

十周年专栏

点蚀形核机制的透射电子显微学研究

张 波, 马秀良

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 钝性金属材料的点蚀是腐蚀领域中的经典问题。受研究手段空间分辨率的限制, 点蚀形核阶段的机制有待进一步阐明。以透射电子显微技术为主要研究手段, 围绕与点蚀形核密切相关的材料基体结构特征及钝化膜性质两方面, 阐明了点蚀形核的基体结构相关性以及钝化膜结构及与 Cl^- 的交互作用这两大基本科学问题。在原子尺度下建立了材料基体结构特征与腐蚀溶解活性之间的关联, 揭示了钝化膜的结构特征和 Cl^- 与之交互作用之间的内在规律, 丰富、完善甚至修正了材料点蚀形核机制方面的经典认识。研究发现, 在点蚀形核初期, 无论是基体中夹杂或第二相的腐蚀溶解活性, 还是表面钝化膜本身的击破, 起源都可以追溯到原子尺度的结构缺陷。

关键词: 点蚀; 结构缺陷; 钝化膜; 透射电子显微学; 原子尺度

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)11-0866-13

TEM Study on the Pitting Initiation

ZHANG Bo, MA Xiuliang

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Pitting corrosion of passive metals is a classic issue in corrosion field. Over the past decades, the mechanism of pitting corrosion has attracted corrosion community striving to study. However, the mechanism at the pitting initiation stage is still controversy, due to the difficulty encountered in obtaining precise experimental information with enough spatial resolution. Using transmission electron microscopy, we focus on the structure of matrix and the nature of passive film, which are closely related to pitting initiation. This work clarifies the structural origins of the pitting initiation and unmasks the mechanism of chloride-induced passivity breakdown. At the pitting initiation stage, the heterogeneous corrosion activity of inclusions/second phase in matrix, and the preferential attack of the passive film are originated from the atomic-scale structural defects. This work enriches, improves and even modifies the classical understanding on the pitting initiation mechanism.

Key words: pitting; structural defects; passive film; TEM; atomic-scale

1 前 言

钝性金属材料具有优异的耐腐蚀能力, 但是当其应用于含有侵蚀性阴离子(如 Cl^-)的环境中时, 易发生点蚀。点蚀是一种腐蚀集中于金属表面很小范围内并深入到金属内部的腐蚀形态。这种腐蚀形式的破坏性和隐患性极大, 而且难以控制^[1-4]。点蚀已成为腐蚀领域中的

经典问题, 一直为人们所关注^[1, 4-20]。点蚀通常分为形核、长大和稳定 3 个阶段。点蚀形核是点蚀发生的第一步, 一旦完成就可能迅速扩展进而形成稳定的点蚀坑, 所以点蚀形核发生的难易程度在一定程度上影响着材料的抗点蚀性能。延长点蚀形核的诱导期、减缓点蚀形核的速率等都将有效提高材料的抗点蚀能力, 这需要对点蚀形核阶段的机理有深入的认识。近几十年来, 由于受到研究手段空间分辨率的限制, 虽然人们对点蚀机理的研究从未间断, 但是对于点蚀形核阶段一些问题的认识尚不清楚甚至存在一些争议, 这制约了对点蚀机理的深入认识及抗点蚀措施的改进。

点蚀形核机制的研究实际上就是回答点蚀“在哪里(where)、为什么(why)以及如何(how)开始”的问题。钝性金属材料的点蚀首先发生的是钝化膜的局部击破。钝

收稿日期: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771212, 11327901);
中国科学院金属研究所创新基金重点项目(2017-ZD05)

第一作者: 张 波, 女, 1979 年生, 项目研究员

通讯作者: 马秀良, 男, 1964 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: xlma@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.11.04

化膜发生局部破坏,本质上是膜的性质不均一造成其与 Cl^- 的交互作用存在差异导致的。钝化膜性质的不均一与两方面因素密切相关:一是材料基体的结构特征,二是钝化膜自身的性质。所以,研究材料点蚀机制需要阐明两大基本科学问题,即点蚀发生的基体结构相关性,以及钝化膜结构及其与 Cl^- 的交互作用。

本文围绕这两大基本科学问题展开,总结作者课题组近年来利用高空间分辨透射电子显微技术在点蚀形核机制方面的研究进展。在点蚀发生的基体结构相关性研究中,涵盖了两大类典型钝性金属材料体系——奥氏体不锈钢及 2xxx 系铝合金。这两类材料涉及了点蚀形核阶段的两类问题——与非金属夹杂相关的点蚀形核位置问题(奥氏体不锈钢),及与金属间化合物第二相有关的溶解活性的结构相关性问题(铝合金)。在钝化膜自身结构及击破机制的研究中,为了排除基体缺陷的影响,设计了 $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$ 单晶作为模型体系进行研究。

2 点蚀形核的基体结构相关性研究

2.1 奥氏体不锈钢的点蚀形核机制

2.1.1 初始溶解位置的结构特性

奥氏体不锈钢的点蚀起始于钢中的 MnS 非金属夹杂物处^[4-8, 11, 15-17, 20],点蚀与 MnS 夹杂密切相关这一观点普遍为人们所接受。但是,有关初始溶解的具体位置仍

存在争议,其中包含两大类观点:一是认为初始溶解始于 MnS 的溶解,另一观点认为在 MnS 夹杂物周围有贫 Cr 区存在,贫 Cr 区首先发生溶解^[12, 19]。对于贫 Cr 区首先发生溶解的观点一直没有直接的实验证据支持,而“MnS 首先发生溶解是点蚀形核的第一步”这一观点为大多数人所接受。在这一前提下,大量实验表明,不同 MnS 夹杂之间以及同一 MnS 夹杂内部的溶解都表现为非均匀溶解特性,溶解活性存在巨大差异^[5, 13, 17]。由于观察分析的尺度相对宏观,关于 MnS 最先从何处开始溶解的信息无法捕捉,初始溶解位置处对应的结构特征也无法获得。一些研究者将不同 MnS 夹杂之间的活性差异归因于 MnS 的尺寸及纯度^[6, 14, 21, 22],认为尺寸大于 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 的 MnS,或者不含 Cu 的 MnS 将具有更高的溶解活性,而忽略了溶解活性与其结构特征之间的内在联系。综上所述,在不锈钢点蚀形核阶段,关于 MnS 的初始溶解位置及其溶解活性差异的结构根源尚不明确,这大大制约了对点蚀形核机制的深入理解以及抗点蚀措施的改进。阐明这一问题的关键是提高观察研究手段的空间分辨率,以期在纳米甚至原子尺度下提供有关点蚀形核的结构信息。

作者研究小组利用高分辨率透射电子显微技术,以轧制的高硫含量 316F 型奥氏体不锈钢(购于日本新日铁公司)作为研究对象,发现针状 MnS 夹杂中弥散分布着具有八面体结构的氧化物(MnCr_2O_4)纳米颗粒(图 1 和图 2)。

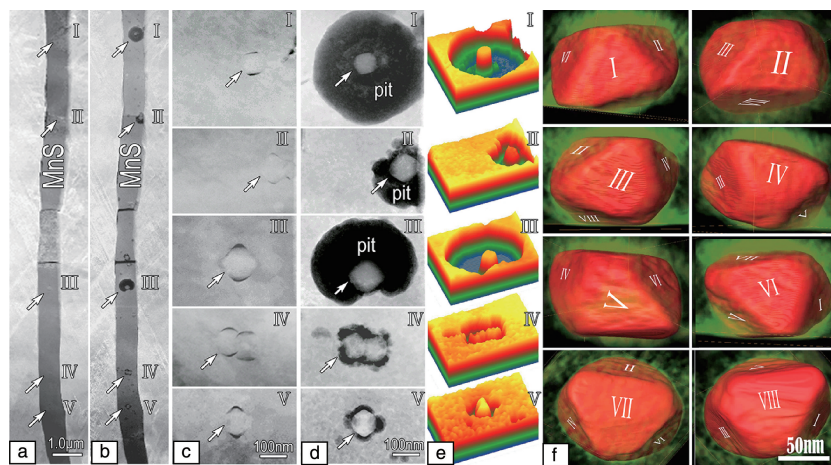


图 1 不锈钢点蚀初期 MnS 局域溶解位置的确定^[23]: (a) 高角环形暗场(HAADF)成像表明轧制 316F 不锈钢中的针状 MnS 夹杂中有弥散分布的纳米颗粒(白色箭头所标注 I~V); (b) MnS 在其和纳米颗粒的界面处优先发生溶解; (c) 对应图(a)中纳米颗粒的局部放大照片; (d) 对应图(b)中发生在纳米颗粒周围溶解坑的局部放大照片,溶解坑大小不同,说明纳米颗粒促使 MnS 溶解存在速度上的差异; (e) 溶解坑的三维数字化成像图; (f) 三维重构实验表明纳米颗粒具有八面体外形特征

