

因瓦合金箔电沉积的制备及其微观结构和耐蚀性

罗北平^{1, 2}, 龚竹青¹, 郑雅杰¹, 杨余芳¹, 陈梦君¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 湖南理工学院 化学化工系, 湖南 岳阳, 414000)

摘要: 在含有复配稳定剂和添加剂的高铁硫酸盐-氯化物电解液中, 电沉积得到因瓦合金箔。研究电沉积过程中对合金箔组成的影响因素以及合金箔的耐腐蚀性能。研究表明: 电解液组成、电流密度、温度及 pH 值对合金箔组成的影响较大; 在阴、阳极面积比为 1.0: 2.0, 镍、铁阳极面积比为 1.8: 1.0 的条件下, 因瓦合金箔组成稳定, Fe 的质量分数为 $(64 \pm 2)\%$; 合金箔晶粒细小, 尺寸均匀, 结构紧密, 表面光滑平整, 无孔洞和裂纹, 呈铁镍固溶体和面心立方晶体结构, 表现出较强的(111)和(200)晶面择优取向; 因瓦合金箔分别在 10% 硫酸溶液、10% 氢氧化钠溶液和 3.5% 氯化钠溶液中钝化稳定, 钝化电位较宽, 表现出良好的耐蚀性能。

关键词: 因瓦合金; 合金箔; 电沉积工艺; 微观结构; 表面形貌; 腐蚀性能

中图分类号: TG132.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2006)02-0263-06

Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited invar alloy foil

LUO Bei-ping^{1, 2}, GONG Zhu-qing¹, ZHENG Ya-jie¹, YANG Yu-fang¹, CHEN Meng-jun¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China)

Abstract: Invar alloy foil was electrodeposited from sulfate-chloride electrolyte containing composite stabilizer and additives. The influencing factors of composition and corrosion resistance of alloy foil were investigated. The results show that the composition of alloy foil correlates directly with electrolyte constituents, pH value, current density and temperature. Under the conditions that the area ratio of cathode to anode is 1.0: 2.0, the area ratio of Ni to Fe in anode is 1.8: 1.0, the iron content of the alloy foil is $(64 \pm 2)\%$, the alloy foil with dense texture is uniform and delicate grain, the surface morphology is bright and smooth with free pitting and cracking. The alloy foil is of crystalline structure with plane (111) and (200) strongly preferred orientation and solid solution of Ni in Fe. The alloy foil presents excellent corrosion resistance in 10% H₂SO₄, 10% NaOH and 3.5% NaCl solution respectively and the range of passive potential is broader.

Key words: invar alloy; alloy foil; electrodeposited technology; microstructure; surface morphology; corrosion resistance

收稿日期: 2005-10-10

基金项目: 湖南省教育厅自然科学研究项目(04C255)

作者简介: 罗北平(1962-), 男, 湖南湘乡人, 副教授, 博士研究生, 从事应用电化学及材料研究

论文联系人: 罗北平, 男, 博士研究生; 电话: 13017226075(手机); E-mail: luobeiping2004@yahoo.com.cn

因瓦合金的热膨胀系数很小,在较宽的温度范围内能保持零件尺寸的稳定性,可用来制造精密仪器、微机械器件、MEMS 传感器、硬盘驱动器、激光元件^[1-6]等。目前,箔材的制造一般采用传统的机械压延法^[7]。该方法需经熔融、铸造、锻压和反复轧制等多道工序才能成箔,生产过程复杂,成本高,厚度难以达到微米级,且厚度不匀,宽度受到限制,易产生孔洞等缺陷。采用电沉积制备箔材,一次成材,成本低,厚度均匀,组织细致,无孔洞和晶粒大等缺陷,而且可以连续生产宽而薄的箔材^[5]。电沉积制备因瓦合金箔不仅提高了箔材的表面性能和抗蚀性,还具有采用传统方法制取的箔材所不具有的机械性能^[7, 8]。目前,有关电沉积因瓦合金箔研究的文献很少^[9-11],由于在电沉积因瓦合金箔的电解液中 Fe^{2+} 浓度比电沉积装饰与防护性 Ni-Fe 合金和坡莫合金电解液中的 Fe^{2+} 浓度高很多,而电解液中 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} ,引起镀液不稳定,合金箔质量不好,内应力很大。所以,需筛选优化确定出性能优良的复配型稳定剂和添加剂,以增强电解液的稳定性,降低合金箔内应力,改善合金箔的品质。在此,本文作者在硫酸盐-氯化物电解液体系中,采用电沉积法制备因瓦合金箔,并研究电流密度、pH 值、温度及电解液组成等因素对箔材组成的影响,以及在不同的电解液中因瓦合金箔的耐腐性能。

