

温度变化对 TiAlCN 涂层耐蚀性和钝化膜性能的影响

张而耕, 王林林, 梁丹丹*, 陈强, 周琼, 黄彪

(上海应用技术大学, 上海物理气相沉积 (PVD) 超硬涂层及
装备工程技术研究中心, 上海 201418)

摘要: **目的** 研究不同温度的 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 TiAlCN 涂层耐腐蚀性能的变化, 并进一步探究温度对涂层表面钝化膜性能的影响。 **方法** 采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 表征涂层的微观形貌和物相组成; 通过动电位极化、电化学阻抗谱实验评估 TiAlCN 涂层的耐腐蚀性; 进一步, 先通过恒电位极化使涂层表面生成稳定的钝化膜, 再利用 X 射线光电子能谱仪和 Mott-Schottky 测试探究钝化膜结构和半导体性质。 **结果** TiAlCN 涂层表面存在凹坑、颗粒和针孔, 截面呈现出明显的柱状晶结构; 涂层为面心立方结构, 主要由 TiC、TiN 相组成; 随着温度的升高, 腐蚀电流密度及钝化电流密度增加, 容抗弧直径减小, 涂层的耐蚀性降低; TiAlCN 涂层钝化膜的主要成分为 Al_2O_3 和 TiO_2 , 且二者含量随着温度的升高而减小。在 20 °C 和 80 °C 的温度条件下, TiAlCN 涂层的钝化膜表现出 n 型半导体性质, 且钝化膜的施主密度值从 $1.14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $3.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 钝化膜的保护能力降低。 **结论** 温度对 TiAlCN 涂层的耐腐蚀性有显著影响, 高温会降低钝化膜的致密性及增加施主密度, 使钝化膜的保护性降低, 从而降低涂层的耐蚀性。

关键词: TiAlCN 涂层; 温度; 耐蚀性; 钝化膜; 半导体性能; 施主密度

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)18-0091-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.18.007

Effect of Temperature on Corrosion Resistance and Passive Film Properties of TiAlCN Coatings

ZHANG Ergeng, WANG Linlin, LIANG Dandan*, CHEN Qiang, ZHOU Qiong, HUANG Biao

(Shanghai Engineering Research Center of Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and
Equipment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: Mechanical parts are easy to fail under the action of high temperature and corrosion environment, physical vapor deposition coatings can be used to improve the surface performance of these parts and increase their service life. The corrosion

收稿日期: 2023-09-22; 修订日期: 2024-01-25

Received: 2023-09-22; **Revised:** 2024-01-25

基金项目: 上海市优秀技术带头人计划 (22XD1434500); 校协同创新项目 (XTCX2022-24); 引进人才科研经费 (YJ2022-31); 国家自然科学基金 (51901138); 上海市自然科学基金 (20ZR1455700)

Fund: Program of Shanghai Technology Research Leader (22XD1434500); Collaborative Innovation Foundation (XTCX2022-24); Initial Funding of Scientific Research for the Introduction of Talents (YJ2022-31); National Natural Science Foundation of China (51901138); Shanghai Natural Science Foundation (20ZR1455700)

引文格式: 张而耕, 王林林, 梁丹丹, 等. 温度变化对 TiAlCN 涂层耐蚀性和钝化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(18): 91-99.

ZHANG Ergeng, WANG Linlin, LIANG Dandan, et al. Effect of Temperature on Corrosion Resistance and Passive Film Properties of TiAlCN Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(18): 91-99.

*通信作者 (Corresponding author)

resistance of coatings is related to their passivation performance. Thereinto, the temperature plays a key role in the passivation performance of the materials, thus tuning their corrosion rate. This work studies the change of corrosion resistance of TiAlCN coatings in the 3.5 wt.% NaCl solution at various temperature and further reveals the mechanism that how the temperature affects the corrosion resistance and passive film properties.

Based on the cathode arc technique, a TiAlCN coating was deposited on a 316 stainless steel substrate with a dimension of $\phi 8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. In order to improve the binding force between the coating and the substrate, the coating was designed into a composite structure, and the bottom layer TiN and the transition layer TiAlN were successively deposited between the outer layer TiAlCN and the substrate. The micromorphology and phase constituent of the coating were detected by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). Open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), dynamic potentiodynamic polarization, potentiostatic polarization and Mott-Schottky tests were carried out on the coating with platinum electrode as auxiliary electrode and saturated silver chloride electrode as reference electrode in 3.5wt.% NaCl solution by electrochemical workstation. The corrosion behavior of the coating and semiconducting properties of the passive film at different temperature (20, 40, 60, 80 °C) were studied. Among them, the polarization potential of the potentiostatic polarizations was selected in the passivation interval of the dynamic potential polarization curve. In the electrochemical experiment, the water bath crucible was utilized to maintain the electrolyte at the corresponding polarization temperature. In addition, X-ray photoelectron spectrometer was adopted to characterize the chemical distribution of the passive film formed on the TiAlCN coating.

There were pits, particles and pinholes on the surface of the TiAlCN coating, with a typical columnar crystal structure. In addition, the coating was in a face-centered cubic structure, which composed of TiC and TiN phases. Meanwhile, the corrosion current density and the passivation current density increased, and the diameter of capacitive arc decreased, and the corrosion resistance of the coating decreased with the increase of temperature. The pitting potential of 316 stainless steel and the TiAlCN coating decreased with the increase of temperature, indicated that the pitting sensitivity of both increased. Meanwhile, the main components of the passive film were Al_2O_3 and TiO_2 , which decreased with the increase of temperature. As the temperature raised from 20 °C to 80 °C, the passive film of the TiAlCN coating exhibited n-type semiconducting properties. Also, the donor density of the passive film increased from $1.14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $3.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, indicated that the defects of the passive film increased, which was conducive to the erosion of corrosive ions, resulting in the worst protection ability of the passive film.

Consequently, high temperature has a significant effect on the corrosion resistance of TiAlCN coatings by loosening the passive film and increasing the carrier density, which worsens the protectiveness of the passive film and the anti-corrosion capacity of the coating.

