

成膜电位对2205双相不锈钢在NaCl溶液中电化学行为的影响

陈旭, 杨佳星, 宋博, 何川

(辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 不锈钢耐蚀性与钝化膜形成条件密切相关。采用动电位极化法、电化学阻抗谱和Mott-Schottky方法,研究了成膜电位(相对于饱和甘汞电极(SCE)的电位)对2205双相不锈钢(2205DSS)钝化膜在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的电化学行为。结果表明,2205DSS在25℃下质量分数为3.5%的NaCl溶液中具有良好的耐蚀性能;在0.10 V和0.60 V的成膜电位下,钝化膜形成过程为先多孔后致密,而成膜电位为0.90 V时,钝化膜最后还额外经历了一个疏松多孔的形成过程;随着成膜电位的增加,钝化膜中施主密度与受主密度均增加,钝化膜生成速率增加,但也促进了侵蚀性阴离子吸附性的增加;钝化膜外层缺陷和多孔性随成膜电位的增加而增加,导致钝化膜厚度增加;钝化膜内层膜在0.60 V的成膜电位下致密性最好,随着成膜电位增加至0.90 V,内层氧化物变为多孔,钝化膜致密性退化,钝化膜破裂倾向最大。

关键词: 2205双相不锈钢; 成膜电位; 钝化膜; 电化学行为

中图分类号: TG147; TE98

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-6952.2020.06.010

Effect of Film-Formation Potentials on Electrochemical Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel

Chen Xu, Yang Jiaying, Song Bo, He Chuan

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: Corrosion resistance of stainless steel is closely related to the formation conditions of passivation film. The effects of film-formation potentials on the characteristics and electronic structure of passivation films on 2205 duplex stainless steel surface in 3.5% NaCl solution were explored by potentiodynamic polarization technique, electrochemical impedance spectroscopy, and Mott-Schottky methods. The results show that with the increase in film-formation potential, the passivation film is first porous and then becomes dense. However, under the film-formation potential of 0.90 V, the passivation film finally underwent an additional porous structure process. With the increase of film-formation potential, donor density and acceptor density in passivation film increase, and the formation rate of passivation film increase. However, the adsorption of erosive anion is also promoted by the increase of film-formation potential. The defects and porosity of the outer layer of passivation film increase with the increase of potential, which led to the increase of passivation film thickness. The compactness of the inner layer of the passivation film is the best under the film-forming potential of 0.60 V(SCE). With the increase of the potential to 0.90 V(SCE), the inner layer oxide becomes porous, the compactness of the passivation film degraded, and the rupture risk of the passivated film is the highest.

Keywords: 2205 duplex stainless steel; Film-formation potentials; Passivation film; Electrochemical behavior

海洋石油与天然气是能源供给的重要组成部分,对海洋石油与天然气的勘探和开发是未来全球能源发展战略的重要环节。相比于陆上石油的勘探、开采和集输,海洋环境是由以Cl⁻为主的侵蚀性

离子所构成的体系,这对海洋石油与天然气的勘探和开发所涉及的生产设备(如海洋平台、集输管线、船舶、水下支撑结构、水下储存设施)的可靠性提出了更高的要求。据统计^[1],在海洋环境中,近半数石

