

## 不锈钢钝化膜形成和破坏过程的原位 ECSTM 研究\*

胡艳玲<sup>1)</sup> 胡融刚<sup>2)</sup> 邵敏华<sup>2)</sup> 林昌健<sup>1,2)</sup>

1) 厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005

2) 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005

**摘要** 利用电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM), 原位研究不同电位下不锈钢在  $0.5M H_2SO_4 + 0.02M NaCl$  溶液中表面形貌的动态行为, 并讨论电位对不锈钢电化学阻抗谱 (EIS) 的影响。结果表明, 不锈钢在活化-钝化过渡区电位表面粗糙度最大。进入钝化区后, 在钝化膜完整处, 电位越高, 表面粗糙度越小。钝化膜呈有序生长。在钝化膜薄弱处, 电位控制在  $0.2 V$  时, 钝化膜最为完整。在  $0.5 V$  时, 表面微点蚀坑开始萌生。电位为  $0.8 V$  时, 已有微点蚀坑有所生长。不锈钢表面 ECSTM 形貌与电化学阻抗谱测量呈对应关系: 电位为  $0.2 V$  时, 表面钝化膜最为完整, 阻抗最大, 电位为  $0.5 V$  时, 在钝化膜薄弱处萌生点蚀坑, 钝化膜阻抗有所下降; 电位为  $0.8 V$  时, 钝化膜完整处得到明显的整平, 阻抗相比  $0.5 V$  时明显提高, 但由于已萌生的微点蚀坑开始生长, 阻抗相比  $0.2 V$  时仍有所降低。

**关键词** 不锈钢, 扫描隧道显微技术, 电化学阻抗谱, 钝化, 点腐蚀

**中图分类号** TG115.21, TG142.71 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)09-0965-06

## IN SITU ECSTM INVESTIGATION ON FORMATION AND BREAKDOWN OF PASSIVE FILM FOR POLYCRYSTALLINE STAINLESS STEEL

HU Yanling<sup>1)</sup>, HU Ronggang<sup>2)</sup>, SHAO Minhua<sup>2)</sup>, LIN Changjian<sup>1,2)</sup>

1) Department of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

2) State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Correspondent: LIN Changjian, professor. Tel: (0592)2189354, Fax: (0592)2189354,

E-mail: cjln@xmu.edu.cn

Manuscript received 2001-01-12, in revised form 2001-04-19

**ABSTRACT** The dynamic behavior of surface topography for the stainless steel in  $0.5M H_2SO_4 + 0.02M NaCl$  was traced *in situ* by electrochemical scanning tunneling microscope (ECSTM). The results showed a different response for the integrated passivated domain and pit-prone location on the surface when a given potentials was applied to the sample. The roughness parameter  $S_a$  for both domains appeared a maximum when controlled potential in the transition passivation region. In the potential region of passivation, passivated grains began to grow orderly on the integrated domain, and  $S_a$  decreased with increasing potential. While on the pit-prone domain, metastable micro-pits were observed when a passive potential was controlled at  $0.5 V$  and  $0.8 V$ . The impedance behaviors for steel sample in the different potential regions of passivation were examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and discussed based on the ECSTM results. At  $0.2 V$  potential, the flawless surface showed the greatest impedance, and at  $0.5 V$ , the impedance dropped due to the initiation of metastable micro-pit. When controlled potential at  $0.8 V$ , the surface roughness decreased considerably on the integrated domain, but the total impedance showed smaller resulted from the development of micro-pit in the preference location.

**KEY WORDS** stainless steel, scanning tunneling microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, passivation, pitting corrosion

\* 国家自然科学基金 59525102, 59871043 资助项目

收到初稿日期: 2001-01-12, 收到修改稿日期: 2001-04-19

作者简介: 胡艳玲, 女, 1974 年生, 助教, 硕士

工业不锈钢表面钝化膜总是存在着成分、结构及形态的不均一性。在含  $Cl^-$  的环境介质中, 点蚀往往优先发生在晶界、析出相、位错及腐蚀活性夹杂物等缺陷处。由此, 不锈钢表面不同位置对电位的响应也必然是不均一的。不

锈钢表面钝化膜的尺度为纳米级,常规的显微镜、电镜或一般的非原位方法难以在原位研究钝化膜表面形貌随环境的变化过程.传统的动电位扫描、电化学频谱阻抗测量(EIS)等也只能获得不锈钢表面整体平均的信息.研究者往往通过测量特征电位、电流及阻抗值的变化等来推测金属表面的反应机制、评估不锈钢钝化性能和耐腐蚀特性.