1 实验

1.1 合金箔电沉积

实验采用自制电解槽,阴极为抛光钛板,对非工作面进行绝缘处理,阳极为电解镍和纯铁混合阳极,电源为直流控制电流电源,电解液为硫酸镍、氯化镍及硫酸亚铁的水溶液,试剂为分析纯,电解液用蒸馏水配制。在镀前,对阴极进行表面处理,电解液用小电流密度处理,并陈化一段时间。当电沉积完成后,清洗箔面,再将合金箔从钛板上剥离下来,风干。

筛选优化稳定剂和添加剂后的电解液组成为: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 60~140 g/L; $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 60~140 g/L; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 25~65 g/L; H_3BO_3 , 45 g/L; 糖精 10 g/L; $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, 40 g/L; $HOCH_2(CHOH)_4COONa$, 30 g/L; 稳定剂 15 g/L; 添加剂 B, 0.2~0.5 g/L; 添加剂 A, 2~5 mg/L。其工艺条件是:温度为 60~80 °C; 电流密度为 5~25 A/dm²; pH 值为 1.5~3.5。

1.2 表面形貌、微观结构和化学组成的测定

采用日本理学的 JSM-5600LV 扫描电镜分析因瓦合金箔表面形貌;使用日本 Rikagu 公司的 D/Max 2500 转靶 X 射线粉末衍射仪进行合金箔微观结构;采用 EDAX 能谱仪分析合金箔的组成 (GENESIS60S, EDAXInC, USA)。

1.3 平均线膨胀系数的测量

采用热膨胀仪,按照 GB/T 4339 进行因瓦合金箔热膨胀特征参数的测定,加热速率为 3 °C/min,温度范围为 20~100 °C。

1.4 因瓦合金箔极化曲线测试

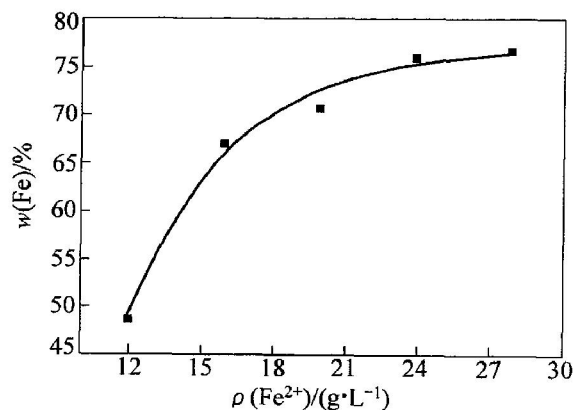
采用 CHI660A 电化学工作站,以大面积铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,取一小片合金箔箔片(面积为 0.2~0.5 cm²)作为研究电极。分别配制质量分数为 10% 的稀硫酸溶液,10% 的氢氧化钠溶液和 3.5% 的氯化钠溶液作为被电极溶液。采用线性电位扫描法测量稳态极化曲线,电位扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 电沉积因瓦合金箔最佳镀液组成及工艺条件