收稿日期:2020-03-04 修回日期:2020-03-31

基金项目:辽宁省教育厅重点项目(L2017LZD004)。

作者简介:陈旭(1974-),女,博士,教授,从事金属材料腐蚀与防护方面的研究;E-mail:cx0402@sina.com。

油与天然气的泄漏事故是由腐蚀或其他材料性能恶化所导致的“机械故障”引发的。但是,目前对这些设施可靠性的认识还不够充分。

不锈钢的耐蚀性能来源于其表面的钝化膜。钝化膜的成分和结构不仅与其所处环境有关,而且在很大程度上取决于不锈钢基体的成分和组织结构^[2]。目前普遍认为钝化膜外层富含Fe的氧化物,而内层钝化膜富含Cr的氧化物^[3]。但是,C.A.Gervasi等^[4]通过XPS分析提出,奥氏体不锈钢表面在酸性介质中具有三层结构。其中,外层为钝化膜,富含Cr且基本不存在Ni;内层为金属基体;中间为过渡层,也就是金属基体与膜的界面富含Ni。通过角分辨X射线光电子能谱(ARXPS)还发现,Mo⁶⁺主要富集在外层钝化膜中,Mo⁴⁺的氢氧化膜和氧化物在钝化膜中分布均匀。X.Q.Cheng等^[5]通过研究发现,在硫酸溶液中,钝化膜的厚度随着成膜电位的升高而线性增长。钝化膜厚度的增长主要是由于氧化物含量的增加,而氢氧化物含量变化似乎与电位关系不大^[6]。P.Maurice等^[7]研究发现,成膜时间对钝化膜的厚度影响不大,但是钝化膜中氧化物含量增加时氢氧化物含量降低。另外,在钝化区间,随着成膜电位的增长,Cr含量下降,这是因为在高电位下Fe的稳定性比Cr高,与此同时Cr可能被氧化为Cr⁶⁺溶解于溶液中^[7]。

目前,关于Cl⁻破坏钝化膜的机理主要有三种观点^[2]:Cl⁻吸附导致钝化膜溶解、Cl⁻破坏钝化膜化学键的稳定性、Cl⁻导致钝化膜在缺陷处破裂。通常认为Cl⁻在钝化膜中的含量很小,其质量分数为1%~5%^[2]。由于钝化膜较薄,且存在结构缺陷,所以很难区分Cl⁻对钝化膜的破坏是基于吸附行为还是与钝化膜化合。另外,Cl⁻主要存在于钝化膜表面,且在钝化膜中分布均匀^[8]。此外,钝化膜半导体性能与其耐蚀性密切相关。A.M.P.Simões等^[9]采用Mott-Schottky方法研究发现,304奥氏体不锈钢表面钝化膜存在深施主能级,且钝化膜具有无定型非晶特性。H.Luo等^[10]研究发现,冷塑性变形量的增大导致钝化膜的施主密度增大,亚稳态点蚀敏感性增大。李党国等^[11]研究了22CrDSS在模拟土壤环境中所形成钝化膜的结构和组成,发现钝化膜呈现双层结构,外层主要由三价铁的氧化物组成,内层主要由三价铬氧化物及少量二价铁氧化物组成。

2205DSS兼具奥氏体不锈钢的优良韧性、焊接性和铁素体不锈钢的较高强度、耐氯化物应力腐蚀性能,因而广泛应用于海洋环境中。因此,研究2205DSS在海洋环境中的腐蚀行为,不仅有利于保

障设备的可靠性、降低腐蚀损失,还对开发新型DSS具有借鉴意义。本文采用电化学方法,对2205DSS在温度为25℃、NaCl质量分数为3.5%、不同成膜电位下的钝化膜耐蚀性进行了探究,研究结果可对2205DSS在海洋环境中的服役可靠性提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料与溶液

实验材料为2205DSS板材,C、Si、Mn、P、S、Cr、Ni、Mo的质量分数分别为0.020%、0.450%、1.430%、0.023%、0.009%、22.110%、5.560%、3.100%,电化学试样尺寸为10 mm×10 mm×5 mm。试样先在50℃的25.0%(质量分数)HNO₃溶液中预钝化1 h,然后在200℃的温度下用环氧粉末对试样各面进行固化封装,以免发生缝隙腐蚀。试样背面打磨后用Cu导线点焊,用环氧树脂封装,露出10 mm×10 mm的工作面。实验前,试样工作面用SiC砂纸逐级打磨至2000号后,用丙酮去除油污,然后依次用酒精、去离子水超声清洗,吹干后待用。

实验溶液为质量分数3.5%的NaCl溶液,由分析纯试剂和去离子水配置而成。

1.2 电化学实验

电化学实验在PAR 2273电化学工作站进行,工作电极为2205DSS,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片。将工作电极置于-1.00 V(vs.SCE)的电位下极化3 min,以除去电极制备过程中所形成的氧化膜,待开路电位(OCP)稳定后开始电化学测试。动电位极化曲线扫描范围为-0.30(vs.OCP)~1.20 V(相对于SCE),扫描速率为10 mV/min。根据极化曲线的结果选择钝化电位,并在该电位下恒电位极化1 h制备钝化膜。电化学阻抗谱(EIS)测试频率为10⁵~10⁻¹ Hz,正弦激励信号为10 mV。Mott-Schottky曲线测试所采用的电位扫描范围为-1.00~1.20 V(vs.SCE),扫描速率为50 mV/s,测试频率为3 kHz。实验在25℃的温度下完成。