KEY WORDS: TiAlCN coating; temperature; corrosion resistance; passive film; semiconducting properties; donor density

随着科技的发展,机械行业对零部件性能的要求越来越高。在一些恶劣工况下,如高温和腐蚀的综合工作环境中,零部件易损坏,使服役寿命大大缩减。为了提高零件在恶劣工况下的耐久性,研究者通过物理气相沉积(PVD)涂层来提高零件的表面性能。PVD涂层不仅能够提高工件的耐腐蚀性,而且赋予工件表面高的硬度及良好的耐磨性。其中,碳化物和氮化物涂层因具有较高的化学惰性,阻碍了界面腐蚀,常被用作工件表面涂层,以此提高工件的耐腐蚀性能^[1-2]。还有研究表明,涂层的耐蚀性与钝化性能有关。因为钝化过程实际上是在表面形成保护性氧化层,该氧化层能够限制腐蚀性离子向基体扩散,从而降低腐蚀速度^[3]。电解液温度、pH值、钝化时间等不同参数都会影响钝化特性,从而影响材料的耐腐蚀性。Oje等^[4]研究了 Cr_2O_3 涂层在不同温度条件下的腐蚀行为及钝化膜的半导体性能。研究发现,温度升高会破坏涂层

表面形成的钝化膜,降低涂层的耐腐蚀性。在类似的研究中,Li等^[5]研究了Ni基合金在碳酸氢盐/碳酸盐缓冲溶液中钝化膜的半导体性能。研究表明,Ni基合金钝化层的载流子密度随着pH值的增加而降低,从而增强了材料的抗腐蚀能力。

TiCN、TiAlN涂层是在TiN涂层的基础上发展而来的,因其具有优异的性能而受到了广泛关注。TiCN涂层中惰性非晶碳的形成,能够降低涂层的孔隙率,提高涂层的结构致密度,增强涂层的耐蚀性^[6]。相较于TiN涂层,Al元素的掺杂能够明显改善TiAlN涂层的钝化行为,使耐腐蚀性显著增强^[7]。因此,C元素和Al元素的引入均有利于提高涂层耐腐蚀性。有学者对TiN涂层进行C、Al元素共掺杂,并研究了TiAlCN涂层的耐蚀性。陈淑年等^[8]通过磁过滤真空弧技术制备了TiAlN/TiAlCN/TiAlC复合涂层,并研究了其耐腐蚀性能。结果发现,相较于单层TiAlN涂

层, TiAlN/TiAlCN/TiAlC 复合涂层结构更为致密, 有助于阻碍腐蚀介质进入, 提高涂层的耐蚀性能。

温度对材料的钝化特性具有显著影响, 在高温条件下电解液的活性将显著增加, 这将加速钝化膜的溶解以及加快电极与电解液之间的物质传递速率^[9-11]。涂层的耐蚀性能受温度的影响较大。另外, 关于涂层腐蚀与温度关联性的研究相对较少。为了研究 TiAlCN 涂层在高温环境下的腐蚀机理, 本文利用阴极电弧技术沉积了 TiAlCN 涂层, 并对其微观结构及不同温度下的电化学腐蚀行为进行了研究, 研究结果能够为涂层材料在不同温度条件下的应用提供参考。

1 实验

1.1 涂层制备

本实验基于阴极电弧涂层沉积系统, 通过 Ti 靶、AlTi 靶, 并结合 C_2H_2 和 N_2 制备 TiAlCN 涂层。基体为 $\phi 8\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 316 不锈钢。涂层沉积前, 首先将试样打磨、镜面抛光, 而后在无水乙醇中超声波清洗 15 min, 最后用去离子水冲洗、烘干, 并将其固定在涂层支撑架上。涂层具体制备过程为: 1) 将涂层腔体抽真空为 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后, 加热基体至 $400\text{ }^\circ\text{C}$; 2) 用高纯氩气在 -700 V 的偏压下对基体进行离子刻蚀, 以去除基体表面的污染物, 提高膜基结合力; 3) 持续通入 N_2 , 流量为 $150\text{ cm}^3/\text{min}$, 设置 Ti 靶电流为 160 A , 基体偏压为 -100 V , 沉积 TiN 打底层, 沉积时间为 15 min ; 设置 AlTi 靶电流为 160 A , 基体偏压为 -60 V , 沉积 TiAlN 过渡层, 时间为 20 min ; 通入 C_2H_2 , 流量为 $30\text{ cm}^3/\text{min}$, 调整基体偏压为 -80 V , 沉积 TiAlCN 涂层, 沉积时间为 90 min 。

1.2 涂层表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 200 FEG) 观察 TiAlCN 涂层的表面、截面形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV) 分析 TiAlCN 涂层的物相组成, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描角度为 $20^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $4\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ 。采用 DXR532 型激光拉曼光谱

仪检测涂层中的碳信号峰, 波长为 532 nm , 拉曼漂移为 $800 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific) 表征 TiAlCN 涂层表面元素的化学键。

1.3 电化学测试

通过电化学工作站, 在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中以铂电极为辅助电极、饱和氯化银电极为参比电极、涂层样品为工作电极对涂层进行开路电位、电化学阻抗谱 (EIS)、动电位极化、恒电位极化及 Mott-Schottky 测试, 研究不同温度 (水浴加热及保温, 温度分别为 20 、 40 、 60 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$) 下涂层的腐蚀行为及钝化膜的半导体特征。首先, 在 -1 V 电位下, 对样品进行 15 s 的极化处理, 以去除涂层表面的杂质以及空气中形成的氧化膜。其次, 测试样品的开路电位, 待开路电位稳定后进行 EIS 及动电位极化测试。EIS 测量的参数如下: 扰动电位为 0.01 V , 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$; 动电位极化测试参数如下: 电压范围为 -0.6 V (vs. Ag/AgCl) $\sim 1.0\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), 扫描速率为 0.5 mV/s 。最后, 采用 ZSimpWin 软件对 EIS 数据进行拟合。恒电位极化电位在动电位极化曲线的钝化区间内选取, 且恒电位极化时间为 30 min 。Mott-Schottky 测试的扫描电位范围为 $-0.6 \sim +0.6\text{ V}$, 测试频率为 $1\,000\text{ Hz}$ 。为了获得可靠性结果, 所有电化学测试重复 3 次。

