

304 不锈钢表面 TiN 涂层的耐蚀性能

李轩鹏, 郭亚鑫, 华帅, 范爱兰, 刘小萍, 唐宾

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘要: 目的 提高304不锈钢的耐腐蚀性能。方法 采用磁控溅射技术在304不锈钢表面沉积TiN涂层,并采用SEM、XRD及GDOES对涂层的表面形貌、成分进行测试。通过极化曲线和电化学噪声技术评价TiN涂层和基体在pH=2.5的3.5% (质量分数) NaCl溶液中的腐蚀行为,并研究涂层的失效机制。结果 在304不锈钢表面沉积了厚约1 μm且均匀、致密的TiN涂层。极化曲线分析表明,基体和TiN涂层试样出现了自钝化和点蚀现象,其中304不锈钢基体的腐蚀电位为-0.41 V,腐蚀电流密度为 8.01×10^{-6} A/cm²,与之相比,TiN涂层的腐蚀电位(-0.28V)明显增大,腐蚀电流密度(6.34×10^{-8} A/cm²)显著降低。电化学噪声分析显示,在浸泡初期,TiN涂层电极电流暂态峰数量较少,强度较大,噪声电阻较低,而随着浸泡时间的延长,其电流暂态峰数量增加,强度降低,噪声电阻明显大于304不锈钢基体。腐蚀形貌观察表明,304不锈钢和TiN涂层表面均出现了点蚀。结论 TiN涂层能够明显改善基体的耐蚀性能。TiN涂层主要起物理阻碍作用,涂层的主要失效形式是涂层表面的微观缺陷和破裂。

关键词: 304 不锈钢; TiN 涂层; 磁控溅射; 极化曲线; 电化学噪声; 腐蚀形貌

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0040-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.007

Corrosion Resistance of TiN Coating on 304 Stainless Steel

LI Xuan-peng, GUO Ya-xin, HUA Shuai, FAN Ai-lan, LIU Xiao-ping, TANG Bin

(Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the corrosion resistance of 304 stainless steel. **Methods** TiN coating was fabricated on the surface of 304 stainless steel by magnetron sputtering. The microstructure distribution and chemical composition of TiN coating were characterized by SEM, XRD and GDOES. The corrosion behavior of 304 stainless steel and TiN coatings in 3.5 wt. % NaCl solution (pH=2.5) was discussed by polarization curves and electrochemical noise technique. The failure mechanisms of coating was studied according to the electrochemical noise signals, the noise resistance and corrosion morphology. **Results** The smooth and

收稿日期: 2015-12-24; 修订日期: 2016-02-01

Received: 2015-12-24; Revised: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(51171125,51474154,51471191,51474154); 山西省科学技术发展项目基金(20110321051); 山西省留学基金项目(2011-038); 山西省高校“131”领军人才工程(02100830); 2015年山西省研究生教育改革项目(02100778)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171125, 51474154, 51471191, 51474154); the Shanxi Province Programs for Science and Technology Development (20110321051); the Shanxi Province Programs for Study Abroad Fund (2011-038); the "131" Leading Talents Project of Shanxi Province Universities (02100830); the Shanxi Province Postgraduate Education Reform Project (02100778)

作者简介: 李轩鹏(1992—),男,硕士研究生,主要研究不锈钢腐蚀与防护。

Biography: LI Xuan-peng (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of stainless steel.

通讯作者: 范爱兰(1970—),女,博士,副教授,主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Corresponding author: FAN Ai-lan (1970—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection of material.

dense TiN coating with a thickness of about 1 μm was deposited on 304 stainless steel. Substrate and TiN coating showed passivation and pitting in polarization curves, and the values of corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (J_{corr}) of substrate were -0.41 V and $8.01\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, respectively. However, for TiN coating the value of E_{corr} (-0.28 V) shifted toward the positive, and the value of J_{corr} ($6.34\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$) decreased sharply. All the results showed the TiN coating exhibited an excellent corrosion resistance. The results of electrochemical noise showed that the TiN coating revealed fewer transients, higher amplitude current transients and lower noise resistance (R_n) at beginning of the testing. However, with increasing immersion time the current transients of TiN coating showed a significant change, and the value of R_n had a sharp increase, compared with the substrate. The corrosion micrograph showed that the pitting occurred on the substrate and TiN coating. **Conclusion** TiN coating could obviously improve the corrosion resistance of 304 stainless steel. TiN coating acted as the physical barrier, and the corrosion resistance was mainly limited by the pinhole and break.