本文除了有特殊说明,所有电位均是相对于饱和甘汞电极(SCE)的电位。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

2205DSS在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线见图1。由图1可知,在质量分数为3.5%的NaCl溶液中,2205DSS的自腐蚀电位约为-0.27 V;随着电位的正移,2205DSS经塔菲尔区

后,呈现出自钝化行为,钝化区间为0~1.00 V,且维持钝电流密度 $<10^{-5}$ A/cm²,这表明2205DSS在质量分数为3.5%的NaCl溶液中具有良好的耐蚀性能。

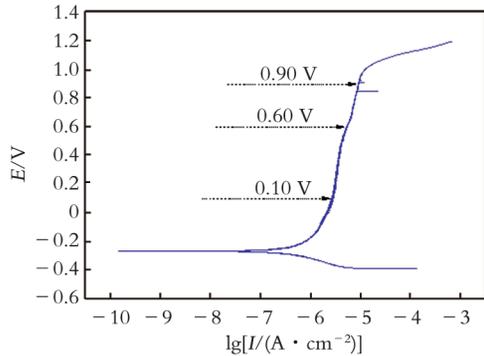


图1 2205DSS在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线

在此需要指出的是,钝化区间的电位范围与扫

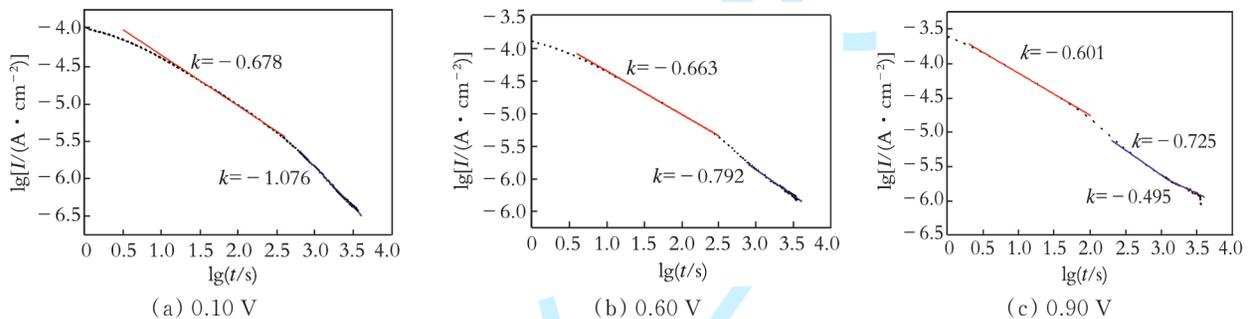


图2 不同成膜电位下2205DSS钝化膜生长的lgI与lg t的关系曲线

由图2可知,在0.10 V的成膜电位下,曲线拟合得到两条直线,斜率分别为-0.678和-1.076;在0.60 V的成膜电位下同样拟合得到两条直线,斜率分别为-0.663和-0.792;在0.90 V的成膜电位下拟合得到三条直线,斜率分别为-0.601、-0.725和-0.495。根据文献[16-17],当 $k=-1.000$ 时,钝化膜是致密的,保护性好;当 $k=-0.500$ 时,钝化膜是疏松多孔的,保护性差。因此,在0.10 V和0.60 V的成膜电位下,钝化膜的形成过程可大致分为两个阶段,且钝化膜的结构由疏松多孔向致密转变;在0.90 V的成膜电位下,钝化膜除经历疏松多孔、致密两个形成阶段外,最终还经历了一个疏松多孔的形成过程,即当成膜电位过高时,会导致钝化膜的致密性恶化。

2.3 电化学阻抗 EIS

为了研究2205DSS表面形成的钝化膜的相对稳定性,对不同成膜电位下生成的钝化膜进行了EIS测量。在不同成膜电位下,2205DSS在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的EIS曲线如图3所示。在图3(a)中,横坐标及纵坐标分别为阻抗的实部和虚部值。