在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中, 对涂层样品进行 $1\,800\text{ s}$ 的恒电位极化, 之后利用光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific) 表征 TiAlCN 涂层表面钝化膜的键态信息。

2 结果与讨论

2.1 涂层的形貌及结构

TiAlCN 涂层的 SEM 表面、截面形貌如图 1 所示。图 1a 表明涂层表面分布有凹坑、颗粒和针孔。产生凹坑是由于涂层表面结合性能差的颗粒从涂层表面脱离, 颗粒是源于靶材表面溅射的熔融金属未与气体充分反应, 而针孔则源于阴影效应^[12]。涂层总厚度为

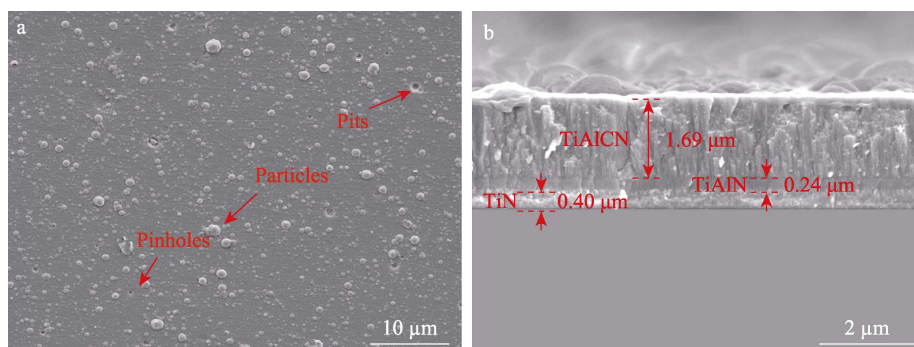


图 1 TiAlCN 涂层的表面及截面形貌
Fig.1 Surface and cross-sectional morphology of TiAlCN coatings

2.33 μm , 由打底层 TiN 层 (0.40 μm)、过渡层 TiAlN 层 (0.24 μm) 以及表层 TiAlCN 层 (1.69 μm) 组成, 并呈现出明显的柱状晶结构。

涂层的 X 射线衍射谱如图 2 所示, 基体的衍射峰被列出作为参考。涂层为面心立方结构, 含有 TiC (PDF#-32-1383)、TiN (PDF#38-1420) 晶体相, 且主要由 (111)、(200) 和 (220) 晶面组成。与标准的 TiC (PDF#-32-1383) 和 TiN (PDF#38-1420) 相比, 涂层的衍射峰有所偏移, 这是由于 TiN 中的部分 Ti 原子被 Al 原子取代从而形成了强化相 (Ti,Al)(C,N)^[13]。此外, 残余应力也会导致衍射峰发生偏移^[14]。

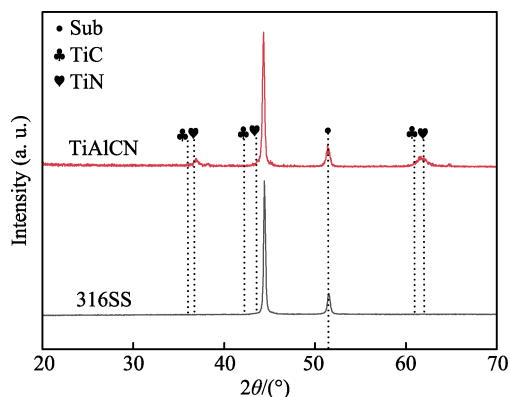


图 2 TiAlCN 涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiAlCN coatings

图 3 为 TiAlCN 涂层的拉曼光谱, 证实了 TiAlCN 涂层中存在非晶碳。在 1 200~1 700 cm^{-1} 的波长范围内, 1 300 cm^{-1} 左右的峰为无序 (D) 非晶碳的典型峰, 与 sp^3 (C—C) 杂化键有关, 而石墨 (G) 碳的典型峰位置大致是 1 580 cm^{-1} , 它与 sp^2 (C—C) 杂化键有关。非晶碳的形成与 (Ti,Al)-N 和 (Ti,Al)-C 键自由能的差异相关, 相较于 (Ti,Al)-C 键, (Ti,Al)-N 键的自由能更低, 因此 N 原子会先与 Ti、Al 原子结合成键。当碳原子达到一定数量时, (Ti,Al)(C,N) 晶格中非金属原子被占据, 多余的碳原子则会以非晶碳的形式析出^[15]。

图 4 为 TiAlCN 涂层的 XPS 图谱。由图 4 可知, Ti 2p 精细谱主要由 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 双峰组成, 可以

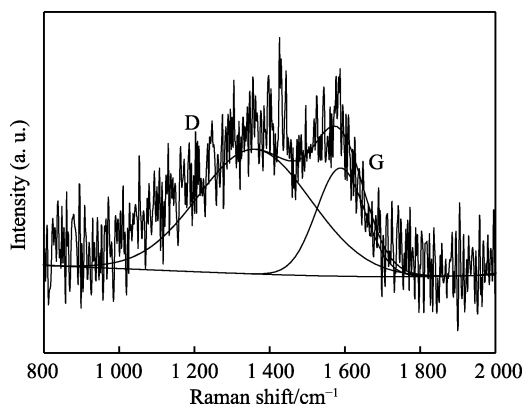


图 3 TiAlCN 涂层的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of TiAlCN coatings