目前,能够从微观的空间分辨率研究不锈钢钝化膜方法主要有扫描微电极技术和电化学扫描隧道显微镜技术(ECSTM)等.扫描微电极技术能够原位获得不锈钢表面微米尺度上的电位、电流等空间分布及变化.在不锈钢钝化膜破坏和局部腐蚀的研究方面已取得许多有价值的信息<sup>[1]</sup>.ECSTM则能够实现纳米级微观形貌的原位动态研究<sup>[2-4]</sup>.目前,虽然有若干将ECSTM用于304不锈钢<sup>[5]</sup>、纯Fe<sup>[6]</sup>、单晶Cr<sup>[7]</sup>的表面钝化膜的原位研究,但仍局限于单晶或具有高度取向结构的表面,对多晶不锈钢钝化膜的形成及破坏的ECSTM报道较少.

多晶不锈钢在不同电位下其表面钝化膜的消长和腐蚀破坏呈复杂的动态变化过程,特别是在特征电位条件下可发生明显突变.本文利用扫描隧道显微镜和自制的恒电位仪组成ECSTM,对处于 $0.5M$   $H_2SO_4 + 0.02M$   $NaCl$ 溶液中的Cr11Ni13不锈钢多晶试样进行原位研究.通过在不同位置的重复实验,找出典型微观区域,分别记录其随电位变化的表面形貌变化.结合电化学阻抗谱(EIS),试图进一步直接观测不锈钢表面钝化膜消长、腐蚀破坏动态过程,探明表面不均一性对诱导局部腐蚀破坏的作用<sup>[1,8]</sup>,并从微观角度对不锈钢阳极过程的宏观腐蚀电化学行为进行讨论.

## 1 实验方法

图1为ECSTM测量系统原理示意图.其中,SPM为俄罗斯产、型号为P4-SPM-MDT的扫描探针显微镜;恒电位仪为自制微型无源单恒电位仪.

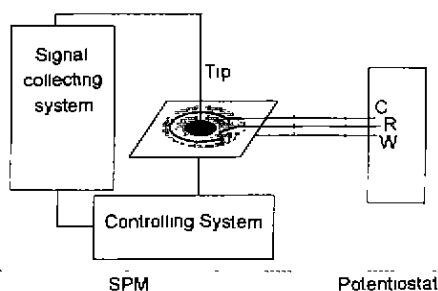


图1 ECSTM测量原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of ECSTM equipment setup

电极池为三电极体系.其中参比电极为Ag/AgCl电极,辅助电极为铂丝,研究电极为Cr11Ni13多晶不锈钢.SPM针尖材料为钨丝,在 $3M$   $KOH$ 溶液中用电

化学刻蚀法制得针尖,然后用熔融聚甲基苯乙烯包封,使得法拉第电流降至隧道电流的5%以下,可有效消除流过针尖的法拉第电流的影响.

研究电极用环氧树脂包封.待测表面面积约为 $0.12$   $cm^2$ .依次用500号水砂纸、04号金相砂纸、06号金相砂纸打磨, $0.75$   $\mu m$   $Al_2O_3$ 粉末、 $0.5$   $\mu m$   $Al_2O_3$ 粉末研磨至镜面.最后用超纯水(电阻 $18$   $M\Omega$ )对研究电极进行超声波清洗.将参比电极和辅助电极固定在特制的电解池上,然后用703硅橡胶将电解池粘在研究电极板上.待硅橡胶固化后,装在SPM试样平台,注入 $0.5M$   $H_2SO_4 + 0.02M$   $NaCl$ 溶液,进行ECSTM测量.研究电极在水平方向扫描测量范围与 $800$   $mm \times 800$   $mm$ .采用恒电流模式,恒电流值为 $1$   $nA$ .采用EG&G公司生产的263A型恒电位仪,5210EC型锁相放大器,分别测量Cr11Ni13不锈钢在 $0.5M$   $H_2SO_4 + 0.02M$   $NaCl$ 溶液中的钝化曲线和不同电位下的电化学阻抗谱图.