2.1.1 影响 Fe-Ni 合金箔中铁含量的因素

因瓦合金为高铁 Fe-Ni 合金,要求合金中 Fe 含量在 64% 左右。电解液组成和工艺条件对合金中 Fe 含量的影响如图 1~6 所示。



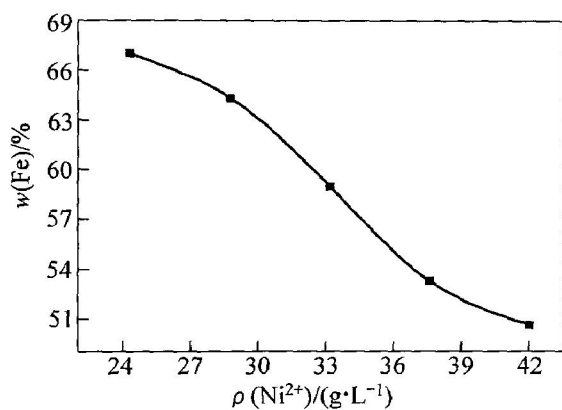
$\rho(NiSO_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(NiCl_2) = 45 \text{ g/L}$;
 $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $J = 15 \text{ A/dm}^2$; $pH = 2.6$

图 1 电解液 Fe^{2+} 质量浓度与合金箔中 Fe 含量的关系

Fig. 1 Relationship between concentration of Fe^{2+} in electrolyte and Fe content of alloy foil

从图1可知,合金箔铁含量随电解液中 Fe^{2+} 浓度增大而明显增高,镀液中 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 小于合金箔中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Ni})$,说明Fe和Ni属于异常共沉积。因而在制备成分均匀的因瓦合金箔时,在电解液组分及工艺条件一定的情况下,关键要控制电解液中的 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Ni}^{2+})$,在本研究应维持电解液的 Fe^{2+} 质量浓度在15~16 g/L。

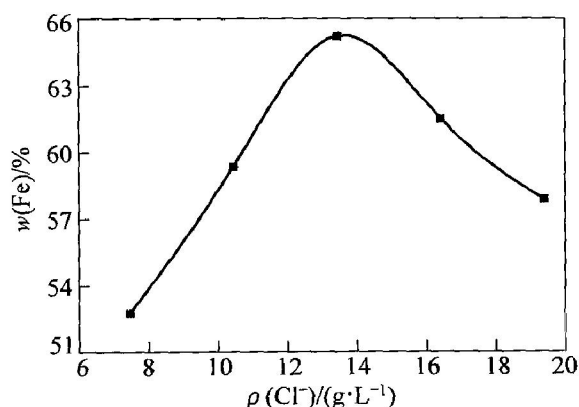
在图2中,合金箔中铁含量随电解液中 Ni^{2+} 质量浓度增加而明显降低。要得到因瓦合金,则要控制电解液的 Ni^{2+} 质量浓度在28~30 g/L。



$\rho(\text{FeSO}_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(\text{NiCl}_2) = 45 \text{ g/L}$;
 $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $J = 15 \text{ A/dm}^2$; $\text{pH} = 2.6$

图2 电解液中 Ni^{2+} 质量浓度与合金箔Fe含量的关系

Fig. 2 Relationship between concentration of Ni^{2+} in electrolyte and Fe content of alloy foil



$\rho(\text{FeSO}_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(\text{NiSO}_4) = 100 \text{ g/L}$;
 $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $J = 15 \text{ A/dm}^2$; $\text{pH} = 2.6$

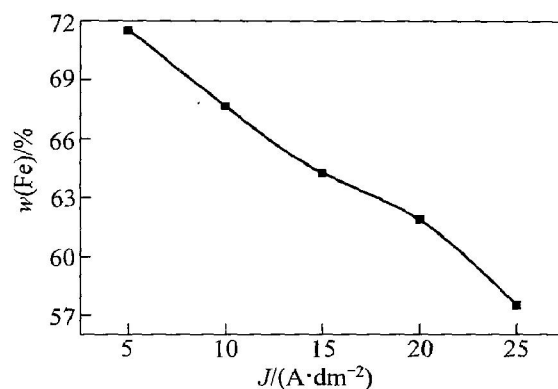
图3 电解液 Cl^- 质量浓度与合金箔中Fe含量的关系

Fig. 3 Relationship between concentration of Cl^- in electrolyte and Fe content of alloy foil