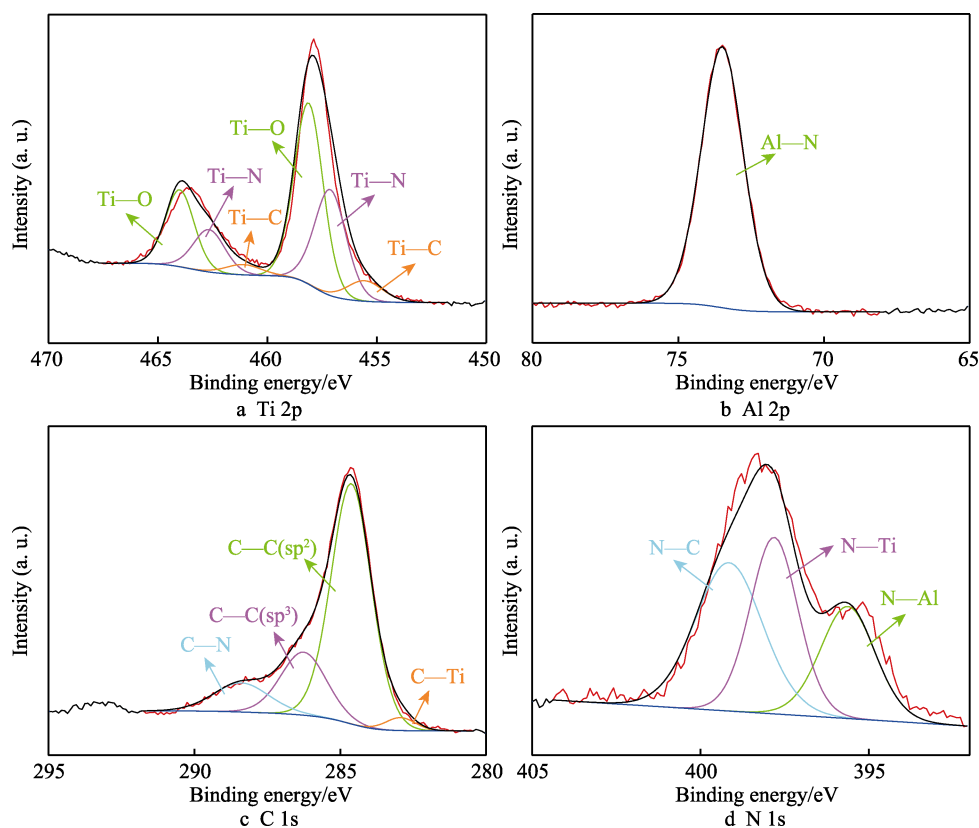


图 4 TiAlCN 涂层的 XPS 图谱
Fig.4 XPS spectra of TiAlCN coatings

由 3 组峰拟合,拟合后如图 4a 所示。455.3 eV 和 460.9 eV 处对应 Ti—C 键^[16],456.1 eV 和 461.7 eV 处对应 Ti—N 键^[17], 458.6 eV 和 464.2 eV 处的峰属于 Ti—O 键^[18]。Al 2p 精细谱拟合后如图 4b 所示, 73.52 eV 处对应 Al—N 键^[19]。C 1s 精细谱拟合后如图 4c 所示, 在 282.6、284.8、286.5、288.5 eV 处分别对应 C—Ti、C—C (sp²)、C—C (sp³) 和 C—N 键^[20]。N 1s 精细谱拟合后如图 4d 所示, 在 396.3、397.54、399.15 eV 处分别对应 N—Al、N—Ti、N—C 键^[21-22]。

2.2 电化学分析

图 5 为 316 不锈钢基体和 TiAlCN 涂层在不同温度的 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的动电位极化曲线。由 Tafel 外推法可以得到 316 不锈钢及涂层的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr})^[23], 以及钝化电流密度 (J_{pass}) 和点蚀电位 (E_{pit}), 分别如表 1 和表 2 所示。其中, 随着温度的升高, 316 不锈钢基体和 TiAlCN 涂层的腐蚀电流密度增加, 表明腐蚀倾向增强。TiAlCN 涂层的钝化电流密度随着温度的升高而上升, 意味着涂层的钝化能力下降。316 不锈钢基体和涂层的点蚀电位随温度的升高而逐渐减小, 表明点蚀敏感程度上升。这归因于温度的升高降低了溶液中的溶解氧浓度, 改变了溶解氧与钝化膜上吸附氧之间的吸附平衡。随着温度的升高, Cl⁻活性增强, 更容易与钝化膜中的金属离子结合形成可溶性

的卤化物, 诱发点蚀, 导致基体和涂层表面钝化膜的保护作用减弱^[24]。由动电位极化曲线的测试结果可知, 316 不锈钢具有较好的耐腐蚀性能。316 不锈钢较好的耐腐蚀性能能够为涂层提供良好的支撑, 避免电化学腐蚀过程中基底优先腐蚀而导致涂层剥落。进一步, 在 80 ℃时涂层的腐蚀电流密度急剧增加, 表明涂层在热力学上表现出抗腐蚀能力减弱的迹象。一方面与电解液活性的提高有关, 另一方面也与涂层的性能密切相关。腐蚀电位的降低归因于阳极反应的加速或阴极反应的抑制。值得注意的是, 随着温度的升高, 涂层的钝化区间变窄, 且在这之前有较长的过渡区, 这表明高温会加速阳极反应, 使涂层难以钝化。

图 6 为 TiAlCN 涂层的 Nyquist 和 Bode 图。Nyquist 图谱中容抗弧的大小可以反映涂层的耐腐蚀性^[25], 容抗弧反映了电极表面与溶液之间的电化学反应, 容抗弧直径越大, 说明反应阻力越大^[26], 耐腐蚀性能越好。同时, Nyquist 图中的半圆直径随着温度的升高而减小, 说明涂层的耐蚀性随温度的升高而降低。

为了进一步表征样品在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀过程, 用 Zsimpwin 软件对 EIS 数据进行拟合。通过分析, TiAlCN 涂层 Bode 图 (图 6b) 的低频区相位角随温度的上升而略微升高, 但没有发现 Warburg 扩散阻抗, 可以使用如图 7 所示的等效电路拟合 EIS 数据。其中, R_s 表示溶液电阻, C_f 、 R_f 表