## 2 实验结果

### 2.1 不锈钢试样的成分和结构

研究电极与高频炉冶炼的不锈钢试样.用电感耦合等离子体原子荧光光谱法测试其化学成分(质量分数,%)为:C 0.23, Cr 11.63, Ni 13.57, Fe 余量.不锈钢试样表面的XRD实验结果如图2所示.由图2可见,不锈钢试样呈多晶结构.

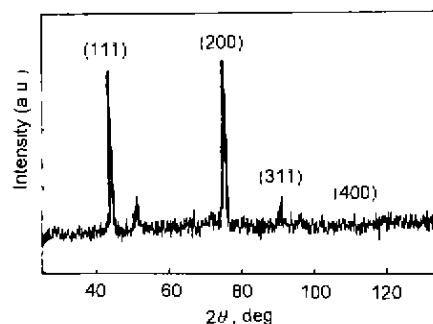


图2 Cr11Ni13不锈钢表面的XRD谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Cr11Ni13 stainless steel

### 2.2 不锈钢钝化曲线的测量

采用控制电位法测量Cr11Ni13不锈钢在 $0.5M$   $H_2SO_4 - 0.02M$   $NaCl$ 溶液中的阳极钝化曲线,扫描速度为 $10$   $mV/min$ ,结果示于图3.由图可见,Cr11Ni13不锈钢在 $0.5M$   $H_2SO_4 + 0.02M$   $NaCl$ 溶液中阳极过程存在明显的活性溶解区、钝化区、活化-钝化过渡区.其中:致钝电位为 $-0.147$   $V$ ,维钝电位为 $0.2$   $V$ ,过钝化电位约为 $0.9$   $V$ .根据阳极极化曲线选定位于活性溶解区、活化-钝化过渡区、钝化区的若干特征电位,采用EIS和ECSTM,测量在这些电位下不锈钢的

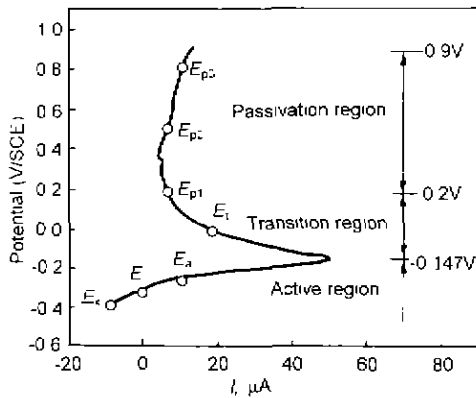


图3 Cr11Ni13 不锈钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl 溶液中的动电位扫描极化曲线  
 Fig.3 The potentiodynamic curve of Cr11Ni13 SS in 0.5M H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+0.02M NaCl solution

EIS 谱图及表面 STM 图象, 研究在不同电位下不锈钢阻抗和表面微观形貌的变化过程及相互关系. 控制电位依次为: 开路电位  $E_c$  (-0.38 V)、阴极活性溶解电位  $E_k$  (-0.40 V)、阳极活性溶解电位  $E_a$  (-0.35 V)、活化-钝化过渡电位  $E_t$  (0.0 V)、钝化电位  $E_{p1}$  (0.2 V),  $E_{p2}$  (0.5 V),  $E_{p3}$  (0.8 V).

