

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

耐蚀 Zn-Al 合金材料的组合材料芯片方法优选

霍伟亮¹ 刘庆峰¹ 刘 茜^{1,*} 朱丽慧² 王 利³

(¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; ²上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; ³宝山钢铁股份有限公司技术中心, 上海 201900)

摘要: 应用组合材料芯片方法, 通过离子束溅射法制备了全组分范围的 Zn-Al 薄膜样品阵列. 沉积得到的多层薄膜经 370 °C 扩散处理 2 h 形成合金薄膜. 通过扫描俄歇能谱仪(AES)、X 射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对样品的成分、结构和形貌进行表征. 结果显示, 在低温退火后, 合金薄膜成分均匀, 结晶良好, 表面致密. 材料芯片上的样品在 0.1 mol·L⁻¹ 氯化钠溶液中的极化电阻测试结果表明, 对于全组分的 Zn-Al 合金薄膜, Al 摩尔分数在 87%附近的成分具有最高的极化电阻值. 进一步的实验发现, 在83%–86%这一较宽的摩尔分数区间内, 极化电阻值均保持在 10⁵ Ω·cm⁻² 以上, 比传统热镀锌镀层的极化电阻高 1 个数量级.

关键词: 组合材料芯片技术; 锌铝合金薄膜; 耐腐蚀性能; 离子束溅射

中图分类号: O646

Application of Combinatorial Material Chip Method in Screening of Anticorrosion Zn-Al Alloy

HUO Wei-Liang¹ LIU Qing-Feng¹ LIU Qian^{1,*} ZHU Li-Hui² WANG Li³

(¹State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China; ²College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China; ³Baosteel Technology Center, Baoshan Iron & Steel Co., Shanghai 201900, P. R. China)

Abstract: Using combinational chip method, all-components Zn-Al film samples were prepared *via* ion beam sputtering. The as-deposited multilayer films were transformed into alloy films after annealing in Ar/H₂ atmosphere for 2 h at 370 °C. The composition, structure, and morphology of the alloy films were characterized using Auger electron spectrum (AES), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that homogeneous alloy films with good crystallinity and dense surface were attained after low temperature annealing. The polarization resistance tests in 0.1 mol·L⁻¹ NaCl for characterization of anti-corrosion properties indicated that the Zn-Al alloy thin films with Al mole fraction of about 87% possessed the highest polarization resistance. Further experiments showed that the polarization resistances of Zn-Al alloy thin films with Al mole fraction from 83% to 86% were all higher than 10⁵ Ω·cm⁻², which was one order higher than that of hot dip galvanizing coating.

Key Words: Combinatorial material chip method; Zinc-aluminum alloy thin film; Anti-corrosion property; Ion beam sputtering

组合材料芯片技术是近年来发展起来的一种新型的材料研究方法. 区别于传统材料研究中一次只合成和表征一个样品的策略, 组合材料芯片技术

的基本思想在于大量不同的样品通过并行的方式在短时间内被制备而形成样品库(也称作材料芯片), 同时结合快速或高通量的检测技术以获得样品的各

Received: March 21, 2008; Revised: May 14, 2008; Published on Web: June 25, 2008.

*Corresponding author. Email: qianliu@sunm.shcnc.ac.cn; Tel: +8621-52412612.

上海市科学技术委员会科技攻关项目(055211005)和上海硅酸盐研究所创新项目(SCX200707)资助

项特性,从而达到快速发现和优化筛选新型材料体系的目的.该技术自1995年首次报道以来^[1],已引起了材料学界的极大重视,并先后在光学材料、电子材料、磁性材料等多个技术领域中被成功地加以运用^[2-9],仅 *Science* 和 *Nature* 杂志上发表的相关论文就有十余篇.近年来,随着各项微区高分辨检测技术的发展,组合材料芯片技术亦被逐渐应用到金属材料的研究当中^[10-13].

