

原位阻抗谱研究 β 相对镁-铝合金初期大气腐蚀行为的作用*

贾瑞灵² 翟熙伟² 严川伟¹ 王福会¹

1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016
2. 内蒙古工业大学材料学院 内蒙古轻金属材料重点实验室 呼和浩特 010051

摘要 采用原位电化学阻抗 (EIS) 技术研究了薄液膜条件下 β 相对镁铝合金初期腐蚀行为的影响。结果表明由 NaCl 诱发的镁合金初期大气腐蚀, β 相起到了关键作用。在早期的 10 h 内, β 相体积分数较多的镁合金对应阻抗谱的电荷转移电阻比较大, 表明其腐蚀速率较慢, 这是由于镁合金中 β 相相对耐蚀。但在高浓度 Cl^- 作用下, 随暴露时间的延长, 一旦突破合金表面 β 相的阻碍后电荷转移电阻明显下降, 腐蚀速率加快。 β 相体积分数较少的镁合金随着暴露时间的延长, 腐蚀产物膜的保护性明显优于 β 相体积分数较多的镁合金, 这有助于减缓 β 相体积分数较少的镁合金基体在暴露后期的腐蚀速率。

关键词 材料失效与保护, 镁-铝合金, β 相, 大气腐蚀, 电化学阻抗谱

分类号 TG172

文章编号 1005-3093(2010)03-0245-09

Effect of β Phase on the Initial Atmospheric Corrosion Behaviour of the Magnesium-Aluminum Alloys by *in-situ* Electrochemical Impedance Spectra

JIA Ruiling² ZHAI Xiwei² YAN Chuanwei^{1**} WANG Fuhui¹

1.State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2.Key Laboratory for Superalloy Materials of Inner Mongolia, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50571105.

Manuscript received November 27, 2009; in revised form March 9, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23921875, E-mail: cwyan@imr.ac.cn

ABSTRACT The *in-situ* electrochemical impedance spectrum measurements were conducted to investigate the early stage of the atmospheric corrosion behavior of the magnesium alloys with different volume fractions of β phase. The results indicated that β phase played a key role in the course of atmospheric corrosion of the magnesium alloys that was induced by NaCl particles centralized in the early time period. During the early ten hours the magnesium alloys with high volume fraction β phase had a bigger charge-transfer resistance, showing a better corrosion resistance. This phenomenon could be attributed to the better corrosion resistance of β phase. However, a faster corrosion occurred for the magnesium alloys with high volume fraction β after ten hours when the β phases were broken and the charge-transfer resistance dropped dramatically due to the high concentration of Cl^- . As the exposure time prolonged, the protective function of the corrosion product films in Mg-3Al alloy was significantly better than those in the other two alloys as they helped slow down the corrosion rate of magnesium alloys with less volume fraction β phase.

KEY WORDS materials failure and protection, magnesium-aluminum alloy, β phase, atmospheric corrosion, electrochemical impedance spectroscopy

金属的大气腐蚀是薄液膜下的电化学过程, 传统

的电化学分析方法难以对这种微量的电解质体系进行测量, 其中最大的困难在于薄液膜下溶液的欧姆降很大, 并且电流 (电位) 在工作电极表面分布不均匀。参比电极里离子 (如 Cl^-) 的微量污染, 也会给薄液膜这种微量体系带来干扰, 给测量带来较大的误

* 国家自然科学基金 50571105 资助项目。

2009 年 11 月 27 日收到初稿; 2010 年 3 月 9 日收到修改稿。

本文联系人: 严川伟, 研究员

差^[1]。而电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectral, EIS) 方法对被测体系的扰动很小并能获得较多的信息, 经常用于电极过程动力学的机理研究^[2-6]。通过对 EIS 特征谱的分析, 可以建立电极腐蚀过程的物理模型。近年来电化学阻抗谱对于薄液膜条件下金属腐蚀机理的研究也有较好的运用。日本 Nishikata 等^[7-10] 研究了不锈钢、铜等金属在不同厚度薄液膜下的阻抗谱发现, EIS 同样可以评估大气腐蚀的腐蚀速率。Cheng 等^[11] 也采用电化学阻抗谱研究了铝合金在薄液膜下的腐蚀。但目前电化学阻抗谱在大气腐蚀方面的研究工作仅限于连续水膜的研究, 没有对存在污染微粒时, 污染微粒吸水潮解使部分水膜覆盖, 引起腐蚀发生的全过程进行电化学阻抗谱研究。

镁合金的微观结构与相组成对其腐蚀行为的影响主要集中于研究第二相的作用。有研究^[12] 认为镁铝合金中第二相 β 相能够阻止腐蚀的继续进行, 有利于提高耐蚀能力。而持相反观点的研究者^[13] 认为 β 相作为阴极相促进了阳极反应速度。Song 等^[14-16] 的系列工作发展和完善了第二相理论。比如, 通过研究由普通铸造方式得到的 AZ21(α 相)、AZ501(β 相) 和 AZ91(α 相 + β 相) 在 1 mol/L 氯化钠溶液中的腐蚀行为, 不但测出腐蚀速率按照 AZ501 < AZ21 < AZ91 增加, 而且首次提出 β 相的两个不同作用: 当 β 相在 α 相上以较小的体积分数在晶间沉淀时, β 相主要作为电偶阴极加速基体 α 相的腐蚀; 如果 β 相体积分数比较高时, β 相可以作为阴极羁绊抑制合金的整体腐蚀。而当腐蚀环境由连续水溶液环境变更为非连续水膜覆盖下的大气腐蚀环境, 关于 β 相对镁-铝合金腐蚀行为影响的研究则鲜见报道。

