

不锈钢表面钝化膜特性的研究进展

桂艳 高岩

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要 金属钝化膜的研究已从宏观研究进展到结构和组成等微观研究阶段。通过不锈钢表面自发形成的薄而稳定的钝化膜主要由金属氧化物组成。钝化膜的厚度由不锈钢的成分、溶液 pH 值、电位、电解液和温度等因素决定,一般不超过 10 nm。综述了不锈钢表面钝化膜的厚度、组织和结构,钝化膜的形成和生长机理、半导体性能和耐蚀性,讨论了纳米结构对不锈钢钝化膜性能的影响。当前研究重点是开发高强度和耐磨性、更好耐蚀性的新型不锈钢,而采用纳米技术是有效途径之一。

关键词 不锈钢 表面钝化膜 性能 研究进展

Progress of Research on Performance of Passive Films of Stainless Steels

Gui Yan and Gao Yan

(School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The research on metal passive film is progressing from macro-study to micro-study stage including analysis on structure and composition. Generally, the spontaneous formed thin and stable passive film on stainless steel mainly consists of metal oxides. The thickness of passive film is no more than 10 nm, determined by the factors including chemical composition of stainless steels, pH value of solution, electrical potential and temperature. The thickness, composition and structure of passive film of stainless steels, the passive film formation and growth mechanism, the performance of semi-conductivity and the corrosion resistance of passive film are reviewed, and the effect of nanostructure on performance of passive film of stainless steels is discussed. At present, the research focal point is to develop new stainless steels with high strength, well wearing resistance and excellent corrosion resistance, while application of nanotechnology is one of available ways.

Material Index Stainless Steel, Passive Film, Performance, Progress of Research

不锈钢通常是指含铬量在 11.5% ~ 30% 的铁基耐蚀合金。由于其良好的使用性能、工艺性能、成形性能和焊接性能,不锈钢被广泛用于金属制品、建材装饰、机械和家电等。不锈钢的耐蚀性主要取决于其表面钝化膜的性能。

1 不锈钢表面钝化膜的一般性能

1.1 钝化膜的厚度

金属钝化膜的研究已从宏观研究发展到结构和组成等微观研究阶段。通常不锈钢表面自发形成的薄且稳定的钝化膜是由金属氧化物组成的,厚度一般不超过 10 nm。钝化膜的厚度由不锈钢的成分、溶液 pH 值、电位、电解液、温度等因素决定。如 304 不锈钢钝化膜的厚度为 2 ~ 4.8 nm^[1,2];316 和 316L 不锈钢钝化膜的厚度为 5 ~ 10 nm^[3,4];溶液 pH 值升高,可减少钝化膜的溶液速率,使钝化膜变厚^[5];在硫酸溶液中,不锈钢钝化膜的厚度与电位成线性关系^[6];6Mo 不锈钢在酸性氯化物溶液中 65 °C 形成的钝化膜比 22 °C 形成的厚 0.2 nm^[7]。

1.2 钝化膜的组成与结构

研究不锈钢表面钝化膜组成与结构有 XPS(X 射线光电子能谱仪)、SIMS(二次电子质谱仪)和 GDOES(辉光放电光谱仪)等表面分析方法和其他方法,其结论有:

(1) 不锈钢表面钝化膜是一个复合膜,至少有内外两层。304 不锈钢钝化膜的最外层是富 Fe₂O₃, 内层是富 Cr₂O₃, 氧化层中没有 Ni^[8]。酸性溶液中的 304 不锈钢钝化膜外层含 CrO₃、Fe₂O₃、Fe(OH)₃、Ni₂O₃ 等;内层含 Cr₂O₃、CrO₂ 以及少量的 FeO, 其中 Cr₂O₃ 较致密,对基体有一定的保护作用^[9,10]。312L 不锈钢钝化膜包括外层的富 Fe 层和内层的富 Cr 层,Mo 主要集中在外层中,内层很少,可抑制不锈钢的溶解^[11]。在 0.9 mol/dm³ NaCl 溶液及不同电位下,312L 不锈钢钝化膜中的 Mo 富集在钝化膜的外层,Cr 富集在内层;含 Mo 的氧化铁层隔离了 Cl⁻ 的进入,阻止了点蚀的产生^[12]。S28 不锈钢的钝化膜以 Cr₂O₃ 为主,含有少量 NiO、Fe₂O₃、MoO₃