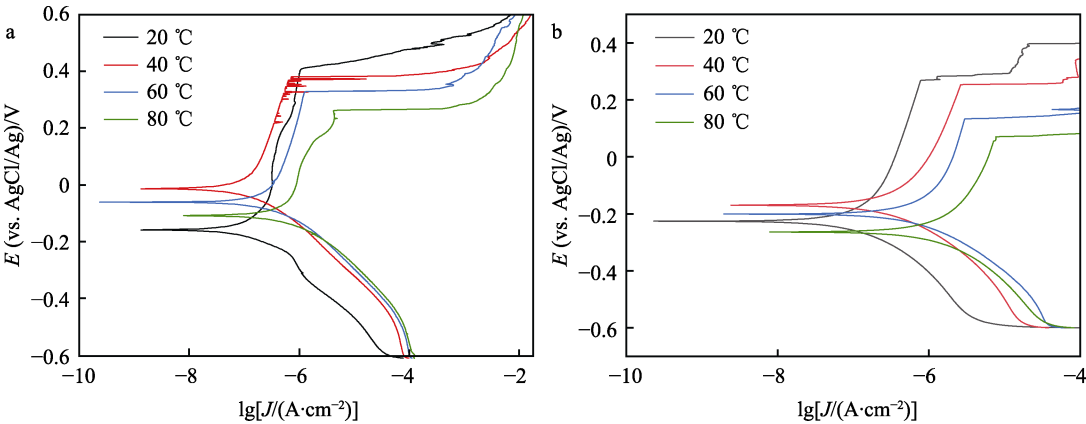


图 5 316 不锈钢和 TiAlCN 涂层在不同温度 3.5% (质量分数) NaCl 溶液下的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of TiAlCN coatings and 316L in 3.5wt.% NaCl solution at different temperature

表 1 316 不锈钢在不同温度 3.5% (质量分数) NaCl 溶液下的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of 316L in 3.5wt.% NaCl solution at different temperature

| $T/^\circ\text{C}$ | E_{corr}/V | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $J_{\text{pass}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | E_{pit}/V |
|--------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|
| 20 | -0.15 | 3.51×10^{-8} | 5.28×10^{-7} | 0.40 |
| 40 | -0.01 | 3.87×10^{-8} | 3.32×10^{-7} | 0.37 |
| 60 | -0.10 | 7.26×10^{-8} | 8.62×10^{-7} | 0.33 |
| 80 | -0.26 | 1.80×10^{-7} | 3.86×10^{-6} | 0.26 |

表 2 TiAlCN 涂层在不同温度 3.5% (质量分数) NaCl 溶液下的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters of TiAlCN coatings in 3.5wt.% NaCl solution at different temperature

| $T/^\circ\text{C}$ | E_{corr}/V | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $J_{\text{pass}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | E_{pit}/V |
|--------------------|----------------------------|---|---|---------------------------|
| 20 | -0.23 | 0.05×10^{-6} | 0.58×10^{-6} | 0.28 |
| 40 | -0.17 | 0.17×10^{-6} | 1.53×10^{-6} | 0.25 |
| 60 | -0.19 | 0.36×10^{-6} | 2.38×10^{-6} | 0.13 |
| 80 | -0.26 | 0.63×10^{-6} | 5.18×10^{-6} | 0.06 |

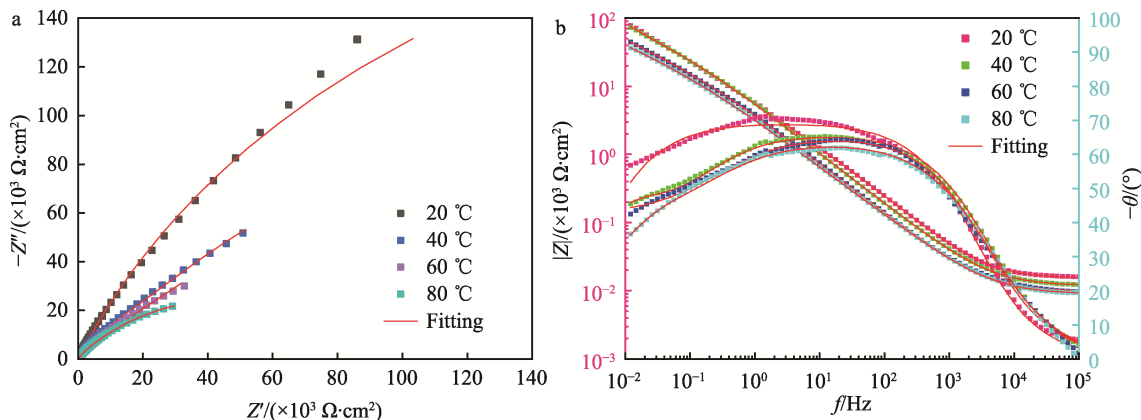


图 6 TiAlCN 涂层在不同温度 3.5% (质量分数) NaCl 溶液下的 Nyquist (a) 和 Bode 图 (b)
Fig.6 Nyquist (a) and bode (b) diagrams of TiAlCN coatings at 3.5wt.% NaCl solution at different temperature

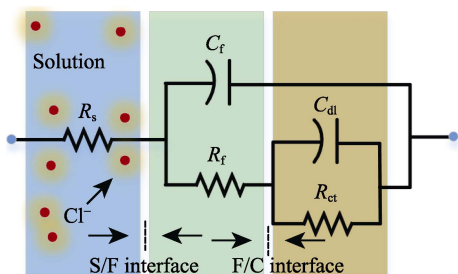


图 7 用于拟合 EIS 数据的等效电路, 其中 S/F 和 F/C 分别表示溶液-钝化膜和钝化膜-涂层

Fig.7 Equivalent circuit used for fitting EIS data, where S/F and F/C represent solution-passive film and passive film-coating, respectively