Fig. 1 In situ ex-environment TEM observation showing the localization of inhomogeneous dissolution of MnS in a stainless steel^[23]: (a) an HAADF image showing an MnS inclusion section, in which several nano-particles embedded in MnS are arrowed and labelled; (b) the same section as that in (a) but suffering the corrosion in 1 mol/L NaCl solution for 45 min, the localized dissolution of MnS happened around the particles; (c) zoom-in images of the nano-particles in (a) labelled with I~V; (d) zoom-in images of the local dissolution around the nano-particles in (b), the activity of these oxide particles catalyzing the MnS dissolution is various; (e) dissolution mode visualized by digitizing the contrast in the experimental images in (d); (f) identification of an octahedron by means of large-angle tilting experiments and 3D tomography, the octahedron is enclosed by eight triangles labelled with I~VIII, respectively

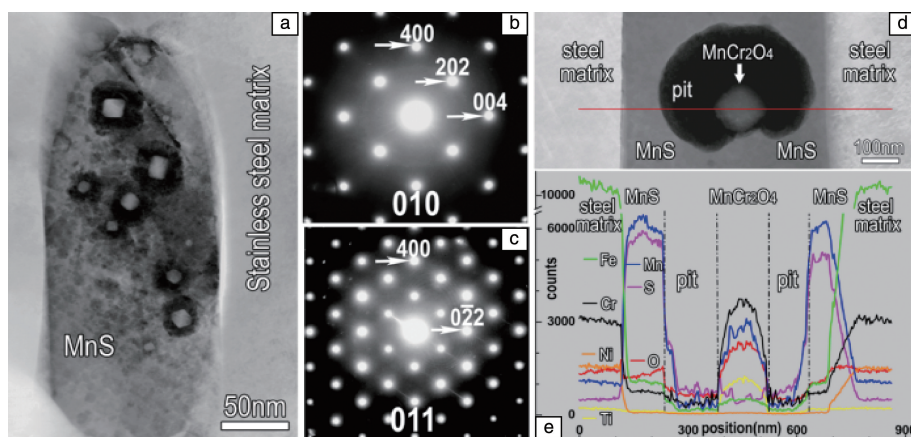


图2 纳米颗粒的标定及其引起 MnS 局域溶解的能谱分析^[23]: (a) 发生轻微溶解的 MnS 的 TEM 明场像, 其中包含多个纳米颗粒; (b, c) 纳米颗粒的电子衍射分析 (EDPs) 表明其具有面心立方晶格点阵特征; (d) 溶解坑处的高角环形暗场-扫描透射电子显微成像 (HAADF-STEM) 照片; (e) 溶解坑处的能谱 (EDS) 分析, 沿图 (d) 中红线做元素的线分布扫描; 可以看到, 对应溶解坑位置, Mn 和 S 元素含量急剧下降, 纳米颗粒的组成元素为 Mn, Cr 和 O, 结合其晶格点阵及外形特征, 确定该纳米颗粒为具有尖晶石结构的 MnCr_2O_4 氧化物

Fig. 2 Identification of the nano-particles and composition analysis on a nano-particle, around which MnS dissolution occurs in the presence of salt water^[23]: (a) bright-field TEM image in which some particles embedded in MnS medium; (b, c) EDPs of the nano-particle indicates an fcc lattice; (d) an HAADF-STEM image showing a pit in MnS around a particle; (e) EDS results of a scan made along the red line in (d), the pit contributes little to MnS signals, which provide a clear imprint of MnS dissolution. The nano-particle is mainly composed of Mn, Cr, and O. Combining the fcc lattice and the octahedron shape, the nano-particle is identified to be the spinel MnCr_2O_4

模拟材料服役条件下的原位(外)环境电子显微学研究表明, 在一定的介质条件下, 硫化锰的局域溶解正是起始于它与纳米颗粒的界面处, 并由此逐步向材料体内扩展(图 1b, 1d 和 1e)。MnS 夹杂与其中弥散分布的氧化物纳米八面体构成了电化学微电池, MnCr_2O_4 氧化物作为阴极大大加速了阳极 MnS 的腐蚀溶解。

研究还表明, 氧化物纳米八面体促进 MnS 的局域溶解存在速度上的差异(图 1d)。通过第一性原理计算确定了那些具有强的活性、易使其周围 MnS 快速溶解的氧化物纳米八面体具有以金属离子作为外表面的特征; 相反, 较低活性的纳米八面体则以氧离子作为外表面(图 3)。这一发现为揭示不锈钢点蚀初期 MnS 溶解的起始位置提供了直接证据, 使人们对不锈钢点蚀机理的认识从先前的微米尺度提升至原子尺度, 为探索提高不锈钢抗点蚀能力的新途径提供了原子尺度的结构和成分信息^[23]。

MnS 与其周围的不锈钢表面形成了电化学微电池, 因 MnS 具有较低的电极电位从而作为微阳极发生优先溶解, 而其最初发生溶解的位置则由更小一级的微电偶电池决定。夹杂中异质缺陷(纳米尺度的氧化物夹杂)的存在引入了更小一级的电偶电池, 为 MnS 的溶解附加了额外的动力, 导致 MnS 的溶解始于其与氧化物的界面。而氧化物不同的表面原子构型造成了动力的差异, 从而使得氧化物纳米八面体在促进 MnS 局域溶解的能力上存在差异。

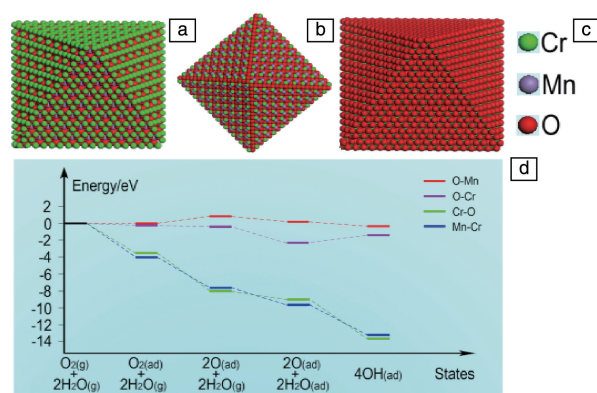


图3 MnCr_2O_4 八面体不同表面原子构型的 (111) 面上发生吸氧反应难易程度的第一原理计算分析^[23]: (a) Cr 元素终止的表面(图中的 Cr-O 线, 与 Cr 终止面相邻的内层为 O); (b) Mn 元素终止的表面(图中的 Mn-Cr 线, 与 Mn 终止面相邻的内层为 O); (c) O 元素终止的表面(包含 O-Mn 和 O-Cr 两种, 即与 O 终止面相邻的内层为 Mn 和 Cr); (d) 吸氧反应在 4 种表面的反应生成焓

Fig. 3 Energy profiles of the oxygen reduction reaction (ORR) on four different (111) surface atomic configurations with variant terminal layers^[23]: (a) structure models of Cr-terminated octahedron; (b) Mn-terminated octahedron; (c) O-terminated octahedron (including O-Mn and O-Cr, different by the inner layer adjacent to the O-terminated layer); (d) energy profiles of the ORR on four different (111) surface atomic configurations. It is seen that the reaction happens easily on the surface with metal terminations

MnS 中弥散分布氧化物夹杂的特征在奥氏体不锈钢中并非普遍存在。那么, 如果 MnS 中不含有氧化物夹杂, 其初始溶解在哪里? 造成 MnS 局域溶解的最本质原因是什么? 作者研究小组研究了 MnS 中不含有氧化物夹杂这一结构特征的 316F 不锈钢(购于上海宝钢)的初始溶解特征, 如图 4 所示。MnS 非均匀溶解留下的蚀坑呈现倒四棱

锥状(图 4c), 利用原位(外)环境 STEM 研究发现 MnS 溶解起始于位错露头(图 4a, 4b, 4d 和 4f)。结合热力学和几何相位分析对位错周围电极电位的涨落进行分析发现, MnS 中位错芯周围晶格存储的高应变能造成该处的电极电位降低, 其值估算可达几十毫伏(图 4g 和 4h), 从而引发该位置处发生优先溶解^[24]。