KEY WORDS: 304 stainless steel; TiN coating; magnetron sputtering; polarization curves; electrochemical noise; corrosion micrograph

304 不锈钢因其良好的耐蚀性能而被广泛应用于生产生活中,但是在一些含有腐蚀性阴离子(Cl^-)的介质中易产生局部腐蚀,从而使用受到限制^[1-2]。目前常采用在基体表面制备碳化物、氧化物及氮化物层的方法来改善基体的耐蚀性能^[3-5],其中 TiN 涂层因具有高硬度、低摩擦系数及良好的生物相容性而被广泛应用^[6-7],但有研究表明,TiN 涂层表面存在的微观缺陷(微孔等)严重影响了涂层的耐蚀性^[8]。李瑛等^[6]研究了 TiN 涂层在 H_2SO_4 和 NaCl 溶液中对基体的防护作用,结果表明,TiN 涂层的防护近似于一种机械阻挡作用,腐蚀的产生主要来自于涂层表面的微观缺陷。

文中采用反应磁控溅射技术在 304 不锈钢基体表面沉积 TiN 涂层,为了研究涂层的耐蚀性能及涂层表面微观缺陷对耐蚀性能的影响,除采用极化曲线方法外,还引入了电化学噪声(EN)技术,以此监测 TiN 涂层及基体的腐蚀行为。相比于传统的腐蚀测量技术,电化学噪声技术因原位无损、快速监测腐蚀速率等优点,被广泛应用于点蚀、应力腐蚀、涂层腐蚀失效等监测^[9]。为了分析腐蚀机理,Klapper 等^[10]通过研究,提出了三种不同的电流噪声暂态峰形态;M. J. Bahrami 等^[11]分析总结了影响暂态峰形态的主要因素——电极阳极反应动力学、电极表面抑制阴极反应的能力以及电极表面产生的双电层电容的强弱;张涛^[12]、董泽华^[13]等系统地总结了不同电化学噪声数据处理的优缺点及各种方法所表征的腐蚀机理。笔者通过极化曲线评价涂层和不锈钢基体在介质溶液中的耐蚀性能,采用电化学噪声技术监测不锈钢基体和 TiN 涂层的腐蚀行为,并根据电化学噪声数据及腐蚀形貌研究基体和涂层的腐蚀机理。

1 实验

1.1 涂层制备及表征

实验材料为商用 304 不锈钢,其化学成分(以质量分数计):C 0.07%,Cr 17.5%~18%,Mn 2.0%,Ni 9.0%,Si 0.08%,P 0.04%,S 0.03%,Fe 余量。试样为 $\phi 15\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的薄片,先经打磨、抛光,并用去离子水、酒精、丙酮分别超声清洗 5 min。

采用反应磁控溅射技术沉积 TiN 涂层,设备为 JS2S-100B 型溅射台,靶材为 $\phi 100\text{ mm}$ 的纯钛靶。装入试样后,在机械泵和分子泵的共同作用下使炉体的真空度达到 $6.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$,随后对试样进行离子清洗,清洗时通入 Ar 气,使真空度达到 5.0 Pa ,同时调节基体偏压达到 -800 V ,清洗时间为 10 min。在整个沉积过程中,保证基体偏压为 -100 V ,真空度为 0.6 Pa 。为了提高 TiN 层的质量和结合力,先在基体表面沉积一层纯 Ti 过渡层,沉积时间为 5 min,沉积时,源极电压为 320 V ,电流为 0.7 A 。实验中采用 $\text{Ar}+\text{N}_2$ 混合气体进行 TiN 涂层沉积,Ar 和 N_2 分压比为 1:1,源极电压为 360 V ,电流为 0.7 A ,沉积时间为 1 h。

用 Nano SEM 430 扫描电镜观察涂层的表面形貌,并通过 GDA-750A 辉光放电光谱仪分析化学元素含量。采用 DX-2700 X 射线衍射仪分析镀层的相结构,选用 Cu 靶。

1.2 电化学测试

1.2.1 极化曲线

极化曲线和电化学阻抗谱测试采用 CS350 电化学工作站。电解池选用传统的三电极体系:TiN 涂层

或304不锈钢基体作为工作电极,控制电极面积为 1 cm^2 ,非工作面积用石蜡封装;参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为铂片电极。