在图3中的曲线有一峰值,当 Cl^- 质量浓度小于13.5 g/L时,合金箔铁含量随 Cl^- 质量浓度增大

而升高;当 Cl^- 质量浓度高于13.5 g/L时,合金箔中铁含量则随 Cl^- 浓度增大而降低。要得到成分稳定的因瓦合金箔,电解液 Cl^- 质量浓度宜控制在12~13 g/L。

由图4可知,随电流密度增大,合金箔中铁含量相应下降。铁镍电沉积为异常共沉积,虽然铁的沉积电位低于镍的沉积电位,铁会优先析出,然而在电沉积过程中 Fe^{2+} 还原反应又受扩散步骤控制,随着电流密度增大,极化增大, Fe^{2+} 扩散速度受到限制,因此,使得 Ni^{2+} 放电加快,合金箔中铁含量相应下降。当电流密度较小时,沉积速度慢,合金箔光亮度不够;当电流密度较大时,合金箔易烧焦,平整性差。因此,控制电流密度在14~17 A/dm^2 ,能得到铁含量在64%左右的合金箔。



$\rho(\text{FeSO}_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(\text{NiSO}_4) = 100 \text{ g/L}$;
 $\rho(\text{NiCl}_2) = 45 \text{ g/L}$; $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2.6$

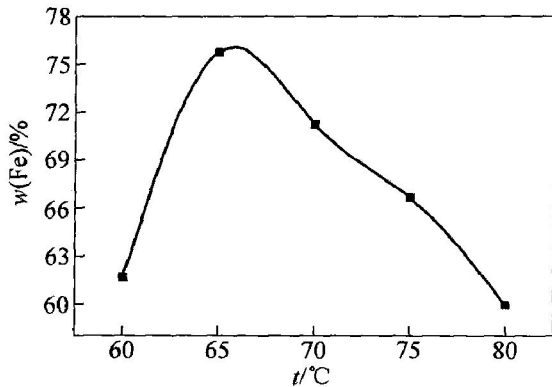
图4 电流密度与合金箔中Fe含量的关系

Fig. 4 Relationship between current density and Fe content of alloy foil

在图5中,合金箔中Fe含量随温度升高先升后降,当温度为65 $^\circ\text{C}$ 时,铁含量达到最大值。电解液温度对合金箔的外观、性能及沉积速率影响很大。当温度升高时,合金箔应力小,韧性好,光亮平整;当温度过高时, Fe^{2+} 易氧化为 Fe^{3+} ,影响合金箔的质量。电沉积因瓦合金箔时,电解液的温度宜控制在60~62 $^\circ\text{C}$ 。

在图6中,合金箔中Fe含量与pH值的关系曲线上有一峰值。当pH值小于2.5时,合金箔中Fe含量随pH值升高而升高;当pH值大于2.5时,合金箔中Fe含量随pH值升高而降低。电解液pH值对阴极电流效率、箔材品质及电解液的稳定性影响很大。当pH值增大时,镀层整平能力增强,析氢量减少;若pH值过大,则 Fe^{2+} 易氧化生成 Fe^{3+} ,破坏电解液的稳定,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,夹杂于合金

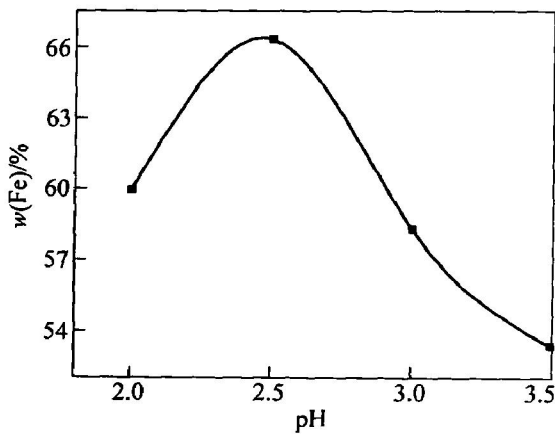
箔中,影响箔材质量;若 pH 值过小,则 H⁺ 浓度越大,析氢越严重,电流效率越低,箔材脆性越大。所以,必须向电解液中加入合适的稳定剂和缓冲剂,维持电解液和 pH 值的稳定。电沉积因瓦合金箔时,电解液的合适 pH 值应为 2.5~ 2.8。