描速率有关,一般随着扫描速率的加快,钝化区间变大^[12]。在约0.90 V附近,极化曲线出现较多电流峰,研究表明这些电流峰是由电极表面微米级的亚稳态点蚀坑的出现和蚀坑的再钝化行为引起的^[13-14]。当电位达到1.00 V时,极化曲线进入过钝化区,随着电位的增加电流密度持续快速增长,电极过钝化溶解。

2.2 钝化膜的致密性分析

根据极化曲线,选取0.10、0.60、0.90 V三个成膜电位。钝化电位下电流与时间的关系由式(1)表示^[15]。

$$I = 10^{-(A+k \lg t)} \quad (1)$$

式中, I 为成膜电位下的电流密度,A/cm²;A为工作电极面积,cm²;k为对曲线进行线性拟合所得直线的斜率;t为时间,s。对不同成膜电位下的lgI与lg t作图,结果如图2所示。

由图3(a)可以看出,不同成膜电位下的阻抗谱均由单一容抗弧组成,表明电极反应仅由电化学过程控制。容抗弧半径的大小反映腐蚀产物膜阻抗的大小以及对基体的保护性能。一般认为容抗弧半径越大,电极体系的耐蚀性越好^[18]。

在图3(b)中,相位角-频率曲线在中频表现出较宽的峰,这是两个时间常数叠加的结果。这一特征通常被认为是由致密内层和疏松(多孔)外层组成的非均匀膜的响应^[19-20]。此外,Bode图中所有相位角最大值的模量都小于90,这种行为可以解释为偏离理想电容器的行为。由于电极表面的不均性导致了弛豫时间的分布,因此采用常相位元件(CPE)来解释电容性元件的非理想行为是必要的^[21]。

常相位电容元件的阻抗可表示为:

$$Z_{\text{CPE}} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (2)$$

式中, Z_{CPE} 为常相位电容元件的阻抗, $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ω 为交流信号的角频率,Hz; j 为虚数单位, $j^2 = -1$;Y₀为容抗导纳模值,S;n为弥散系数。根据具体情况,CPE可以表示电阻($n=0, Z_0=R$)、电容($n=1, Z_0=C$)。

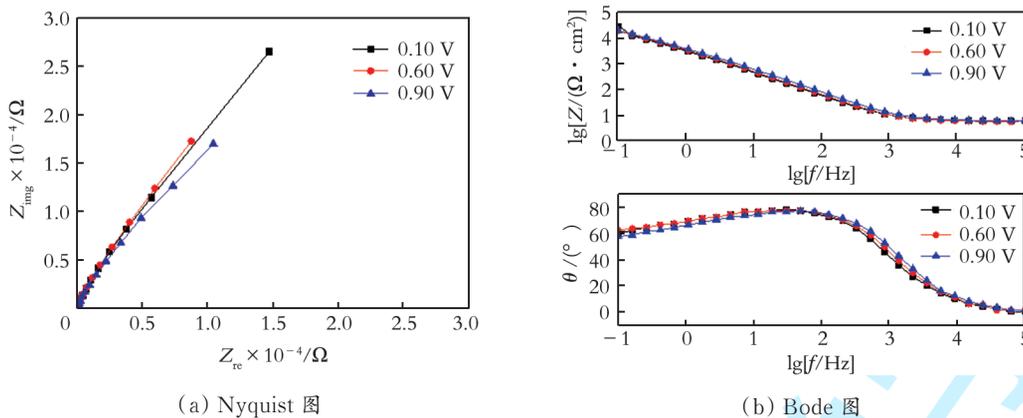


图 3 不同成膜电位下 2205DSS 在 3.5% NaCl 溶液中 EIS 曲线

根据这一结果,采用图 4 的等效电路对 EIS 结果进行解析。图 4 中, R_s 为溶液电阻, CPE_1 和 R_1 为膜电容和电阻, CPE_2 和 R_2 对应于双电层电容和电荷转移电阻。

采用 Zsimpwin 软件对实验数据进行拟合,拟合结果见表 1。由表 1 可知,各电位下 n_1 均为 0.90 左右,表明此时 CPE 作为膜电容可以接受;双电层电阻 R_2 均大于外层电阻 R_1 ,表明膜层耐蚀性较差,这说明钝化膜的保护性主要由势垒层提供,这与其他学者的研究结果一致^[20,22]。多孔外层的电阻 R_1 在很