和 MoO_2 等氧化物,该膜是一个含有杂质和缺陷的 Cr_2O_3 体系。

(2)酸性溶液中奥氏体不锈钢的钝化膜由3层组成。由于极化过程中 Fe 和 Cr 的局部氧化,内层是钝化膜和金属基体界面的富镍层;中间层是铬的氧化层 Cr_2O_3 ;最外层是氢氧化层^[13]。经高温纯水腐蚀的 304 不锈钢氧化膜也有3层:外多孔沉积层、中开裂层和内绝缘层,其中内层是绝热、绝缘、抗高温氧化的致密氧化物层^[14]。

(3)根据测试恒电流阴极极化曲线以及恒电流阴极极化后开路电位随时间的变化曲线,提出 316L 不锈钢钝化膜的结构模型: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,并含有少量 Fe、Mo 和 Ni 的氧化物;最内层主要是 Mo、Ni 的氧化物和少量的 Fe 原子^[15]。

而通过光电流谱和拉曼光谱研究 316L 和 304L 不锈钢钝化膜的结论为:钝化区的氧化物主要是 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{II})[\text{Cr}(\text{III})_x\text{Fe}(\text{III})_{1-x}]_2\text{O}_4$;极端负电位时,氧化物转变为 $\text{Fe}(\text{II})[\text{Cr}(\text{III})_x\text{Fe}(\text{III})_{1-x}]_2\text{O}_4$;超钝化区,氧化物主要是 $\text{Cr}(\text{VI})$ 混合物和 Fe_2O_3 ^[16]。

由于研究表面钝化方法的多样性和不锈钢表面钝化膜的复杂性,不锈钢表面钝化膜的组成和结构还有待进一步的研究,以得到有共性的结论。

2 不锈钢表面钝化膜的生长机理

钝化膜随着环境不断改变,因此,了解钝化膜的生长和溶解对于研究不锈钢钝化膜在不同环境中的稳定性至关重要。

不锈钢表面钝化时,起始的成膜反应发生在基体、溶液界面,经过一定时间后,基体表面逐渐形成一个完整的膜层,金属电极由电极/溶液体系转变为金属/膜/溶液体系,这时电场对后续的电化学反应起决定作用。

钝化膜的生长是通过膜中离子的迁移来实现的,其生长速度取决于膜中各离子的迁移速度,一定时间后膜的生长速度与膜层的溶解速度相等而达到平衡。依据点缺陷模型(PDM模型),金属基体/膜界面钝化膜的生长与膜/电解液界面钝化膜的溶解存在一种动态平衡。金属离子的产生过程是自催化过程,多余的金属离子空缺在金属基体/膜界面局部堆积,将金属基体与钝化膜隔离,阻止了钝化膜的继续生长^[17]。

钝化膜覆盖整个表面,通过膜的高场辅助离子

转移和基体/膜或者膜/电解液间的电荷转移限制了生长速度,相对应的模型就是高场模型(HFM)和界面模型(IFM),这些模型都提出了相应的理论生长公式。在高场模型中,钝化膜的厚度是指数的分母;在界面模型中,厚度的变化量是分母,生长速度不是完全取决于钝化膜厚度^[18]。关于钝化膜的生长,还有混合传导模型(MCM),这个模型已经应用于纯 Cr^[19] 和 Fe-Cr^[20] 等合金。MCM 包括了界面的限速步调和钝化膜中的转移,已成功用于研究钝化膜的阻抗拟合和导电性。