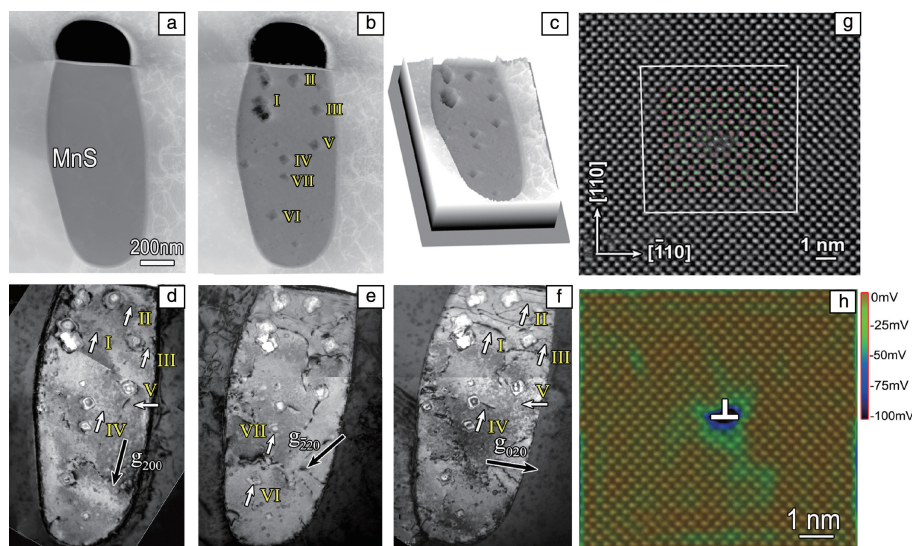


图 4 MnS 在位错露头处发生优先溶解^[24]: (a) 不锈钢中 MnS 的高角环形暗场像; (b) 与图(a)中相同的 MnS 经过在 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 60 min, MnS 表面出现大量溶解坑; (c) 图(b)中的衬度经过数字处理得到的溶解坑的三维模型; (d~f) 在 $g = (200)$ (d), $g = (-220)$ (e) 及 $g = (020)$ (f) 双束条件下得到的 MnS 溶解后的 TEM 明场像, 可以看出解坑位置与位错露头的一一对应关系; (g) $\{110\} \langle 110 \rangle$ 刃型位错核心的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)像, 位错柏氏矢量为 $(a/2)[-1-10]$; (h) 由热力学计算得到的位错核心周围晶格的电极电位(SEP)涨落

Fig. 4 In-situ ex-environment TEM observations showing that the localized dissolution of MnS in a stainless steel preferentially initiated at the dislocation emergences^[24]: (a) an HAADF-STEM image of a MnS section, which shows a homogeneous contrast without any visible precipitates inside; (b) the same MnS as that in (a) but suffered 1 h immersion in 1 mol/L NaCl solution; (c) a 3D visualized image of dissolution topography, digitizing from the contrast of the image in (b); (d~f) bright field TEM images taken under $g = (200)$, $g = (-220)$ and $g = (020)$ two-beam conditions, respectively, showing the dissolution taking place at both the edge and screw dislocation emergences; (g) an HRTEM image of the core structure of $\{110\} \langle 110 \rangle$ dislocation, whose burgers vector is $(a/2)[-1-10]$; (h) the standard electrode potential(SEP) variations around the dislocation

可见, MnS 局域溶解与其中缺陷引入电化学微电池的作用密切相关。这里的缺陷分为两类, 一类是阴极性缺陷, 比如氧化物夹杂, 其作用是促进周围 MnS 的溶解; 另一类是阳极性缺陷, 比如位错露头, 其作用是降低该处的电极电位从而发生优先溶解。所以, MnS 夹杂之间的活性差异就与其中缺陷的分布情况有关, 而尺寸并非其活性差异的本质原因。

2.1.2 通过原子尺度的化学修饰提高奥氏体不锈钢的抗点蚀能力

MnS 的溶解是奥氏体不锈钢点蚀形核的第一步, 因此 MnS 的溶解活性与不锈钢的宏观抗点蚀能力密切相关。MnS 的溶解活性与其中的缺陷有关, 其本质原因是缺陷引

入了微电偶电池的作用。所以, 减弱这种微电偶电池的作用将能大大降低 MnS 的溶解活性进而提高不锈钢的宏观耐腐蚀性能。可以通过提高 MnS 的电极电位或者消除缺陷的方式来实现。消除缺陷(去除氧化物夹杂或者位错)难于实现, 而改性不锈钢表面的 MnS 则具有可行性, 且不影响基体的机械性能。

利用原位(外)环境透射电子显微术观察 MnS 溶解及扩展过程时, 作者团队发现不锈钢基体中的微量合金元素 Cu 发生了再分布(图 5a)^[25, 26], 在 MnS 溶解前, MnS 中 Cu 元素含量几近为零(图 5c 和 5d), 而发生溶解后, Cu 元素富集在 MnS 的表面(图 5a 和 5b), 大大提高了 MnS 的电极电位。基于这一实验现象, 作者团队将不锈钢在含铜

溶液中浸泡,使表面 MnS 与溶液中的铜离子发生阳离子交换反应,形成富 Cu 表面(反应产物为 Cu_{2-8}S),实现对 MnS 的改性(图 5e 和 5f)。富 Cu 表面大大提高了 MnS 的电极电位,从而弱化了微电偶电池的作用,抑制了 MnS 的溶解。对化学修饰后的不锈钢进行宏观腐蚀性能测试发现,点蚀电位提高了 100 mV 左右, MnS 的溶解活性极大降低,点蚀形核率降低了 1~2 个数量级(图 6)^[25]。这种在原子尺度结构信息的基础上提出的提高不锈钢抗点蚀能力的新方法有望以简捷、高效、低成本的形式在工业生产中得到应用。

2.2 铝合金的点蚀形核机制

Al-Cu-Mg 系高强度铝合金因具有高比强度而被广泛应用于航空航天领域。然而合金中的第二相粒子赋予其高比强度的同时,也导致了其抗点蚀能力相对较

差^[27, 28]。铝合金的点蚀是腐蚀科学中基础而经典的问题,一直以来受到广泛关注^[29-34]。对铝合金点蚀的深刻认识,可以提高其抗点蚀能力提供基础理论依据。通常认为,铝合金的点蚀优先在第二相(S 相)处发生^[35-41],而第二相粒子相对于铝基体电极电位的高低成为解释点蚀形核位置的理论基础。但是电极电位理论无法解释第二相粒子中存在腐蚀活性差异的现象。腐蚀是一门表面科学,腐蚀行为必然与材料的表面结构及成分分布特征密切相关。受分析手段空间分辨率的限制,铝合金中第二相粒子的微观结构与其腐蚀活性的关系尚未建立,严重制约了人们对铝合金点蚀机制的深入认识。

作者研究小组以 2024 铝合金为研究对象,以原位(外)环境高空间分辨分析电子显微技术为主要研究手段,对第二相粒子的微观结构/成分分布与其腐蚀活性的

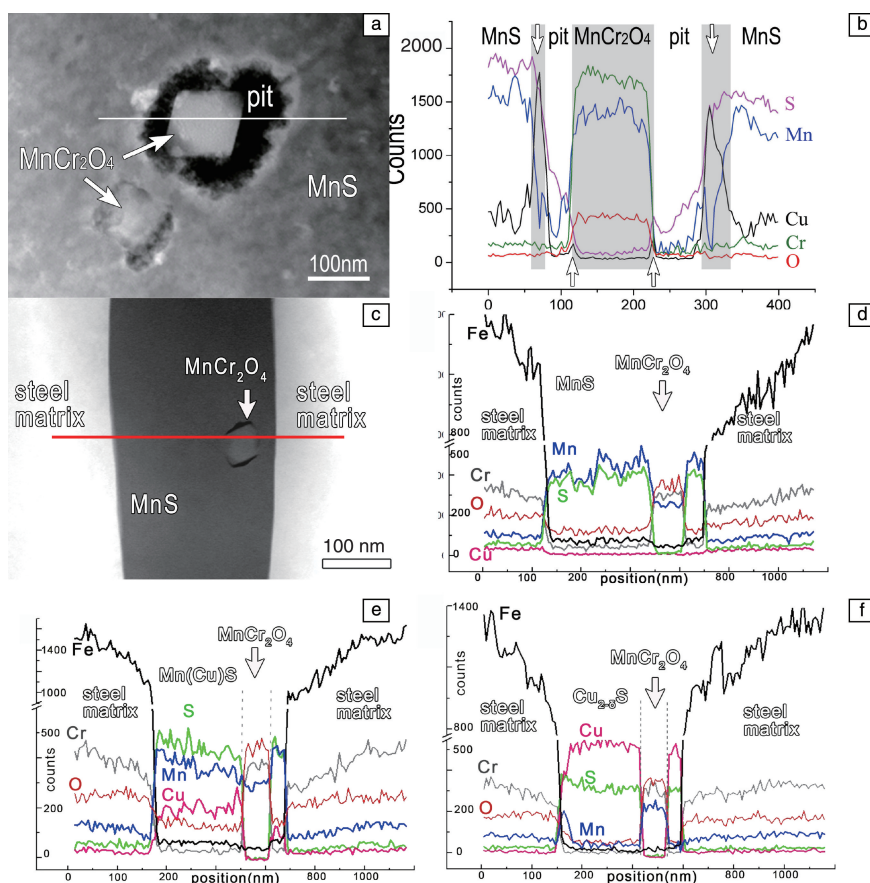


图 5 MnS 在 NaCl 溶液中发生局域溶解后的高角环形暗场像(a)^[25, 26];沿(a)中白线路径的能谱线扫描分析(b);含 MnCr_2O_4 纳米颗粒的 MnS 的高角环形暗场像(c); MnS 在 0.05 mol/L CuSO_4 溶液中浸泡不同时间的成分分布演变(d~f),浸泡 20 min 的试样(f)中 Cu 的信号强度已远远高于 Mn,说明此时 MnS 中的 Mn 已经几乎完全被 Cu 所取代