金属腐蚀是金属制品损耗的主因之一.每年全球金属年总产量的20%–40%都因腐蚀而被损耗掉^[14].在金属制品腐蚀中,四分之一以上的损失是可以通过防腐手段进行避免的^[15].防腐最常用的方法之一就是在金属表面涂镀耐腐蚀镀层.其中,通过真空镀膜技术获得的镀层具有环境污染小、机加工性能优良、可提高材料的物理性能等突出的优势^[16].目前,德国处于该技术领域的领先地位,国内主要还依赖于技术进口.随着行业升级对涂镀层材料的质量要求不断提高,国内一些大型的钢铁企业以及高等院校也逐渐开展了真空镀膜技术及镀层材料的自主研发工作^[16-18].

常规的真空合金镀层研究是通过熔铸的办法获得符合化学计量比的合金靶材,然后在真空环境下完成样品的制备,并最后通过各种材料表征技术对样品进行研究.在此过程中,对于不同成分合金的研究均需要单独制备靶材;同时,靶材在更换后还需花费大量的时间配置真空的环境.因此,当研究的合金成分达到一定数量时,就难免造成大量金属资源及时间的耗费.采用组合材料芯片技术,则有望大大缩短研发周期,减小资源消耗.尽管国内在过去几年已经在组合材料芯片技术领域取得了长足的发展^[19-21],但目前该技术在金属材料研究领域的报道还比较少.本文即是以传统耐腐蚀镀层中应用较为广泛的 Zn-Al 合金体系作为研究对象,实施覆盖该体系全组分范围的薄膜样品组合材料芯片的制备,并针对体系的耐腐蚀性能,给出在成分快速筛选过程中的性能评价基础判据.

1 实验方法

采用能维持超高真空状态(背底真空度可优于 1.3×10^{-5} Pa)的 IM100 型离子束材料芯片沉积系统(Intematix Corp)制备 Zn-Al 薄膜材料芯片,束电压 750 V,束电流 25 mA.衬底基片材料为宝山钢铁股份有限公司提供的 IF 钢板.经线切割并抛光处理

后,形成边长为 2.54 cm、厚度约 0.07 cm、表面粗糙度为小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的正方形钢片.在放入沉积腔体前,基片分别在无水乙醇(CP,上海振兴化工一厂产品)和丙酮(AR,上海凌峰化学试剂有限公司产品)中超声清洗以消除表面油污.溅射的靶材选用直径为 7.62 cm 的纯 Zn 和纯 Al(纯度为 99.99%,北京有色金属研究总院产品).

Zn-Al 薄膜样品组合材料芯片(以下简称“Zn-Al 薄膜材料芯片”)通过组合顺序沉积法制备,下面作简要的介绍.顺序沉积法是通过各组元逐层沉积的方法,完成将原料输送到基片上的过程,并形成三明治结构的多层膜,再经过后续的热处理以获得高质量的薄膜.其最早与组合方法结合获得成功应用,可追溯到 1995 年 Xiang 等^[1]通过二元掩模法制备的超导薄膜组合材料芯片.除了二元掩模法外,常用的组合顺序沉积方法还有四元掩模法等^[22].但这些使用分立掩模控制薄膜沉积位置的方法都需要在非真空条件下更换掩模,而使得芯片多次暴露在空气之中.为避免芯片暴露在空气中,本文采用四元掩模与移动掩模相结合的方式沉积样品,其原理如图 1 所示.

首先,通过逐次移动单侧的挡板,暴露基片的不同位置,沉积实现 Al 薄膜沿一个方向上的厚度梯度变化.接着,将基片旋转 90° ,并进一步在另一方向上沉积,就可以得到在二维方向上分布的 16 个不同厚度的 Al 薄膜样品.此后,通过同样的办法沉积 Zn 薄膜,最终获得 16 个总厚度相同,但组元厚度比不同的双层膜.根据实验的设计,重复之前的操作,就能制备出具有双周期的多层薄膜.其中,沉积膜厚是控制组元不同化学计量比的关键.各组元的化学计量比与膜厚比之间存在如下的换算关系:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\rho_A \cdot d_A}{\rho_B \cdot d_B} \cdot \frac{M_B}{M_A} = \frac{d_A}{d_B} \cdot \left(\frac{\rho_A \cdot M_B}{\rho_B \cdot M_A} \right) \quad (1)$$

式中, A、B 分别表示两种不同的组元.对于组元 i (i 为 A 或 B), n_i 是组元 i 的物质的量, ρ_i 是组元 i 的薄膜理论密度, d_i 是组元 i 的薄膜厚度, M_i 是组元 i 的相对分子质量.