2.3 不锈钢电极的 EIS 谱图的测量

图 4 中不同电位时的 EIS 谱图是在每个电位稳定 15 min 后开始测量的. 由图可见, 除了在过渡钝化电位  $E_t$  出现负阻抗特征外, 在其它电位下的阻抗基本呈 RC 半圆, 主要表征为不锈钢表面钝化膜的阻抗. 当控制电位  $E_a$  (-0.35 V) 略正于开路电位, 由于阳极极化使不锈钢钝化膜阻抗降低, 而在阴极极化  $E_k$ , 阻抗显然增大, 说明微弱的阴极极化不会造成不锈钢钝化膜的还原破坏, 而且有

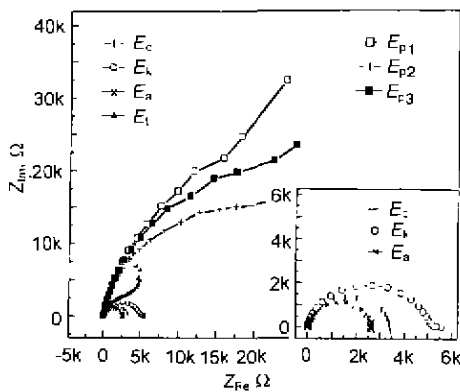


图4 Cr11Ni13 不锈钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl 溶液中不同电位下的 EIS 谱图  
 Fig.4 Nyquist diagrams of Cr11Ni13 SS in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl recorded after being polarized for 15 min at  $E_c$ ,  $E_k$ ,  $E_a$ ,  $E_t$ ,  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$  and  $E_{p3}$

利于不锈钢的钝性的维持

当电位位于 0 V 的活化-钝化电位过渡区, EIS 谱图的低频区出现负阻抗, 此时对应于不锈钢表面钝化膜形成的动态过程. 随极化时间的延长, 谱图的低频区的负阻抗变大

当电位控制在 0.2、0.5、0.8 V, 虽然处于钝化区的不同电位值, 但表面阻抗有较大差别: 在 0.2 V 时的阻抗最大, 总阻抗值达 73.89 kΩ; 在 0.8 V 的阻抗值次之, 为 61.86 kΩ; 而在 0.5 V 时, 阻抗值最小, 为 45.64 kΩ. 在不同的电位, 不锈钢表面反应和钝化膜结构不同, 其阻抗行为也有差异

2.4 不锈钢表面微区原位 ECSTM 形貌测量

大量重复实验表明, 不锈钢表面典型的微观形貌特征可分为两种: 完整钝化膜部分和薄弱易于腐蚀破坏的钝化膜区域. 下面分这两种情况讨论不锈钢表面微观形貌.

2.4.1 钝化膜完整处的 ECSTM 形貌 图 5 是不锈钢表面钝化膜比较完整区 (800 nm × 800 nm) 的微观形貌随电极电位和极化时间的变化特征. 不锈钢试样在开路电位稳定后, 其表面 ECSTM 图象随时间不再变化, 此时形貌特征为: 表面钝化膜呈均匀的椭球形结构分布, 球状结构的尺度约为长 200—250 nm, 宽 100—150 nm, 高 5—10 nm. 如图 5a 所示. 在阴极极化和阳极极化的条件下, 钝化膜表面形貌随之发生变化. 在阴极极化时, 发生析氢反应, 在钝化膜比较薄弱的位置优先部分还原消失, 而在钝化膜较厚的位置形貌基本不变. 当再施加阳极极化时, 残余的钝化膜发生均匀溶解, 钝化膜椭球形结构变化, 见图 5b.

当控制电位为 0 V 不锈钢钝化膜微观形貌即刻发生明显变化, 如图 5c 所示. 钝化膜表面重新生成半球形氧化物或氢氧化物突起, 表明不锈钢有很强的钝化能力. 控制电位下形成的表面氧化物或氢氧化物的结构尺寸比自然形成的钝化膜椭球形结构大, 约为 300 nm × 250 nm × 10 nm. 0.2 V, 0.5 V, 0.8 V 为稳定钝化区的三个电位值. 从图 5d, e, f 可见 在这三个电位下, 不锈钢表面钝化膜椭球形突起结构形貌仍随电位而变化: 随电位正移, 钝化膜氧化物或氢氧化物不断成长, 从半球形结构变成月牙形突起形貌, 并伴有新的氧化物或氢氧化物成核、生长. 实验证明, 在钝化区完整的钝化膜生长过程的动态重整, 钝化膜突起结构随电位的升高呈定向有序生长.