$\rho(\text{FeSO}_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(\text{NiSO}_4) = 100 \text{ g/L}$;
 $\rho(\text{NiCl}_2) = 45 \text{ g/L}$; $J = 15 \text{ A/dm}^2$; $\text{pH} = 2.6$

图 5 电解液的温度与合金箔中 Fe 含量的关系

Fig. 5 Relationship between temperature of electrolyte and Fe content of alloy foil



$\rho(\text{FeSO}_4) = 100 \text{ g/L}$; $\rho(\text{NiSO}_4) = 100 \text{ g/L}$;
 $\rho(\text{NiCl}_2) = 45 \text{ g/L}$; $J = 15 \text{ A/dm}^2$; $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

图 6 电解液的 pH 值与合金箔 Fe 含量的关系

Fig. 6 Relationship between pH value of electrolyte and Fe content of alloy foil

2.1.2 镍铁联合阳极面积配比

采用镍铁联合阳极,以解决电解液中阴离子积累的问题,但铁、镍溶解的速度不同,会造成电解液中铁、镍离子浓度比改变,从而影响合金箔的组成。通过实验最终确定,阴、阳极面积比为 1.0: 2.0,镍、铁阳极面积比为 1.8: 1.0,当电沉积 5 h 后,电解液中 Ni²⁺ 浓度升高 0.55%, Fe²⁺ 浓度升高 0.82%。

2.1.3 电沉积因瓦合金箔最佳镀液组成及工艺条件

综上所述,获得稳定成分的因瓦合金箔最佳镀液组成及工艺条件为: $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 15 \sim 16 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Ni}^{2+}) = 28 \sim 30 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) = 12 \sim 13 \text{ g/L}$, $J = 14 \sim 17 \text{ A/dm}^2$, $t = 60 \sim 62 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2.5 \sim 2.8$; 阴、阳极面积比为 1.0: 2.0,镍、铁阳极面积比为 1.8: 1.0。

2.2 电沉积因瓦合金箔的物理性能、表面形貌和微观结构

在最佳工艺条件下,通过电沉积制得厚度为 50 μm ,偏差小于 8% 的因瓦合金箔。X 射线能谱(EDS)分析结果表明: Fe 含量为 $(64 \pm 2)\%$ 。通过物理性能测试,得出:合金箔的平均热膨胀系数(退火状态)为 $1.22 \times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$ (20~ 100 $^\circ\text{C}$ 时),抗拉强度为 550 MPa,延伸率为 30%。与 2004 年国家冶金行业新标准 YB/T 5241—2004^[12] 中 4J36 合金(因瓦合金)的平均线膨胀系数不大于 $1.5 \times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$ (20~ 100 $^\circ\text{C}$ 时)相比较,因瓦合金箔的平均线膨胀系数稍低于 YB/T 5241—2004 的 4J36 合金标准。

对合金箔的形貌、微观结构及成分进行扫描电镜(SEM),X 射线衍射(XRD)及 EDS 分析,结果如图 7~ 9 所示。

从图 7 可以看到合金箔微观表面平整,无孔洞和裂纹,晶粒细小,大小均匀,相互团聚,结构致密。由图 8 可知,合金箔中铁含量为 $(64 \pm 2)\%$,合金箔中含有少量的硫。这是因为糖精吸附在电极表面,在电沉积时分解夹杂在沉积层中。糖精的吸附增强了极化,起到细化晶粒的作用。从图 9 可知,在 2θ 为 44° 和 51° 附近出现明显的衍射

