

阳极钝化电位对黄铜表面钝化膜半导体性能的影响

孟新静^{1,2}, 周琼宇¹, 钟庆东¹

(1. 上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072;
2. 上海电力学院 上海热交换系统节能工程技术研究中心, 上海 200090)

摘要: 目的 研究黄铜在不同阳极钝化电位下形成的钝化膜的半导体性能。方法 通过动电位极化曲线获取黄铜在硼酸盐缓冲溶液中的维钝电位区间, 并选取 3 个钝化电位值对黄铜进行钝化处理, 采用电化学阻抗谱和 Mott-Schottky 半导体理论研究阳极钝化电位对钝化膜半导体性能的影响, 并进一步利用 PDM 模型进行点缺陷扩散系数的计算。结果 黄铜在硼酸盐缓冲溶液中有明显的钝化区间, 不同钝化电位对应的 Mott-Schottky 直线斜率均为负值, 且点缺陷扩散系数均为 10^{-14} 数量级。随着阳极钝化电位的正移, 钝化膜的阻抗值不断增加, 受主密度降低, 平带电位变小, 空间电荷层厚度增加。结论 黄铜在不同钝化电位下形成的钝化膜均表现出 p 型半导体的特性, 膜中载流子以空穴为主, 随着阳极钝化电位的正移, 钝化膜的导电性能变差, 耐蚀性能增强, 对基体的保护作用更好。

关键词: 黄铜; 钝化电位; 钝化膜; 半导体; Mott-Schottky 分析

中图分类号: TG174.451 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2014)04-0011-06

Semi-conducting Property of Passive Film Formed on Brass under Different Passivation Potential

MENG Xin-jing^{1,2}, ZHOU Qiong-yu¹, ZHONG Qing-dong¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
2. Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems,
Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the semi-conducting property of passive films formed on brass under different passivation potential. **Methods** The passivation range of brass in borate buffer solution was obtained by potentiodynamic polarization curves, and three passivation potentials were chosen. The electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky theory were used, and the diffusion coefficient of passive film was calculated using PDM. **Results** The brass showed obvious passivation state in borate buffer solution. The Mott-Schottky plots were linear with a negative slop. With the passivation potential moving towards positive, the film impedance increased, the acceptor density and the flat potential decreased, the space charge layer thickness increased, and the order of magnitude of point defect diffusion coefficient was 10^{-14} . **Conclusion** Under different passivation potential, the

收稿日期: 2014-04-11; 修订日期: 2014-05-10

Received: 2014-04-11; Revised: 2014-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571059, 50615024); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-07-0536)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(50571059, 50615024) and the New Century Excellent Talents Supporting Plan of the Ministry of Education(NCET-07-0536)

作者简介: 孟新静(1980—), 女, 江苏人, 硕士, 讲师, 主要研究材料的腐蚀与防护。

Biography: MENG Xin-jing(1980—), Female, from Jiangsu, Master, Lecturer, Research focus: corrosion and protection of materials.

passive films on the brass surface showed the property of p-type semiconductor, the majority of the carriers in the passive film were holes. With the passivation potential moving towards positive, the conductivity of the film decreased and the corrosion resistance was improved, resulting in better protection.

KEY WORDS: brass; passivation potential; passive film; semiconductor; Mott-Schottky

钝化是使金属表面转变为不易被氧化的状态,从而延缓金属腐蚀的一种方法。近年来,有关基体材料表面钝化及其成膜表面状态的研究引起了各国学者的关注,相关文献报道了不同金属及合金材料表面钝化膜的性能及成膜机理,认为金属表面形成的钝化膜层具有类似半导体的导电特性,可看作是一种高浓度缺陷掺杂的氧化膜层^[1-4]。Macdonald 等^[5-7]从机理方面研究了半导体钝化膜的基本特性,并提出点缺陷模型(PDM)来解释钝化膜的生长和破坏,同时对相关参数进行了定量分析。目前国内外有关钝化膜的研究以碳钢、不锈钢、镀锌钢板等 Fe 基金属材料为主^[8-9],而对铜及铜合金表面钝化膜的研究较少。文中在硼酸钠缓冲溶液中,通过极化曲线、电化学阻抗、Mott-Schottky 半导体理论分析不同阳极钝化电位对 H62 黄铜表面钝化膜半导体性能的影响,并进一步利用 PDM 模型进行点缺陷扩散系数的计算。