由于非连续水膜覆盖下的金属的电化学阻抗很大, 所以本实验利用可以测量高阻阻抗的 1260 阻抗/增益相位分析仪与 1296 介电界面仪测量不同体积分数 β 相的镁合金从 NaCl 盐粒吸水开始, 到试样表面形成连续腐蚀产物的阻抗谱, 以探索采用原位阻抗研究非连续水膜覆盖下镁合金初期大气腐蚀的可行性。并了解不同体积分数 β 相的镁合金由 NaCl 盐粒诱发的初期大气腐蚀的发生、发展历程以及 β 相对镁合金初期大气腐蚀速率的影响, 以期揭示 β 相对镁合金初期大气腐蚀的作用机制。

1 实验方法

制备合金的原料选用纯 Mg(纯度为 99.99%) 和纯 Al(纯度 99.97%), 向纯 Mg 中分别添加不同质量分数的纯 Al(3.4%, 9.3%, 20.7%)。在型号为 SG5-10 电阻坩埚炉中熔炼。为防止熔炼过程中 Mg 发生燃烧, 通入 N_2 和 SF_6 气体进行保护, 气体流量分别为

5 L/min 和 30 mL/min。加热至 730 °C 机械搅拌均匀, 保温 30 min 后倒入金属模具中自然冷却。所得 3 种不同 Al 含量的铸态合金分别称为 Mg-3Al、Mg-9Al 与 Mg-21Al。

电化学阻抗测量采用双电极体系, 测试原理如图 1 所示。将同种材料制成的两个尺寸相同的试样作为两电极, 两者间距控制在 100 μ m 左右, 并做绝缘处理, 两电极分别引出导线。每个电极工作面积大约为 0.1 cm^2 。封装试样经室温干燥 24 h 后, 试样表面重新打磨抛光, 并清洗干燥。采用型号为 100 型的电动气溶胶喷雾器, 将浓度为 10% 的 NaCl 乙醇水溶液喷雾, 沉积在试样表面。之后将沉积有盐粒的试样放入自制的密闭容器中, 通过水浴控制容器内的湿度达到 100%。

电化学阻抗测量仪器采用 Solartron 公司 1260 阻抗/增益相位分析仪与 1296 介电界面仪进行。激励信号的幅值为 10 mV, 测量的频率范围为 100 kHz-10 mHz。实验前用万用表测量两电极之间的电阻, 确保两电极之间处于绝缘状态。每种合金的电化学阻抗重复测量 3 次。测试软件为 Smart(Solartron), 拟合软件采用 ZSimpWin 软件。

2 结果

2.1 Mg-3Al 合金的电化学阻抗谱

表面沉积有 NaCl 盐粒的镁合金放入 100% RH 环境中, 合金表面会自发形成微液滴, NaCl 液滴水解成为电解质薄液膜的过程一直处于非稳定的动态过程。经观察发现暴露 30 min 后, 镁合金试样表面大多为水膜覆盖, 使得电极系统依赖水膜而导通。图 2 为表面沉积有 NaCl 盐粒的 Mg-3Al 合金在 100% RH 环境中腐蚀不同时间后的电化学阻抗谱。可见, 在暴露最初的时间里, Mg-3Al 合金的电化学阻抗谱在高频端表现为一个半径较大的容抗弧, 但随着暴露时间的延长, 容抗弧半径不断减小(图 2a)。在低频端的一段弧可能是系统不稳定引起的。暴露时间超过 5 h, 在低频端开始出现一段扁平的容抗弧, 10 h 和 12 h 的高频容抗弧继续缩小, 而低频扁弧半径略有增加(图 2c)。随着腐蚀时间的进一步延长, 高频容抗弧半径继

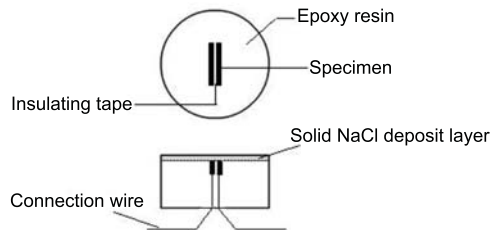


图 1 电化学阻抗测量中使用的两电极示意图

Fig.1 Schematic diagram of two-electrode cell, top view (upper) and side view (lower)

续缩小, 低频末端出现了扩散阻抗现象 (图 2e 和 2g)。Mg-3Al 合金阻抗谱的变化趋势, 可以反映腐蚀发展的基本历程。在暴露前, Mg-3Al 合金表面的氧化