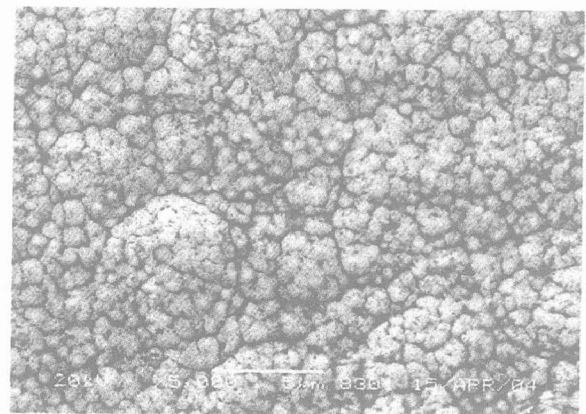


图 7 因瓦合金箔的扫描电镜图

Fig. 7 SEM micrograph of electrodeposited invar alloy foil

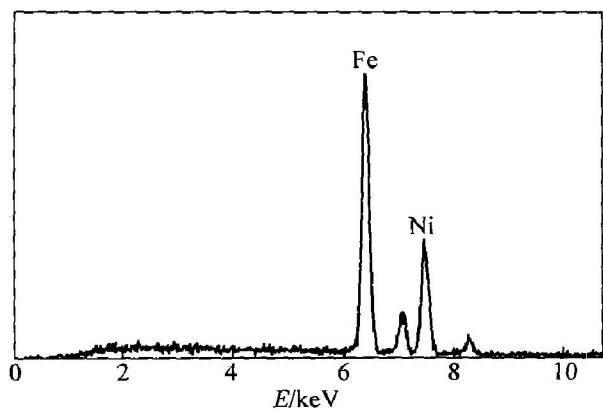
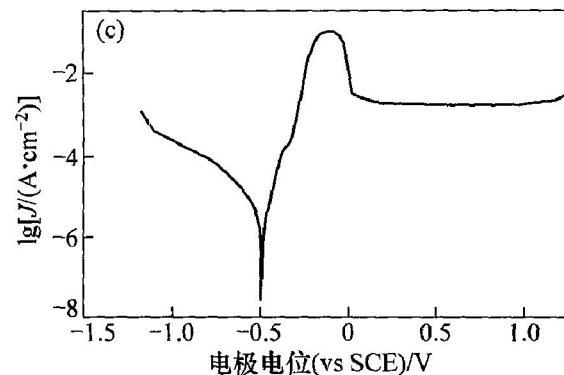
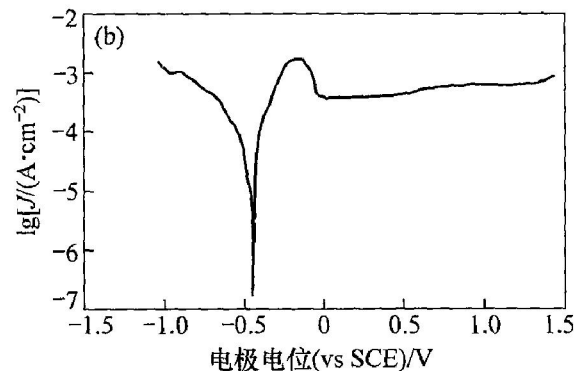
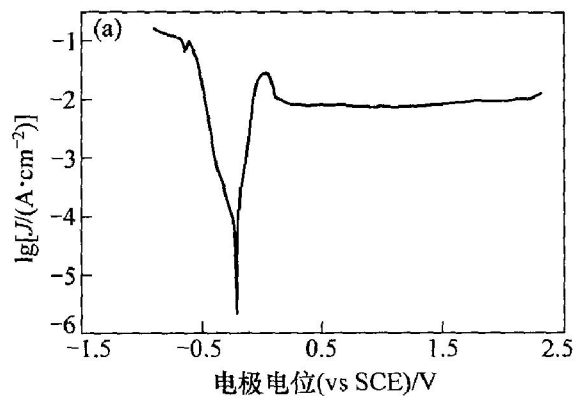