事实上,本文应用的组合顺序沉积策略涉及的沉积组元数、组元厚度比例、薄膜的重复周期数以及矩阵的阶数等都是可以根据实验设计而变更的,具有一定的普适性.

沉积完成后,基片上的多层膜样品在 Ar/H₂ 保护性气氛下 370°C 退火 2 h,得到最终的 Zn-Al 薄膜材料芯片.

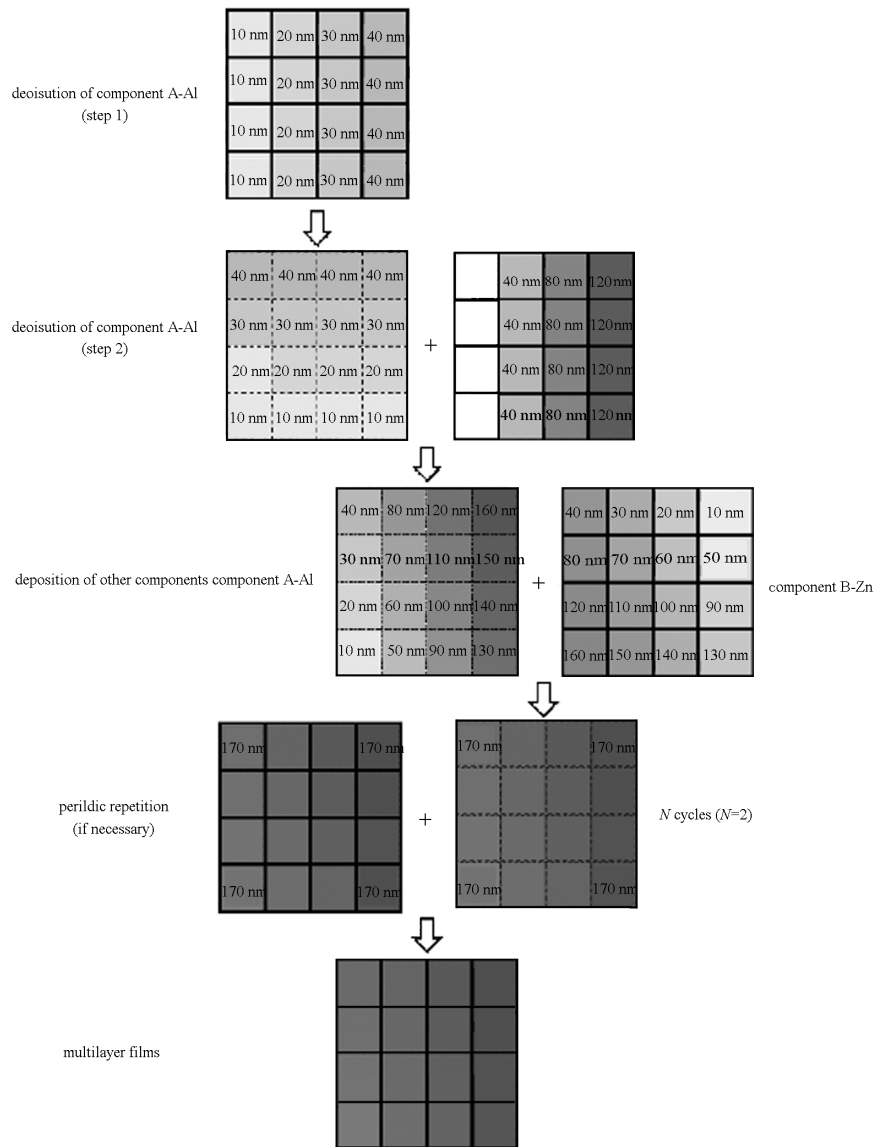


图 1 材料芯片组合沉积示意图

Fig.1 Scheme of combinatorial deposition of material chip

通过美国热电 VG SCIENTIFIC 公司的 MICROLAB-310F 型扫描俄歇微探针仪获得样品的化学成分随深度分布的信息. 利用日本理学 Rigaku 的 D/Max 2550V 型 X 射线衍射仪($\text{Cu } K_{\alpha}$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 40 kV, 50 mA)进行物相分析. 利用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察退火后合金薄膜的表面形貌. 由于组合材料芯片技术的根本目的在于加速发现新材料和优选材料, 进而提高材料研究的整体效率, 因此, 在初期的研究中并不需要对每一个样品都进行表征, 而只需根据样品的规模选取其中一个或数个具有代表性的样品即可.

使用非浸入式的电化学线性极化电阻测量技术考察样品的耐盐液腐蚀能力. 测试借鉴了“条带测

试”的方法, 其测试平台配置如图 2 所示^[23]. 在测试过程中, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液利用虹吸作用通过一条多层织布缓慢的从一个烧杯流向另一侧的烧

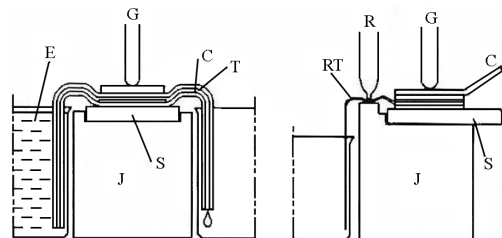


图 2 条带测试配置原理^[23]

Fig.2 Principle of the tape test arrangement^[23]

