

黄铜脱锌腐蚀机理的研究进展*

王吉会 姜晓霞 李诗卓

(中国科学院金属研究所)

摘 要 从黄铜脱锌的现象、特征及其影响因素出发,对黄铜脱锌的优先溶解机制、溶解-再沉积机制、双空位机制和渗流机制等进行了描述。结合作者在微量元素对铜合金组织和性能影响方面的实验研究工作,讨论了加硼及加砷加硼在黄铜脱锌腐蚀过程中的作用和机制,进而提出了黄铜脱锌的渗流学晶体模型,并对双空位的来源及砷硼的最佳含量及协同作用过程和机理做了分析论证。在最佳硼砷含量条件下,硼和砷以 As-B 对的作用方式完全抑制了黄铜脱锌腐蚀的发生。

关键词 黄铜 脱锌 机理

分类号 TG171

ADVANCES OF RESEARCHES ON THE DEZINCIFICATION MECHANISM OF BRASS

WANG Jihui JIANG Xiaoxia** LI Shizhuo

(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

ABSTRACT To begin with the phenomenon and characteristics of dezincification of brass, the review is made on the mechanisms, prevention and influence factors of dezincification. There are two kinds of dezincification mechanism, one is the phenomenal mechanism including preferential solution of zinc and resolution-redeposition theory; the other is the micro mechanism including divacancy and percolation model. On the basis of our research project on copper base alloys, the synergistic effect and mechanism of arsenic and boron on the dezincification of brass are discussed, and the crystal model of percolation in dezincification is put forward. The origin of divacancy and the optimum content of boron are also analyzed. At the optimum content of arsenic and boron, the dezincification of brass can be fully inhibited by the pair of As-B.

KEY WORDS brass, dezincification, mechanism

* 国家自然科学基金资助项目 59571061. 1998 年 5 月 25 日收到初稿; 1998 年 12 月 25 日收到修改稿。

本文联系人: 姜晓霞, 研究员, 沈阳市 110015, 中国科学院金属研究所

** To whom correspondence should be addressed

1 黄铜脱锌腐蚀的现象、特征和影响因素

成分选择性腐蚀是指合金中活性较强组元的选择性溶解, 组元既可是单相固溶体合金中的一种元素, 又可以是多相合金中的某一相. 这种选择性腐蚀只发生在二元或多元合金中, 其中电位较负的组元或相优先溶解, 如黄铜的脱锌、铝青铜的脱铝、锡青铜的脱锡等, 从而使合金遭到破坏.

当黄铜的含锌量大于 20% 时, 在水溶液中锌元素易被优先溶解, 而留下多孔的铜. 这种腐蚀是用海水冷却的黄铜冷凝管主要的破坏形式, 其结果会使黄铜的强度降低, 大大缩短冷凝管的使用寿命.

含锌量低于 15% 的铜锌合金即红黄铜, 对脱锌腐蚀不敏感. 含锌量大于 20% 的黄铜 (包括单相和双相黄铜), 脱锌后合金表面的颜色由黄变为紫红. 总的看来, 脱锌主要呈现以下两种形态:

(1) 均匀的层状脱锌: 锌含量高的黄铜, 在酸性介质中易产生均匀的层状脱锌, 腐蚀后合金表层的强度显著下降.

(2) 不均匀的带状或栓状脱锌: 锌含量较低的黄铜在一些微酸性、中性或碱性介质中产生这类腐蚀, 其腐蚀产物为疏松多孔的铜, 严重时会导致管壁穿孔.

影响黄铜脱锌腐蚀的因素, 主要有合金组织结构因素和外部环境因素. 从相组成看, 含锌量大于 20% 的单相 α 黄铜, 脱锌后留下多孔的铜; 而 $\alpha + \beta$ 双相黄铜的脱锌, 首先是从 β 相开始的, β 相完全转变为疏松的铜后, 再扩展到 α 相^[1]; 含锌量更高的 ϵ 相或 γ 相黄铜, 由于脱锌会发生 $\epsilon \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相转变, 转变的程度依据脱锌时间、介质和外加电位等外部条件的变化而改变; 同时也发现黄铜中含锌量越高, 越容易产生脱锌, 脱锌速度也越快^[2~4].