图 8 因瓦合金箔的能谱图

Fig. 8 EDS of electrodeposited invar alloy foil



(a) 10% 硫酸溶液; (b) 10% NaOH 溶液; (c) 3.5% NaCl 溶液

图 10 因瓦合金箔在不同溶液中的极化曲线

Fig. 12 Polarization curves of invar alloy foil in different solutions

峰, 可判断此合金为晶体结构。X 射线衍射峰出现明显的宽化, 衍射峰强度也不高, 说明因瓦合金箔晶粒尺寸很小, 发生了细化, 铁含量较高。通过与标准的 PDF 卡比较, 合金箔的物相为铁、镍固溶体, 晶体为面心立方结构, 对应的织构为(111)、(200)、(311)和(222)晶面, 并呈现很强的(111)和(200)晶面择优取向, 而(311)和(222)晶面的峰形很小。

2.3 因瓦合金箔腐蚀性能的研究

从待测合金箔中剪取面积为 0.2~0.5 cm² 的箔片作为电极, 分别在质量分数为 10% 的稀硫酸溶液, 10% 的氢氧化钠溶液和 3.5% 的氯化钠溶液中进行腐蚀性能的研究, 实验电位扫描速度为 1 mV/s, 合金箔阳极极化曲线如图 10 所示。

由图 10(a) 可见, 合金箔在 10% 稀硫酸溶液中酸腐蚀的致钝电位约为 0.05 V, 致钝电流密度约为 2.51 × 10⁻² A/dm², 维钝电流密度为 6.31 × 10⁻³

A/dm², 钝化电位范围较宽, 达到 2.25 V 以上。

由图 10(b) 可见, 在 10% 氢氧化钠溶液中, 合金箔的致钝电位约为 -0.2 V, 致钝电流密度约为 1.78 × 10⁻³ A/dm², 维钝电流密度为 3.16 × 10⁻⁴ A/dm², 钝化电位范围达 1.5 V 以上。

由图 10(c) 可见, 合金箔阳极极化曲线为典型的钝化曲线, 临界钝化电位为 -0.17 V, 致钝电流密度约为 3.98 × 10⁻² A/dm², 维钝电流密度为 1.78 × 10⁻³ A/dm², 钝化电位范围也较宽, 达到 1.25 V 以上。

图 10 所示的极化曲线说明合金箔具有较强的耐酸腐蚀性能、耐碱腐蚀性能和抗氯离子性能, 钝化较稳定, 钝化区域宽。这是因为钝化膜的微观晶

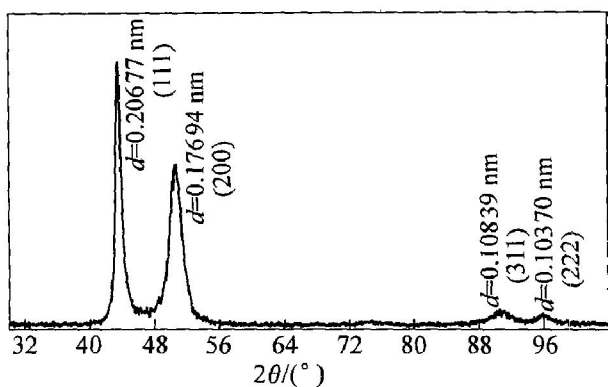


图 9 因瓦合金箔的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD pattern of electrodeposited invar alloy foil

型结构、组成和耐蚀性与基质之间存在延伸关系^[13], 钝化的稳定性取决于金属的组成、结构和表面状态等因素, 而由 SEM, EDS 及 XRD 测试可知, 合金箔形貌及结构呈晶体结构, 晶体主要织构为 (111), (200), (311) 及 (222), 并表现为较强的 (111) 择优取向, 晶粒细化, 尺寸均匀, 结构致密, 无孔洞、缺陷和杂质, 表面平整。所以, 合金箔表面能形成非常致密均匀的钝化膜, 膜层外观好, 耐蚀性强。晶粒的细化使材料表面原子活性增强, 氧化反应能力和对氢原子的吸附能力提高, 从而使材料自钝化能力增强^[14]。另外, 在电沉积时合金箔内应力很小, 降低了材料的溶解活性, 增强了其耐蚀性。