测试极化曲线时,电位扫描范围选择 $-0.5 \sim 1.5\text{ V}$ (相对于开路电位),扫描速率为 0.2 mV/s 。通过CorrView拟合实验数据,得到腐蚀电化学参数。

1.2.2 电化学噪声

电化学噪声测试选用武汉科斯特 CS500 电化学噪声和电偶腐蚀测试仪。电解池选择传统的三电极体系,其中用两个材料相同的电极作为工作电极(WE1 和 WE2),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。采样频率为 10 Hz 。测试过程中,将整个电解池至于屏蔽箱中,防止外界信号干扰。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构特征

通过反应磁控溅射制备的 TiN 涂层,肉眼可见其表面光滑、致密。图1为 TiN 涂层在扫描电子显微镜下的表面形貌。可以看出, TiN 涂层表面相对致密,没有出现明显的孔洞等缺陷。

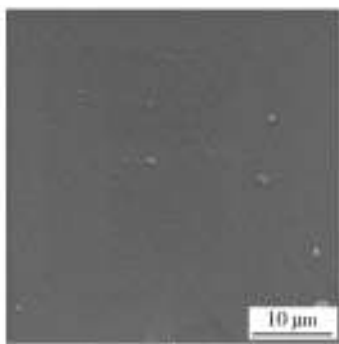


图1 TiN 涂层的表面形貌

Fig. 1 The surface micrograph of TiN coating

图2为 TiN 涂层的 XRD 图谱。可以看出,在基体试样表面存在 TiN(111)、(200)和(220)相,没有出现明显的纯 Ti 相。这是由于纯 Ti 过渡层沉积时间较短,使得 Ti 层较薄的缘故。同时,XRD 衍射谱中出现了明显的基体相,这是由于涂层较薄的缘故。

图3为 TiN 涂层的 GDOES 检测图谱,图中显示的是涂层由表面到基体的元素含量分布。可以看出,在试样表面,Ti 和 N 的含量近乎 $1:1$,TiN 涂层厚约 $1\text{ }\mu\text{m}$,并且 TiN 涂层与基体之间存在较薄的过渡层,这与 XRD 图谱的结论相吻合。

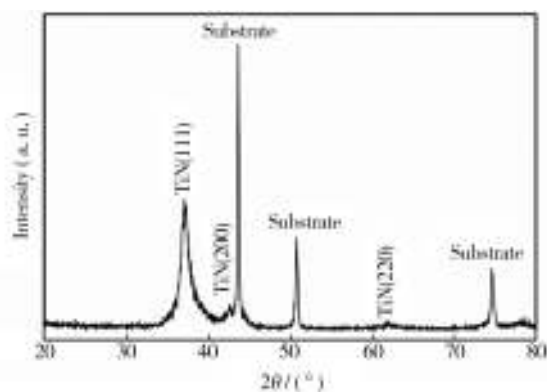


图2 TiN 涂层的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of TiN coating

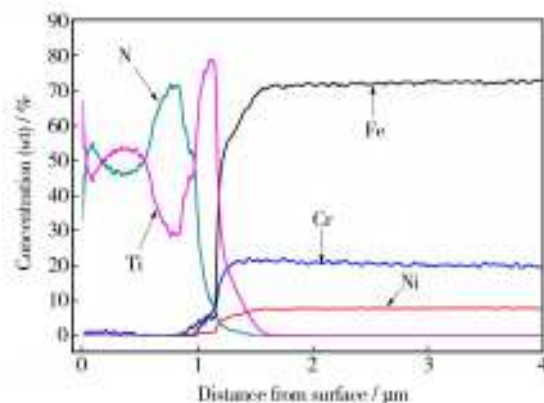


图3 TiN 涂层的 GDOES 图谱

Fig. 3 GDOES patterns of TiN coating

2.2 极化曲线

涂层和基体试样在 $\text{pH} = 2.5$ 的 3.5% (质量分数)NaCl 溶液中浸泡 2 h 后,极化曲线见图4,电化学参数拟合结果见表1。由极化曲线可知,304 不锈钢基体和 TiN 涂层在腐蚀介质中均出现了较小的阳极活化溶解区域和明显的自钝化现象,并且与基体的钝化区域相比,TiN 涂层的钝化区域明显较宽,说明涂层