电化学石英晶体微天平(EQCM)已被用于研究钝化膜成长。EQCM 能给出具有时间分辨能力的原位分析,从而提供钝化膜真实的时间生长曲线^[5]。利用 EQCM 研究 Cr、Fe-Cr 和 Fe-Cr-Ni(Mo/W)合金的钝化膜时,IFM 和 HFM 都可用于模拟不同电位和不同扫描速度下电位跃阶实验中钝化膜的生长^[21,22]。通过电位阶跃后电流和质量变化研究 Fe-25Cr 合金的钝化行为,在酸性溶液中,在增大电位后,钝化区由于 Fe 溶解速度大于钝化膜生长速度而减少;在金属/氧化膜界面上,Fe 从合金中选择性溶出,并积聚在钝化膜中;Fe-25Cr 合金在碱性溶液中形成的钝化膜比酸性介质中含有更多的氧化铁^[23]。

3 不锈钢表面钝化膜的性能

3.1 钝化膜的半导体性能

钝化膜的半导体性能研究一直是一个热点。既可以研究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,又可以通过膜的半导体性能来进一步解释不锈钢在耐蚀性、电子导电性和光学等方面的本质。

从半导体角度来看,不锈钢钝化膜的电子结构具有双层模型,在这种模型中,钝化膜的电子结构是异质连接,空间电荷不会相互作用,但局限于金属-钝化膜和钝化膜-电解液界面。铬的氧化物相当于电位中的肖特基势垒,铁的氧化物相当于欧姆接触(导体),反之亦然^[24,25]。

从化合物角度来看, Cr_2O_3 、FeO 和 NiO 等氧化物是呈 p 型半导体性质,而 Fe_2O_3 、 CrO_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等呈 n 型半导体性质^[26,27]。

304L 不锈钢在 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液中所形成的钝化膜在电位小于 -0.4 V 范围内,呈 p 型半导体特性;当电位处于 -0.4 V 至 0.26 V 范围内,呈 n 型半导体特性,这是因为内层主要为 Cr 的氧化物(Cr_2O_3),外层主要为 Fe 的氧化物(Fe_2O_3)和水化

物($\text{Fe}(\text{OH})_3$);钝化膜内的杂质密度不断增加,表明钝化膜的重掺杂、高度简并特性^[28]。在 0.5 mol/L NaCl 溶液中,钝化膜在小于平带电位的电位范围表现为 p 型半导体,在高于平带电位的电位范围表现为 n 型半导体。在 5% NaOH 溶液中,钝化膜只呈现 p 型半导体导电特征,载流子浓度 N_A 随着浸泡时间的延长变化不大^[29],这是因为钝化膜在碱性溶液中比较稳定,不易溶解。在不同的 pH 值的溶液中,载流子浓度 N_A 是变化的^[30]。

316L 不锈钢在含 0.2% KCl 的 60% 醋酸溶液中,钝化膜在 $-0.5 \sim 0.1$ V 电位区间内呈 p 型半导体特征,钝化膜表面部分较低价态的金属氧化物或氢氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Cr_2O_3 等被氧化为 Fe_2O_3 、 CrO_3 ,导致价态升高;在 $0.1 \sim 0.9$ V 电位区间内呈 n 型半导体特征,随着电位升高,表面溶解产物的浓度大于其溶解度时,形成完整的氧化膜,从而抑制了钝化膜的进一步溶解,形成 Fe_2O_3 、 CrO_3 等稳定结构;在 $0.9 \sim 1.1$ V 电位区间内呈 p 型半导体特征,随着电位的继续升高,膜层表面均会发生氧化物的溶解,内层的 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生改变,因而钝化膜的半导体特性也发生了转变^[31]。

用光电子和电容研究硼酸溶液中 304L、316L 等不锈钢钝化膜的电化学性能发现钝化膜是一种非晶氧化薄膜,存在大量局部中间能带隙,平带电位与不锈钢成分及测试频率无关^[32]。