膜相对完整, Nyquist 图的高频容抗弧反映了电极/电解液溶液两相界面的双电层电容及电荷传输过程。随着暴露时间的增加, NaCl 引发腐蚀, 使电极表面氧化

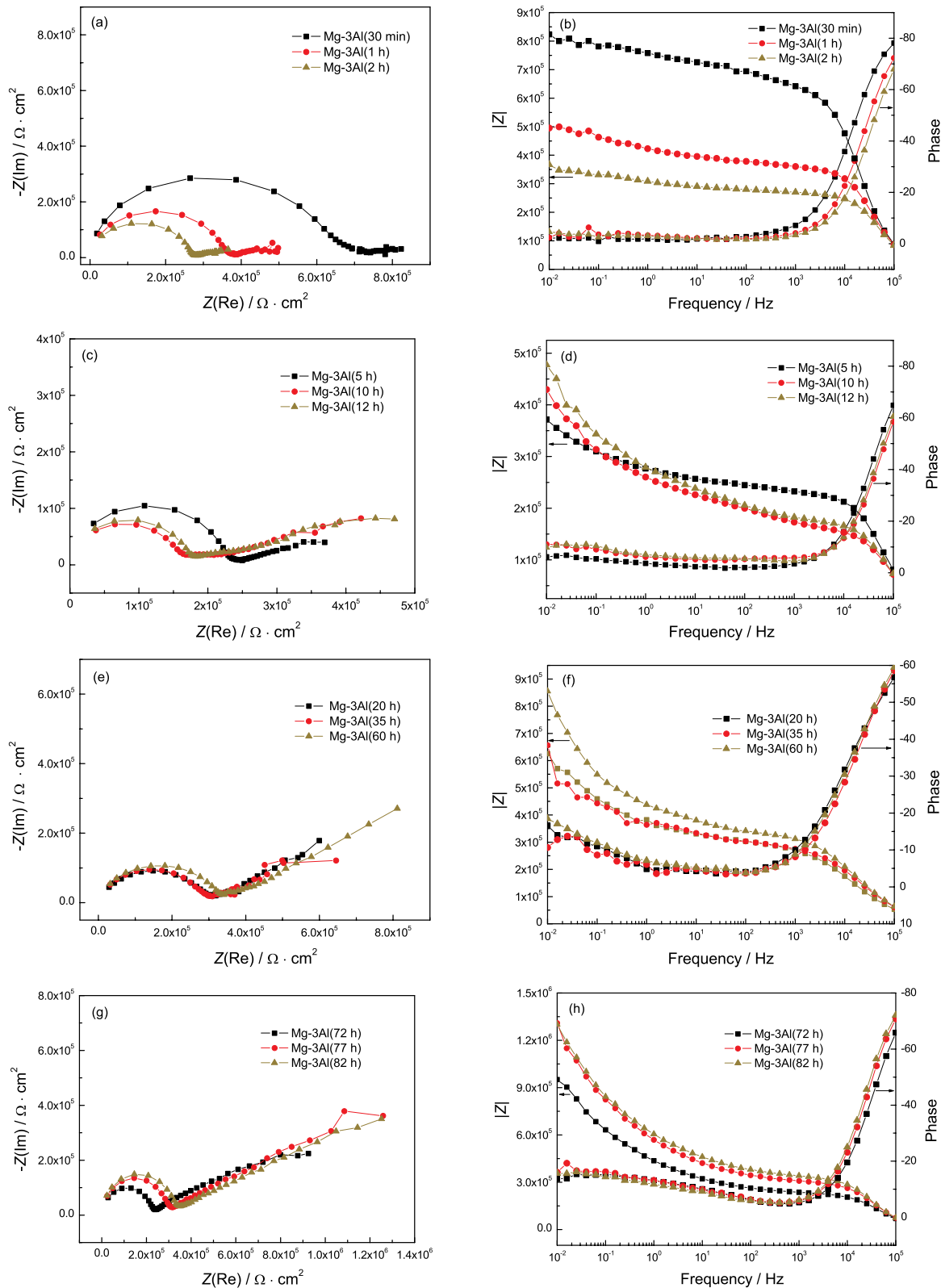


图 2 在 100%RH 由 NaCl 诱发的 Mg-3Al 合金大气腐蚀的 electrochemical impedance Nyquist 图 (左) 和 Bode 图 (右)
Fig.2 Experimental Nyquist plots (left) and corresponding Bode plots (right) of Mg-3Al alloy exposure to atmosphere with 100%RH

膜破坏,薄液膜会侵蚀基体,导致高频容抗弧半径缩小。中低频扁弧反映了腐蚀产物膜的膜电阻和膜电容。随着腐蚀产物的不断增多,腐蚀产物膜起到一定的保护作用,使得中低频对应的扁弧半径略有增加。当腐蚀产物在电极表面不断生成并向外缓慢迁移时,粒子扩散步骤在阻抗谱上对应为低频末端出现的扩散尾(图 2g)。

2.2 Mg-9Al 合金的电化学阻抗谱

图 3 为表面沉积有 NaCl 盐粒的 Mg-9Al 合金在 100% RH 的环境中暴露不同时间的电化学阻抗谱。可见,该合金在腐蚀早期表现出与 Mg-3Al 合金相似的阻抗谱特征,即高频端为一个半径较大的半圆,低频端为一段扁平弧,同样表明此时系统尚未稳定。并且高频容抗弧半径随暴露时间的延长而不断减小(图 3a)。在腐蚀 5 h 后,高频容抗弧半径随暴露时间延长略有增加。中低频端也表现为一个压缩的扁弧,表明存在明显的弥散效应。在 12 h 后,低频端出现了扩散尾(图 3c),这与 Mg-9Al 合金表面腐蚀产物不断生成并向外迁移相关。72 h 后阻抗谱出现了高频相移(图 3e),高频相移容易出现在低电导率的介质中,一般认为高频相移是由测量电路中的杂散电容引起的^[17]。但 72 h 后阻抗谱的低频端的扩散现象不再明显。