S: specimen; T: multiple textile tape; RT: tape to reference electrode; R: reference electrode; C: counter electrode; G: glass rod; E: electrolyte; J: jig

杯. 用玻璃棒把织布的一部分压在样品表面, 使得只有被条带覆盖的区域接触到电解液, 并进而参与反应. 与测试样品面积相同的 Pt 片作为对电极被按压在布条另一面, 形成 Pt 电极/布条/样品的三明治结构, 从而构成完整的腐蚀电池. 为了避免参比电极溶液的蒸发和流出影响测试电解液的浓度, 通过另一条无纺布在测试样品附近单独引出测试电解液, 并将参比电极的尖端轻置于这条无纺布上. 该无纺布流出的溶液由第三只烧杯收集. 对电极及参比电极等均通过聚四氟乙烯制作的支架加以稳定. 测试是在电解液对样品的影响达到稳定状态后, 由上海辰华仪器有限公司的CHI760C 电化学工作站完成. 使用的参比电极是上海辰华仪器有限公司的CHI150 型饱和甘汞电极(SCE), 扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 Zn-Al 薄膜材料芯片样品的成分与结构

为了使各沉积组元迅速扩散, 形成均匀的膜层, 同时, 保证合金薄膜在后期热处理过程中, 不至于转化成熔融态, 而在冷却凝固过程中改变其表面状态, 根据 Zn-Al 合金的低共熔温度($381 \text{ }^\circ\text{C}$)及已经公开发表的扩散数据, 选择对 Zn-Al 薄膜材料芯片在 Ar/H_2 保护性气氛下 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 的热处理条件.

通过扫描俄歇电子能谱仪深度成分分析功能检测在经退火处理后的薄膜中 Zn 和 Al 的扩散情况. 图 3 是 Zn-Al 薄膜材料芯片中典型样品的检测结果. 从图中可以看出, 薄膜表面数十纳米的范围内成分变化较大, 而随着深度的进一步增加, 薄膜中的 Zn、Al 含量趋于稳定, 达到了成分均匀化的目的.