根据点缺陷模型,可以得出 316L 不锈钢在 H_2SO_4 溶液中钝化膜的生长速率与钝化膜的载流子浓度、扩散系数之间的关系。通过半导体性能的研究,可以算出钝化膜的厚度^[33,34]。

3.2 钝化膜的耐蚀性能

不锈钢的耐蚀性主要是由表面厚约几个 nm 的富铬钝化膜引起。不锈钢钝化膜的保护能力因不锈钢类型不同而存在明显差异。同一类型的不锈钢也会因其表面状态(如粗糙度不同),或在不同介质、不同条件下形成钝化膜,其耐腐蚀性能也会存在一定的差异。但表面粗糙度和润湿性不是影响其大气腐蚀性能的主要因素^[35]。

304、316、430 和 444 四种不锈钢在不同表面状态下的钝化膜中富 Cr 物质最多的是镜面抛光态,然后是光亮退火、2B 精饰和精纺尼抛光态,而抗腐蚀性能的高低也是如此,因而推断:不同的表面精度导致不同的表面膜生成,而表面膜中铬的富集程度是影响不锈钢在海洋环境下抗腐蚀性的主要因素^[36]。

在模拟近海及海洋大气环境中,不锈钢的腐蚀速率随 Cl^- 浓度的增大而增大;同一浓度下,光亮不锈钢的腐蚀速率明显低于普通不锈钢;同一浓度下,光亮不锈钢的白噪声水平比普通不锈钢低一个数量级,表明光亮不锈钢的钝化膜更稳定^[37];白噪声水平随 Cl^- 浓度的增大呈现上升趋势。温度对不锈钢的腐蚀速率也有明显影响;在 90% 醋酸溶液中,当温度超过 100 °C 时,304L 不锈钢的腐蚀速率开始急剧增大;当温度超过 130 °C 时,316L 和 317L 不锈钢的腐蚀速率开始急剧增大^[38]。

4 纳米结构对不锈钢钝化膜的影响

传统不锈钢的强度和耐磨性相对较低,限制了其更广范围的应用。而根据 Hall-Petch relationship^[39],晶粒细化是提高材料强度的有效途径,因此近年来不锈钢的纳米化(包括一维表面纳米化和三维块体纳米化)成为材料研究的热点。

不锈钢纳米化方法包括电镀、化学镀、热喷涂、粉末冶金、非晶晶化、磁控溅射法、强烈塑性变形法和表面自纳米化等。大多数纳米化方法还是一维表面纳米化,但如电镀、化学镀、热喷涂等工艺获得的纳米组织与基体化学成分存在很大的差异,获得的不是纳米不锈钢钝化膜,且结合力较差,严重影响了纳米镀层性能的发挥,对于这些纳米化方法,本文不作论述。

磁控溅射制备的 309 不锈钢纳米涂层在 0.5 mol/L NaCl + 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中,耐点蚀性能有了很大提高,纳米化使涂层表面形成的钝化膜更加致密、更加稳定;同时,纳米涂层钝化膜的载流子密度较不锈钢大大降低,即具氧空位显著降低,因而限制了 Cl^- 的吸附,从而降低了金属/氧化物界面处阳离子空位浓度,降低了钝化膜的溶解速度,最终提高了钝化膜的稳定性^[40,41]。研究磁控溅射制备纳米晶不锈钢涂层的结论是:纳米晶有利于扩散,改变了钝化膜的成分,形成了更致密的钝化膜,影响了钝化膜的组织 and 生长过程;改变了表面条件,影响了离子吸附和半导体性能,有利于提高耐蚀性^[42-45]。

深度轧制技术可制备 304 纳米不锈钢,在酸性氯化钠溶液中,纳米化表面形成了致密的钝化膜,使其耐氯离子侵蚀能力提高;钝化膜中的载流子密度下降,在一定程度上抑制了钝化膜的电化学反应,进一步提高了钝化膜的化学稳定性。在酸性硫酸钠溶液中,轧制纳米块体 304 不锈钢钝化膜中的扩散系数比普通不锈钢小,具有更好的保护性^[46]。