1 实验

所用材料为 H62 黄铜板材,将其加工成工作面积为 1 cm^2 的试片,工作面的背面焊上导线,并用环氧树脂涂封。实验前用 0#—6# 砂纸逐级打磨工作面,再用酒精脱脂及去离子水冲洗,制成黄铜工作电极。

采用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司),通过三电极体系进行相关电化学测试:工作电极为 H62 黄铜电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为金属铂电极。实验介质为 $0.125\text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 0.35\text{ mol/L NaOH}$ 溶液。测定极化曲线的电位范围为 $-0.9 \sim 1.2\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。电化学阻抗测试是先将黄铜工作电极在钝化电位下成膜 1200 s ,再在开路电位下进行,频率范围为 $0.01\text{ Hz} \sim 100.0\text{ kHz}$ 。测试电容-电位曲线也是先成膜 1200 s ,再在 1000 Hz 频率下进行,测量电位的区间为 $0 \sim 0.8\text{ V}$ 。

文中测得的电位值均相对于饱和甘汞电极。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图 1 为黄铜在硼酸钠缓冲溶液中的动电位极化曲线。可以发现,H62 黄铜工作电极在该缓冲溶液中存在较宽的钝化区间,在 $0 \sim 0.7\text{ V}$ 之间表现出明显的维钝区特征,维钝电流密度为 $3.16 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$;当电位超过 1.0 V 后,电流密度急剧增加,说明黄铜表面膜层遭到破坏,钝化膜层溶解,表现出耐蚀性能下降。后文中,笔者在 $0 \sim 0.7\text{ V}$ 维钝区内选取 $0.2, 0.4, 0.6\text{ V}$,研究不同阳极钝化电位对 H62 黄铜表面钝化膜性能的影响。

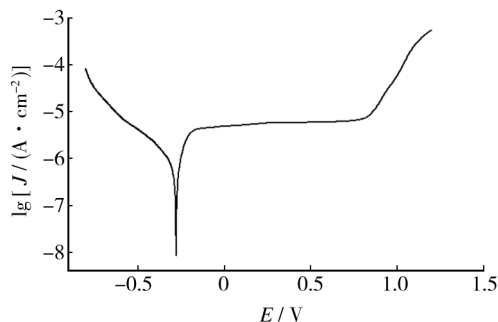


图 1 黄铜在硼酸缓冲溶液中的极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization plots of brass in borate buffer solutions

2.2 电化学阻抗

图 2、图 3 分别是样品在 $0.2, 0.4, 0.6\text{ V}$ 钝化电位下成膜后,测得的 Nyquist 图和 Bode 图。Nyquist 图中,圆弧的弦长体现出样品之间电化学阻抗的差异,且在三种钝化电位成膜的样品阻抗圆弧均为一条畸变的圆弧,这与样品表面的性质有很大关系。从图 2 可见,随着钝化电位的正移,膜阻抗值不断增大,表现出耐蚀性能的提高,钝化膜层对金属基体的保护作用更好。图 3 中的低频区和高频区均存在明显的时间常数,代表高频区和低频区不同的反应过程。