示钝化膜电容和钝化膜电阻, C_{dl} 、 R_{ct} 表示双层电容和电荷转移电阻^[27-28]。根据表 3 所示的拟合数据, 涂层的钝化膜电阻 R_f 随着温度的升高而逐渐下降, 这是由于温度的升高降低了 TiAlCN 涂层表面钝化膜的抗电解质渗透性。而 R_f 越高, 说明表面钝化膜的稳定性越好, 涂层的耐蚀性也越好^[27]。另外, 随着温度的升高, R_{ct} 值明显减小, 说明涂层对溶液的扩散阻力随温度的升高而降低。且在 80 °C 时 R_{ct} 值降低了 1 个数量级, 这是由于溶液向内高速扩散, 导致涂层失效^[29]。 C_f 和指数 n_f 可以反映钝化膜的均匀性和孔隙度^[30], C_f 的值越小, n_f 越接近 1, 说明涂层的钝化膜越致密, 耐腐蚀性能越好。从表 3 可以看出, 随着温度的升高, C_f 值不断升高, n_f 值逐渐减小, 说明 TiAlCN 涂层表面形成的钝化膜缺陷增加, 导致致密性下降。

对涂层样品进行了 1 800 s 的恒电位极化测试, 极化电位为 0 V, 如图 8 所示。可以看出, 所有涂层

样品的腐蚀电流密度在开始时都明显下降, 随后由于形成稳定的钝化膜^[31], 从而导致腐蚀电流密度稳定在一个较低的值。一般认为, 腐蚀电流密度的逐渐稳定是由于腐蚀动力学过程的稳定。值得注意的是, 涂层在 20 °C 时的腐蚀电流密度明显低于 80 °C 时的腐蚀电流密度, 状态更稳定, 具有较好的耐腐蚀性和稳定性。

2.3 XPS 分析

TiAlCN 涂层表面钝化膜中 Ti 2p、Al 2p、O 1s 的化学键态如图 9 所示。Ti 2p 的光电子峰主要由 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 双峰组成, 且 Ti 2p 结合峰可以用 3 对峰进行拟合, 在 456.1 eV 和 461.7 eV 处的峰属于 Ti—N 键^[17], 在 457.7 eV 和 463.3 eV 处的峰属于 Ti—O—N 键, 在 458.6 eV 和 464.2 eV 处的峰属于 Ti—O 键^[18]。Al 2p 光谱中结合能为 73.52 eV、74.1 eV 处的峰属于 Al—N、Al—O^[32]。O 1s 光谱中结合能为 529.78、530.58、531.48 eV 处的峰属于 Ti—O、Ti—O—N、Al—O^[19]。

图 9 表明, TiAlCN 涂层钝化后表面主要生成了金属氧化物, 形成了 Al₂O₃/TiO₂ 复合钝化层, 提高了涂层的耐腐蚀性。Pohrelyuk 等^[33]报道了 Ti-6Al-4V 合金表面氮化物涂层的钝化行为, 研究表明, 其主要受 2 种反应控制。第一步是 TiN 通过水合反应生成氮氧化物, 第二步是氮氧化物进行水合反应, 反应方程式如 (1)、(2)、(3) 所示。

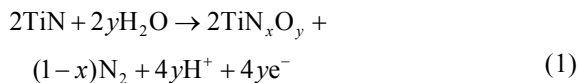


表 3 等效电路拟合得到的电化学参数

Tab.3 Electrochemical parameters obtained from equivalent circuit fitting

| $T/^\circ\text{C}$ | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $C_f/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$ | n_f | $R_f/(10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $C_{dl}/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$ | n_{dl} | $R_{ct}/(10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|--------------------|----------------------------------|---|-------|---------------------------------------|--|----------|--|
| 20 | 15.53 | 3.66 | 0.77 | 5.22 | 1.94 | 0.51 | 8.16 |
| 40 | 11.85 | 4.54 | 0.74 | 0.58 | 4.33 | 0.60 | 3.46 |
| 60 | 9.66 | 6.44 | 0.73 | 0.22 | 5.34 | 0.74 | 1.49 |
| 80 | 8.86 | 8.05 | 0.71 | 0.21 | 8.41 | 0.66 | 0.57 |

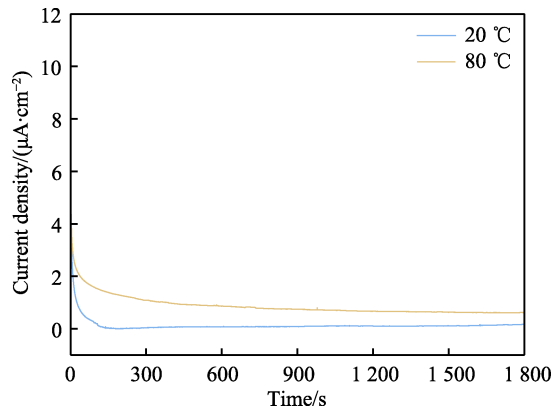
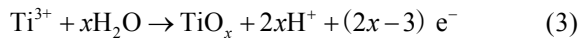
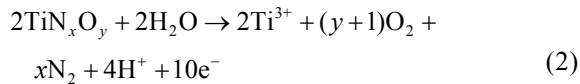
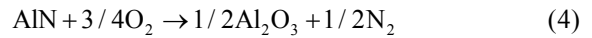


图 8 TiAlCN 涂层在不同温度下的恒电位极化曲线
Fig.8 Potentiostatic polarization curves of TiAlCN coatings at different temperature



Zhang 等^[34]研究了 TiAlN 涂层在高温 NaCl 中的热腐蚀机理, 在腐蚀过程中, 根据方程 (4), TiAlN 会氧化为其氧化物。



从图 9a 和图 9b 可以看出, Ti—O 键和 Al—O 键的作用在 80 °C 时明显减小, 说明温度的升高不利于 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的形成, 从而降低了钝化膜的保护作用, 使涂层的耐蚀性减弱。XPS 分析进一步表明, 温度的升高会破坏钝化膜的稳定性, 使钝化膜的缺陷增加, 这将导致溶液中的腐蚀性离子更容易扩散, 从而降低了保护作用, 这与 Mott-Schottky 的分析结果一致。