黄铜的脱锌不仅能在中性的海水、河水、工业水中发生, 也能在酸性较强的 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 及 NaOH 、氨水等碱性介质中发生, 溶液的 pH 值对黄铜的脱锌影响不大. 黄铜在各种盐类如 CuCl_2 、 CuSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl 的溶液中也发生脱锌. 就形貌特征看, 含锌量较高的黄铜在酸性介质中易产生层状脱锌; 含锌量较低的黄铜在中性、碱性介质中易发生栓状脱锌. 随介质温度的升高, 黄铜的脱锌速度加快^[5].

过电位也影响黄铜的脱锌过程和脱锌产物, 如 ϵ 相黄铜在低电位下, 由于脱锌会发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相转变, 而在高电位下, ϵ 相黄铜会直接变成疏松的铜或富铜的 α 相^[4]. 此外, 脱锌速率也会受到冷加工变形的影响, 不同种类的黄铜, 其脱锌速率受冷加工变形影响的程度也有所不同^[6].

2 黄铜脱锌腐蚀的机理

国内外对黄铜的脱锌作了大量的研究工作, 提出了各种腐蚀机制. 如优先溶解和溶解-再沉积机制、空位机制和渗流机制.

2.1 优先溶解和溶解-再沉积机制

优先溶解机制认为, 在黄铜腐蚀过程中, 合金表面的锌首先发生选择性溶解, 然后合金内部的锌通过空位扩散继续溶解; 电位较正的铜元素被遗留下来, 而呈疏松状的铜层^[2,7]. 但这种理论难以说明脱锌造成的脆性开裂深度 ($\sim 5\text{mm}$) 与锌在室温下扩散系数 ($10^{-34}\text{cm}^2/\text{s}$) 太低之间的矛盾^[8,9].

溶解-再沉积机制认为黄铜表面上的锌和铜一起溶解, 锌留在溶液中, 而铜在靠近溶解处的表面上迅速析出从而重新沉积在基体上^[10~13]. 但这种机制无法圆满地解释铜不可能溶解时的脱锌现象, 因为锌溶解的电位远低于铜的阳极溶解电位, 即铜和锌的同时溶解不可能在任何情况下都能发生.

在腐蚀过程中, 以上两种脱锌机理哪一个处于决定性地位, 取决于腐蚀条件. 比如在稀盐酸中会发生锌的选择性溶解, 而在浓度较高的盐酸或海水中则发生铜重新析出的脱锌腐蚀^[5,14]. 另外, 脱锌机制还受到溶解温度、浸泡周期长短的影响^[10]. Cu 和 Zn 是否同时溶解, 可以将它们的电位-pH 图重叠后预测^[15], 这与 Pickering 的观点一致^[16,17].

2.2 双空位机理

Pickering 和 Wagner^[3] 提出表面的锌首先在腐蚀过程中阳极溶解产生双空位, 然后由于浓度梯度的影响, 双空位向合金内部扩散, 锌原子向表面扩散, 从而产生锌的优先溶解. 铜中双空位在 25 ℃ 时的扩散系数为 $1.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[18], 而单空位在 25 ℃ 时的扩散系数仅为 $3 \times 10^{-19} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[19], 说明双空位比单空位易于进行扩散, 且双空位的扩散系数与 Beavers 和 Paugh^[9] 估算的锌的扩散系数相当. α 黄铜在去气的醋酸盐水溶液中的室温蠕变实验结果^[20] 及塑性变形增加, 70/30 黄铜在 0.1mol/L NaCl+0.005mol/L H₂SO₄ 溶液中的脱锌速度的实验结果^[21], 均支持脱锌的双空位机制. 另外, 邱万川和姚录安^[22,23] 对铸造 α 和 $\alpha + \beta$ 黄铜的正电子湮灭实验结果, 也为黄铜中锌扩散的双空位机制提供了实验证据.