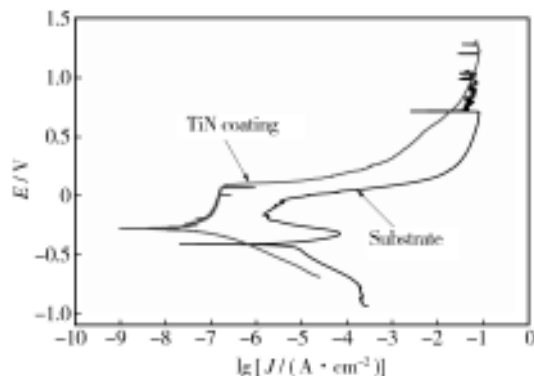


图4 TiN 涂层和基体的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of substrate and TiN coating samples

表 1 极化曲线拟合的电化学参数
Tab. 1 Electrochemical parameters from polarization curves

试样	E_{corr} /V	J_{corr} /(A·cm ⁻²)	E_p /V	J_{max} /(A·cm ⁻²)	E_b /V
304 不锈钢	-0.41	8.01×10^{-6}	-0.31	6.44×10^{-5}	-0.033
TiN 涂层	-0.28	6.34×10^{-8}	-0.16	9.68×10^{-8}	0.095

的钝化能力较强^[6]。在涂层和基体电极的电位达到一定程度时,出现了电流极速增长现象,说明 TiN 涂层和基体表面均出现了点蚀现象^[14],二者对应的点蚀击穿电位 E_b 分别为 0.095、-0.033 V。

由表 1 数据可以看出,相比不锈钢基体,涂层的腐蚀电位明显提高,腐蚀电流降低了近 2 个数量级,说明涂层的耐蚀性能有显著提高。通过对比涂层和基体的钝化电位 E_p 、维钝电流密度、点蚀击穿电位 E_b 发现,TiN 涂层在各项数据上均有一定的改善,进一步证明了涂层在一定程度上能有效改善基体的耐蚀性能。

2.3 电化学噪声

图 5 为基体和 TiN 涂层浸泡在腐蚀介质过程中

的电化学噪声图谱,噪声曲线通过小波分析构建的高通滤波来剔除噪声的直流漂移^[15]。通过比较可以看出,在浸泡过程中,基体和 TiN 涂层的电流噪声均出现了明显的暂态峰。对比两组暂态峰的强度和数量可见,TiN 涂层暂态峰的强度较高,数量较少。TiN 涂层暂态峰的数量明显较少表明涂层对于基体具有一定的防护作用;暂态峰强度较高可能是由于涂层表面存在微观缺陷,为氯离子等到达基体表面提供了通道,使电极表面出现“大阴极、小阳极”,从而加速了基体表面活化和点蚀的成核^[16]。

从图 5b 中可以发现,电流噪声的上升(下降)伴随着电位的下降(上升),这样一组电位和电流噪声的变化包含了亚稳态点蚀从开始到钝化膜修复和钝化膜电容放电的整个过程。在整个监测过程中,电流噪声暂态峰出现不同的形态,而 TiN 涂层电极出现的暂态峰具有电流快速上升、缓慢下降的特点,表明涂层表面双电层电容具有较强的充放电能力^[16-17]。对比图 5a、c 可以发现,随着浸泡时间的延长,304 不锈钢的电流噪声暂态峰不仅数量有所增加,而且强度也有一定的提高,表明 304 不锈钢在浸泡过程中点蚀的成核几率增加。对比图 5b、d 可以明显看出,随着浸泡时间的延长,TiN 涂层电流噪声暂态峰虽然寿命提高,