2.4.2 钝化膜薄弱处的 ECSTM 形貌 图 6 为钝化膜比较薄弱区域 (800 nm × 800 nm) 的 ECSTM 原位微观形貌随电极电位和极化时间的变化特征. 当不锈钢受到阳极极化 ( $E_a$ ) 时, 钝化膜呈不均匀溶解破坏, 图 6a 表明, 在表面的左上方出现微腐蚀点. 将不锈钢的极化电位阶跃到 0 V, 不锈钢钝化膜表面微观形貌发生明显改变, 表面生成许多均匀细小的金属氧化物或氢氧化物突起结

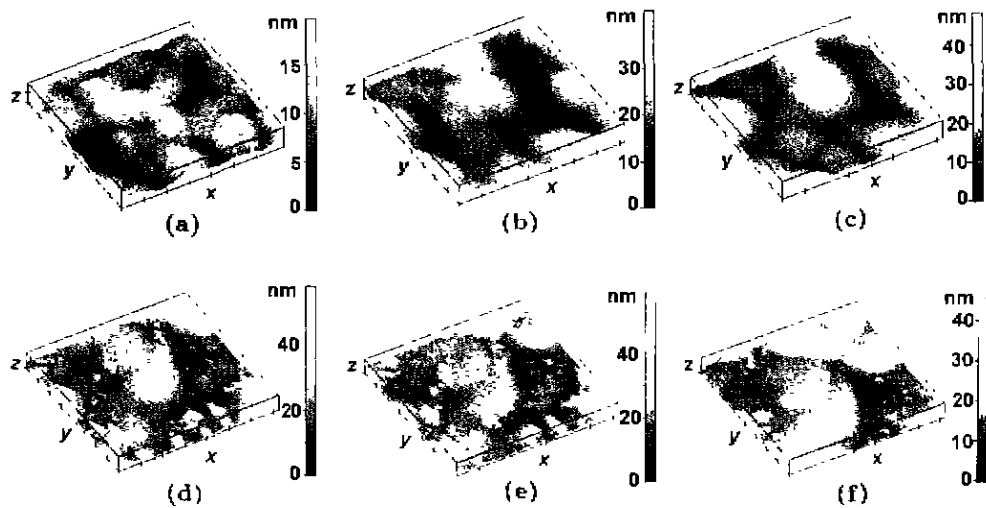


图5 Cr11Ni13 不锈钢表面钝化膜完整处的 ECSTM 形貌随电位变化图

Fig.5 *In situ* ECSTM images for integrated domain of Cr11Ni13 SS surface in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl solution  
 $x=y=800$  nm,  $z=20-66$  nm  
 (a)  $E_c$ , after immersing in solution for 40 min (b)  $E_1$ ,  $t_1=10$  min  
 (c)  $E_t$ ,  $t_t=5$  min (d)  $E_{p1}$ ,  $t_{p1}=14$  min (e)  $E_{p2}$ ,  $t_{p2}=15$  min (f)  $E_{p3}$ ,  $t_{p3}=20$  min