薄膜表面检测到的 O 是 Zn-Al 合金薄膜在空气中自然氧化的结果, 在实际环境中难以消除. 然

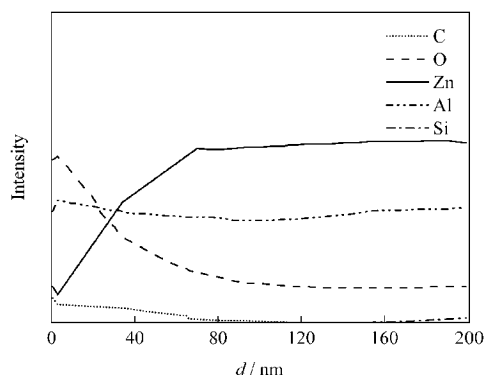


图 3 典型样品经 Ar/H_2 气氛中 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的俄歇能谱深度分析结果

Fig.3 AES analysis result of a typical sample after annealing in Ar/H_2 atmosphere at $370 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

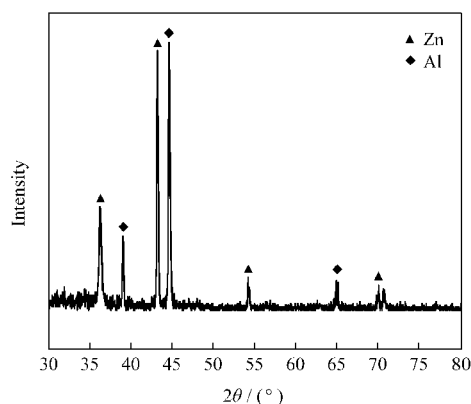


图 4 典型样品经 Ar/H_2 气氛中 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of a typical sample after annealing in Ar/H_2 atmosphere at $370 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

而, 金属薄膜的表面氧化对提高薄膜的耐腐蚀性亦具有积极作用. 而薄膜表面 Zn 含量的骤减则可能是退火过程中 Zn 的蒸发所引起的. 在电化学测试前, 可以通过对样品进行轻度的预腐蚀处理以消除表面层的影响, 从而获取 Zn-Al 薄膜内部具有特定化学计量比的成分的耐腐蚀性能数据.

图 4 是经退火处理后的 Zn-Al 薄膜材料芯片中典型样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 样品经 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后, 在 X 射线衍射图谱上呈现尖锐的衍射峰, 表明薄膜样品已经形成良好的结晶状态. 样品为 Zn-Al 两相结构, 未见明显的金属间化合物的衍射峰. 这一结果与已有的 Zn-Al 二元体系平衡相图相吻合. 同时, XRD 的结果也显示薄膜表面的微量吸附及氧化未对膜成分造成明显的影响.

通过扫描电镜观察了 Zn-Al 体系薄膜退火后的表面形貌, 如图 5 所示. 图中显示出薄膜表面致密, 晶粒细小且分布均匀. 薄膜在热处理过程中亦未出

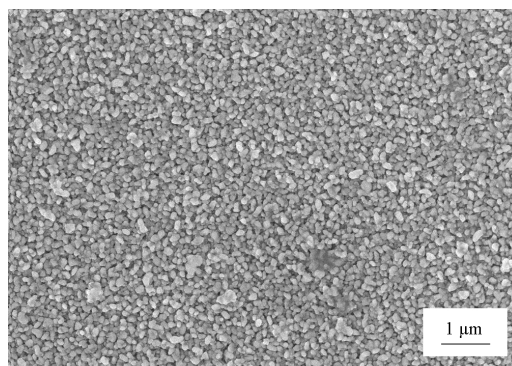


图 5 典型样品经 Ar/H_2 气氛中 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的表面形貌

Fig.5 SEM image of a typical sample after annealing in Ar/H_2 atmosphere at $370 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