2.4 Mott-Schottky 分析

钝化膜的电化学特性与其半导体性质有关, 且钝化膜的电荷分布可以用空间电荷电容 (C_{sc}) 与所施加电势 (E) 的函数来代替。所测得的 Mott-Schottky 曲线可以用来反映钝化膜的半导体性能。钝化膜电容 (C_f) 与频率相关, 可通过式 (5) 计算。

$$C_f = -(Z_{im} \cdot 2\pi f)^{-1} \quad (5)$$

式中: Z_{im} 为界面阻抗的虚部; f 为测试频率。图 10 表示了 TiAlCN 涂层 C_f 和 f 的关系, 这是由样品在不同温度的 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的阻抗谱曲线分析计算得出。

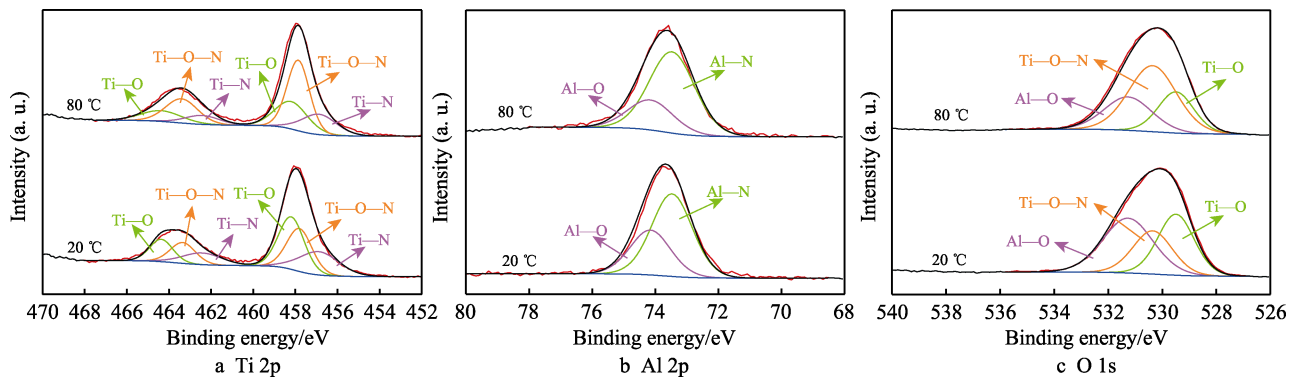


图 9 不同温度下形成的钝化膜的 XPS 光谱
Fig.9 XPS spectra of passive films formed at different temperature

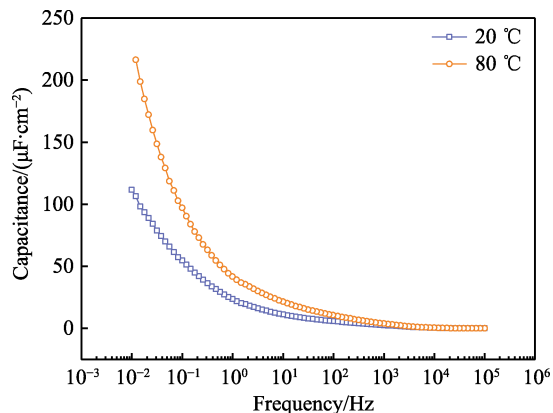


图 10 TiAlCN 涂层的钝化膜电容随频率的变化曲线
Fig.10 Variation of capacitance with frequency of TiAlCN coatings

空间电荷电容 (C_{sc}) 和电位 (E) 的满足以下关系^[35]:

对于 n 型半导体:

$$C_{sc}^{2-} = \frac{2}{eN_D \varepsilon \varepsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (6)$$

对于 p 型半导体:

$$C_{sc}^{2-} = -\frac{2}{eN_A \varepsilon \varepsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (7)$$

式中: e 为电荷电量 (1.6×10^{-19} C); N_D 为载流子的施主密度, cm^{-3} ; N_A 为载流子的受主密度, cm^{-3} ; ε 为钝化膜的相对介电常数 (TiO₂ 为 60^[36]); ε_0 为真空介电常数, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m; E_{fb} 为平带电势; k 为玻尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; T 为热力学温度, $T = 323$ K。

对于 TiAlCN 涂层, 从图 11 可以明显观察到曲线的线性部分呈现正斜率。这说明涂层在 20 °C 和 80 °C 的腐蚀环境下表面的钝化膜表现为 n 型半导体特性。这

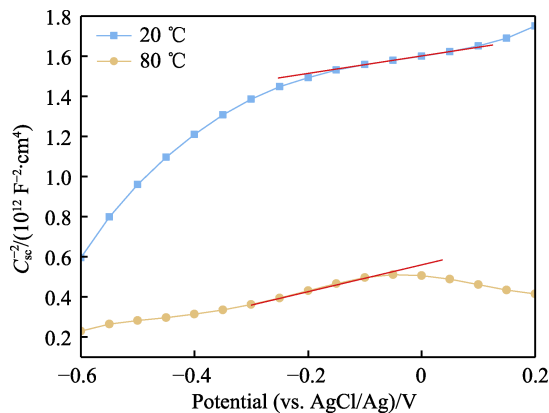


图 11 不同温度下 TiAlCN 涂层的 Mott-Schottky 图
Fig.11 Mott-Schottky plots for TiAlCN coatings at different temperature