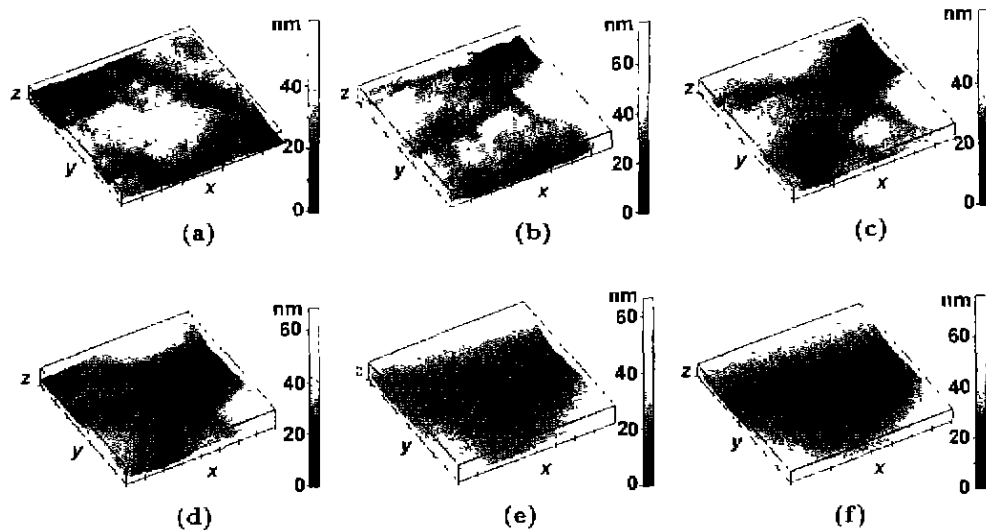


图6 Cr11Ni13 不锈钢表面钝化膜薄弱处的 ECSTM 形貌随电位变化图

Fig.6 *In situ* ECSTM images for pit-prone domain of Cr11Ni13 SS surface in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl solution.  
 $x=y=800$  nm,  $z=60-80$  nm  
 (a)  $E_a$ ,  $t_a=20$  min (b)  $E_t$ ,  $t_t=23$  min (c)  $E_{p1}$ ,  $t_{p1}=10$  min  
 (d)  $E_{p2}$ ,  $t_{p2}=4$  min (e)  $E_{p2}$ ,  $t_{p2}=20$  min (f)  $E_{p3}$ ,  $t_{p3}=19$  min

构, 呈椭圆形, 底部的长约为 100—150nm, 宽约为 50—100 nm, 高约为 3—10 nm. 由于仪器的微小热漂移, 原来位于左上方的微点蚀坑移至左方中部 (图 6b). 并发现在此条件下, 由于钝化膜的生长使微点蚀坑在一定程度上得到修复, 说明在过渡电位  $E_t$ , 不锈钢表面微点蚀坑或薄

弱位置能够生成新的氧化物颗粒, 钝化膜得以修补.

当电位控制在 0.2 V 时, 不锈钢完全进入钝化状态. 在此电位下, 原有的钝化膜突起结构随时间逐渐合并, 沟槽得到整平, 见图 6c. 从 ECSTM 图的高度差可见, 在 0.2 V 极化 20 min 后, 高度差由原来的 80 nm 减小到

63 nm. 当电位升高到 0.5 V 时, 由图 6d, e 可观察到右方的钝化膜发生局部溶解破坏, 产生微点蚀坑. 微点蚀坑周围的钝化膜随时间缓慢溶解, 但点蚀坑的深度变化不大, 且随时间延长而有起伏, 表明此时微点蚀处于萌生阶段, 并不稳定

图 6f 表明, 当电位增加到 0.8 V 时, 微点蚀坑的深度有所增加. 微点蚀进一步发展, 但随时间延长, 微点蚀坑的深度并不持续增长, 证明微点蚀的生成是只是宏观点蚀的必要条件, 而不是充分条件<sup>[9]</sup>.

2.4.3 微区表面粗糙度随电位变化的定量分析

根据图 5, 6 钝化膜完整位置及钝化膜薄弱位置随电位变化的 ECSTM 形貌, 可分别对微区表面粗糙度随电位的变化进行定量分析, 结果示于图 7. 微区表面粗糙度以测量区间的  $S_y, S_a$  来表示, 其定义如下

$$S_y = Z_{max} - Z_{min}$$

$$S_a = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |Z(i, j)|$$

其中,  $Z_{max}, Z_{min}$  分别表示整个扫描区间最高点及最低点的高度,  $N$  表示总测量点数.  $S_y, S_a$  由图形分析软件 P7-spm 测量分析完成. 图 7 中, 每个电位下的表面粗糙度均取自该电位下的最后一幅 STM 图象. 由图可见, 在钝化膜完整处, 粗糙度  $S_a$  随电位极化顺序不断增大, 在过渡电位 0.0 V 时达到最大; 当电位进入钝化区时,  $S_a$  随电位增大而不断减小. 结合 ECSTM 形貌(图 5)