为了更直观地描述钝化膜层的电化学过程并进行定量比较,用 Zsimpwin 软件对电化学阻抗进行了

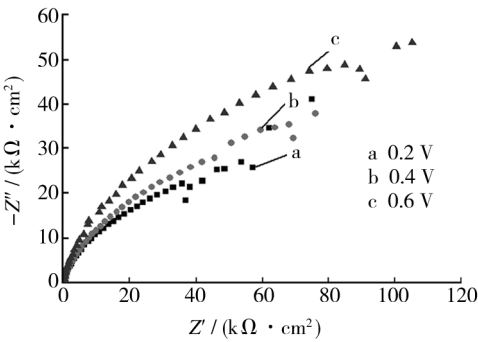


图 2 黄铜在不同钝化电位下成膜后的 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist plots for the passive films formed on the brass under different potential

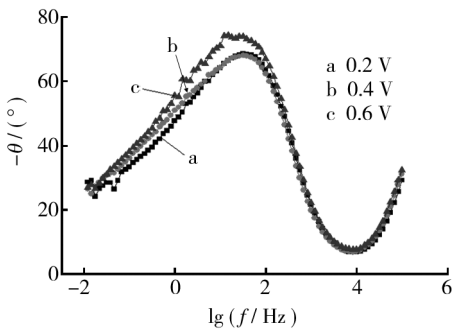


图 3 黄铜在不同钝化电位下成膜后的 Bode 图

Fig. 3 Bode plots for the passive films formed on the brass under different potential

表 1 EIS 图等效电路元件拟合值

Tab. 1 Fitted values of the circuit elements for the EIS plots

钝化电位/ V	R_s / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{\text{pf}}\text{-Yo}$ / ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_{pf}	R_{pf} / ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	W / ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$)	C_{dl} / ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} / ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0.2	128.1	9.07	0.86	14.0	0.69×10^{-4}	7.43×10^{-5}	13.1
0.4	127.2	10.51	0.86	17.8	0.70×10^{-4}	8.80×10^{-5}	21.7
0.6	126.1	8.90	0.88	26.1	0.62×10^{-4}	4.85×10^{-5}	38.4

R_{pf} 值是等效电路中表征膜层对基体保护能力的重要参数。从表 1 数据可知,随着阳极钝化电位的正移, R_{pf} 值逐渐升高,这是因为在较高电位下形成的钝化膜开路电位更正,导电能力更低,对金属基体的保护作用更强。 n_{pf} 比较接近于 1,说明钝化膜的弥散作用较弱,表面较致密,可近似认为是一理想电容。

2.3 Mott-Schottky 分析

采用 Mott-Schottky 方法分析金属表面钝化膜的半导体性能具有一定的优势。前人经过研究认为^[7,11-12],半导体钝化膜带有一定的电荷,当膜内电荷过剩,分布在空间电荷层内,施加外电压使空间电

等效电路拟合分析,等效电路如图 4 所示。其中, R_s 代表工作电极与参比电极之间的溶液电阻,与工作电极面积和溶液有关; Q_{pf} 是钝化膜电容对应的常相位角元件; R_{pf} 是钝化膜电阻; R_w 是扩散过程阻抗,代表传质过程; C_{dl} 是双电层电容; R_{ct} 是电极反应的电荷转移电阻。

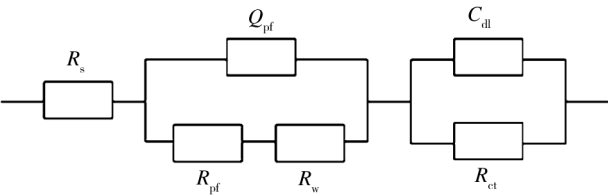


图 4 等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit

图示等效电路的总阻抗表达式见(1)式。不同电位下钝化后的黄铜在硼酸钠缓冲溶液中的电化学阻抗谱拟合结果见表 1。表 1 中的 n 是样品表面粗糙度的重要参数, n 越接近 0.5,说明膜中的弥散作用越强, $n=1$ 时为理想电容^[10]。

$$Z=R_s+\frac{1}{\frac{1}{R_{\text{pf}}+Z_w}+\frac{1}{Z_{Q_{\text{pf}}}}}+\frac{1}{\frac{1}{R_{\text{ct}}}+\frac{1}{Z_{C_{\text{dl}}}}}$$