利用喷丸技术在 AISI304 不锈钢表面获得了厚度约为 5 nm、晶粒尺寸约为 20 nm 的改性层,在 0.5% NaCl 溶液中的研究发现:喷丸纳米化后经热处理的不锈钢耐蚀性能最优,其表面所生成的钝化膜耐抗刻蚀性和机械性能也最好,没有经过热处理的纳米不锈钢的耐蚀性和其表面生成的钝化膜质量最差^[47]。这与表面机械研磨处理获得的 316L 纳米不锈钢的结果类似^[48-50],晶粒平均尺寸为 19 nm,在 3.5% NaCl 水溶液中,表面纳米化后抗点蚀性能下降;表面纳米化后经退火处理的不锈钢随退火温度的升高和退火时间的延长抗点蚀性能会重新恢复;在 0.5 mol/L NaCl 水溶液中,虽然表面纳米化后易使纳米表层钝化,但维钝电流密度比原始样品大 1~2 个数量级,显著降低了点蚀电位,表面纳米化降低了耐蚀性。

从上述研究报道可以看出,纳米化对不锈钢耐蚀性的影响规律还没有统一认识,超细晶/纳米晶结构对不锈钢的耐蚀性能具有双重性;正面作用,负面作用。而一维纳米不锈钢的研究中,所有的研究都是建立在理论推理和腐蚀性能实验结果的分析上,并没有采取更加直接的实验手段对纳米化后钝化膜

的厚度、结构和生长机理等给予直观的分析 and 证明;不锈钢纳米化后 Cr 浓度分布梯度变化如何,室温下 Cr 的扩散是否能够发生,这些方面的研究都有待深入。而对三维块体纳米化不锈钢耐蚀性能和钝化膜特性变化的研究就更少,主要原因还是三维块体纳米晶不锈钢制备困难的问题。三维块体纳米晶不锈钢的钝化膜与表面纳米化不锈钢的钝化膜性能是否相同也是值得关注的问题。

5 结论

(1) 不锈钢自 20 世纪初期发明以来,已经成为众多工业领域中的十分重要的结构材料,一直是材料科学的研究热点。

(2) 开发强度更高、耐磨性更优、耐蚀性能更好的新型不锈钢成为不锈钢发展的目标。

(3) 纳米技术可显著提高材料的硬度和耐磨性能,是满足更高强度和耐磨性要求的有效方法之一。但不锈钢表面纳米化或块体纳米化后,钝化膜的结构、厚度、致密性和导电性有何变化,对耐蚀性有何影响及机理如何,有待做进一步深入系统的研究。

国家自然科学基金项目资助(50871041)