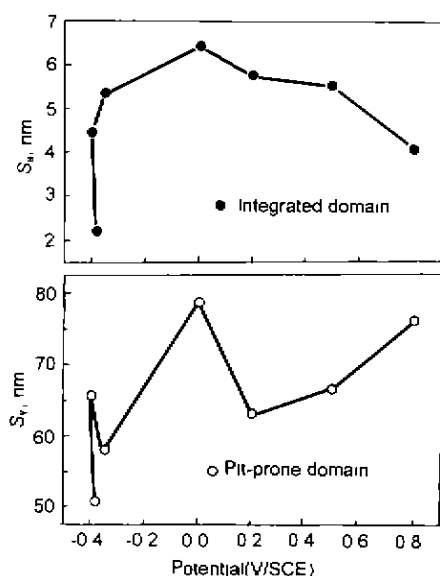


图 7 Cr11Ni13 不锈钢表面微区粗糙度  $S_a, S_y$  随电位的变化曲线

Fig.7 Surface roughness parameters  $S_a$  (integrated domain),  $S_y$  (pit-prone domain) of Cr11Ni13 SS at various potentials (solution 0.5M  $H_2SO_4$ +0.02M NaCl, Scope: 800 nm × 800 nm), according to fig.5 and 6

可知, 在不锈钢表面钝化膜完整处, 当电极电位处于钝化电位区时, 随着电位的升高, 表面钝化膜颗粒呈有序化生长, 表面发生一定的整平作用, 表面粗糙度降低

在钝化膜薄弱位置, 当电位处于过渡电位 0.0 V 时表面粗糙度是最大的, 当电位进入钝化区后, 电位为 0.2 V 时,  $S_y$  有明显的降低. 然而, 随着钝化电位的继续提高,  $S_y$  随电位增大而增大, 说明此时有微点蚀坑的生成. 根据图 7, 当不锈钢的电极电位为 0 V 时, 不论是在钝化膜完整处还是在钝化膜薄弱处, 表面粗糙度  $S_a$  都是最大的. 可解释为在过渡电位, 不锈钢中元素 Cr 进入钝化, 而元素 Fe 仍处于活性溶解区<sup>[10]</sup>, 整个表面处于不均匀溶解, 从而导致表面粗糙度的增大.

3 讨论

通过在不锈钢表面不同位置 ECSTM 扫描测量, 对多晶不锈钢表面的钝化膜完整区域及钝化膜薄弱区域分别进行研究. 其中, 钝化膜薄弱处的 ECSTM 形貌特征更引人关注. 这是因为钝化膜薄弱处的性能往往决定不锈钢钝化膜耐局部溶解破坏性能. 一般用于评估不锈钢耐点蚀性能的方法是采用动电位扫描测极化曲线的方法, 通过点腐蚀电位  $E_p$  来判断不锈钢的耐局部腐蚀性能, 并认为只有在  $E_p$  点蚀才能发生. 近年来, 扫描微电极技术的研究<sup>[11]</sup>已证明, 在远低于传统的  $E_p$  电位区间, 即可能发生“不稳定微点腐蚀”. 不稳定微点腐蚀的发生是由于钝化膜动态溶解和局部破坏引起的, 但往往不能发展为稳定的宏观点蚀<sup>[9]</sup>.

实验结果证明, 当电位为 0.5 和 0.8 V 时, 尽管仍处于钝化电位区间, 在钝化膜薄弱处仍观察到钝化膜的溶解破坏和微点蚀坑的形成. 然而, 这种点蚀坑深度只有几十纳米, 且腐蚀坑的深度随时间并不稳定增长. 由此可认为是一种“不稳定微点蚀坑”的生成, 与扫描微电极研究结果一致<sup>[1,9]</sup>.

需要指出的是, 由于“不稳定微点蚀”的出现具有随机性, 而 ECSTM 实验的扫描面积很小, ECSTM 实验捕捉到微点蚀的机会相应也很小. 所以图 6 所示的实验结果的重复性不高, 但还是能够结合 ECSTM 的实验结果, 对处于钝化电位区不同电位下, 不锈钢钝化膜宏观耐蚀特征的 EIS 阻抗进行合理的解释.