(1)

荷层处于耗尽层时,可以用 Mott-Schottky 方程来进行分析。

对于 n 型半导体有:

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^2}=\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_{\text{D}}}\left(E-E_{\text{fb}}-\frac{kT}{q}\right)$$

(2)

对 p 型半导体有:

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^2}=-\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_{\text{A}}}\left(E-E_{\text{fb}}-\frac{kT}{q}\right)$$

(3)

其中: C_{sc} 为空间电荷层电容; ε 为半导体的介电常数,由于膜层很薄,测定其介电常数较难,一般以膜层中组分相对应的本体氧化物的介电常数作为近似值来计算,实验取 CuO 的介电常数 $\varepsilon=18^{[13]}$; ε_0 为真

空介电常数,其值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; q 为电子电量,其值为 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; N_D, N_A 分别为供体密度和受体密度,在忽略表面态影响的情况下,载流子密度与 N_D 和 N_A 近似相等; E 是外加电位; E_{fb} 是平带电位; T 是热力学温度; k 是波尔兹曼常数。根据式(2)和(3)可知, C_{sc}^{-2} 与外加电位 E 呈线性关系,通过直线方程的斜率可以计算出 N_D 和 N_A ; 同时对直线作延长线外推至 $C_{sc}^{-2} = 0$ 处,可求得平带电位 E_{fb} 。当 $C_{sc}^{-2}-E$ 线性区斜率为负时,对应 p 型半导体; 当 $C_{sc}^{-2}-E$ 线性区斜率为正时,对应 n 型半导体。分析 Mott-Schottky 图,可以得出钝化膜半导体特性的相关参数,如载流子类型及浓度大小、平带电位等^[14-15]。

图 5 是黄铜电极分别在 0.2, 0.4, 0.6 V 电位下成膜 1200 s 后测得的 Mott-Schottky 图。从图 5 可见,对应三种钝化电位的曲线均存在线性区,斜率为负值,说明 H62 黄铜表面钝化膜层表现出 p 型半导体的特性,膜内载流子以空穴为主。随着钝化电位的正移,线性区斜率有一定增大,由图 5 线性区得出钝化膜的受主密度(载流子密度) N_A 和平带电位,见表 2。

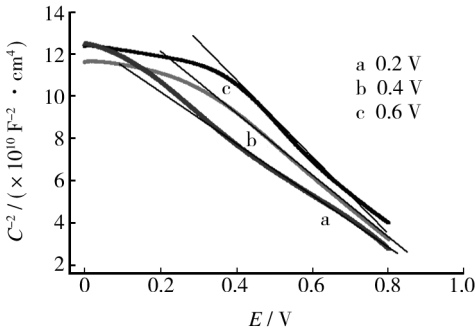


图 5 黄铜在不同电位下成膜后的 Mott-Schottky 图
Fig.5 Mott-Schottky plots for the passive films formed on the surface of brass under different potential

表 2 不同电位下形成的钝化膜载流子密度和平带电位
Tab.2 N_A and E_{fb} of passive film under different potential

钝化电位/V	$N_A / (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	E_{fb} / V
0.2	7.82	1.13
0.4	6.60	1.01
0.6	4.90	0.89

钝化膜中的载流子浓度和平带电位是半导体/溶液体系的重要参数。钝化膜中的 N_D 和 N_A 值越大,表示钝化膜中的缺陷越多,其导电性越强,耐蚀性能越低,基体越易受到破坏^[6]。钝化膜的平带电位与金属结构中的点蚀电位具有一定关系,点蚀电位随平带

电位的下降而升高,金属基体耐蚀性相应提高^[16-17]。从表 2 可知,黄铜电极表面钝化膜的受主密度和平带电位均随着钝化电位的正移而有一定程度的降低,相比之下,钝化电位为 0.6 V 时,载流子密度和平带电位最小,钝化膜最致密,金属基体表面发生腐蚀的可能性最小,这与前面电化学阻抗谱的分析相一致。