作者测量了加硼、加砷、加硼加砷 HA177-2 样品腐蚀前后的正电子寿命谱, 结果表明腐蚀前后样品的缺陷态寿命与双空位的正电子寿命一致, 且缺陷态的相对强度随着硼和砷加入量的增加而降低. 说明硼和砷原子能占据或扩散进入双空位处, 阻碍双空位的迁移这一锌的溶解通道, 从而抑制锌的优先溶解. 这同样证实了锌选择性溶解的双空位机制的正确性, 但同时发现不仅在腐蚀后的样品中存在双空位, 而且在腐蚀前的样品中就有双空位存在. 这就说明, 双空位有两种来源^[24], 一种是热平衡状态下产生的, 另一种是在腐蚀过程中产生的. 理论计算发现, 热平衡状态下的双空位浓度比腐蚀后铝黄铜中双空位的总浓度小约 4 个数量级. 即腐蚀后铝黄铜中的双空位主要是在腐蚀过程中产生的^[25].

2.3 渗流机制

Sieradzki 和 Newman 等^[26~28] 考虑到脱锌层具有点蚀坑型或坑道型的腐蚀特征^[29], 以及成分选择性腐蚀速度与合金成分之间存在明显的分离极限特点^[30], 在渗流理论的基础上利用计算机模拟, 对无序二元或两相合金如 Cu-Zn 黄铜, 提出了渗流模型如图 1 所示, 认为在二元合金或两相合金中, 随着溶质原子浓度的增加, 或某一相所占分数的增加, 当溶质原子浓度或某相所占百分数超过某一临界值 P_c 后, 就会在合金内部出现由此溶质原子或某相近邻或次近邻组成的无限长的连通的通道, P_c 称为渗流阈值. 并计算出具有面心立方结构黄铜的 P_c 为 19.6%Zn (原子百分数), 体心立方结构 Cu-Al 合金的为 14%Al (原子百分数)^[31], 与用脱锌层厚度实验所测得的分离极限值一致, 如图 2 所示. 并且认为黄铜的脱锌, 就是沿着这条由 Zn 原子组成的通道发生锌的优先溶解, 从而出现坑道状或栓状的脱锌腐蚀特征.

由于 Cu-Zn 是面心立方结构, 作者^[32] 根据其结构特点, 渗流阈值 19.6% 和渗流通道的特点, 提出可用如图 3 所示的晶体学模型来表示渗流通道上锌原子及附近铜原子的排列位置. 在一个晶胞中, 锌原子处在 1、2、3(或 3') 等由近邻联系在一起的位置上, 整个渗流通道由各个晶胞中相互联系在一起的位置上的锌原子组合连接而成. 在此单胞中, 锌原子的含量为:

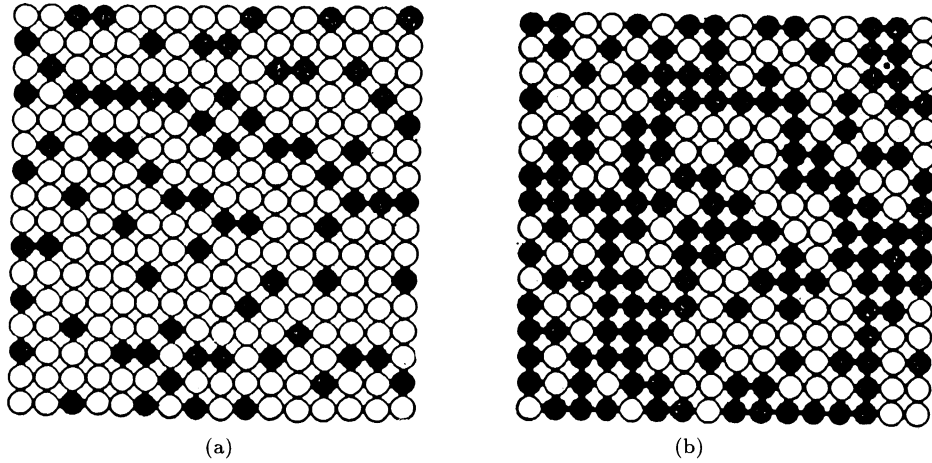


图 1 Cu-Zn 合金中的二维渗流示意图. (a) $P < P_c$; (b) $P > P_c$

Fig.1 Schematic representation of percolation (● -Zn, ○ -Cu)

(a) below and (b) above the percolation thresholds P_c

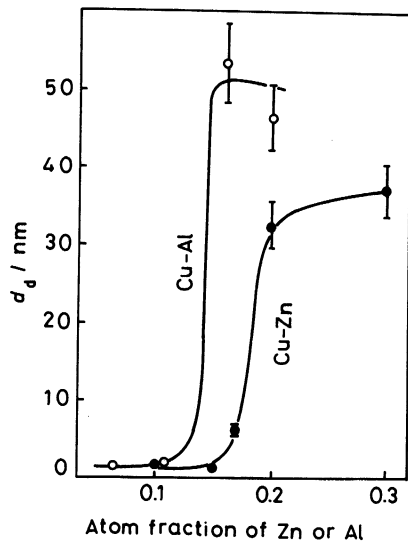


图 2 Cu-Zn, Cu-Al 合金在 CuNO_3 溶液中的脱成分阈值

Fig.2 Dealloying thresholds for Cu-Zn and Cu-Al alloys in CuNO_3 solutions at 0V against Cu (d_d : depth of dealloying in 18s)

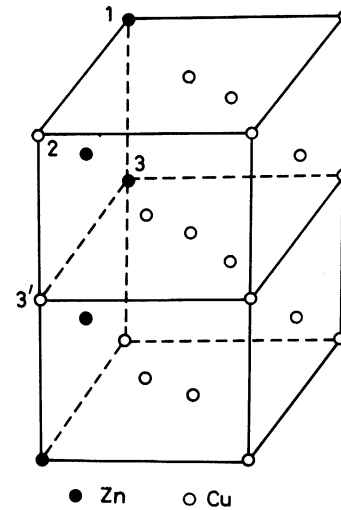


图 3 Cu-Zn 合金渗流通道上 Cu、Zn 原子的排列

Fig.3 Arrangement of Cu and Zn atoms near the percolation channel in Cu-Zn brass

$$\frac{2 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2}}{4} = 18.75\%$$

(质量百分数)

与计算机模拟的渗流阈值 P_c 十分接近.

利用这种模型不仅从晶体学方面解释了渗流通道的形成机制, 而且也为腐蚀过程中产生双空位, 通过双空位的扩散实现锌的选择性溶解, 发生脱锌的最小锌含量等提供了晶体学依据, 同时也可将脱锌的双空位机制和渗流机制有机地结合在一起。

脱锌的渗流模型虽然是根据坑道型或栓状脱锌层而建立的, 但是渗流模型也可用来解释层状脱锌和红黄铜不具有脱锌敏感性的事实: (1) 当锌含量 P 小于 P_c (19.6%Zn) 时 (红黄铜), 合金内部并不会形成锌的渗流通道, 因而红黄铜不具有脱锌敏感性; (2) 当锌含量 P 由小到大趋近 P_c 时, 合金内部开始出现锌的渗流通道, 从而在腐蚀过程中发生锌的优先溶解, 产生脱锌腐蚀; (3) 当锌含量 P 大于 P_c (在不出现 β 相之前) 后, 锌的渗流通道几率 $\rho(P)$ 会随着锌含量 P 的增加而很快地上升^[33], 此时合金内部出现了多条或大量的渗流通道, 通道的密度 (锌出现的密度) 向均匀化方向发展, 因此高锌含量的黄铜在腐蚀过程中易产生层状脱锌。另外, 渗流模型还能很好地解释 Fe-Cr 合金的 Cr 含量对合金钝化、钝化膜的完整性的影响^[34~36]。但是对于实际的二元合金体系, 由于在晶体内部存在整体或局部的有序化, 以及合金中两种元素的化学活性差异程度和相对扩散的难易程度等原因, 就会造成渗流过程的特征和渗流阈值与实验值有偏差。如对 Ag-Au 体系, 由于 Ag 和 Au 的化学活性相似, 在实际腐蚀过程中发生层状的成分选择性腐蚀, P_c 接近于 0.05, 而不是 0.20。