参考文献

- Kraack M, Bohni H, Munster W. Influence of Molybdenum on the Corrosion Properties of Sputter-deposited Stainless Steel Films. *Materials Science Forum*, 1995, 192(1):165
- Shimizu K, Habazaki H, Skeldon P, et al. Radiofrequency GDOES: a Powerful Technique for Depth Profiling Analysis of Thin Films. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 35(7):564
- Ozturk O. Microstructural and Mechanical Characterization of Nitrogen Ion Implanted Layer on 316L Stainless Steel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2009, 267(8):1526
- 姚 远, 乔利杰, 宿彦京, 等. 316 不锈钢钝化膜厚度及力学性能研究. 北京: 第四届全国腐蚀大会, 2003
- Schmutz P, Landolt D. In-situ Microgravimetric Studies of Passive Alloys; Potential Sweep and Potential Step Experiments With Fe-25Cr and Fe-17Cr-33Mo in Acid and Alkaline Solution. *Corrosion Science*, 1999, 41(11):2143
- Haupt S, Strehblow H H, A Combined Surface Analytical and Electrochemical Study of the Formation of Passive Layers on Fe/Cr Alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 1995, 37(1):43
- Wegrelius L, Olefjord I. 12th International Corrosion Congress, Houston, TX, NACE, Houston TX, 1993, 3887
- 国玉军, 贺春林, 才庆魁. 不锈钢在硫酸中形成的钝化膜的导电性能. *材料保护*, 1999, 32(7):1
- 胡 钢, 许淳淳. 304 不锈钢在闭塞区溶液中钝化膜组成和结构性能. *北京化工大学学报*, 2003, 30(1):20
- Belo M C, Walls M. Composition, Structure and Properties of the Oxide Films Formed on the Stainless Steel 316L in a Primary Type PWR Environment. *Corrosion Science*, 1998, 40(2):447
- Uemura M, Yamamoto T. Depth Profile Analysis of Thin Passive Films on Stainless Steel by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. *Corrosion Science*, 2009, 51(7):1554
- Yamamoto T, Fushimi K. Depassivation-repassivation Behavior of Type-312L Stainless Steel in NaCl Solution Investigated by the Micro-indentation. *Corrosion Science*, 2009, 51(7):1545
- Alamr A, Bahr D F, Michael Jacroux. Effects of Alloy and Solution Chemistry on the Fracture of Passive Films on Austenitic Stainless Steel. *Corrosion Science*, 2006, 46(4):925
- Asakura Y. Relationships Between Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel in High-Temperature Pure Water and Its Oxide Film Structures. *Corrosion Science*, 1989, 45(22):119
- 程学群, 李晓刚, 杜翠薇. 316L 不锈钢在含氯高温醋酸溶液中的自钝化行为. *北京科技大学学报*, 2006, 28(9):840
- Sudesh T L, Wijesinghe L, Blackwood D J. Characterization of Passive Films on 300 Series Stainless Steels. *Applied Surface Science*, 2006, 253(2):1006
- Macdonald D D. The Point Defect Model for the Passive State. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(12):3434
- Olsson C O A, Hamm D, Landolt D. Evaluation of Passive Film Growth Models With the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance on PVD Deposited Cr. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(11):4093
- Bojinov M, Fabricius G, Laitinen T, et al. Conduction Mechanism of the Anodic Film on Chromium in Acidic Sulphate Solutions. *Electrochimica Acta*, 1998, 44(2):247
- Bojinov M, Fabricius G, Laitinen T, et al. Coupling Between Ionic Defect Structure and Electronic Conduction in Passive Films on Iron, Chromium and Iron-chromium Alloys. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(13):2029
- Hamm D, Olsson C O A, Landolt D. Effect of Chromium Content and Sweep Rate on Passive Film Growth on Iron-chromium Alloys Studied by EQCM and XPS. *Corrosion Science*, 2002, 44(5):1009
- Olsson C O A, Hamm D, Landolt D. Film Growth during Anodic Polarization in the Passive Region on 304 Stainless Steels With Cr, Mo, or W Additions Studied With EQCM and XPS. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11):438

23 Schmutz P, Landolt D. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Transient Response of Passive Fe-25Cr Alloy. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(6):899

24 Hakiki N B, Boudin S, Rondot B, et al. The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels. *Corrosion Science*, 1995, 37(11):1809

25 Hakiki N B, Da Belo M, Simoes A M P. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(11):3821

26 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京:冶金工业出版社, 2006

27 Tsuchiya H, Fujimoto S, Chihara O, et al. Semiconductive Behavior of Passive Films Formed on Pure Cr and Fe-Cr Alloys in Sulfuric Acid Solution. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(27):4357

28 李金波, 郑茂盛, 朱杰武. 304L 不锈钢钝化膜半导体性能研究. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18(5):348

29 钟庆东, 王超, 鲁雄刚, 等. 304 不锈钢钝化膜在不同溶液中的半导体导电行为. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(6):341