2.3 Mg-21Al 合金的电化学阻抗谱

图 4 为表面沉积有 NaCl 盐粒的 Mg-21Al 合金在 100% RH 环境中腐蚀不同时间的电化学阻抗谱。可见,与 Mg-3Al 和 Mg-9Al 合金相似,随着暴露时间的延长高频容抗弧半径产生了收缩。中低频的容抗弧半径随暴露时间的延长有明显的增加(图 4c, 4e),相应的频率-相角图上出现一个明显的时间常数(图 4f, 4g)。但暴露 77 h 后,中低频容抗弧半径又明显变小。随着暴露时间的延长,阻抗谱上同样出现了明显的扩散尾(图 4e, 4g),扩散现象与腐蚀产物的生成/迁移过程相关。

2.4 等效电路的建立

大气腐蚀过程本质上是电化学过程,与水溶液腐蚀类似,存在以下几个基本的物理过程:即界面处的电荷转移反应、表面氧化膜(或腐蚀产物膜)对交流信号的响应过程和物质的扩散过程等。根据镁合金的阻抗谱特征,不同腐蚀阶段可以分别建立等效电路。图 2-图 4 所示的电化学阻抗谱,高频容抗弧对应电极/电解液两相界面的双电层电容及电荷转移过程。中低频的容抗弧则对应腐蚀产物膜的电容和电阻。图 2-图 4 所示的 Bode 图表明电阻元件与电容元件之间为并联关系^[17],因此可以建立如图 5 的等效电路 I 和图 6 的等效电路 II。在暴露之初的几小时内,以盐粒水解并引发腐蚀为主,这样在局部形成腐蚀产物,

对应为图 5 所示的等效电路 I。随着暴露时间的延长,腐蚀产物不断形成并向外迁移,对应在阻抗谱的低频端出现扩散时,则可以建立图 6 所示的等效电路 II。具有不同体积分数 β 相的镁合金,比较它们的电化学阻抗谱发现,阻抗谱形态相似,变化趋势基本一致,因此 3 种镁合金均采用图 5 和图 6 的等效电路进行数据拟合。等效电路中的 R_s 为薄液膜电阻, R_t 为电化学反应的电荷转移电阻, R_f 为腐蚀产物膜的电阻, C_t 为对应电极/电解液的双电层电容, C_f 为腐蚀产物膜的双电层电容, Z_T 表示扩散过程引起的阻抗。

2.5 镁合金的阻抗拟合结果

为了便于比较不同镁合金在相同暴露时间段的腐蚀特征,去掉体系不够稳定时的数据(30 min、1 h),将 2-82 h 对应拟合的电荷转移电阻与时间 ($R_t - t$) 曲线及腐蚀产物膜电阻与时间 ($R_f - t$) 曲线分别绘制于同一坐标,如图 7 所示。由 $R_t - t$ 曲线(图 7a)可见,在最初的 10 h,3 种镁合金的电荷转移电阻 R_t 随暴露时间延长均呈下降趋势。其中 Mg-3Al 合金的变化比较小, Mg-21Al 合金的 R_t 减小比较明显, Mg-9Al 合金的 R_t 减小最明显。这是由于 Mg-9Al 与 Mg-21Al 合金中 β 相体积分数较高,而 β 相中 Al 元素含量较高,因此暴露之前它们表面已经形成比较连续的氧化膜,氧化膜较好的保护作用使得暴露的几小时内 R_t 值明显高于 Mg-3Al 合金的 R_t 值。这是由于 Mg-21Al 中 β 相的体积分数较高, β 相相对于基体更耐蚀,因此水解的 NaCl 在突破 β 相时遇到相对较大的阻力。但暴露时间达到 12 h 后, Mg-21Al 合金的 R_t 值明显降低,而 Mg-3Al 合金的 R_t 值明显增加, Mg-9Al 合金的 R_t 值在波动中有所上升。这表明 β 相一旦被突破, Mg-21Al 合金将由于其自身的相结构特点,电极电位较高的 β 相将作为阴极,而 α -Mg 作为阳极发生微电偶腐蚀^[18],因此其腐蚀速率明显加快。

根据 $R_f - t$ 曲线的特点分为 3 个特征区(图 7b 上标出的 I-III)。2-10 h 为第 I 区,在该区 Mg-21Al 合金腐蚀产物膜电阻 R_f 逐渐增加,因为其早期形成的腐蚀产物中 Al 元素较高,相对于 Mg 的腐蚀产物具有更好的保护作用。10-72 h 为第 II 区,该区 Mg-21Al 合金的 R_f 值相比 I 区 R_f 的平均值有所降低,这是由于 Mg-21Al 合金的腐蚀产物发生迁移,降低了腐蚀产物膜的均一性与致密度,从而表现为阻值降低。Mg-9Al 合金的 R_f 值在波动中逐渐上升,是由于 Mg-9Al 合金在此阶段经历了腐蚀产物生成与向外迁移相伴的腐蚀过程,直到较多的腐蚀产物生成后, R_f 值才有较明显的上升。Mg-3Al 合金的 R_f 值比 I 区

的 R_f 值略有增加, 表明其表面生成腐蚀产物的过程比较慢。72 h 之后的腐蚀为第Ⅲ区, Mg-3Al 合金的 R_f 值上升比较明显, 表明 Mg-3Al 合金形成的腐蚀