2.4 钝化膜点缺陷扩散系数

钝化膜点缺陷扩散系数是表征钝化膜电性能的重要参数,利用点缺陷模型(PDM)可以对点缺陷的扩散系数进行定量分析。Macdonald 等的研究表明^[6],金属钝化膜中存在的点缺陷主要有金属空位、氧空位和间隙离子,由于阳离子空位为电子受主,氧空位和间隙离子为电子供体,而黄铜在硼酸缓冲体系中形成的钝化膜为 p 型半导体,所以膜中点缺陷主要以阳离子金属空位为主,点缺陷在钝化膜中的扩散是影响钝化膜生长、溶解及其动态平衡的重要动力学参数。

根据 PDM 模型,点缺陷扩散系数计算公式如下^[18-23]:

$$D_0 = \frac{J_0 RT}{m \varepsilon_L F \omega_2} \tag{4}$$

式中: D_0 为点缺陷扩散系数; m 为金属所带电荷,文中研究的是黄铜基体, $m = 2$; F 为法拉第常数,其值为 96500 C/mol ; R 为摩尔气体常数,其值为 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为热力学温度,文中取 298 K ; ε_L 是电荷层的介电常数; ω_2 为未知常数; J_0 为扩散通量,可由公式(5)确定。

$$J_0 = \frac{i_{ss}}{me} \tag{5}$$

将式(5)代入式(4)可得点缺陷扩散系数计算公式:

$$D_0 = \frac{i_{ss} RT}{4eF \omega_2 \varepsilon_L} \tag{6}$$

式中: i_{ss} 为稳态电流密度,其值通过恒电位极化成膜时的 $i-t$ 曲线读出; e 为电子电量,其值为 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。可见在点缺陷扩散系数计算公式中,仅 ω_2 和 ε_L 未知。而根据点缺陷模型可知,受主密度与钝化电位符合以下方程:

$$N_A = \omega_1 \exp(-bE) + \omega_2 \tag{7}$$

式(7)中, E 是阳极钝化电位,文中分别为 0.2, 0.4, 0.6 V; ω_1, ω_2 和 b 是由实验数据确定的未知常数,根据 Mott-Schottky 分析得到 N_A 值,拟合后即可求得 ω_2 ,其值约为 9.08×10^{19} 。

根据 PDM 理论可以得到公式(8):

$$\omega=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{L}}}(1-\alpha) E+B$$

(8)

式中: ω 为空间电荷层的厚度; α 为 0 ~ 1 的常数, 计算时取 0.5^[10]; B 为常数。假定钝化膜是纯电容, 则可以根据电容的定义简单得出空间电荷层的厚度公式^[21]:

$$\omega=\left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_{\mathrm{A}}}\left(E-E_{\mathrm{fb}}-\frac{k T}{q}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

(9)

当测试在常温下进行时, $k T / q$ 值约为 25 mV, 可忽略不计。根据文献研究^[16], $E-E_{\mathrm{fb}}$ 值一般取 0.5 V 状态下的空间电荷层厚度进行计算。所得钝化膜的空间电荷层厚度见表 3, 根据公式(8)拟合可算出 ε_{L} , 钝化电位 0.2, 0.4, 0.6 V 对应的 ε_{L} 分别为 0.193×10^6 , 0.240×10^6 , 0.246×10^6 F/cm。

将上述算得的 ω_2 和 ε_{L} 代入(6)式, 即可得出点缺陷扩散系数, 见表 3。从表中数据可见, 钝化膜的点缺陷系数基本稳定在 10^{-14} 数量级, 随着电位的下降而略有降低, 与其他文献的报道也比较相符^[2, 10]。此外, 随着钝化电位正移, 钝化膜的空间电荷层厚度有小幅增加, 膜层更为致密, 导电性变差, 对基体金属的保护能力就会更好。