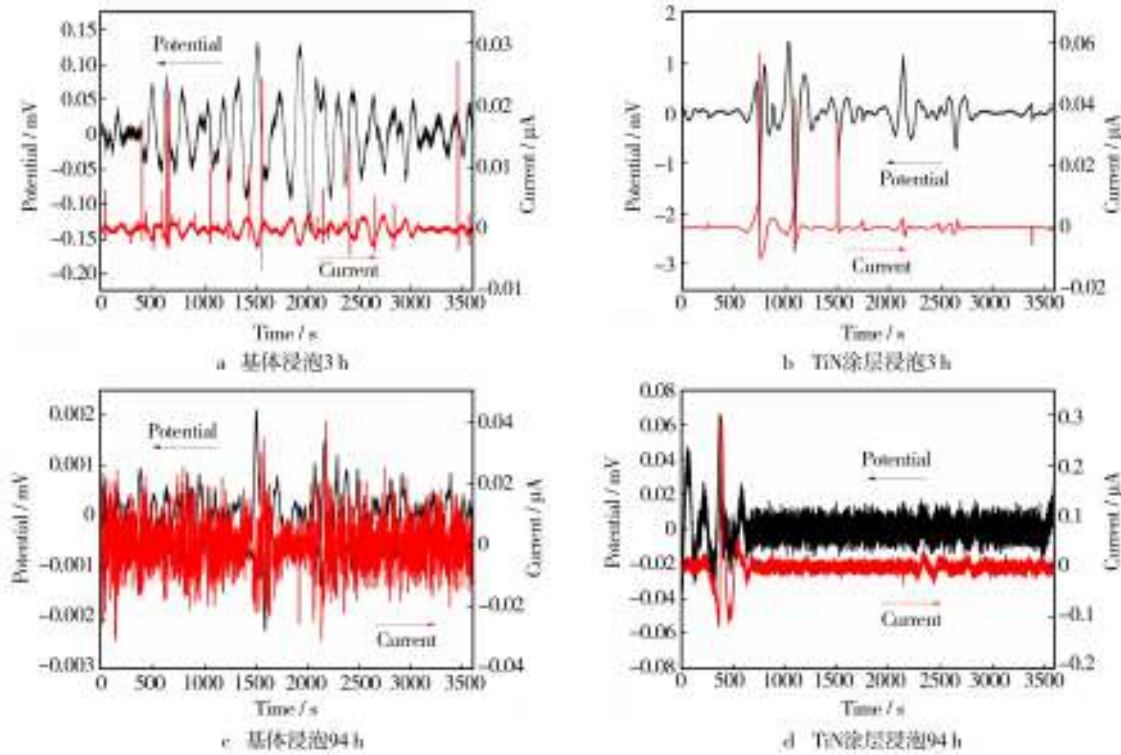


图 5 基体和 TiN 涂层浸泡不同时间时的噪声图谱

Fig.5 Electrochemical noise signals of substrate and TiN coating samples after different immersion time:
a) substrate at 3h, b) TiN coating at 3 h, c) substrate at 94h, d) TiN coating at 94 h

但是强度明显降低,表明在某些区域,亚稳态点蚀向稳态点蚀的转变几率增加,但在这个时间段内 TiN 涂层对基体仍有保护作用。

噪声电阻 R_n (电位噪声与电流噪声的标准偏差比值)为一种常用的时域分析方法,其数值的变化能够反映出腐蚀速率随浸泡时间的改变^[18]。图6为基体和 TiN 涂层在不同浸泡时间段的噪声电阻。可以看出,基体在浸泡初期,噪声电阻较高,随着浸泡时间的延长,噪声电阻逐渐降低,腐蚀速率增加。这主要是由于在刚开始阶段,304 不锈钢表面存在相对致密的钝化膜,能对基体起到一定的保护作用;随着浸泡时间的延长,钝化膜在 H^+ 、 Cl^- 及溶液中溶解氧的共同作用下逐渐变薄,并在某些区域发生破裂,引起点蚀的发生。

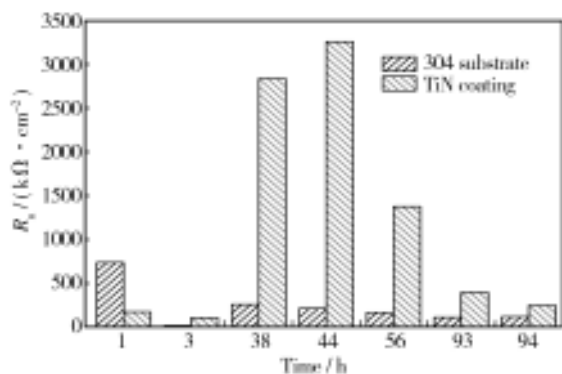


图6 基体和涂层的噪声电阻 R_n

Fig. 6 Noise resistance R_n of substrate and TiN coating

TiN 涂层在浸泡初期的噪声电阻较小,腐蚀速率较大。这可能与其表面的缺陷相关, Cl^- 等通过涂层表面的孔洞到达基体表面,使得电极表面发生点蚀现象,腐蚀速率增加。随着浸泡时间的延长,噪声电阻先增加,后减小。在浸泡中期,噪声电阻增加,可能是由于腐蚀过程中的腐蚀产物堆积、基体表面钝化膜修复以及 TiN 涂层对氯离子的阻碍作用,使得腐蚀速率降低;在浸泡后期,噪声电阻降低,可能与 TiN 涂层的破坏有关。