Fig. 5 An HAADF image showing a section of MnS inclusion after localized dissolution(a)^[25, 26]; EDS line scan analysis along the red line in (a) indicating the white circle is Cu-enriched (b); An HAADF image showing a section of MnS inclusion with a MnCr_2O_4 particle in(c); Analysis of the composition evolution in MnS with variant immersion durations in 0.05 mol/L CuSO_4 solution (d~f): (d) EDS profile of line scan along the red line in (a); (e) EDS analysis on the sample experienced immersion in CuSO_4 solution for 10 min; (f) EDS analysis on the sample experienced immersion in CuSO_4 solution for 20 min

关系进行了研究^[42-45]。研究发现, S 相内部及基体中弥散分布着纳米尺度的十次准晶近似相 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相, S 相的局域溶解起始于该准晶近似相处, 同时, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2$ -

Mn_3 相也发生了明显的溶解(图 7); 进一步缩短铝合金与腐蚀溶液的作用时间, 发现该准晶近似相首先发生溶解, 而非以往研究中普遍认为的 S 相首先发生溶解。准晶近

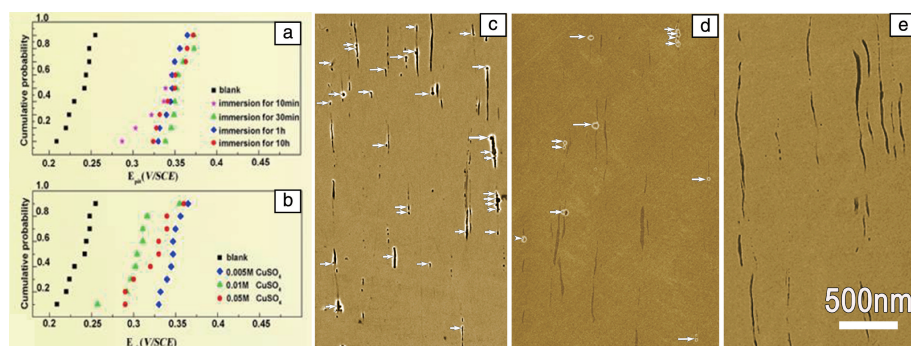


图 6 在 CuSO_4 溶液中进行化学处理以显著提高 316F 不锈钢的耐点蚀性能^[25]: (a) 在 0.005 mol/L CuSO_4 溶液中处理不同时间的 316F 不锈钢的点蚀电位累积概率分析; (b) 在不同浓度的 CuSO_4 溶液中处理 1 h 的点蚀电位累积概率分析; (c~e) 不同处理状态的样品在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的点蚀形貌 SEM 照片: (c) 为未经处理的原始样品, (d) 和 (e) 分别为在 0.005 mol/L CuSO_4 溶液中处理 10 min 和 1 h 的样品

Fig. 6 Chemical treatment in CuSO_4 solution dramatically improves the pitting resistance of 316F stainless steel^[25]: (a) the distribution of pitting potential of 316F stainless steel before and after treatment for various periods in 0.005 mol/L CuSO_4 solutions; (b) the distribution of E_{pit} values of the samples treated in CuSO_4 solution with various concentrations for 1 h; (c~e) typical SEM images of pits in the samples with various treatment state: (c) untreated sample, (d) sample with 10 min and (e) sample with 1 h treatment in 0.005 mol/L CuSO_4 solution

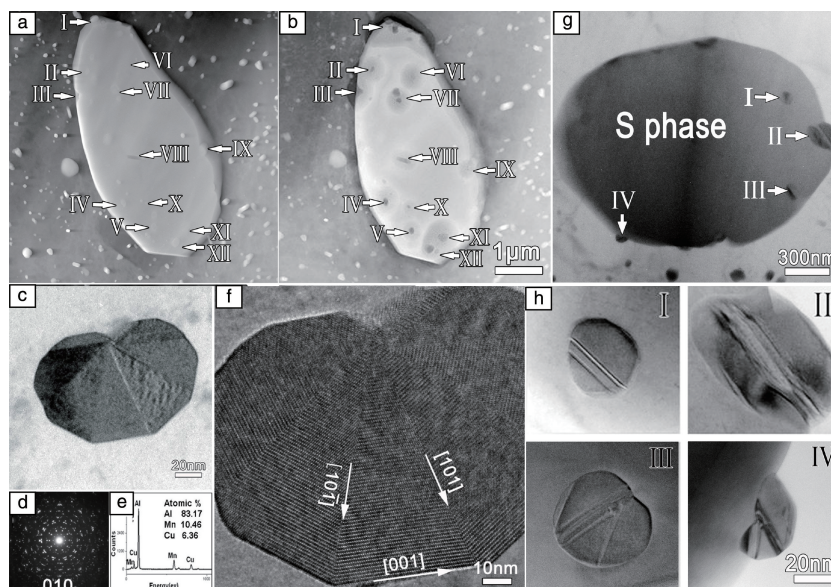


图 7 S 相的初始溶解发生在其中弥散分布的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 纳米颗粒周围^[42]: (a) S- Al_2CuMg 相的高角环形暗场像; (b) 在 0.5 mol/L NaCl 中浸泡 15 min 后的高角环形暗场像; (c~f) 纳米颗粒标定: (c) TEM 明场像显示颗粒包含多重孪晶片, (d) 衍射图谱表明其点阵结构包含近似的十次对称轴, (e) EDS 分析表明颗粒包含 Al, Cu 和 Mn 这 3 种元素, (f) TEM 高分辨像表明颗粒由多个近似于 36° 的孪晶片组成, 纳米颗粒可标定为具有伪十次对称轴的十次准晶近似相 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相; (g) $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相的 TEM 明场像; (h) 4 个 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒放大图。 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相包含两种形态的孪晶片层: 平行孪晶片层(I、II)及扇形孪晶片层(III、IV)

Fig. 7 TEM observation showing the local dissolution of S phase at the $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ nano-particles^[42]: (a) an HAADF-STEM image showing an S particle embedded with some nano-particles; (b) the same particle as that in (a) but suffering an immersion in 0.5 mol/L NaCl for 15 min; (c~f) identification of the nano-particle: according to the bright-field TEM image (c), EDP (d), EDS analysis (e) and HRTEM image (f), the nano-particle is identified to be an approximant of a decagonal quasicrystal $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$; (g) bright-field TEM image in which four nanoparticles embedded in an S phase are arrowed; (h) zoom-in images of the nano-particles in (g). Multiple twins are present in these nanoparticles and they are distinguished in two types of configuration: parallel shaped twin plates (I and II) and prism-shaped twin plates (III and IV)

似相作为 Al-Cu-Mg 合金中的弥散强化相, 不仅仅只存在于 S 相颗粒的内部, 在基体中也广泛存在。但是实验观察到 S 相中的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒溶解程度与在 Al 基体中的完全不同, 相同腐蚀时间内, S 相中的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒发生了严重的溶解, 而在 Al 基体中的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒的溶解程度却非常的轻微。对其溶解扩展过程的研究表明, 准晶近似相与引发的 S 相的局域溶解之间存在类似于“自催化”

的效应, 是否包含准晶近似相成为 S 相在腐蚀初期溶解活性差异的根本原因。 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 在腐蚀初期通过自身溶解促进 S 相的溶解而间接作用于铝合金的腐蚀。可见, 铝合金中纳米尺度弥散强化相的电化学作用不容忽视^[42]。

作为最先发生腐蚀溶解的相, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒内部及颗粒之间的腐蚀溶解活性也存在巨大差异。如图 8a 和 8b 所示, S 相发生了严重的溶解并已经导致了周围 Al 基