产物膜具有更好的保护性。

综合 R_t 及 R_f 值随时间变化结果可知, 含有不同体积分数 β 相的镁合金初期大气腐蚀及形成腐蚀

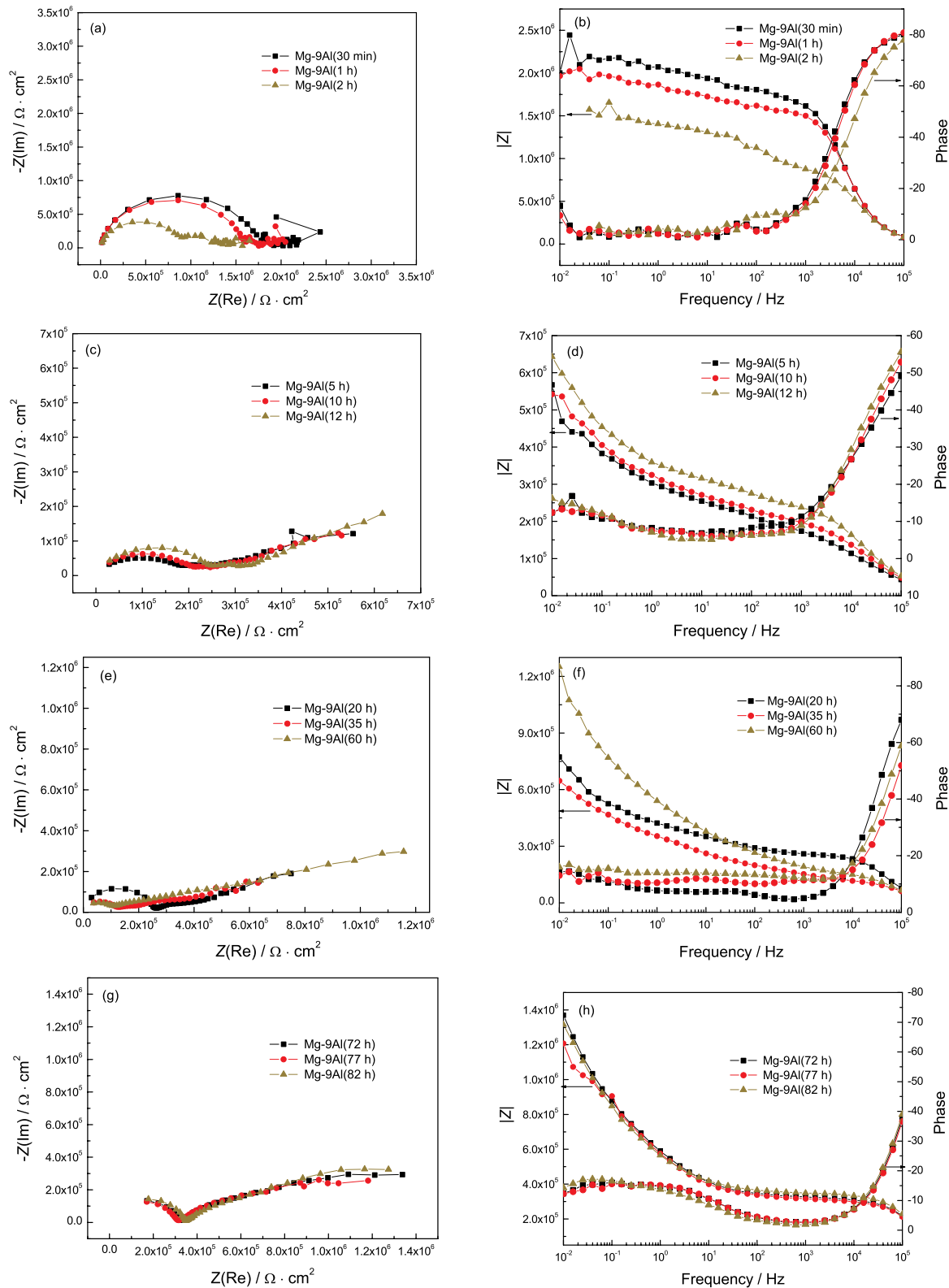


图 3 在 100%RH 由 NaCl 诱发的 Mg-9Al 合金大气腐蚀的电化学阻抗 Nyquist 图(左)和 Bode 图(右)
Fig.3 Experimental Nyquist plots (left) and corresponding Bode plots (right) of Mg-9Al alloy exposure to atmosphere with 100%RH