3 黄铜脱锌腐蚀的抑制

改善腐蚀环境如采用阴极保护、降低介质浸蚀性 (去氧) 或添加缓蚀剂等措施, 虽然是防止黄铜脱锌较好的措施, 但由于受工况条件的限制, 并不能完全抑制黄铜的脱锌。只有通过合金化方法提高黄铜自身的抗脱锌能力, 才能从根本上杜绝黄铜脱锌腐蚀的发生。

从材料方面看, 通常是采用脱锌敏感性较低的合金, 如采用锌含量较低的红黄铜 ($\leq 15\%Zn$), 这类合金几乎不产生脱锌, 但却不耐冲蚀腐蚀; 或在黄铜中加入砷、硼、锑、磷、锡、铝等合金元素, 这些元素都能在不同程度上防止 α 黄铜的脱锌, 但对 $\alpha + \beta$ 双相黄铜的抑制效果不大。在这些元素中尤以加砷和加硼在抑制黄铜脱锌中的效果最佳, 且工业生产中也多采用砷和硼而避免用磷和锑, 因为磷 ($\geq 0.02\%$) 在一般情况下会引起晶间腐蚀倾向^[37]。因此, 下面主要讨论硼和砷抑制黄铜脱锌的作用过程和机制。

3.1 砷的作用

自 1924 年 May^[38] 首先报道在黄铜中加入微量砷抑制黄铜的脱锌腐蚀以来, 对砷在抑制黄铜脱锌腐蚀过程中的作用和机制进行了大量的实验研究, 结果表明 0.02%~0.06%As 就能有效地抑制黄铜脱锌, 过量的砷 (0.06%~0.12%As) 会增加黄铜应力腐蚀破裂的敏感性^[39], 因此绝大多数国家的国家标准 (包括中国) 和国际标准都规定, 黄铜中砷的加入量为 0.02%~0.06%。

至于砷抑制黄铜脱锌的作用机制, 由于脱锌过程有两种不同的观点, 相应于砷抑制脱锌的作用也有两种不同的解释。对应“锌优先溶解”机制, 一种观点认为砷的作用是在黄铜的晶界形成 Cu-As-Zn 保护层, 阻碍 Zn 的优先溶解^[40]; 另一种观点认为砷能在黄铜中形成“双空位-As 对”^[23], 阻碍双空位的迁移这一锌原子的溶解通道, 减缓锌的优先溶解。对应“溶解-再沉积”机制, 一种观点认为砷或砷溶解后形成的 AsO_2^- 或 $HAsO_4^{2-}$, 吸附在黄铜表面上, 阻碍 $Cu_2Cl_2 \rightarrow Cu + CuCl_2$ 反应的进行, 即铜的再沉积^[41], 从而抑制脱锌; 另一种观点认为砷的存在, 提高了 $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ 反应的过电位, 从而阻滞了脱锌腐蚀反应。

3.2 硼的作用

1984年 Toivanen^[42]首次在铸造 Cu-Zn 双相黄铜中加入微量硼,并证实了微量硼能够改善黄铜的抗脱锌能力.作者开展了加硼、加砷加硼对 HSn70-1 锡黄铜、HA177-2 铝黄铜和耐冲蚀黄铜组织和性能的研究,取得了许多有益的实验结果^[24,25,32,43~51],并开发出系列加硼造币黄铜板材和加砷加硼黄铜管材.另外,周业蓉^[52]也就硼对锡黄铜抗脱锌性能的影响进行过试验.