大程度上依赖于孔隙或缺陷的存在,电解质可以穿透这些孔隙或缺陷,因此 R_1 是钝化膜出现缺陷的敏感指示。

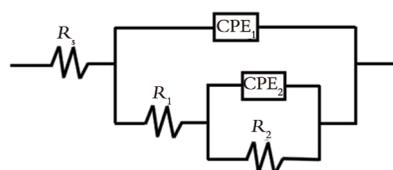


图 4 2205DSS 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中 EIS 的等效电路图

表 1 不同成膜电位下 2205DSS 在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 拟合结果

电位/V	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1 \times 10^5 / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2 \times 10^5 / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0.10	6.47	4.74	0.905	1.14×10^4	1.87	1.00	5.60×10^4
0.60	6.18	4.45	0.903	8.85×10^3	3.74	0.65	2.87×10^5
0.90	6.64	3.55	0.903	5.07×10^3	3.96	0.58	2.29×10^5

J.Pan 等^[19]甚至认为,如果外层多孔性很大,则参数 R_1 可能近似对应于孔隙内电解质的电阻。在本文中,尽管 R_1 小于 R_2 ,但仍在 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,表明外层氧化膜仍是具有一定厚度的保护性较好的膜层。此外,根据平板电容器模型,电容的大小与钝化膜的厚度成反比^[23]。根据表 1 拟合结果,随着成膜电位的增加, CPE_1 和 R_1 减小,而外层膜厚度 d 增加,表明尽管外层膜厚度增加,但膜缺陷也增加,因此外层膜厚度的增加可能是由于膜的多孔性造成的。另一方面,与内层氧化物有关的 CPE_2 则表现出与 CPE_1 相反的变化趋势,即随成膜电位的增加, CPE_2 增加,表明内层膜厚度减小;内层氧化物电阻 R_2 在 0.60 V 时最大,表明此时内层氧化物具有较高的保护性; R_2 在 0.90 V 时下降,表明此时钝化膜致密性退化是内层氧化物变为多孔的结果。

2.4 Mott-Schottky 分析

根据 Mott-Schottky (M-S) 理论,通过测量钝化

膜和 Helmholtz 层电容与外加电位的函数,可以探索钝化膜的半导体性能^[8,24-25]。被测半导体电极界面与溶液间的电容 C 由空间电荷层电容 C_{sc} 和 Helmholtz 层电容 C_H 串联组成,因而存在如下关系^[26]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (3)$$

由于空间电荷层电容 C_{sc} 与 Helmholtz 层电容相比非常小,当测试频率较高时, C_{sc} 远远小于 C_H , 所测得的界面电容可以看作空间电荷层电容^[26]。当空间电荷层显示为耗尽层时,被测电容 C 与电极电位 E 满足 Mott-Schottky (M-S 方程), 方程 (4) 和 (5) 给出了 p 型和 n 型半导体的空间电荷^[27]:

p 型半导体的空间电荷:

$$C^{-2} = -\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(E - E_b - \frac{KT}{e} \right) \quad (4)$$

n 型半导体的空间电荷:

$$C^{-2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_b - \frac{KT}{e} \right) \quad (5)$$

式中, ϵ 为室温下钝化膜的介电常数, 取 $12^{[22]}$; ϵ_0 为真空电容率, 取 8.85×10^{-14} F/cm; e 为电子电荷 (1.602×10^{-19} C); N_D 为 n 型半导体的施主密度, cm^{-3} ; N_A 为 p 型半导体的受主密度, m^{-3} ; E_b 为平带电位, V; K 为 Boltzmann 常数, 取 1.38×10^{-23} J/K; T 为温度, K。依据 M-S 曲线的线性区直线斜率和截距即可确定 N_A 或 N_D 以及平带电位^[9-10, 28]。

在 0.10、0.60 V 和 0.90 V 电位下制膜 1 h 后, 2205DSS 表面钝化膜的 M-S 曲线如图 5 所示。在测量过程中, 采用较高的扫描速率以避免氧化层发生电化学还原以及测量过程中膜厚度发生变化。