30 Carnezim M J, Simoes A M. Capacitance Behaviour of Passive Films on Ferritic and Austenitic Stainless Steel. *Corrosion Science*, 2005, 47(3):581

31 程学群, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 316L 不锈钢在醋酸溶液中的钝化膜电化学性质. *北京科技大学学报*, 2007, 29(9):911

32 Sudesh T L, Wijesinghe L, Blackwood D J. Photocurrent and Capacitance Investigations into the Nature of the Passive Films on Austenitic Stainless Steels. *Corrosion Science*, 2008, 50(1):23

33 Fattah-alhosseini A, Golozar M A. Effect of Solution Concentration on Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Austenitic Stainless Steels. *Corrosion Science*, 2010, 52(1):205

34 Cheng Xuequn, Li Xiaogang, Dong Chaofang. A Diffusivities of Point Defects Study of Passive State on 316L and 2205 Stainless Steel. *Power and Energy Engineering Conference, Chengdu*, 2010, 28-31:1

35 Wallinder D, Wallinder I O, Leygraf C. Influence of Surface Treatment of Type 304L Stainless Steel on Atmospheric Corrosion Resistance in Urban and Marine Environments. *Corrosion Science*, 2003, 59(3):2206

36 Asami K, Hashimoto K. Importance of Initial Surface Film in the Degradation of Stainless Steels by Atmospheric Exposure. *Corrosion Science*, 2003, 45(10):2263

37 范光伟, 秦丽雁. 模拟海洋大气环境下 304 光亮不锈钢耐腐蚀性研究. *中山大学学报*, 2007, 28(3):272

38 程学群, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 不锈钢和镍基合金在高温高压醋酸溶液中的腐蚀行为. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(2):70

39 Petch N J. The Influence of Some Substitutional Alloys on the Cleavage of Ferritic Steels. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(8):2027

40 叶威, 李碳, 王福会. 309 不锈钢纳米涂层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(1):25

41 Ye Wei, Li Ying, Wang Fuhui. Effects of Nanocrystallization on the Corrosion Behavior of 309 Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21):4426

42 Cheruvu N S, Wei R, Gandy D W. Influence of Thermal Exposure on the Stability of Metastable Microstructures of Sputter Deposited Nanocrystalline 304 and 310 Stainless Steel Coatings. *Thin Solid Films*, 2010, 205(5):1211

43 Liu Li, Li Ying, Wang Fuhui. Pitting Mechanism on an Austenite Stainless Steel Nanocrystalline Coating Investigated by Electrochemical Noise and in Situ AFM Analysis. *Electrochimica Acta*, 2010, 54(2):768

44 Liu Li, Li Ying, Wang Fuhui. Influence of Nanocrystallization on Pitting Corrosion Behavior of an Austenitic Stainless Steel by Stochastic Approach and in Situ AFM Analysis. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(7):2430

45 Liu Li, Li Ying, Wang Fuhui. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Materials—a Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(1):1

46 Li Nan, Li Ying, Wang Shenggang, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystallized Bulk 304 Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3):760

47 Wang X Y, Li D J. Mechanical and Electrochemical Behavior of Nanocrystalline and Surface of 304 Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(24):3939

48 石继红, 武保林, 刘刚. 表面纳米化对 316L 不锈钢抗点蚀性能的影响. *材料保护*, 2008, 41(5):26

49 吕爱强, 张洋. 表面纳米化对 316L 不锈钢性能的影响. *材料保护*, 2005, 19(2):118

50 Lu A Q, Zhangn Y. Effect of Nanocrystalline and Twin Boundaries on Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Using SMAT. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 1(19):183

桂艳(1982-),女,博士研究生,讲师,主要从事金属纳米材料的制备和性能研究。
高岩(1962-),女,博士生导师,教授。

收稿日期:2010-12-27

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2011 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183 定价:16.00 元/期 96.00 元/年 邮编:435001

全国各地邮局均可订阅(可破订)

2011 年上半年如漏订,可汇款至杂志社补订,收款后即寄杂志

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社