通过对加硼黄铜的组织、力学性能、脱锌腐蚀、冲蚀、腐蚀磨损等性能的研究发现,一方面,硼能细化黄铜的组织,提高黄铜的强度和硬度;另一方面,硼能占据或扩散进入双空位,减缓双空位的迁移速度,从而提高黄铜的抗脱锌能力,腐蚀速率和脱锌系数明显降低,如图4所示.此外,硼的加入还能明显地提高黄铜的抗冲蚀和腐蚀磨损性能,以此为基础开发出系列新型耐冲蚀黄铜^[51].

实验发现在黄铜加入 0.002%~0.01%B 就能显著地改善黄铜的力学和抗脱锌性能.但当硼的加入量大于 0.02% 后,由于硼在黄铜中的溶解度有限,它将开始以硼化物夹杂的形式析出,黄铜的强度和硬度不再增加,抗脱锌性能开始有所降低,即过量的硼反而会损害黄铜的抗脱锌能力,因此在黄铜中硼的加入量以 0.002%~0.01% 为宜.

3.3 砷硼的协同作用^[25,32]

鉴于硼砷均能提高黄铜抗脱锌能力,在 HSn70-1 锡黄铜和 HA177-2 铝黄铜中同时加入硼和砷,实验结果均表明硼与砷的联合加入比单独加硼或砷能更有效地抑制黄铜的脱锌腐蚀,如图5所示.且在最佳硼砷含量下黄铜的脱锌系数几乎等于 1,即不会发生脱锌腐蚀.另外,还可以看出硼和砷在抑制黄铜脱锌的作用中有某些相似之处,如硼和砷在一定的含量范围内能明显地提高黄铜的抗脱锌性能,过量的硼和砷(大于 0.02%B 或 0.06%~0.12%As)反而会降低铝黄铜的耐蚀性能.

将只加硼(0.0021%~0.0092%B)及加砷加硼(0.0023%~0.0077%B 与 0.06%As)HA177-2 铝黄铜中的最佳硼砷含量进行对比,发现硼砷的最佳原子含量比近似等于 1:1,因此作者提出在抑制黄铜脱锌过程中,硼与砷的配合是以 1:1 的原子比,即以 As-B 对的方式在起作用.从原子结构来看,B 和 As 的最外层电子组态分别为 $2s^2 2p^1$ 和 $4s^2 4p^3$,电负性均为 2.0. As-B 对的组合方式也符合形成共价键的条件,所以 As-B 对的形成从原子结构上也是可行的.

关于硼、砷抑制脱锌的协同作用机制,结合脱锌的双空位机制和渗流机制,作者认为脱锌是沿着晶体内部的渗流通道,以双空位扩散的方式进行的;双空位主要是在腐蚀过程中产生的.在砷硼均加的铝黄铜中,硼与砷按原子比 1:1 即 As-B 对的方式占据双空位,或扩散至腐蚀后产生的双空位处,这样双空位就被 As-B 对所完全填充(即两个空位被两个原子所占据),从而截断

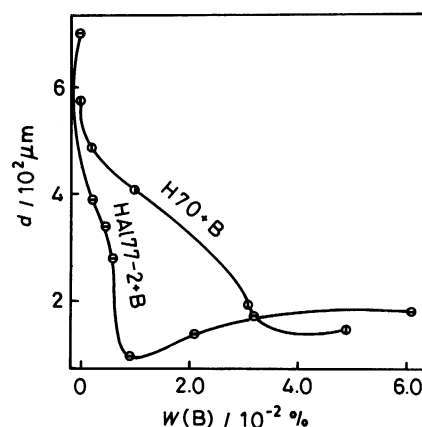


图4 HSn70-1 锡黄铜和 HA177-2 铝黄铜的脱锌层厚度与硼含量的关系曲线

Fig.4 Dependence of dezincification depth d of HSn70-1 and HA177-2 brass on the mass fraction of boron $w(B)$