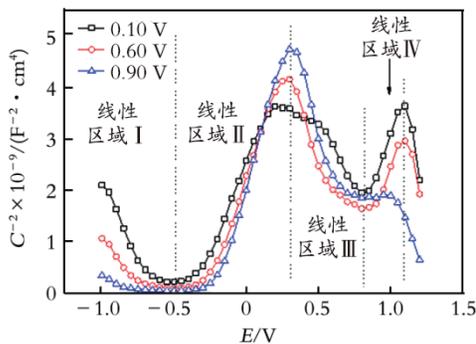
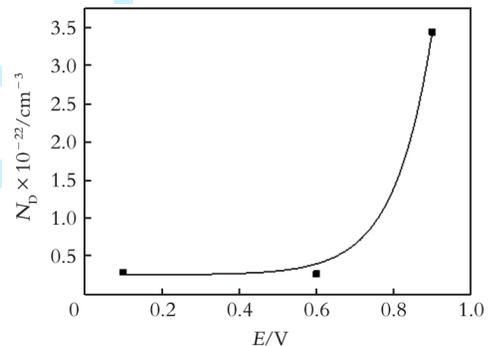


图 5 不同成膜电位下 2205DSS 的 M-S 曲线

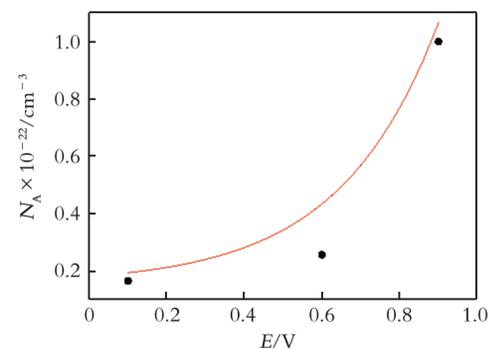
由图 5 可以看出, 所有曲线均存在 4 个线性区域。依据式(4)、式(5)以及直线斜率的正负, 可以判断钝化膜的半导体类型。在线性区域 I, 直线斜率为负, 表明钝化膜在 $-1.00 \sim -0.50$ V 呈 p 型半导体特性; 在线性区域 II, 直线斜率为正, 因此钝化膜在 $-0.50 \sim -0.30$ V 呈 n 型半导体特性。两个线性区间存在一个很窄的过渡区, 钝化膜处于平带状态。在半导体-电解液体系中, 平带电位可以用来确定半导体的能带位置(包括 Fermi 能级), 进而判断其化学稳定性^[10, 29-30]。在线性区域 III, 钝化膜的半导体性质和载流子浓度与直线斜率无关。在该线性区, 即在 $-0.30 \sim 0.80$ V, 空间电荷层电容随着电位的增长而增长是因为过渡取出多数载流子即电子, 导致价带中空穴浓度增加, n 型半导体由耗尽层进入反型层^[28]。根据点缺陷(PDM)理论, 点缺陷主要为阳离子空位^[31-33]。目前普遍认为, 不锈钢表面钝化膜由外层富铁的氧化物和内层富铬的氧化膜组成^[3], 在较负的电位区间, 金属离子不足或阳离子空位过剩的钝化膜通常表现为 p 型半导体, 钝化膜的电容受 Cr 氧化物的影响, 而在较正的电位区间, 受 Fe 氧化物的影响^[34]。特别值得关注的是, 在线性区域 IV, 即在 $0.80 \sim 1.10$ V, 电位处于过钝化区间, 膜

层进入深度耗尽区, 电容值急剧下降, 直线斜率再次为正, 钝化膜呈 n 型半导体。但是, 此时钝化膜表面发生很大的变化, 膜层发生氧化性溶解, 少数载流子消耗于表面的反应中而不能聚集在表面, 表面电荷平衡遭到破坏^[35]。这与 EIS 结果中 0.90 V 时 R_1 和 R_2 均下降的结果一致。H.Luo 等^[30]研究了不同成膜电位下的 2205DSS 在硫代硫酸盐中钝化膜的特征。通过研究发现, 在不同成膜电位下, Cr 在钝化膜中均以 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 形式存在, 而 Fe 在钝化膜中随成膜电位的升高由 Fe_2O_3 转变为 FeOOH 和 FeO ; 相比于稳态钝化区, 当成膜电位达到非稳态钝化区时, XPS 谱中出现 Mo^{4+} 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 峰。Ni 和 Mo 通常富集于钝化膜下金属基体表面^[36], 表明成膜电位过高时, 钝化膜表面被局部溶解, 金属基体裸露出来, 局部腐蚀倾向增加。