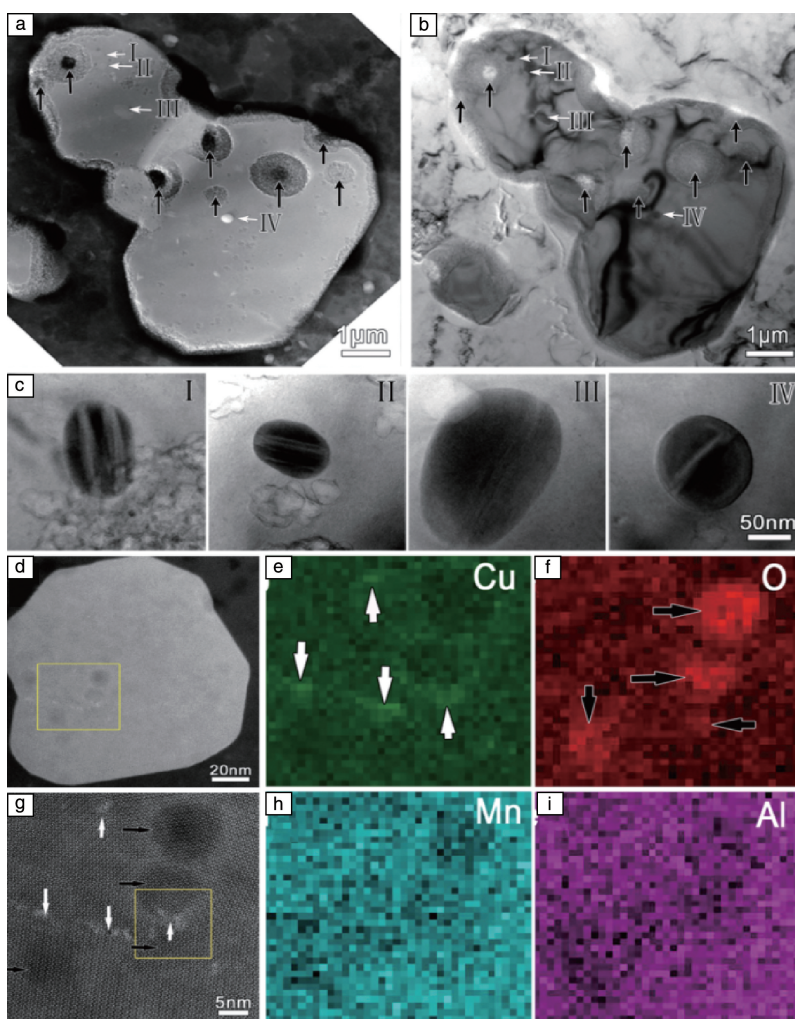


图 8 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相溶解活性差异的原子尺度根源^[42, 43]: (a) 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 25 min 后, 一个内部含有多个 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒的 S 相的 HAADF-STEM 形貌照片, 其中 S 相发生了严重的溶解, 黑色箭头所指的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒也发生了严重的溶解, 白色箭头所指的却没有溶解发生; (b) 图(a)对应的明场 TEM 像; (c) 没有发生溶解的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒的 TEM 明场像, 表明其中的孪晶片层均为平行孪晶片层; (d) 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 8 min 后, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒沿 [010] 轴向的 HAADF-STEM 像; (e, f, h, i) 图(d)中黄色方框内区域的电子能量损失谱 (EELS) 成分分析图, 局域溶解坑周围富 Cu 元素; (g) 图(d)中包含富 Cu 元素方框区域的放大照片

Fig. 8 Atomic origin of the heterogeneous dissolution activity of the $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ particles^[42, 43]: (a) HAADF image showing an S phase particle in which some $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ particles dissolve severely (marked with black arrows) and the S phase, even the Al matrix, also dissolves locally, while the other four particles labeled as I, II, III and IV have no change. The specimen was immersed in 0.5 mol/L NaCl for 25 min; (b) bright-field TEM image corresponding to (a); (c) zoom-in TEM images of the particles I, II, III and IV; (d) HAADF-STEM image along the [010] axis showing an $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ particle pre-immersed for about 8 min in 0.5 mol/L NaCl electrolyte. Slight dissolution occurs adjacent to the bright curved streak and a few dissolution sites with darker contrast encircled by the bright curved streak are obvious; (e, f, h, i) EELS mapping analysis focusing on the four spots enclosed within the box in (d), the darker spots are depleted in the elements Al, Mn, Cu and enriched in element O, while the brighter rings are enriched in Cu; (g) magnified image corresponding to the boxed area in (d), highlighting the lattice and the hexagonal subunits beneath the corroded sites

体的溶解, S 相的内部及 S 相/Al 基体边界都留下明显的局域溶解坑(黑色箭头所示), 这些溶解坑中衬度很暗的核心是已经发生了严重溶解的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒, 然而在这个 S 相颗粒中仍旧存在一些 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 颗粒没有发生溶解^[42]。利用球差校正透射电镜在原子尺度下对准晶近似相的局域溶解进行研究, 发现 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相的非均匀溶解及腐蚀活性差异与其内部原子尺度的微结构密切相关。 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 内存在着两种类型的孪晶结构: 简单的平行孪晶片层及复杂的多重孪晶片层结构(图 7g 和 7h)。通常, 多重孪晶片层在孪晶交汇附近形成复杂的相位缺陷, 且在缺陷位置中存在重元素 Cu 在原子尺度的偏聚现象。作者团队将富 Cu 的缺陷位置与附近的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 基体位置定义为“原子级电偶电池 (atomic-galvanic cell)”, 并给出了在该原子级电偶电池的作用下, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 发生原子尺度的局域溶解的实验证据(图 8d~8i)^[43]。而在平行孪晶片层中不存在复杂的相位缺陷及元素偏聚现象, 因此具有该种孪晶特征的准晶近似相表现为较低的化学活性。故原子尺度下重元素 Cu 在缺陷位置处的偏聚是导致准晶近似相活性差异的根本原因, 据此在原子尺度下建立了结构特征与腐蚀活性的内在联系。

2.3 点蚀形核基体结构相关性的原子尺度根源

长久以来, 对于合金材料的腐蚀行为, 人们更多地关注到粗大夹杂物及第二相的作用, 而忽略了那些纳米及原子尺度缺陷的电化学作用。通过对奥氏体不锈钢及铝合金点蚀形核阶段中初始溶解活性结构根源的分析可以得出, 粗大的夹杂及第二相的确在点蚀形核阶段起着重要作用, 但是其溶解活性差异巨大。材料的宏观腐蚀性能与溶解活性高的异质相高度关联, 而异质相的溶解活性恰恰是由其中原子尺度的缺陷或元素偏聚所决定的。本工作在原子尺度下建立了结构特征与腐蚀溶解活性的内在联系, 提醒人们注意原子尺度的结构缺陷对于局域腐蚀的影响不可忽视。

3 钝化膜结构及击破机制

点蚀的发生起始于钝化膜的局部破坏, 自 20 世纪 60 年代开始至今, 人们对 Cl^- 对钝化膜的局部破坏机制的探索就从未间断^[46-58], 钝化膜击破机制成为材料科学与工程领域中的经典问题之一。

Cl^- 对钝化膜的破坏机制本质上是钝化膜的组成结构及其在含 Cl^- 环境中的演变问题。由于钝化膜非常薄 (3~5 nm), 对其进行表征本身就极具挑战性, 探究 Cl^- 导致的结构演变则更为困难。几十年来, 人们对钝化膜的认识主要通过间接的实验手段, 如早在 20 世

纪 30 年代通过 X 射线衍射^[59, 60]以及 60 年代利用电子衍射^[61, 62]进行了探索。直到 70 年代, 随着表面谱学的兴起, 对钝化膜的认识才进入了一个全新的阶段, 科学家不但勾勒出钝化膜的双层结构^[63-66], 还确定了 Cl^- 通过进入钝化膜内而与膜发生某种交互作用^[53, 67-74]。遗憾的是, 这种手段无法精确确定 Cl^- 在厚度只有几纳米的钝化膜内的分布, 导致了两种关于 Cl^- 击破机制的假说一直存在争论: 一种是基于 Cl^- 作用于膜/基体界面处的穿透机制^[55, 74], 另一种是基于 Cl^- 只作用于钝化膜外层的作用机制^[53, 68, 70, 71, 75]。所以, 精细解析 Cl^- 在钝化膜中的分布特征是需要解决的重要问题。90 年代起, 扫描隧道电子显微镜作为一种直接观测手段被用于研究钝化膜的结构^[65, 76-81], 实现了对钝化膜的直接成像观察, 同时也实现了对钝化膜结构在 Cl^- 作用下所发生的结构演变原位观察, 大大推动了钝化膜的研究进程。然而, 该手段仅仅提供了钝化膜的表面结构信息。长期以来, 钝化膜截面方向的结构以及膜和膜/基体界面结构在 Cl^- 作用下的演变这一重要科学问题一直没有得到解决, 极大限制了人们对钝化膜破坏机制的深入认识。