表 3 不同电位下形成的钝化膜点缺陷扩散系数及空间电荷层厚度

Tab. 3 The diffusion coefficient of passive film and space charge layer thickness under different potential

钝化电位/V	$D_0 / (\times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega / (\times 10^{-6} \text{ cm}^{-1})$
0.2	1.88	3.5667
0.4	1.55	3.8824
0.6	1.50	4.5038

3 结论

1) 动电位极化曲线表明, 黄铜在硼酸钠缓冲溶液中呈现明显的钝化行为, 维钝区在 0 ~ 0.7 V, 范围较宽, 此时金属表面可能形成较为致密的钝化膜。

2) 电化学阻抗测试结果表明, 随着阳极钝化电位的正移, 膜阻抗值不断增加。Mott-Schottky 分析结果表明, 黄铜在不同钝化电位下形成的钝化膜层均表现出 p 型半导体的特性, 膜中载流子以空穴为主, 随着钝化电位的正移, 曲线线性部分斜率增大, 受主密度降低, 平带电位变小, 耐腐蚀性能提高。

3) 采用 PDM 模型计算点缺陷扩散系数的结果表明, 不同阳极钝化电位下形成的钝化膜的阳离子空位扩散系数为 10^{-14} 数量级, 随着钝化电位正移, 空间电荷层厚度增加, 钝化膜的导电性能变差, 对金属基体的保护作用更好。

参考文献

[1] JOVIC V D, JOVIC B M. The Influence of the Conditions of the ZrO₂ Passive Film Formation on Its Properties in 1 M NaOH[J]. Corrosion Science, 2008, 50(11): 3063—3069.

[2] PARK K J, AHN S J, KWON H S. Effects of Solution Temperature on the Kinetic Nature of Passive Film on Ni[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1662—1669.

[3] ZHANG Y C, URQUIDI M M, ENGELHARDT G R, et al. Development of Localized Corrosion Damage on Low Pressure Turbine Disks and Blades: II. Passivity Breakdown[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69(1): 12—18.

[4] LUO H, DONG C F, XIAO K, et al. Characterization of Passive Film on 2205 Duplex Stainless Steel in Sodium Thiosulphate Solution[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(1): 631—639.

[5] MACDONALD D D, SUN A. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Passive State on Alloy-22[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1767—1779.

[6] MACDONALD D D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1761—1772.

[7] SIKORA E, MACDONALD D D. Nature of the Passive Film on Nickel[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(1): 69—77.

[8] 田飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 33—37.

TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and It's Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 33—37.

[9] HASSAN H H. Effect of Chloride Ions on the Corrosion Behaviour of Steel in 0.1 M Citrate[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(3): 526—535.

[10] 吴红艳, 王毅, 钟庆东, 等. 在碱性溶液中 Cu-Ni 合金镀层钝化膜的半导体性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(5): 385—391.

WU Hong-yan, WANG Yi, ZHONG Qing-dong, et al. Semi-conducting Property of Passive Film Formed on Copper-Nickel Alloy Coatings in Alkaline Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(5): 385—391.