依据式(4)和式(5), 以及不同成膜电位下的 M-S 曲线中的线性区域 I、II、IV 直线斜率, 可以分别计算受主密度 N_A 、施主密度 N_D ($N_D = N_{D1} + N_{D2}$), 结果如图 6 所示。



(a) 施主密度 (N_D)



(b) 受主密度 (N_A)

图 6 不同成膜电位下 2205DSS 钝化膜中载流子密度

由图 6 可以看出, N_D 、 N_A 均在 $10^{21} \sim 10^{22}$ cm^{-3} , 并随着成膜电位的升高呈上升趋势。载流子浓度反映钝化膜空间电荷层中的缺陷密度(施主密度及受主密度), 也反映钝化膜的非化学计量性与无序性^[9, 11, 37]。需要指出的是, N_D 、 N_A 分别对应 n 型、p 型半导体的多数载流子密度, 而非钝化膜中的缺陷密

度。载流子是自由电子或电子空穴,而电子供体或受体是产生电子或者电子空穴的个体单位(钝化膜中分别对应氧离子空位以及金属阳离子空位)^[37]。

根据点缺陷模型(PDM)^[32]及一些学者的研究成果^[38-39],氧空位(n型半导体主要受主)浓度的升高,一方面意味着钝化膜在金属/溶液界面的生成速度升高,另外一方面也会促进Cl⁻等侵蚀性离子的吸附,从而促进钝化膜的破裂,导致点蚀的发生。事实上,钝化膜的破裂取决于钝化膜下方金属原子空位的形成速度与金属原子空位向金属内部浸没速度的相对大小,当金属原子空位的形成速度大于浸没速度时,钝化膜会因为下方金属原子空位堆积形成的金属空穴而发生破裂^[38,40]。但是,由于金属原子空位的形成速度取决于钝化膜侧金属阳离子空位的浓度或金属阳离子空位向基体/膜界面的迁移速度^[41],因此当金属阳离子空位浓度升高时,钝化膜破裂的倾向性将增大,材料耐蚀性能降低。结合本文的实验结果,随着成膜电位的升高,钝化膜的

生成速率虽然有所升高,但是Cl⁻吸附性增强,当成膜电位升至0.90 V时,钝化膜由于氧化性溶解而减薄,破裂倾向增大,耐蚀性能下降。

3 结 论

(1) 2205DSS在25℃、质量分数为3.5%的NaCl中具有良好的耐蚀性能。在0.10 V和0.60 V的成膜电位下,钝化膜形成过程为先多孔后致密,而成膜电位为0.90 V时,钝化膜最后还额外经历了一个疏松多孔的形成过程。

(2) 随成膜电位的增加,钝化膜外层缺陷和多孔性导致钝化膜厚度增加;钝化膜内层膜在0.60 V的成膜电位下致密性最好;随着成膜电位增加至0.90 V,内层氧化物变为多孔,钝化膜致密性退化。