球差校正透射电子显微技术在研究钝化膜结构及其在 Cl^- 作用下的演变问题方面具有优势, 但研究的瓶颈性难题是难以得到清晰明锐的钝化膜/基体界面照片。基于此, 作者研究小组通过奥氏体单晶基体的应用解决了这一瓶颈性难题^[82]。利用定向生长技术得到了 $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$ 奥氏体单晶合金, 利用单晶衍射仪得到两个相互垂直的取向 [001] 和 [110], 样品切割使得宏观表面平行于晶体学面 (001) 和 (110) 面, 在其中一个面上进行钝化, 与之垂直的表面作为观察面, 即可得到清晰明锐的膜/基体界面, 而不会造成钝化膜与基体信息的重叠。

利用像差校正透射电子显微技术, 发现钝化膜由极其微小的具有尖晶石结构的纳米晶和非晶组成(图 9); 基于定量电子显微学分析并结合相应的理论计算提出, Cl^- 沿着纳米晶和非晶之间的特殊“晶界”并以贯穿通道为路径传输至钝化膜与金属之间的界面(图 9 和图 10)。到达界面处的 Cl^- 造成基体一侧的晶格膨胀、界面处的起伏(图 11)以及膜一侧的疏松化(图 12)。 Cl^- 在界面处的不均匀分布导致了起伏界面的形成(图 13), 部分进入基体一侧的晶格空位导致了晶格膨胀从而在界面处引入了应力(图 12)。最终, 起伏界面的凸起位置在应力的辅助下最终成为钝化膜发生破裂的位置(图 13)。原子尺度下, 钝化膜的破裂位置并非对应着 Cl^- 富集的位置, 而是与之相邻的无

Cl^- 或少 Cl^- 作用的位置。该工作在原子尺度下直接获得了金属表面超薄钝化膜的剖面显微照片, 为揭示 Cl^- 与金属钝化膜的交互作用提供了直接的实验证据, 为修正和完善数十年来基于模型和假说所建立起来的钝化膜击穿理论提供了原子尺度的结构信息, 将有关钝化膜的研究推向了新的阶段^[82]。

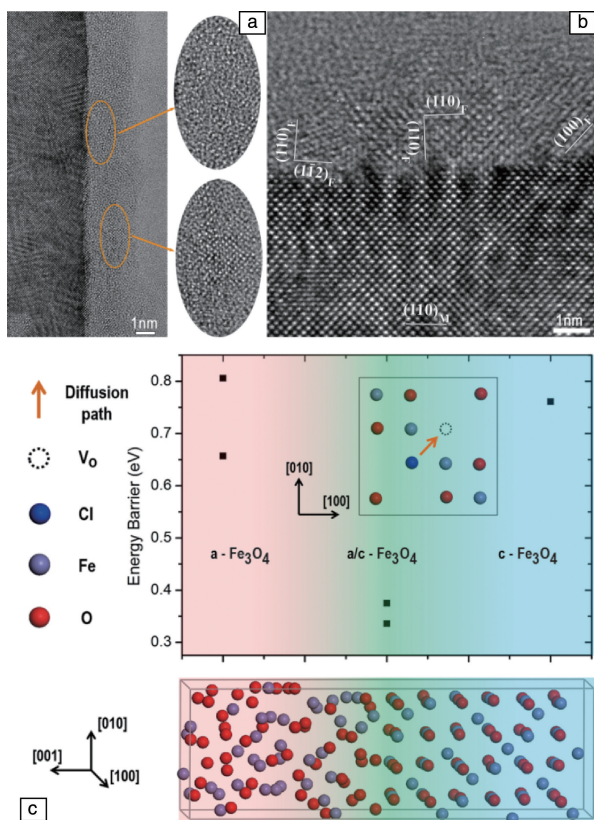


图 9 钝化膜中晶体/非晶界面作为 Cl^- 在膜中的传输通道^[82]: (a) 沿基体 $[001]$ 晶带轴的 TEM 高分辨像显示钝化膜主要为非晶态, 其中包含有一些纳米晶; (b) 界面处 TEM 高分辨像的局部放大图, 其中包含 3 个纳米晶; (c) Cl^- 在钝化膜中的晶体、非晶及二者界面处进行扩散所需能量的第一原理计算, 插图所示为 Cl^- 在晶体区域的扩散路径, 结果表明晶体/非晶界面处扩散阻碍最小

Fig. 9 Interface between the nanocrystals and the amorphous zone provides a favorable channel for chloride ion diffusion^[82]: (a) HR-TEM images along the $[001]$ axis of the austenitic matrix showing that the passive film is mainly amorphous with some nano-crystals, a series of HRTEM images obtained from variant orientations and locations indicate that the nano-crystals feature face-centered cubic structure; (b) HRTEM image along $[001]$ axis showing three fine crystals within the passive film; (c) energy barriers to Cl^- diffusion from one oxygen vacancy to a neighboring one in the three zones. Representative schematic diagram of the diffusion paths in $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ is inserted. The diffusion barrier is lowest at the interface region

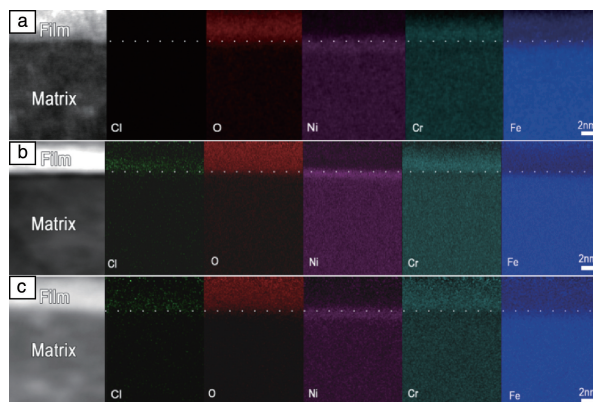


图 10 不同形成条件下钝化膜的元素面分布分析^[82]: (a) 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中 640 mV / SHE 下恒电位钝化 30 min; (b) 在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.3 mol/L NaCl 中 640 mV / SHE 下恒电位钝化 30 min, (c) 先在 0.5 mol/L H_2SO_4 中 640 mV / SHE 下恒电位钝化 30 min, 然后向溶液中加入 NaCl 溶液

Fig. 10 Super-X EDS mappings showing chloride ion incorporated in and penetrating the passive film and accumulating at the matrix/passive film interface^[82]: (a) element maps of the film formed in 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte at 640 mV / SHE for 30 min; (b) 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.3 mol/L NaCl electrolyte at 640 mV / SHE for 30 min; (c) passivated in 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte at 640 mV / SHE for 30 min with subsequent addition of NaCl

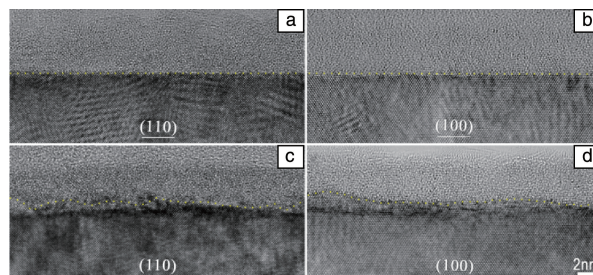


图 11 Cl^- 作用于界面导致基体/钝化膜界面的起伏^[82]: (a, b) 沿基体 $[001]$ 及 $[110]$ 带轴的 TEM 高分辨像, 钝化膜为在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中生长在 (110) 及 (001) 面上; (c) 沿基体 $[001]$ 带轴的 TEM 高分辨像, 钝化膜为在 0.3 mol/L NaCl + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中生长在 (110) 面上; (d) 沿基体 $[110]$ 带轴的 TEM 高分辨像, 钝化膜为先在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中形成, 然后向溶液中加入 NaCl 溶液

Fig. 11 Chloride-induced undulations at the metal/passive film interface^[82]: (a, b) HRTEM images along the $[001]$ and $[110]$ axes of the austenitic matrix showing the passive film grown on (110) and (001) planes of $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$ single crystal in 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte, revealing a sharp and straight interface, even at the atomic scale; (c) HRTEM image along $[001]$ axis showing the passive film grown on (110) plane in 0.3 mol/L NaCl + 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte, revealing an indistinct and substantially undulating interface; (d) HRTEM image along $[110]$ axis showing the passive film initially grown in 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte for 30 min with subsequent addition of NaCl into the H_2SO_4 electrolyte, the interface is as well indistinct and substantially undulating