- [11] SIKORA J, SIKORA E, MACDONALD D D. The Electronic Structure of the Passive Film on Tungsten[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(12): 1875—1883.
- [12] WANG Q J, ZHENG M S, ZHU J W. Semi-conductive Properties of Passive Films Formed on Copper in Chromate Solutions[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(6): 1995—1999.
- [13] 朱振宇, 王毅, 钟庆东, 等. 晶粒度与介质中 Cl^- 浓度对铜表面钝化膜的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(6): 513—517.
- ZHU Zhen-yu, WANG Yi, ZHONG Qing-dong, et al. Effect of Grain Size and Concentration of Cl^- in Solution on Properties of Passive Film on Cu[J]. *Corrosion and Protection*, 2012, 33(6): 513—517.
- [14] DI P A. Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels[J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(2): 203—210.
- [15] FUJIMOTO S, TSUCHIYA H. Semiconductor Properties and Protective Role of Passive Films of Iron Base Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(1): 195—202.
- [16] KANG J Q, YANG Y F, JIANG X. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Electroplated Ni and Ni-Co Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12): 3576—3580.
- [17] NINGSHEN S, MUDALI U K, MITTAL V K. Semiconducting and Passive Film Properties of Nitrogen-containing Type 316LN Stainless Steels[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(2): 481—496.
- [18] MACDONALD D D, URQUIDI M M. Deterministic Models for Passivity Breakdown [J]. *Corrosion Science*, 1990, 31: 425—430.
- [19] MACDONALD D D, SMEDLEY S I. An Electrochemical Impedance Analysis of Passive Films on Nickel (111) in Phosphate Buffer Solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35: 1949—1956.
- [20] SIKORA E, SIKORA J, MACDONALD D D. A New Method for Estimating the Diffusivities of Vacancies in Passive Films[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6): 783—789.
- [21] MACDONALD D D, ISMAIL K M, SIKORA E. Characterization of the Passive State on Zinc[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145: 3141—3149.
- [22] MACDONALD D D, SMEDLEY S I. Characterization of Vacancy Transport in Passive Films Using Low Frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 1990, 31: 667—672.
- [23] LIU L, LI Y, WANG F H. Influence of Grain Size on the Corrosion Behavior of a Ni-based Superalloy Nanocrystalline Coating in NaCl Acidic Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2453—2462.

(上接第 10 页)

- [11] 刘宏伟, 张龙, 王建江. Al-CuO 系 SHS 反应火焰喷涂涂层及副产物的形成与转变[J]. *热加工工艺*, 2006, 35(3): 14—17.
- LIU Hong-wei, ZHANG Long, WANG Jian-jiang. Forming and Transforming of Coatings and Outgrowth for RFS Al-CuO[J]. *Hot Working Technology*, 2006, 35(3): 14—17.
- [12] 周小平, 胡心彬, 王钰. H13 钢表面反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(2): 49—52.
- ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WANG Jue. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying on the Surface of H13 Steel[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(2): 49—52.
- [13] 周小平, 胡心彬, 王钰. 反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. *表面技术*, 2009, 38(2): 7—9.
- ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WANG Jue. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying[J]. *Surface Technology*, 2009, 38(2): 7—9.
- [14] 李明, 周小平. 反应喷涂制备 Al_2O_3 - TiB_2 复相涂层的工艺研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(5): 61—63.
- LI Ming, ZHOU Xiao-ping. Process Study on Al_2O_3 - TiB_2 Composite Coating Prepared by Reactive Spray[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(5): 61—63.
- [15] 马壮, 集兴伟, 林鹏. 复相陶瓷涂层 Al-TiO_2 - B_2O_3 体系热力学与动力学分析[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(3): 582—587.
- MA Zhuang, JI Xing-wei, LIN Peng. Thermodynamics and Kinetics Analysis of Composite Ceramic Coatings Al-TiO_2 - B_2O_3 System[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(3): 582—587.
- [16] ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, GE Liang-qi. Wear Properties of the Composites Fabricated by Exothermic Dispersion Reaction Synthesis in an Al-TiO_2 - B_2O_3 System[J]. *Wear*, 2008, 264(11/12): 967—972.
- [17] DONG Peng, YAN Biao, CHEN Xing. Preparation of TiB_2 - Al_2O_3 - TiAl_3 Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2009, 29(6): 553—556.
- [18] 毛杰, 邓春明, 邓畅光. 响应曲面法在大气等离子喷涂工艺研究中的应用[J]. *表面技术*, 2013, 42(4): 65—68.
- MAO Jie, DENG Chun-ming, DENG Chang-guang. Application of Response Surface Methodology to the Process Study of Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(4): 65—68.