(3) 随着成膜电位的升高,钝化膜中施主密度与受主密度均增加,钝化膜生成速率加快,但也促进了侵蚀性阴离子的吸附,当成膜电位为0.90 V时,钝化膜破裂倾向最大。

参 考 文 献

- [1] Abbassi R, Khan F, Garaniya V, et al. An integrated method for human error probability assessment during the maintenance of offshore facilities[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 94: 172-179.
- [2] Olsson C O A, Landolt D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [3] Yassar R S, Scudiero L, Alamr A S, et al. Microstructure-mechanical and chemical behavior relationships in passive thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(10): 2757-2763.
- [4] Gervasi C A, Méndez C M, Bilmes P D, et al. Analysis of the impact of alloy microstructural properties on passive films formed on low-C 13CrNiMo martensitic stainless steels[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(1): 178-182.
- [5] Cheng X Q, Li X G, Du C W. Properties of passive film formed on 316L/2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(13): 2239-2246.
- [6] Olsson C O A, Hamm D, Landolt D. Evaluation of passive film growth models with the electrochemical quartz crystal microbalance on PVD deposited Cr[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(11): 4093-4102.
- [7] Marcus P, Olefjord I. Round Robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys[J]. *Corrosion Science*, 1988, 11(11): 589-602.
- [8] Gui Y, Zheng Z J, Gao Y. The bi-layer structure and the higher compactness of a passive film on nanocrystalline 304 stainless steel[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 599(29): 64-71.
- [9] Simões A M P, Ferreira M G S, Rondot B, et al. Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(1): 82-87.
- [10] Luo H, Wang X, Dong C, et al. Effect of cold deformation on the corrosion behaviour of UNS S31803 duplex stainless steel in simulated concrete pore solution[J]. *Corrosion Science*, 2017, 124: 178-192.
- [11] 李党国, 陈大融, 冯耀荣, 等. 22CrDSS钝化膜组成及其半导体性能研究[J]. *化学学报*, 2008, 66(21): 2329-2335.
- [12] Yi Y, Cho P, Zaabi A A I, et al. Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74(3): 92-97.
- [13] Isfahany A N, Saghafian H, Borhani G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(9): 3931-3936.
- [14] Jain S, Hudson J L, Scully J R. Effects of constituent particles and sensitization on surface spreading of intergranular corrosion on a sensitized AA5083 alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 253-264.
- [15] Lakatos-Varsányi M, Falkenberg F, Olefjord I. The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(1): 187-197.

- [16] Gebert A, Wolff U, John A, et al. Stability of the bulk glass-forming $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ alloy in aqueous electrolytes[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 299(1-2): 125-135.
- [17] Rao R V S, Wolff U, Baunack S, et al. Corrosion behaviour of the amorphous $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_{10}$ alloy[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(4): 817-832.
- [18] de Assis S L, Wolyneć S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8-9): 1815-1819.
- [19] Pan J, Leygraf C, Jargelius - Pettersson R F A. Characterization of high - temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy[J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 50(5-6): 431-455.
- [20] Escrivà - Cerdán C, Blasco - Tamarit E, García - García D M, et al. Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80: 248-256.
- [21] Yagi S, Sengoku A, Kubota K, et al. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 74-80.
- [22] Fernández-Domene R M, Blasco - Tamarit E, García - García D M, et al. Cavitation corrosion and repassivation kinetics of titanium in a heavy brine LiBr solution evaluated by using electrochemical techniques and confocal laser scanning microscopy [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 264-275.
- [23] Macdonald D D, Sun A, Priyantha N, et al. An electrochemical impedance study of Alloy - 22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 572(2): 421-431.
- [24] Luo H, Dong C F, Li X G, et al. The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 64(1): 211-220.
- [25] Fattah - Alhosseini A. Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5 M H_2SO_4 solution studied by Mott - Schottky analysis in conjunction with the point defect model[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9(S): 1342-1348.
- [26] Feng Z C, Cheng X Q, Dong C F. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott - Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(11): 3646-3653.
- [27] Gomes W P, Vanmaekelbergh D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(7): 967-973.
- [28] Fattah - Alhosseini A, Saatchi A, Golozar M A, et al. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(13): 3645-3650.
- [29] Hamadou L, Kadri A, Benbrahim N. Impedance investigation of thermally formed oxide films on AISI 304L stainless steel [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 859-864.
- [30] 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.
- [31] Macdonald D D, Digby D. On the existence of our metals - based civilization. I. Phase - space analysis [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(7): B213-B224.
- [32] Macdonald D D, Digby D. The point defect model for the passive state [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(12): 3434-3449.
- [33] Macdonald D D, Englehardt G. The point defect model for bilayer passive films[J]. *ECS Transactions*, 2010, 28(24): 123-144.
- [34] 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.
- [35] 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(1): 30-36.
- [36] Chen G, Clayton C R. The influence of Sulfate-Reducing bacteria on the passivity of type 304 Austenitic stainless steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 144(9): 3140-3146.
- [37] Montemor M F, Ferreira M G S, Hakiki N E, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(4): 687-702.
- [38] 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.
- [39] Man C, Dong C F, Cui Z Y. A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 763-773.
- [40] Amri J, Souier T, Malki B. Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(2): 431-435.
- [41] Liu L, Li Y, Wang F. 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.