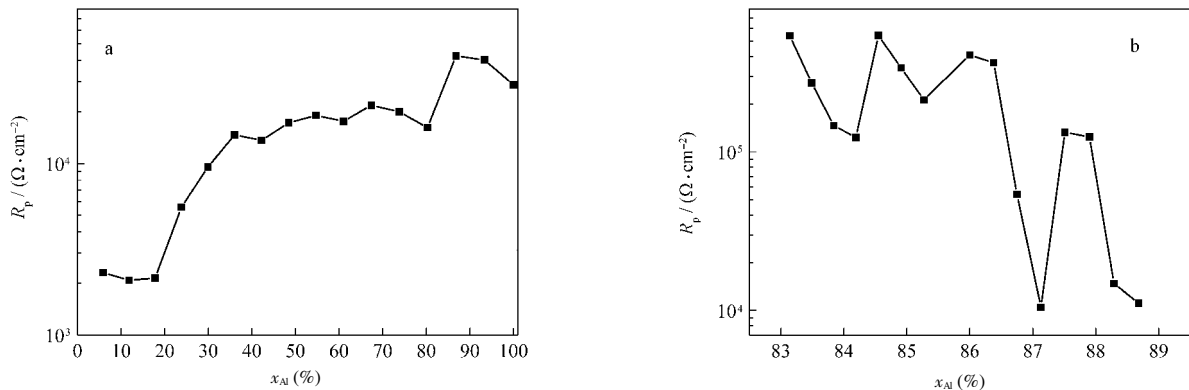


图6 Zn-Al材料芯片上薄膜样品的极化电阻 R_p 与 x_{Al} (摩尔分数)的关系

Fig.6 Polarization resistance R_p of film samples in Zn-Al material chips as a function of x_{Al} (mole fraction)

a) polarization resistance R_p in the overall composition of Zn-Al, b) optimized R_p values in a selected range of Zn-Al composition (83%–89% of Al)

现应力引起的裂纹,表明所选用的热处理条件在适宜的范围之内.薄膜的致密化结构对其耐蚀性能的提高有着积极的意义.

2.2 Zn-Al 薄膜材料芯片的耐腐蚀性能

极化电阻 R_p 是重要的表征材料腐蚀电化学动力学参数之一^[24]. 它是以电极电位 E 为纵轴、外测电流密度 i 为横轴的坐标系统中的 $E-i$ 曲线在腐蚀电位 E_{corr} 处的斜率,即

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{dE/dt=0, i=0} \quad (2)$$

在腐蚀体系变化不大的情况下,通过比较极化电阻 R_p 即可有效地评价耐腐蚀性能的优劣.而在实验当中,极化电阻 R_p 通常可以通过测量腐蚀电位 E_{corr} 附近数十毫伏范围内的线性区获得.其测量所需的时间相对于 Tafel 曲线测量等方法要大大缩短.而表征手段的高效性对以样品数量较多的组合材料芯片技术的实际应用而言具有重大的意义.因此,通过具有快速表征能力的线性极化区测量迅速获取材料耐腐蚀性能随组分的变化趋势,能排除大量耐蚀能力较差的成分,并给出耐蚀成分的可能区域.

图 6(a)是全组分范围内 Zn-Al 合金薄膜样品的极化电阻 R_p 与薄膜组分间的关系.初步筛选的结果显示,Zn-Al 合金薄膜的极化电阻值在 Al 摩尔分数低于 20%的成分区间内,极化电阻值较低.而 Al 摩尔分数在 20%–40%的成分区间内,合金薄膜的极化电阻大幅上升.随着 Al 含量的进一步增加,极化电阻值总体上呈上升趋势,其极大值出现在 Al 摩尔分数为 87%的成分点附近.合金薄膜的极化电阻随组分的这一变化关系与使用传统方法评价 Zn-Al 合金镀层的结果有相似的变化趋势^[25].根据现有的研

究结果推断,Al 含量的增加能起到细化晶粒的作用^[26],使得薄膜结构更加致密,缺陷浓度更低,进而能有效地阻滞腐蚀介质向薄膜内部的渗透.因而,Zn-Al 合金薄膜的耐腐蚀性能随 Al 含量的增加总体上呈上升趋势.但是纯 Al 在含 Cl⁻的环境下容易发生孔蚀^[27],而 Zn 能与 CO₂、Cl⁻、H₂O 等腐蚀介质形成难溶性复盐^[28–31],填充在已产生的腐蚀孔隙当中,对进一步腐蚀起到物理屏蔽的作用.因此,晶粒细小而且含有一定量金属 Zn 的合金材料显示出优于纯 Al 组分的耐腐蚀性能.

