波钝化膜的生长过程[J] . 金属学报, 2004 (40): 404 ~ 410.

[18] 杜天保, 余家康, 曹楚南, 等. 载波钝化不锈钢钝化膜稳定性的研究[J] . 材料保护, 1997, (30): 1—2.

[19] Kwiatkowski L, Mansfeld F. Surface Modification of Stainless Steel by An Alternating Voltage Process[J] . J. Electrochem. Soc., 1993, (140): L 39~ L 41.

[20] 颜立成, 张俊喜, 乔亦男, 等. 不锈钢载波钝化参数对膜层耐腐蚀性的影响[J] . 腐蚀与防护, 2004.

[21] Sato N. Anodic Breakdown of Passive Film on Metals[J] . J. Electrochem. Soc., 1982 (129): 225~ 260.

[22] Dean M H, Stimming U. Capacity of Semiconductor Electrodes with Multiple Bulk Electronic States[J] . J. Electrochem. Soc., 1986, (228): 135 ~ 151.

[23] Paola A D, Shukla D, Stimming U. Photoelectrochemical Study of Passive Film on Stainless Steel in Neutral Solution [J] . Electrochim. Acta., 1991, (36): 345~ 351.

[24] Hakiki N E, Belo M D C. Semiconducting Properties of Passive Film Formed on Stainless Steel[J] . J. Electrochem. Soc., 1998, (145): 3 821 ~ 3 829.

[25] 杜天保, 曹楚南, 余家康, 等. 在弱碱性及中性介质中 AISI304 不锈钢载波钝化膜光电化学研究[J] . 电化学, 1995, (1): 402 ~ 407.

[26] 张俊喜, 乔亦男, 曹楚南, 等. 不锈钢载波钝化膜的半导体性质[J] . 化学学报, 2002, (60): 30 ~ 39.

[27] 张俊喜, 周国定, 乔亦男, 等. 不锈钢载波钝化着色膜性质的研究[J] . 材料保护, 2002 (35): 8 ~ 11.

[28] Ihzo A, Seegui Y, Bui N, et al. On the Conduction Mechanism of Passive Film on Molybdenum-containing Stainless Steel[J] . Corrosion, 1986, (42): 141 ~ 145.

[29] Evans T E, Hart A C, Skedgell A N. The Nature of the Film on Colored Stainless Steel[J] . Trans. IMF, 1973, (51): 108 ~ 112.

[30] Neal W E J, Musa A H. The Measurement of Anodized Layer Thickness on 304 Stainless Steel[J] . Surface Technology, 1982, (15): 395 ~ 399.

[31] Ogura K, Uesara S. Room Temperature-coloration of Stainless Steel by Alternating Potential Method[J] . J. Electrochem. Soc., 1994, (141): 648 ~ 651.

[32] Lin C J, Duh J G. The Predominant Operation Parameters and Alternative Controllability in the Square-wave Current Pulse Process for Coloring SUS 304 Stainless Steel[J] . Surface and Coatings Technology, 1994, (70): 79 ~ 85.

[33] Fujimoto S, Shibata T, Wada K, et al. The Electrochemical Condition for Colored Film Formed on Type 304 Stainless Steel with Square Wave Polarization[J] . Corrosion Science, 1993 (35): 147~ 152.

[34] 张俊喜, 乔亦男, 曹楚南. 不锈钢着色的“绿色”工艺研究[J] . 腐蚀与防护, 2004, (25): 13 ~ 15.

[35] 李运超, 严川伟, 段红平. 交变电场对镍铬合金点蚀破坏的再钝化研究[J] . 中国腐蚀与防护学报, 2003, (23): 92 ~ 98.

[36] 李运超, 严川伟, 段红平. 交变电场对不锈钢钝性和钝化膜性质的影响[J] . 中国腐蚀与防护学报, 2002, (22): 375 ~ 379.