产物膜的过程存在差异。Mg-3Al 合金的腐蚀是个“温和腐蚀”的过程，腐蚀持续进行，由于腐蚀产物形成的速度比较均匀，发生迁移机会小，所以形成的

腐蚀产物堆垛有序，堆积到一定程度后会具有很好的保护作用。Mg-21Al 合金的 β 相在腐蚀最初能起到阻碍腐蚀的作用，一旦基体表面的 β 相被突破，

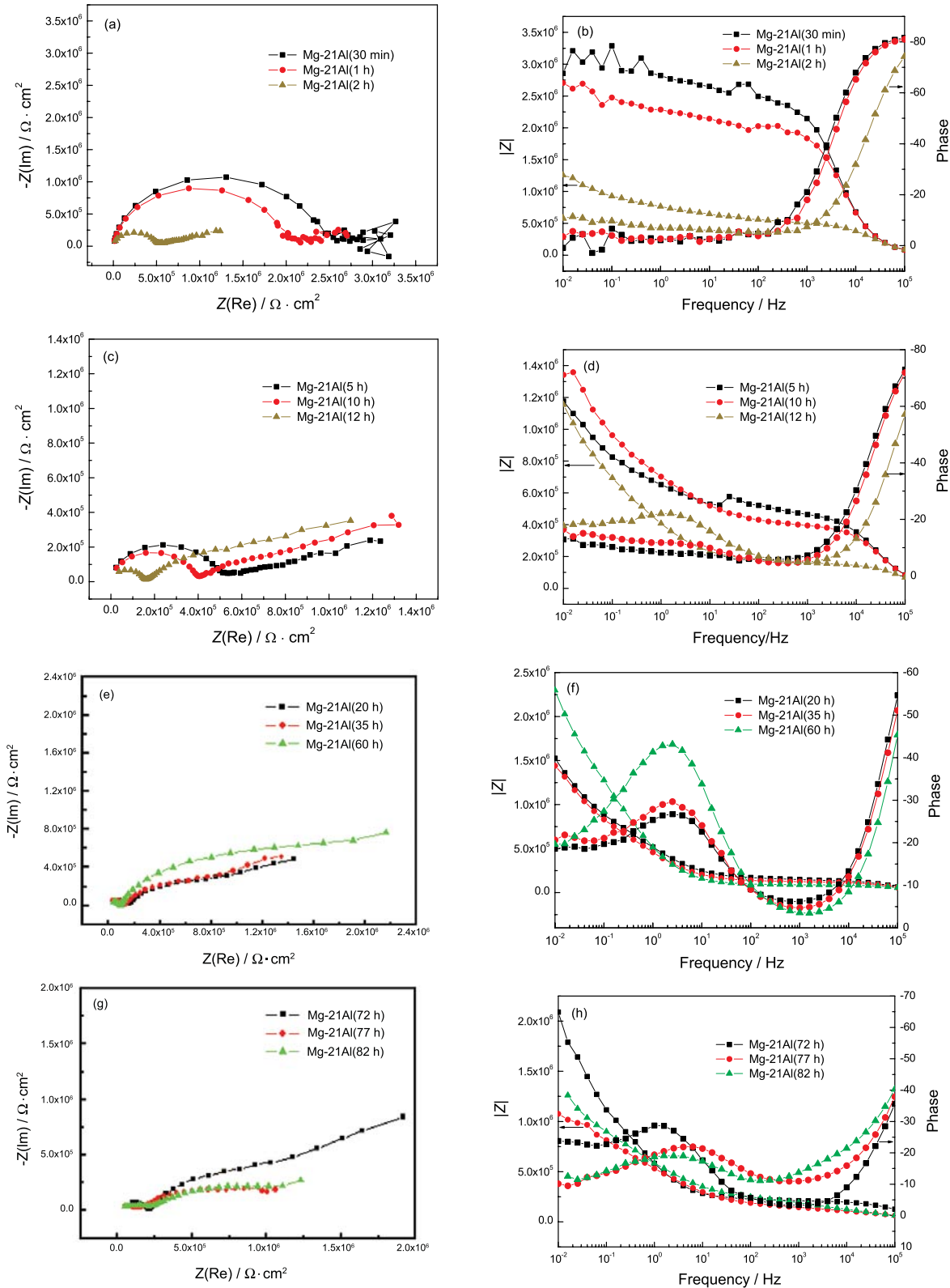


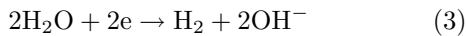
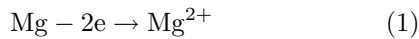
图4 在100%RH由NaCl诱发的Mg-21Al合金大气腐蚀的 electrochemical impedance Nyquist图(左)和Bode图(右)
Fig.4 Experimental Nyquist plots (left) and corresponding Bode plots (right) of Mg-21Al alloy exposure to atmosphere with 100%RH

Mg-21Al 合金的腐蚀速率加快。随着腐蚀进行到第 II 区, Mg-21Al 合金新生成的腐蚀产物向蚀坑外迁移, 将引起腐蚀产物的分布改变, 由原来厚度方向增长转变为向周围散落, 所以其腐蚀产物膜电阻值有所下降。Mg-9Al 合金的腐蚀速度介于 Mg-3Al 合金与 Mg-21Al 合金之间。

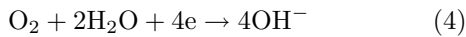
3 讨论

3.1 腐蚀过程分析

金属大气腐蚀的反应过程通常属于吸氧反应, 往往由氧的扩散过程和基体的电化学反应这两个环节来控制。这是因为表面液膜很薄, 氧气容易达到合金表面, 而氧的平衡电位又较氢正, 所以金属在有氧存在的薄液膜中首先发生氧的去极化腐蚀。但当液膜未完全形成时, 氧的阴极去极化过程就受到阻滞, 加之盐粒优先吸水, 盐粒沉积的位置 Cl^- 浓度很高, 首先发生阳极溶解的过程, 对应的阴极反应为析氢反应(即图 7b 中 I 区), 电化学过程如下:



当薄液膜在合金表面完全铺展后, 氧通过液膜达到金属表面的速度很快, 并得到不断的补充, 液膜越薄, 扩散速度越快, 阴极氧去极化过程愈有效, 所以在液滴二次铺展的区域氧的供应非常充足。此时阴极反应为氧的去极化反应:



表面的 Mg^{2+} 和 OH^- 逐渐结合形成具有一定保护性的腐蚀产物膜, 氧在腐蚀产物膜中的扩散相对受阻, 大多盐粒已经消耗, 所以 3 种镁合金在此阶段的腐蚀速度有所减缓(对应图 7b 中 II 区)。如果金属表面能够形成相当致密的腐蚀产物层, 相比于基体的电化学反应, 氧的扩散要缓慢得多的情况下, 阻抗谱应表现出明显的扩散现象。镁合金在有 NaCl 盐粒存在的情况下生成的腐蚀产物膜非常疏松, 氧在其中的扩散相对比较容易, 所以 3 种镁合金原位阻抗谱上的扩散尾应对应应为腐蚀产物的迁移信息。因此第 II 阶段反应的控制环节仍是基体的电化学反应, 并非受氧的扩散控制。

第 III 阶段的腐蚀, 为 O_2 和 H_2O 穿越腐蚀产物膜继续侵蚀基体的过程。这一阶段基体腐蚀的快慢主要决定于腐蚀产物膜的保护性。由作者之前的研究结果^[18]可知镁合金中 β 相的体积分数越高, 腐蚀产物膜越疏松, O_2 和 H_2O 容易穿越腐蚀产物膜进入

基体界面。基体腐蚀后生成的腐蚀产物向孔外迁移时, 进一步导致腐蚀产物膜的缺陷和疏松。这个非良性循环的过程, 是导致 3 种镁合金在第 III 阶段腐蚀存在差异的主要原因。

3.2 腐蚀模型

Mg-21Al 合金在暴露 10 h 后, 腐蚀速度开始超

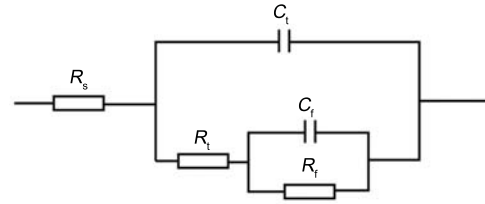


图 5 等效电路 I

Fig.5 Equivalent circuit I

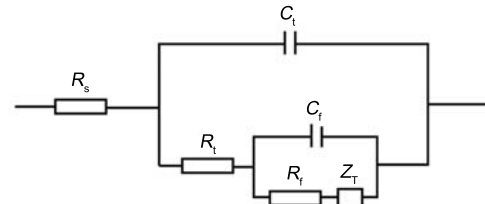


图 6 等效电路 II

Fig.6 Equivalent circuit II

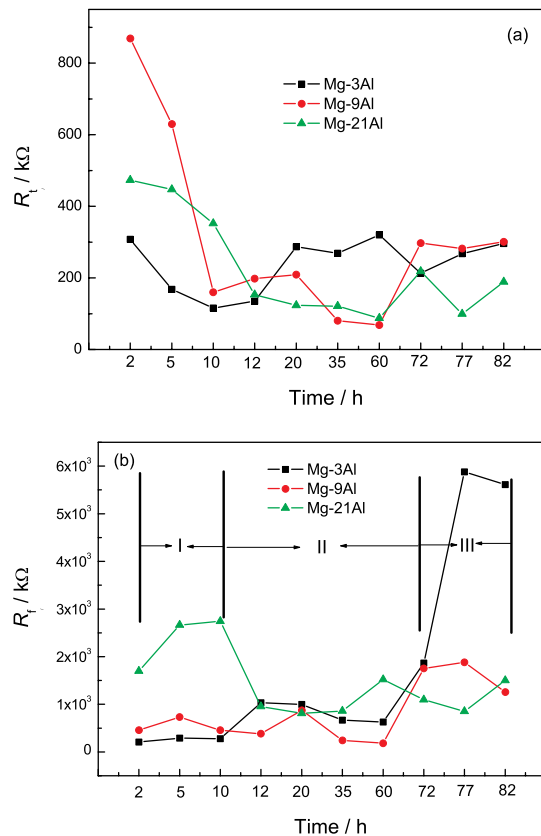


图 7 在 100%RH 由 NaCl 诱发 3 种镁合金大气腐蚀的 R_t-t 曲线 (a) 与 R_f-t 曲线 (b)

Fig.7 Curves of R_t-t (a) and R_f-t (b) of three magnesium alloys exposure to atmosphere with 100%RH

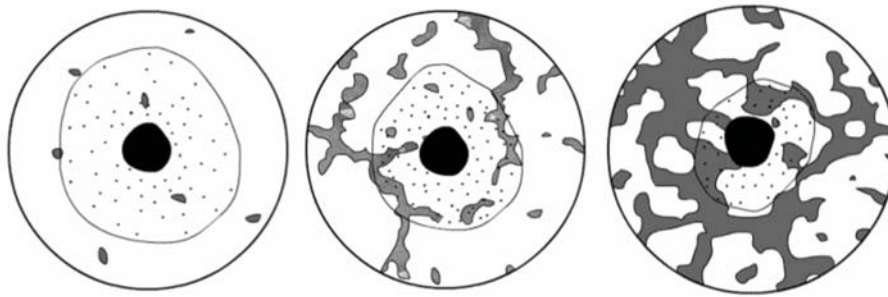


图8 NaCl液滴在3种镁合金表面铺展示意图

Fig.8 Schematic of spreading of a NaCl droplet on surface of (a) Mg-3Al, (b) Mg-9Al and (c) Mg-21Al