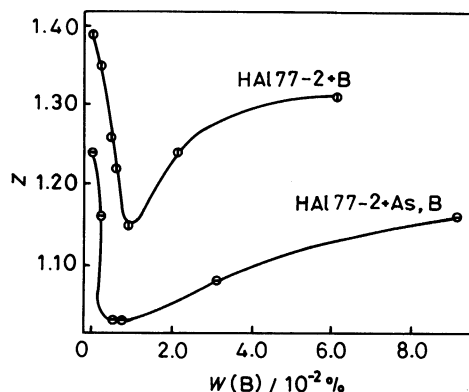


图 5 加硼及加砷硼 HAl77-2 在 5mol/L HCl 溶液中的脱锌系数 z

Fig.5 Variation of dezincification coefficient z of HAl77-2 brass on the mass fraction of boron $w(B)$

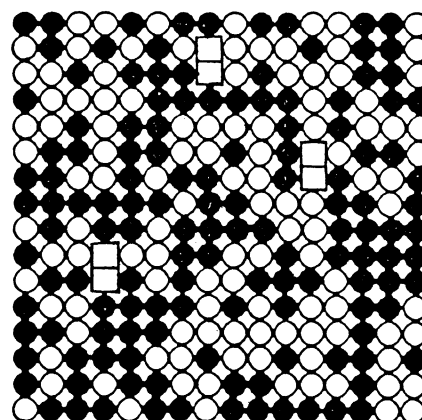


图 6 As-B 对 (双空位) 在 Cu-Zn 合金渗流通道上的位置

Fig.6 Location of As-B pair (divacancy) in the percolation channel of brass (● - Zn, ○ - Cu, □□ - As-B pair)

了渗流通道 (如图 6 所示), 阻止了双空位的迁移, 因此可达到完全抑制黄铜发生脱锌腐蚀的目的。

在仅加硼或砷的黄铜中, 虽然砷或硼原子也能占据或扩散至腐蚀后产生的双空位处, 但是由于双空位并未被完全填充, 因此硼或砷的单独加入, 只能减缓双空位的迁移速率, 并不能完全阻止双空位的迁移这一锌的溶解通道, 因而也就不能完全抑制黄铜的脱锌腐蚀。所以在今后设计和生产耐蚀黄铜时, 就需要同时加入微量的硼和砷。

参 考 文 献

- 1 G. Joseph, M. T. Arce, *Corrosion science*, **7**(9), 597(1967)
- 2 H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **117**(1), 8(1970)
- 3 H. W. Pickering, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **114**(7), 698(1967)
- 4 H. Gladen, H. Kalsner, H. Kaesche, *Corrosion science*, **30**(6), 737(1990)
- 5 M. A. Abbas, *Br. Corros. J.*, **269**(4), 273(1991)
- 6 T. K. G. Namboodhiri, R. S. Chaudhary, B. Parkash, M. K. Agrawal, *Corrosion Science*, **22**(11), 1037(1982)
- 7 M. Fontana, N. Greene, *Corrosion and Corrosion Engineering* (New York, McGraw-Hill, 1978)
- 8 C. J. Smithells, *Metals reference book*, 3th edition (Washington, Butherworths, 1962) p.383
- 9 J. A. Beavers, E. N. Pugh, *Metall. Trans. A.*, **11**, 809(1980)
- 10 R. M. Horton, *Corrosion*, **26**(6), 160(1970)
- 11 E. D. Verink Jr., P. A. Parrish, *Corrosion*, **26**(1), 5(1970)
- 12 V. F. Lucey, *Br. Corros. J.*, **9**(1), 9(1965)
- 13 V. F. Lucey, *Br. Corros. J.*, **9**(1), 53(1965)
- 14 R. H. Heidersbach, E. P. Verink Jr., *Corrosion*, **28**(11), 397(1972)
- 15 E. D. Verink Jr., P. A. Parrish, *Corrosion*, **26**(5), 214(1970)
- 16 H. W. Pickering, P. J. Byrne, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1492(1969)
- 17 J. E. Holliday, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 470(1973)
- 18 F. R. Amsteirer, G. Lampert, A. Seeger, *Phys. Status. Solidi*, **8**, 863(1965)