总体而言,在浸泡过程中,TiN 涂层的噪声电阻均明显高于基体的噪声电阻,表明在整个过程中,TiN 对基体有着一定的防护作用。

2.4 腐蚀形貌分析

图7为基体和 TiN 涂层在浸泡相同时间后的腐蚀形貌。由图7a可以看出,基体表面出现了明显的点蚀坑,并且点蚀坑周围还有明显的小点蚀坑。这说

明在浸泡过程中,由于基体表面发生点蚀,钝化膜的防护作用逐渐减弱,与其在浸泡后期电流噪声暂态峰数量明显增多和噪声电阻降低相吻合。图7b为 TiN 涂层在浸泡后期的腐蚀形貌,可见剥落是涂层浸泡后期失效的主要形式,同时在蚀坑周围 TiN 涂层相对致密,没有出现明显的缺陷,说明大多数区域的 TiN 涂层仍具有一定的防护作用。该结果同上述噪声电阻和电流暂态峰的分析结果相吻合,TiN 涂层试样在浸泡过程中,主要是由表面缺陷、涂层的剥落或破坏引起基体点蚀的发生。

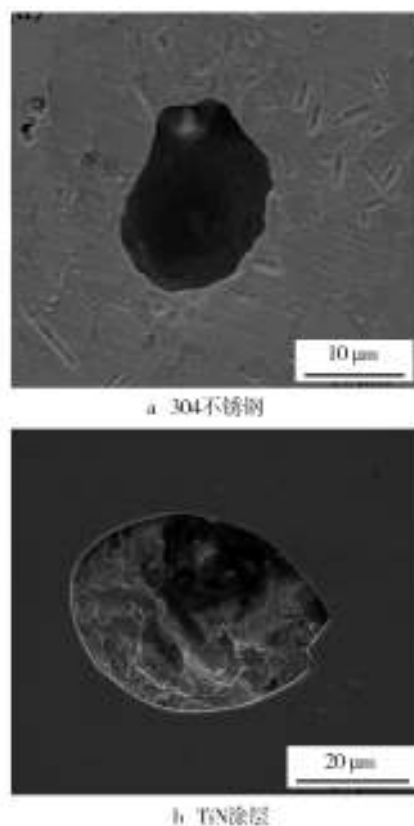


图7 基体和 TiN 涂层的腐蚀形貌

Fig. 7 Corrosion micrograph of samples: a) 304stainless steel, b) TiN coating

3 结论

1) 采用磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备厚约 $1 \mu m$ 的 TiN 涂层,涂层表面相对均匀致密。

2) 在 $pH=2.5$ 的 3.5% NaCl 溶液中测得的极化曲线表明,304 不锈钢和 TiN 涂层均出现了自钝化和点蚀,并且 TiN 涂层耐蚀性明显提高。与基体的腐蚀电位 ($-0.41V$) 和腐蚀电流密度 ($8.01 \times 10^{-6} A/cm^2$) 相比,TiN 涂层的腐蚀电位 ($-0.28V$) 明显提高,腐蚀电流密度 ($6.34 \times 10^{-8} A/cm^2$) 降低了 2 个数量级。

3) 电化学噪声分析表明,在浸泡初期,TiN 涂层与基体相比,暂态峰数量减少,振幅增加,噪声电阻较小;随着浸泡时间的延长,TiN 涂层的噪声电阻先增大,后减小,暂态峰的强度也有所降低。结合电化学噪声及腐蚀形貌分析,TiN 涂层的主要失效形式是涂层表面的微观缺陷和涂层的破裂。