过 Mg-3Al 和 Mg-9Al 合金的腐蚀速度, 这归因于合金本身的相结构。曾有研究^[19]表明, 随着镁铝合金中析出第二相(β 相)体积分数的增加, 固液界面之间的接触角变大, 镁合金对溶液的润湿性降低, 加之 NaCl 液滴的二次铺展范围与 NaCl 盐粒的尺寸有关^[20]。据此, 可采用图 8 来描述 NaCl 液滴在 3 种镁合金表面的铺展状况。假设对于同样尺寸的 NaCl 盐粒, 吸水变为液滴后向周边扩展, 由于 3 种镁合金对 NaCl 液滴的润湿性随 β 相的增加而减小, 因此 NaCl 液滴在 Mg-3Al 合金表面的铺展范围最大, 在 Mg-9Al 合金表面的铺展范围居中, 在 Mg-21Al 合金表面铺展范围最小。液滴铺展范围越小, 单位面积上电解液浓度越高, 高浓度的电解液很容易突破表层 β 相的阻挡, 加速合金微电偶腐蚀的发生, 这无疑会加快 Mg-21Al 合金的腐蚀速度。

4 结 论

1. 原位阻抗谱可用于揭示由 NaCl 诱发的镁合金初期大气腐蚀。在早期的 10 h 内, β 相体积分较高的 Mg-21Al 合金由于 β 相相对耐蚀电荷转移电阻比较大, 腐蚀速率较慢, 但高浓度的 Cl^- 很容易突破 β 相的阻碍, 使得之后的腐蚀速率明显加快。

2. 腐蚀产物膜的保护性影响镁合金的腐蚀速率。随着暴露时间的延长, β 相体积分较高的 Mg-21Al 合金的低频容抗弧半径逐渐减小, 表明腐蚀产物膜的保护性逐渐变弱。由于基体继续发生微电偶腐蚀使其电荷转移电阻逐渐降低。而 β 相体积分较少的 Mg-3Al 合金的膜电阻值随着暴露时间的延长明显增加, 表明腐蚀产物膜的保护性优于 β 相体积分较高的镁合金, 这将有助于减缓其之后的腐蚀速率。

参 考 文 献

1 WANG Jun, HAN Wei, LI Hongxi, WANG Zhenyao, Review on electrochemical methods for atmospheric corrosion research, *Corrosion Science and Protection Technology*, **14**(6), 334(2002)
(汪 俊, 韩 薇, 李洪锡, 王振尧, 大气腐蚀电化学研究方法现状, *腐蚀科学与防护技术*, **14**(6), 334(2002))

2 K.Darowicki, Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, **37**(6), 913(1995)
3 K.Darowicki, S.Krakowiak, P.Slepski, Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **49**, 2909(2004)
4 S.Krakowiak, K.Darowicki, P.Slepski, Impedance of metastable pitting corrosion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **33**, 575(2005)
5 K.Darowicki, S.Krakowiak, P.Slepski, The time dependence of pit creation impedance spectra, *Electrochemistry Communications*, **6**, 860(2004)
6 D.Li, Y.Hu, B.L.Guo, Study on the evaluation of localized corrosion of 2024T3 aluminum alloy with EIS, *Materials Science Engineering A*, **280**, 173(2000)
7 A.Nashikata, Y.Yamashita, H.Katayama, T.Tsuru, A.Usami, K.Tanabe, H.Mabuchi, An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cycle wet-dry condition, *Corrosion Science*, **37**(12), 2059(1995)
8 A.Nashikata, Y.Ichihara, T.Tsuru, An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study, *Corrosion Science*, **37**(6), 897(1995)
9 R.P.Vera Crue, A.Nashikata, T.Tsuru, AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment, *Corrosion Science*, **38**, 1397(1996)
10 A.Nashikata, Y.Ichihara, T.Tsuru, Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer, *Electrochimica Acta*, **41**, 1057(1996)
11 Y.L.Cheng, Z.Zhang, F.H.Cao, J.F.Li, J.Q.Zhang, J.M.Wang, C.C.Nan, A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers, *Corrosion Science*, **46**, 1649(2004)
12 N.Peberé, C.Riea, F.Dabosi, Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **35**, 555(1990)
13 S.K.Das, L.A.Davies, High performance aerospace alloys via rapid solidification processing, *Materials Science Engineering*, **10**, 98(1998)
14 G.L.Song, A.Atrems, M.Dargusch, Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D, *Corrosion Science*, **41**, 249(1999)

- 15 G.L.Song, A.Atrens, X.L.Wu, B.Zhang, Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride, *Corrosion Science*, **40**(10), 1769(1998)
- 16 G.L.Song, A.Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials*, **1**(1), 11(1999)
- 17 CAO Chunan, ZHANG Jianqing, *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 1st edition (Beijing, Science Press, 2002)
(曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论, (北京, 科学出版社, 2002))
- 18 R.L.Jia, C.W.Yan, F.H.Wang, Influence of Al content on the atmospheric corrosion behaviour of magnesium-aluminum alloys, *Journal of Materials Science & technology*, **25**(2), 225(2009)
- 19 WAN Ye, Investigation of atmospheric corrosion of metal by different pollutants, PhD thesis, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2005
(万 晔, 污染因素对金属大气腐蚀的影响机理研究, 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 2005)
- 20 Z.Y.Chen, D.Persson, C.Leygraf, Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-effect of CO₂ and SO₂, *Corrosion Science*, **50**(1), 111(2008)