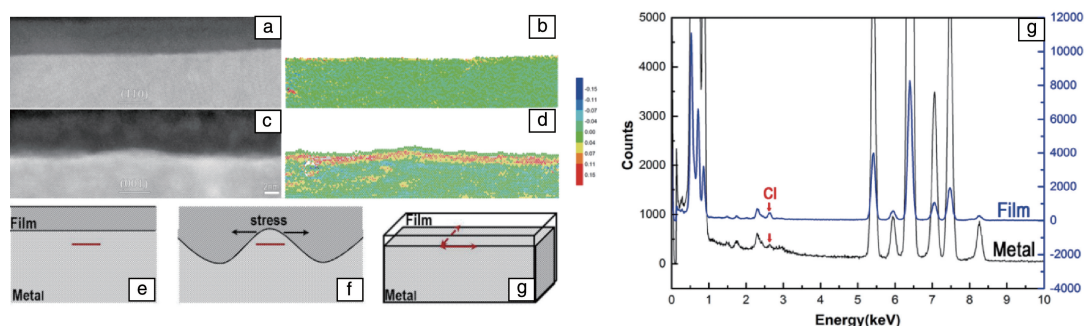


图 12 LADIA 模拟钝化膜/基体界面处的应力分布^[82]：(a) 无 Cl^- 溶液中形成具有平直界面特征的钝化膜沿基体 $[001]$ 方向的 HAADF-STEM 高分辨像；(b) 基于图(a)的 LADIA 模拟，近界面的基体晶格无畸变；(c) 在含 Cl^- 溶液中形成的具有起伏界面特征的钝化膜沿基体 $[110]$ 方向的 HAADF-STEM 高分辨像；(d) 基于图(c)的 LADIA 模拟，近界面的基体晶格有明显膨胀，说明有拉应力存在；(e~g) 界面应力分布示意图，(e) 为无 Cl^- 溶液中的平直界面，(f) 为含 Cl^- 溶液中的起伏界面界面，(g) 为两个等效方向的面内拉应力示意图；(h) 钝化膜及近界面的基体一侧的 EDS 能谱分析

Fig. 12 LADIA simulation results showing the strain state in the matrix side near the metal/passive film interface^[82]：(a) high resolution HAADF-STEM image along the $[001]$ direction of the austenitic matrix showing the passive film on (110) of $\text{FeCr}_{15}\text{Ni}_{15}$ single crystal in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, the interface is sharp and straight at the atomic scale；(b) LADIA simulation map based on (a), which shows no evidence of lattice expansion and associated tension；(c) high resolution HAADF-STEM image along the c axis showing a passive film formed in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ mol/L NaCl}$ electrolyte, with corresponding undulating interface；(d) LADIA simulating map based on (c), revealing obvious lattice expansion, with associated induced tension；(e~g) schematic maps illustrating the direction (red line) along which local expansion/contraction of next-neighbor atom column distances is modulated；straight interface formed in chloride-free electrolyte reveals no signs of lattice distortion on the matrix side (e), undulating interface formed in chloride-containing electrolyte shows clear evidence of strain-induced lattice expansion (f), three-dimensional schematic map (g) illustrating the strain state along the viewing direction (a pair of dashed arrows) is equivalent to that as shown in (f)；(h) EDS composition analysis in the passive film and below the interface at a depth where lattice expansion is measured

4 结 语

基体结构相关性和钝化膜结构及击破机制是与材料点蚀密切相关的两大基本科学问题。本文以透射电子显微技术为主要研究手段，在原子尺度下建立了材料基体结构特征与腐蚀溶解活性之间的关联，揭示了钝化膜的结构特征及 Cl^- 与之交互作用之间的内在规律，丰富、完善甚至修正了材料点蚀形核机制方面的经典认识。研究发现，在点蚀形核初期，无论是基体中夹杂或第二相的腐蚀溶解活性，还是表面钝化膜本身的击破，起源都可以追溯到原子尺度的结构缺陷。

在奥氏体不锈钢中，与点蚀形核密切相关的 MnS 溶解，其溶解活性由其中的缺陷性质决定。阳极性氧化物缺陷不同的表面原子构型导致了 MnS 不同的溶解活性；阴极性位错缺陷位错核心周围的电极电位降低，导致 MnS 在位错露头处的活性较高。

在 Al-Cu-Mg 系铝合金中，与点蚀形核密切相关的是溶解， S 相的溶解与弥散其中的更小尺度的 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相的溶解活性密切相关。 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相中不同形态的孪晶片层中缺陷附近是否存在重元素 Cu 的富集是影响

$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相溶解活性的本质因素。

在关于金属表面钝化膜结构及其在 Cl^- 作用下的演变的研究中，发现钝化膜本身的结构特征决定了 Cl^- 在其中传输的难易。钝化膜中由非晶区与纳米晶的界面形成的贯穿通道有利于 Cl^- 的传输，到达钝化膜/基体界面处的 Cl^- 引起了膜一侧的疏松、界面处的起伏以及基体一侧的晶格膨胀，在界面引入可观的拉应力，导致钝化膜在起伏界面的凸起位置处发生击破。

材料科学的核心问题是结构与性能的关系问题。透射电子显微技术是能够在微小尺度下给出结构与性能之间对应关系的重要研究手段，可以在高的空间分辨率下建立材料的特性以及使役行为与微结构演变之间的内在关联。长期以来，由于磁透镜对近轴和远轴入射电子聚焦能力方面的差异所导致的球差是影响透射电镜空间分辨率的主要因素。近年来，在磁透镜后附加球差校正器的电子显微镜在原理和技术上获得了突破，使磁透镜的球差系数得到了有效校正，电子显微镜的空间分辨率得以大大提高，而且原子序数小的轻元素也可以和重元素同时成像，使人们对材料结构与缺陷的认识上升了一个新的台阶。因此，球差校正电子显微技术以及在此基础

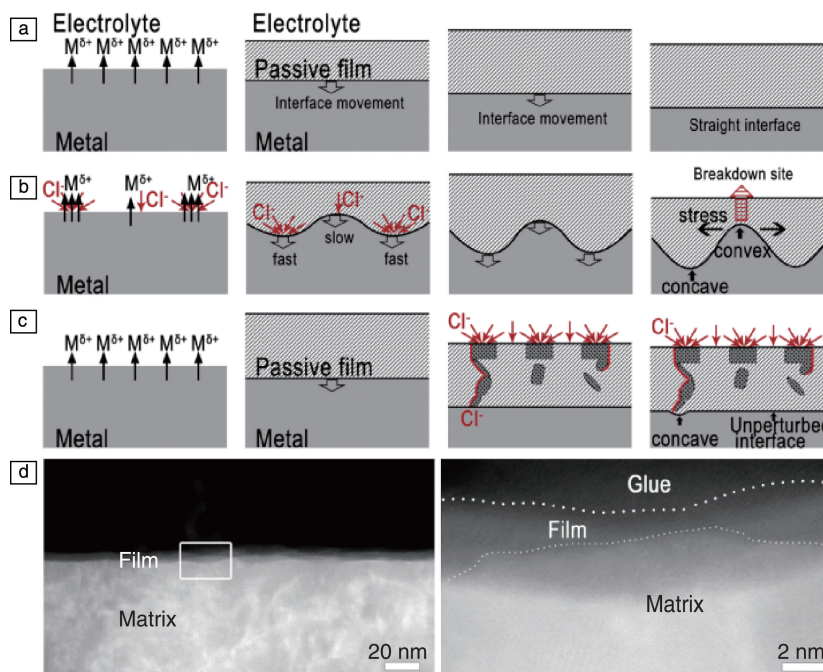


图 13 钝化膜/基体界面在无 Cl^- 及 Cl^- 作用下的演变过程示意图^[82]: (a) 无 Cl^- 环境中, 奥氏体基体中金属离子以均匀的方式发生选择性溶解, 形成平直的基体/钝化膜界面; (b) 含 Cl^- 环境中, 氯离子在金属表面的非均匀吸附导致金属离子的非均匀溶解, 造成不同位置处钝化膜生长速率不同, 形成起伏界面; (c) Cl^- 非均匀穿透钝化膜, 当沿着由钝化膜中晶体/非晶界面形成的贯穿通道到达膜/基体界面处时, 造成起伏界面的形成, 起伏界面的突起位置在界面拉应力作用下将作为钝化膜的优先击破位置; (d) HAADF-STEM 形貌显示处起伏强烈的界面; (e) 图(d)中白色矩形所标识区域的局部放大图, 可以看到界面凸起位置已非常接近钝化膜的外表面