在组合材料芯片技术的应用当中,特别是进行复杂体系的研究时,往往还会根据成分初选获得的线索材料对其附近的成分作进一步的优化筛选.本项研究中,利用极化电阻测量值进行精细成分优选的结果如图 6(b)所示.结果表明,Al 摩尔分数约 87%的范围内,Zn-Al 合金薄膜体系中具有最大极化电阻的成分仍可进一步优化.金属 Al 摩尔分数在 83%–86%的成分区间以及 Al 摩尔分数在 87.7%附近的成分点均有更大的极化电阻值,达到了 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上,比通过传统工艺获得的热镀锌镀层在同等条件下获得的极化电阻测量值($R_p=3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)大 1 个数量级,显示出材料优异的耐腐蚀性能.

在耐腐蚀镀层的应用中,通常还要考虑由于各种因素导致的成分偏差.而 Zn-Al 合金薄膜在 x_{Al} 为 83%–86%的较宽的成分区间内均具有高的极化电阻值,因此,实际应用中适宜选取该区间内的成分.

3 结论

运用组合材料芯片技术成功制备了全组分的 Zn-Al 薄膜组合材料芯片.沉积的多层薄膜经适当

的退火处理后形成了成分均匀、结晶良好、表面致密的合金薄膜。对材料芯片进行的电化学线性极化电阻测量结果显示,对于全组分的 Zn-Al 合金薄膜, Al 摩尔分数在 87%附近的成分具有最高的极化电阻值,且在 83%–86%这一较宽的成分区间内,极化电阻值均保持在 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上,比传统热镀锌的极化电阻高 1 个数量级,显示出材料优异的耐腐蚀性能。

相比于传统的材料研究方法,本项工作仅花费了约两个月的实验时间即获得了材料性能在 Zn-Al 全组分范围内的变化趋势,显示了运用组合材料芯片技术研究具有快速、高效、系统的特点,为合金镀层的耐蚀研究开辟了一条新的道路。同时,运用本文介绍的组合顺序沉积策略并提高样品阵列的数目,能够更为高效地获得多个成分的信息。在本项研究工作中,选择极化电阻值作为具有良好耐蚀性能合金镀层成分筛选的一个基础判据,在快速筛选的基础上,还可结合其它表征手段,综合研究材料的耐腐蚀特性,开展更为深入的研究工作。