当不锈钢完全进入钝化区, 即控制电极电位为 0.2 V 时, 在钝化膜薄弱处, 钝化膜突起结构随时间逐渐合并. 钝化膜突起结构间的沟槽随时间缓慢消失, 而在钝化膜较完整处, 钝化膜颗粒开始有序生长, 此时钝化膜最完整, 且无点蚀萌生, 所以在 0.2 V 时不锈钢的电化学阻抗最大. 当不锈钢的电位提高到 0.5 V 时, 在钝化膜比较薄弱的局部位置开始破裂、溶解, 微点蚀坑萌生. 在宏观上表现为不锈钢整体电化学阻抗有所下降. 当不锈钢的电位提高到 0.8 V 时, 在不锈钢表面大部分区域的钝化膜完整处, 钝化

膜有序生长, 表面粗糙度明显减小(图7), 使得电极有效面积相应减小, 已有研究表明<sup>[10,11]</sup>, 随着钝化电位的升高, 钝化膜的成分由金属氢氧化物更多地向金属氧化物转变, 从而使得此时钝化膜的阻抗相比0.5 V时有所提高。然而, 在钝化膜薄弱处, 已经萌生的点蚀不能被修复, 且有一定程度的生长, 所以钝化膜的阻抗还是小于0.2 V时的阻抗, 由此可见, 不锈钢宏观上的电化学阻抗特征是由微观上钝化膜完整处和钝化膜薄弱处的性质所共同决定。

#### 4 结论

建立了一种 ECSTM 电化学控制系统, 对 Cr11Ni13 多晶不锈钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.02M NaCl 溶液中钝化膜的形成、消长及腐蚀破坏过程的表面微观形貌特征进行研究。该 ECSTM 系统具有设备简单、干扰少、测量易行的优点。结果表明: 多晶不锈钢宏观 EIS 电化学阻抗特征是由微观上钝化膜完整处、钝化膜薄弱处的性质共同决定的。进入钝化区后, 在钝化膜完整处, 电位越高, 钝化膜呈有序生长, 表面粗糙度越小。在钝化膜薄弱处, 0.2 V 时的钝化膜最为完整, 0.5 V 时有不稳定微点蚀坑萌生, 0.8 V 时已有的微点蚀坑有所生长。原位 ECSTM 测量是直接观测不锈钢在含 Cl<sup>-</sup> 介质中钝化膜的消长-重整和膜局部溶解破坏及微点蚀发生等动态过程的有力研究工具。

#### 参考文献

- [1] Lin C J, Tian Z W. *J Phys Chem*, 1987; 3: 479  
(林昌健, 田昭武. 物理化学学报, 1987; 3: 179)
- [2] Bai C L. *The Principle and Application of Scanning Tunneling Microscopy*, Press of Science and Technology in Shanghai, 1992  
(白春礼编著. 扫描隧道显微镜及其应用, 上海: 上海科学技术出版社, 1992)
- [3] Marcus P. *Electrochimica Acta*, 1998; 43: 109
- [4] Li Y, Cao C N, Lin H C. *Corrosion Sci Protection Technol*, 1998; 10: 284  
(李 琰, 曹楚南, 林海潮. 腐蚀科学与防护技术, 1998; 10: 284)
- [5] Fan F R, Bard A J. *J Electrochem Soc*, 1989; 136: 166
- [6] Bhardwai R C, Martin A G, etc. *J Electrochem Soc*, 1991; 138: 1901
- [7] Zuli D, Maurice V, Marcus P. *J Phys Chem*, 1999; 103: 7896
- [8] Lin C J, Xie Z X, Tian Z W. *Corrosion Sci Protection Technol*, 1997; 9: 173  
(林昌健, 谢兆雄, 田昭武. 腐蚀科学与防护技术, 1997; 9: 173)
- [9] Lin C J, Luo J L, Zhuo X D, Tian Z W. *Corrosion*, 1998; 54: 265
- [10] Fujimoto S, Shibata T, et al., *Corrosion Sci*, 1993; 35: 147
- [11] Lin C J, Tian Z W. *J Chin Soc Corrosion Protection*, 1985; 5: 177  
(林昌健, 田昭武. 中国腐蚀与防护学报, 1985; 5: 177)