3 结 论

a. 在高铁硫酸盐-氯化物电解液中加入优化的复配型稳定剂和添加剂后, 增强了电解液的稳定性, 降低了合金箔内应力, 提高了合金箔的品质。

b. 制备因瓦合金箔的合适电解液组成及工艺条件是: Fe^{2+} 质量浓度为 16~17 g/L, Ni^{2+} 质量浓度为 28~30 g/L, Cl^- 质量浓度为 12~13 g/L, 电流密度为 14~17 A/dm², 温度为 60~62 °C, pH 值为 2.5~2.8; 阴、阳极面积比为 1.0:2.0, 镍、铁联合阳极面积比为 1.8:1.0。

c. 因瓦合金箔含 Fe (64±2)%; 表面形貌为一个一个团聚的晶粒, 晶粒均匀细小, 结构致密, 无孔洞和裂纹; 物相为铁镍固溶体、面心立方晶体结构, 呈 (111) 和 (200) 晶面择优取向; 箔厚为 50 μm, 偏差小于 8%; 热膨胀系数为 $1.22 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (20~100 °C 时); 抗拉强度为 550 MPa; 延伸率为 30%。

d. 因瓦合金箔在 10% H₂SO₄, 10% NaOH 和 3.5% NaCl 溶液中, 钝化稳定, 钝化区域较宽。

参考文献:

- [1] 《金属手册》编写委员会. 金属手册(第 3 卷)[M]. 4 版. 北京: 机械工业出版社, 1997.
Editorial Committee of Metals Handbook[M]. Metals handbook(volume 3)[M]. 4th ed. Beijing: China Machine Press, 1997.
- [2] Leith S D. Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ (0.10 < x < 0.95) electrodeposition from a family of sulfamate-chloride electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(4): 1431-1435.
- [3] 陈 点, 张轩雄, 熊幸果, 等. 用于微机械器件在 Fe-Ni 合金电镀沉积膜的性能[J]. 金属学报, 2000, 36(5): 525-529.
CHEN Yao, ZHANG Xuanxiong, XIONG Xingguo, et al. Characteristics of Fe-Ni alloy deposits for MEMS applications[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(5): 525-529.
- [4] Gorande W C, Talbot J B. Electrodeposition of thin films of nickel-iron[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(3): 669-674.
- [5] 邓珠皓. 脉冲电沉积纳米晶镍铁合金及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2003.
DENG Shuhao. Studies on technology and basic mechanism of pulse plating nanocrystalline Cr-Ni-Fe alloy [D]. Changsha: School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, 2003.
- [6] Grimmitt D L, Schwartz M, Nobe K. Electrodeposition iron-nickel(invar) alloy[J]. Plating and Surface Finishing, 1988, 75(6): 94-98.
- [7] 赵奇金. 电解法制取 Ni-Fe 合金箔工艺的回归正交设计[J]. 金属学报, 2000, 36(7): 723-727.
ZHAO Qijin. Orthogonal regression design on the technology of electrolytic deposition Ni-Fe alloy foil[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(7): 723-727.
- [8] Myung N V, Nobe K. Electrodeposited iron group thin film alloys structure-property relationships[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(3): c136-c144.
- [9] Nakamura U M, Hayashi T. Electrodeposition of iron-rich iron-nickel alloys from sulphate and chloride baths[J]. Surface Technology, 1985, 25(2): 111-119.
- [10] Choi J Y, Yim T H, Kang T, et al. Apparatus and method for manufacturing Ni-Fe alloy thin foil: USA, 6428672[P]. 2002-08-06.
- [11] Pushpavanam M, Karthik R, Raja R J. Effect of addition agents on the electrodeposition of Invar alloys [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2003, 81(2): 68-72.
- [12] YB/T 5241—2004, 铁镍、铁镍钴低膨胀合金[S].
YB/T 5241—2004, The iron-nickel, iron-nickel-cobalt alloy with low expansion[S].
- [13] Cai S Q, Li W S, Luo J L. Structure and properties of passive films formed on iron in aqueous environments [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(3): 187-191.
- [14] Li X L, Li Y, Wang F H. Study on the electrochemical corrosion behavior of sputtered Fe-20Cr nanocrystalline coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 2003, 23(2): 84-88.