References

- Xiang, X. D.; Sun, X. D.; Briceno, G.; Lou, Y. L.; Wang, K. A.; Chang, H.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, S. W.; Schultz, P. G. *Science*, **1995**, *268*: 1738
- Danielson, E.; Golden, J. H.; McFarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature*, **1997**, *389*: 944
- Danielson, E.; Devenney, M.; Giaquinta, D. M.; Golden, J. H.; Haushalter, R. C.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Science*, **1998**, *279*: 837
- Senkan, S. M. *Nature*, **1998**, *394*: 350
- Taylor, S. J.; Morken, J. P. *Science*, **1998**, *280*: 267
- van Dover, R. B.; Schneemeyer, L. F.; Fleming, R. M. *Nature*, **1998**, *392*: 162
- Yoo, Y. K.; Duewer, F.; Yang, H.; Yi, D.; Li, J. W.; Xiang, X. D. *Nature*, **2000**, *406*: 704
- Matsumoto, Y.; Koinuma, H.; Hasegawa, T.; Takeuchi, I.; Tsui, F.; Yoo, Y. K. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2003**, *28*(10): 734
- Zhao, X. R.; Okazaki, N.; Konishi, Y.; Akahane, K.; Kuang, Z.; Ishibashi, T.; Sato, K.; Koinuma, H.; Hasegawa, T. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, *223*: 73
- Yoo, Y. K.; Ohnishi, T.; Wang, G.; Duewer, F.; Xiang, X. D.; Chu, Y. S.; Mancini, D. C.; Li, Y. Q.; O'Handley, R. C. *Intermetallics*, **2001**, *9*(7): 541
- Rar, A.; Frafjord, J. J.; Fowlkes, J. D.; Specht, E. D.; Rack, P. D.; Santella, M. L.; Bei, H.; George, E. P.; Pharr, G. M. *Meas. Sci. Technol.*, **2005**, *16*(1): 46
- Banerjee, R.; Nag, S.; Fraser, H. L. *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, **2005**, *25*(3): 282
- Zhao, J. C. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**, *51*(5): 557
- Huang, S. J. *Metal corrosion and protection*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1988: 2 [黄淑菊. 金属腐蚀与防护. 西安: 西安交通大学出版社, 1988: 2]
- Ke, W. *Investigation report of corrosion in China*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 2 [柯伟. 中国腐蚀调查报告. 北京: 化学工业出版社, 2003: 2]
- Zhang, Q. F.; Huang, J. Z.; Zhao, P. *Mater. Prot.*, **2001**, *34*(9): 50 [张启富, 黄建中, 赵沛. 材料保护, **2001**, *34*(9): 50]
- Zhang, D. M.; Chen, G. Q.; Meng, S. H.; Qu, W.; Han, J. C. *Rare Metal Mat. Eng.*, **2007**, *36*(6): 973 [章德铭, 陈贵清, 孟松鹤, 曲伟, 韩杰才. 稀有金属材料与工程, **2007**, *36*(6): 973]
- Liu, J. S.; Zeng, G.; Li, M. W.; Han, J. C.; Zeng, S. Y. *Rare Metal Mat. Eng.*, **2007**, *36*(7): 1234 [刘景顺, 曾岗, 李明伟, 韩杰才, 曾松岩. 稀有金属材料与工程, **2007**, *36*(7): 1234]
- Ding, J. J.; Jiu, H. F.; Bao, J.; Lu, J. C.; Gui, W. R.; Zhang, Q. J.; Gao, C. J. *Comb. Chem.*, **2005**, *7*: 69
- Murakami, M.; Chang, K. S.; Aronova, M. A.; Lin, C. L.; Yu, M. H.; Hatrick-Simpers, J.; Wuttig, M.; Takeuchi, I.; Gao, C.; Hu, B.; Lofland, S. E.; Knauss, L. A.; Bendersky, L. A. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*: 112901
- Yu, D.; Liu, Q.; Liu, Q. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*(4): 695 [余岛, 刘茜, 刘庆峰. 物理化学学报, **2008**, *24*(4): 695]
- Xiang, X. D. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, *29*: 149
- Hakkarainen, T. A method to avoid crevice corrosion in electrochemical determination of pitting potentials. In: Haynes, G. S.; Baboian, R. Ed. *Laboratory corrosion tests and standards*. Bal Harbour: ASTM special technical publication, 1983: 91
- Cao, C. N. *The principle of corrosion electrochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 120–132 [曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 2004: 120–132]
- Li, L.; Nowak, W. B. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1994**, *12*(4): 1587
- Liu, Y. H.; Zhang, Z. M.; Liu, H. Z.; Wu, Z. Y. *Foundry Tech.*, **2001**, *20*(1): 42 [刘永红, 张忠明, 刘宏昭, 吴子英. 铸造技术, **2001**, *20*(1): 42]
- Chen, X. J.; Huang, H. J.; Cai, Y. H. *Foundation of metal corrosion and protection*. Beijing: China Machine Press, 1988: 162 [陈旭俊, 黄惠金, 蔡亚汉. 金属腐蚀与保护基础教程. 北京: 机械工业出版社, 1988: 162]
- Wang, F. P.; Zhang, X. Y.; Yan, C. W.; Du, Y. L. *Acta Metall. Sin.*, **2000**, *36*(9): 970 [王凤平, 张学元, 严川伟, 杜元龙. 金属学报, **2000**, *36*(9): 970]
- Cook, M. *Corrosion Prevention Control*, **1989**, *36*(5): 121
- Armas, R. A.; Gervasi, C. A.; Sarli, A. D.; Real, S. G.; Vilche, J. R. *Corrosion*, **1992**, *48*(4): 379
- van Londen, A. M.; Alblas, B. P. *Prot. Coat. Eur.*, **1997**(11): 27