Fig. 13 Schematic maps illustrating interface evolution in the absence and presence of chloride ions^[82], the film growth process involves transport of both injected metal ions from the matrix and oxygen in solution through the barrier layer, causing the metal/film interface to move towards the metal matrix side: (a) in chloride-free (0.5 mol/L H_2SO_4) electrolyte, the austenitic matrix experienced selective dissolution of metal ions (major Fe) in a somewhat homogeneous manner, yielding a straight Me/BL interface at the atomic scale; (b) in chloride-containing (0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.3 mol/L NaCl) electrolyte, the tendency of chloride ions to be preferentially adsorbed at defective sites yields non-homogeneous adsorption on the bare metal surface. High chloride ion concentration would induce faster dissolution of Fe, which leads to inhomogeneous interface-movement rates, hence differences in passive film growth rates. Such a process yields a passive film with an irregular and undulating Me/BL interface; (c) when chloride ions attack the as-grown passive film, chloride ions only get to certain interfacial locations by heterogeneously penetrating the as-grown film along the connected path provided by the interfaces between nanocrystals and the amorphous zone. This gives rise to an undulating interface; (d) chloride-induced large roughening at the metal/passive film interface; (e) an enlargement of the area marked with a rectangular in (d)

上的定量分析使材料科学家有机会对一些经典的基础科学问题进行再认识, 必将在材料科学研究中发挥越来越大的作用。

参考文献 References

- [1] Jones R L. *Materials Performance*[J], 1996, 35(7): 63–67.
- [2] Lyon S. *Nature*[J], 2004, 427(6973): 406–407.
- [3] Punckt C, Bolscher M, Rotermund H H, et al. *Science*[J], 2004, 305(5687): 1133–1136.
- [4] Williams D E, Newman R C, Song Q, et al. *Nature*[J], 1991, 350(6315): 216–219.
- [5] Baker M A, Castle J E. *Corrosion Science*[J], 1993, 34(4): 667–682.
- [6] Castle J E, Ke R. *Corrosion Science*[J], 1990, 30(4–5): 409–428.
- [7] Eklund G S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1974, 121(4): 467–473.
- [8] Frankel G S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1998, 145(6): 2186–2198.
- [9] Krawiec H, Vignal V, Heintz O, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(16): 3235–3243.
- [10] Meng Q, Frankel G S, Colijn H O, et al. *Nature*[J], 2003, 424(6947): 389–390.
- [11] Muto I, Izumiya Y, Hara N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(8): C439–C444.
- [12] Ryan M P, Williams D E, Chater R J, et al. *Nature*[J], 2002, 415(6873): 770–774.

- [13] Schmuki P, Hildebrand H, Friedrich A, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2005, 47(5): 1239–1250.
- [14] Stewart J, Williams D E. *Corrosion Science*[J], 1992, 33(3): 457–474.
- [15] Suter T, Webb E G, Bohni H, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(5): B174–B185.
- [16] Webb E G, Alkire R C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(6): B272–B279.
- [17] Williams D E, Mohiuddin T F, Zhu Y Y. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1998, 145(8): 2664–2672.
- [18] Williams D E, Westcott C, Fleischmann M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1985, 132(8): 1796–1804.
- [19] Williams D E, Zhu Y Y. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2000, 147(5): 1763–1766.
- [20] Wranglen G. *Corrosion Science*[J], 1974, 14(5): 331–349.
- [21] Ke R R, Alkire R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142(12): 4056–4062.
- [22] Suter T, Bohni H. *Electrochimica Acta*[J], 1997, 42(20–22): 3275–3280.
- [23] Zheng S J, Wang Y J, Zhang B, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(15): 5070–5085.
- [24] Zhou Y T, Wang Y J, Zheng S J, *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2015, 95(22): 2365–2375.
- [25] Zhou Y T, Zhang B, Zheng S J, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014, 4(1): 1–8.
- [26] Zhou Y T, Zheng S J, Zhang B, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 111: 414–421.
- [27] Cheng S, Zhao Y H, Zhu Y T, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(17): 5822–5832.
- [28] Wang S C, Starink M J. *International Materials Reviews*[J], 2005, 50(4): 193–215.
- [29] Augustin C, Andrieu E, Blanc C, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(11): C637–C644.
- [30] Blanc C, Freulon A, Lafont M C, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2006, 48(11): 3838–3851.
- [31] Hughes A, Muster T H, Boag A, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(3): 665–668.
- [32] Lacroix L, Ressler L, Blanc C, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(4): C131–C137.
- [33] Wei R P, Liao C M, Gao M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(4): 1153–1160.
- [34] Zhang W L, Frankel G S. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(9): 1193–1210.
- [35] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51(3): 518–524.
- [36] Birbilis N, Buchheit R G, Ho D L, *et al.* *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2005, 8(11): C180–C183.
- [37] Boag A, Hughes A, Glenn A, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 17–26.
- [38] Boag A, Taylor R J, Muster T H, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(1): 90–103.
- [39] Buchheit R, Grant R, Hlava P, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(8): 2621–2628.
- [40] Guillaumin V, Mankowski G. *Corrosion Science*[J], 1999, 41(3): 421–438.
- [41] Zhu D Q, Van Ooij W J. *Corrosion Science*[J], 2003, 45(10): 2177–2197.
- [42] Wang J, Zhang B, Zhou Y T, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 82: 22–31.
- [43] Zhang B, Wang J, Wu B, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 39525.
- [44] Wang J, Zhang B, He Z B, *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2016, 96(23): 2457–2467.
- [45] Wang J, Zhang B, Wu B, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 183–189.
- [46] Di Quarto F, Piazza S, Sunseri C. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1988, 248(1): 99–115.
- [47] Galvele J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1976, 123(4): 464–474.
- [48] Hoar T P. *Corrosion Science*[J], 1967, 7(6): 341–355.
- [49] Hoar T P, Mears D C, Rothwell G P. *Corrosion Science*[J], 1965, 5(4): 279–289.
- [50] Lin L F, Chao C Y, Macdonald D D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1981, 128(6): 1194–1198.
- [51] Macdonald D D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1992, 139(12): 3434–3449.
- [52] Macdonald D D. *Pure and Applied Chemistry*[J], 1999, 71(6): 951–978.
- [53] Macdougall B, Mitchell D F, Sproule G I, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1983, 130(3): 543–547.
- [54] Marcus P, Herbelin J M. *Corrosion Science*[J], 1993, 34(7): 1123–1145.
- [55] Murphy O J, Bockris J O, Pou T E, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1983, 130(8): 1792–1794.
- [56] Sato N. *Electrochimica Acta*[J], 1971, 16(10): 1683–1692.
- [57] Sato N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1982, 129(2): 255–260.
- [58] Xu Y, Wang M H, Pickering H W. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1993, 140(12): 3448–3457.
- [59] Evans U R. *Journal of the Chemical Society*[J], 1927(1): 1020–1040.
- [60] Vernon W H J, Wormwell F, Nurse T J. *Journal of the Chemical Society*[J], 1939(1): 621–632.
- [61] Foley C L, Kruger J, Bechtoldt C J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1967, 114(10): 994–1001.
- [62] McBee C L, Kruger J. *Electrochimica Acta*[J], 1972, 17(8): 1337–1341.
- [63] Calinski C, Strehblow H H. *Journal of the Electrochemical Society*[J],

- 1989, 136(5): 1328–1331.
- [64] Castle J E, Qiu J H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1990, 137(7): 2031–2038.
- [65] Maurice V, Yang W P, Marcus P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1998, 145(3): 909–920.
- [66] Yang W P, Costa D, Marcus P. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1994, 141(10): 2669–2676.
- [67] Goetz R, Macdougall B, Graham M J. *Electrochimica Acta*[J], 1986, 31(10): 1299–1303.
- [68] Hubschmid C, Landolt D, Mathieu H J. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*[J], 1995, 353(3–4): 234–239.
- [69] Landolt D, Mischler S, Vogel A, et al. *Corrosion Science*[J], 1990, 31: 431–440.
- [70] Mischler S, Vogel A, Mathieu H J, et al. *Corrosion Science*[J], 1991, 32(9): 925–944.
- [71] Mitchell D F. *Applied Surface Science*[J], 1981, 9(1–4): 131–140.
- [72] Mitrovicscepanovic V, Macdougall B, Graham M J. *Corrosion Science* [J], 1987, 27(3): 239–247.
- [73] Natishan P M, O'Grady W E, Martin F J, et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(2): C7–C10.
- [74] Olefjord I, Wegrelius L. *Corrosion Science*[J], 1990, 31: 89–98.
- [75] Olefjord I, Brox B, Jelvestam U. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1985, 132(12): 2854–2861.
- [76] Massoud T, Maurice V, Klein L H, et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(6): C232–C238.
- [77] Maurice V, Yang W P, Marcus P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(11): 3016–3027.
- [78] Maurice V, Yang W P, Marcus P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(4): 1182–1200.
- [79] Ryan M P, Newman R C, Thompson G E. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(12): L164–L165.
- [80] Ryan M P, Newman R C, Thompson G E. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142(10): L177–L179.
- [81] Ryan M P, Newman R C, Thompson G E. *Philosophical Magazine B* [J], 1994, 70(2): 241–251.
- [82] Zhang B, Wang J, Wu B, et al. *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 2559.

(编辑 张雨明)