- 19 K. A. Osipov, *Phil. Mag.*, **23**, 167(1971)
- 20 R. W. Revice, H H Uhlig, *Corrosion science*, **12**(8), 669(1972)
- 21 P. Roothenbacher, *Corrosion science*, **10**(6), 391(1970)
- 22 邱万川, 甘复兴, 姚录安, *核技术*, **14**(12), 717(1991)
- 23 姚录安, 邱万川, 甘复兴, 郭海, *腐蚀科学与防护技术*, **4**(4), 1(1992)
- 24 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *中国腐蚀与防护学报*, **16**(2), 87(1996)
- 25 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *科学通报*, **42**(6), 669(1997)
- 26 K. Sieradzki, R. C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1979(1986)
- 27 R. C. Newman, F. T. Meng, K. Sieradzki, *Corrosion Science*, **28**(5), 523(1988)
- 28 K. Sieradzki, R. R. Corderman, K. Shukla, R. C. Newman, *Phil. Mag. A*, **59**(4), 713(1989)
- 29 H. W. Pickering, *Corrosion science*, **23**(10), 1107(1983)
- 30 K. Sieradzki, J. S. Kim, A. T. Cole, R. C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1635(1987)
- 31 Song Qian, R. C. Newman, P. A. Cottis, K. Sierdzki, *Corrosion science*, **31**, 621(1990)
- 32 Wang Jihui, Jiang Xiaoxia, Li Shizhuo, *Chinese science bulletin*, **42**(13), 1135(1997)
- 33 张济忠, *分形* (北京, 清华大学出版社, 1995) p.196
- 34 D. E. Williams, R. C. Newman, Q. Song, R. G. Kelly, *Nature*, **350**(6315), 216(1991)
- 35 R. C. Newman, *Corrosion science*, **33**(1), 1653(1992)
- 36 S. Fusimoto, R. C. Newman, Q. S. Smith, S. P. Kaye, H. Kheyrandish, J. S. Colligon, *Corrosion science*, **35**(1), 51(1993)
- 37 S. Torchio, *Corrosion science*, **21**(6), 425(1981)
- 38 R. May, *J. Inst. Metals*, **40**(2), 141(1928)
- 39 H. S. Campell, *Br. Corros. J.*, **18**(14), 206(1983)
- 40 E. E. Langenegger, F. P. A. Robinson, *Corrosion*, **25**(3), 137(1969)
- 41 M. J. Pryor, K. Giam, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(10), 2157(1982)
- 42 R. O. Toivanen, V. K. Lindroors. in *Proc. of 9th Inter. Conf. on metallic corrosion*, Vol.2 (Toronto, 1984) p.641
- 43 张建中, 姜晓霞, 李诗卓, *材料科学进展*, **3**(5), 425(1989)
- 44 孙理, 姜晓霞, *中国腐蚀与防护学报*, **10**(4), 371(1990)
- 45 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *金属学报*, **31**(7), 315(1995)
- 46 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *材料研究学报*, **10**(6), 597(1996)
- 47 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *材料研究学报*, **11**(3), 292(1997)
- 48 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *腐蚀科学与防护技术*, **8**(3), 185(1996)
- 49 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *材料研究学报*, **11**(4), 381(1997)
- 50 Wang Jihui, Jiang Xiaoxia, Li Shizhuo, *Trans. of Nonferrous Metal of China*, **6**(1), 89(1996)
- 51 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, *腐蚀科学与防护技术*, **10**(1), 11(1998)
- 52 周业蓉, *腐蚀科学与防护技术*, 创刊号, 29(1989)