参考文献

- [1] GUPTA R K, BIRBILIS N. The Influence of Nanocrystalline Structure and Processing Route on Corrosion of Stainless Steel: A Review[J]. *Corrosion Science*, 2015, 92: 1—15.
- [2] CHEN Pan, LI Liu, LI Ying, et al. Pitting Corrosion of 304SS Nanocrystalline Thin Film[J]. *Corrosion Science*, 2013, 73: 32—43.
- [3] LAZAR A, YESPICA W P, MARCELIN S, et al. Corrosion Protection of 304L Stainless Steel by Chemical Vapor Deposited Alumina Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2014, 81: 125—131.
- [4] LIU Tong, ZHANG Fei-fei, XUE Chao-rui, et al. Structure Stability and Corrosion Resistance of Nano-TiO₂ Coatings on Aluminum in Seawater by a Vacuum Dip-coating Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205 (7): 2335—2339.
- [5] CHOU Wen-jun, YU Ge-ping, HUANG Jia-hong. Corrosion Behavior of TiN-coated 304 Stainless Steel[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(11): 2023—2035.
- [6] 李瑛, 屈力, 王福会, 等. TiN 涂层电化学腐蚀行为 I. TiN 涂层的保护性能与失效机制[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(2): 65—69.
LI Ying, QU Li, WANG Fu-hui, et al. Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of TiN Coating in Acid and Salt Solution I. The Corrosion Resistance and Failure Mechanism of TiN Coating in Acid and Salt Solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2003, 23(2): 65—69.
- [7] 张慧桥, 黄晓波, 田伟红, 等. Ti6Al4V 表面 Ti-Cu-N 纳米薄膜溅射沉积及抗菌性能研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(4): 1—5.
ZHANG Hui-qiao, HUANG Xiao-bo, TIAN Wei-hong, et al. Antibacterial Properties of Ti-Cu-N Composite Films Deposited on Ti6Al4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(4): 1—5.
- [8] OUYANG Fan-yi, TAI Wei-lun. Enhanced Corrosion Resistance of TiN-coated Stainless Steels for the Application in Flexible Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 563—570.
- [9] MARKHALI B P, NADERI R, MAHDAVIAN M, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Measurements as Tools to Evaluate Corrosion Inhibition of Azole Compounds on Stainless Steel in Acidic Media[J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 269—279.
- [10] KLAPPER H S, GOELLNER J, HEYN A. The Influence of the Cathodic Process on the Interpretation of Electrochemical Noise Signals Arising from Pitting Corrosion of Stainless Steels[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(4): 1362—1372.
- [11] BAHRAMI M J, SHAHIDI M, HOSSEINI S M A. Comparison of Electrochemical Current Noise Signals Arising from Symmetrical and Asymmetrical Electrodes Made of Al Alloys at Different pH Values Using Statistical and Wavelet Analysis. Part I: Neutral and Acidic Solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 148: 127—144.
- [12] 张涛, 杨延格, 邵亚薇, 等. 电化学噪声分析方法的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(1): 1—18.
ZHANG Tao, YANG Yan-ge, SHAO Ya-wei, et al. Advances of the Analysis Methodology for Electrochemical Noise[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2014, 34(1): 1—18.
- [13] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家荣. 电化学噪声的分析方法[J]. *材料保护*, 2001, 34(7): 20—23.
DONG Ze-hua, GUO Xing-peng, ZHENG Jia-shen. Analysis Methodology for Electrochemical Noise[J]. *Journal of Materials Protection*, 2001, 34(7): 20—23.
- [14] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [15] 阮红梅, 董泽华, 石维, 等. 基于电化学噪声研究缓蚀剂对 AA6063 铝合金点蚀的影响[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(9): 2097—2107.
RUAN Hong-mei, DONG Ze-hua, SHI Wei, et al. Effect of Inhibitors on Pitting Corrosion of AA6063 Aluminium Alloy Based on Electrochemical Noise[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(9): 2097—2107.
- [16] HOMBORG A M, VAN WESTING E P M, TINGA T, et al. Novel Time-Frequency Characterization of Electrochemical Noise Data in Corrosion Studies Using Hilbert Spectra[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 97—110.
- [17] HOMBORG A M, TINGA T, ZHANG X, et al. Transient Analysis through Hilbert Spectra of Electrochemical Noise Signals for the Identification of Localized Corrosion of Stainless Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 84—93.
- [18] ZHANG T, SHAO Y, MENG G, et al. Electrochemical Noise Analysis of the Corrosion of AZ91D Magnesium Alloy in Alkaline Chloride Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53: 561—568.