归因于 TiO_2 的存在, TiO_2 中的氧空位是一种供体型缺陷, 这使 TiO_2 表现出 n 型半导体特性^[37]。

在 $-0.2 \sim 0.2$ V 的电位区间范围内, 根据式 (6) 和 (7), TiAlCN 涂层表面钝化膜的载流子密度计算结果如表 4 所示, 可以看出, 80°C 时的施主密度比 20°C 的高 3 倍, 这说明温度的升高增加了电层内的场强, 促进了反应速率。较高的施主密度 (N_D) 会形成更强的电场强度, 使电子通过钝化区的能力增强, 从而导致涂层的电化学稳定性降低^[38]。温度对钝化膜半导体特性影响最大的是掺杂浓度的变化。结果表明, 在 80°C 时, 钝化膜的掺杂浓度显著增加, 导致点缺陷增多, 腐蚀性离子攻击的概率增大。

n 型半导体所特有的氧空位和金属间隙作为钝化膜层的掺杂剂。根据点缺陷模型理论^[39], 掺杂剂密度越大, 钝化膜的点缺陷越多。高温促进了涂层/钝化膜界面处掺杂物的形成速度, 也加速了它们的湮灭速度。如果前者比后者快, 则会导致点缺陷的积累和载流子密度的增加, 这有利于更多的腐蚀性离子 (Cl^-) 进入钝化膜, 对钝化膜造成进一步的破坏, 甚至促进点蚀的发生。

表 4 TiAlCN 涂层上形成的钝化膜的载流子 (施主) 密度
Tab.4 Carrier (donor) density of passive films formed on TiAlCN coatings

| Temperature/ $^\circ\text{C}$ | $N_D/(10^{16} \cdot \text{cm}^{-3})$ |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 20 | 1.14 |
| 80 | 3.27 |

3 结论

采用阴极电弧技术制备了 TiAlCN 涂层, 研究了涂层在不同温度 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀行为, 相关结论如下:

1) 高温使 TiAlCN 涂层的耐蚀性恶化, 主要表现为 Nyquist 图的容抗弧直径减小及腐蚀电流密度增

加; 而钝化电流密度显著增加, 表明涂层的钝化能力有所下降。同时, 316 不锈钢基体与涂层的点蚀电位随温度升高而逐渐下降, 表明二者的点蚀敏感性提高。

2) TiAlCN 涂层钝化后表面主要生成了氧化物, 其主要成分为 Al_2O_3 和 TiO_2 。温度的升高不利于 Al_2O_3 和 TiO_2 的形成, 降低了钝化层的保护作用, 从而使涂层的耐腐蚀性减弱。

3) 在不同温度下, TiAlCN 涂层表面钝化膜表现为 n 型半导体特征。高温使钝化膜的施主密度显著增加, 从 $1.14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $3.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 点缺陷增多, 这有利于腐蚀性离子更容易进入, 进一步破坏钝化膜, 从而降低钝化膜的保护作用。

参考文献:

- [1] CUI M J, PU J B, LIANG J, et al. Corrosion and Tribocorrosion Performance of Multilayer Diamond-Like Carbon Film in NaCl Solution[J]. RSC Advances, 2015, 5(127): 104829-104840.
- [2] 高溥, 何东青, 郑韶先, 等. 碳基和氮化物基涂层的摩擦-腐蚀交互行为的原位研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 138-146.
GAO P, HE D Q, ZHENG S X, et al. In-Situ Study of Tribocorrosion Behavior of Carbon-Based and Nitride-Based Coatings[J]. Tribology, 2015, 35(2): 138-146.
- [3] BIAVA G, DE ARAUJO FERNANDES SIQUEIRA I B, VAZ R F, et al. Evaluation of High Temperature Corrosion Resistance of CRN, AlCrN, and TiAlN Arc Evaporation PVD Coatings Deposited on Waspaloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 438: 128398.
- [4] OJE A M, OGWU A A, RAHMAN S U, et al. Effect of Temperature Variation on the Corrosion Behaviour and Semiconducting Properties of the Passive Film Formed on Chromium Oxide Coatings Exposed to Saline Solution[J]. Corrosion Science, 2019, 154: 28-35.
- [5] LI D G, CHEN D R, WANG J D, et al. Chemical Composition and Mott-Schottky Analysis of Passive Film Formed on G3 Alloy in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2010, 23(6): 461-472.
- [6] CHEN Q, LIANG D D, ZHANG E G, et al. Influence of $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ Flow Ratio on the Microstructure, Mechanical Properties, and Electrochemical Behavior of TiCN Composite Coatings[J]. Vacuum, 2023, 216: 112349.
- [7] ELMKHAH H, FATTAH-ALHOSSEINI A, BABAEI K, et al. Correlation between the Al Content and Corrosion Resistance of TiAlN Coatings Applied Using a PACVD Technique[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2020, 8(1): 72-80.
- [8] 陈淑年, 廖斌, 吴先映, 等. 基于磁过滤技术制备亚微米级 TiAlN/TiAlCN/TiAlC 复合涂层的耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(3): 49-58.

- CHEN S N, LIAO B, WU X Y, et al. Corrosion Resistance of Submicron TiAlN/TiAlCN/TiAlC Composite Coatings Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 49-58.
- [9] IKEN H, BASSEGUY R, GUENBOUR A, et al. Classic and Local Analysis of Corrosion Behaviour of Graphite and Stainless Steels in Polluted Phosphoric Acid[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(7): 2580-2587.
- [10] OSHCHEPKOV A G, BONNEFONT A, PARMON V N, et al. On the Effect of Temperature and Surface Oxidation on the Kinetics of Hydrogen Electrode Reactions on Nickel in Alkaline Media[J]. Electrochimica Acta, 2018, 269: 111-118.
- [11] 任卫东, 刘强, 游波. 生物基金属保护剂 TPA 对碳钢包装材料防腐性能影响[J]. 包装工程, 2022, 43(23): 40-48.
- REN W D, LIU Q, YOU B. Effects of Bio-based Carbon Steel Protective Agents TPA on Corrosion Resistance of Carbon Steel Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(23): 40-48.
- [12] HUANG B, ZHANG E G, DU H M, et al. Effects of Annealing Temperature on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrAlTiN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 449: 128887.
- [13] CHEN S N, ZHAO Y M, ZHANG Y F, et al. Influence of Carbon Content on the Structure and Tribocorrosion Properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl Multilayer Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 411: 126886.
- [14] KOVALEV A I, WAINSTEIN D L, RASHKOVSKIY A Y, et al. Impact of Al and Cr Alloying in TiN-Based PVD Coatings on Cutting Performance during Machining of Hard to Cut Materials[J]. Vacuum, 2009, 84(1): 184-187.
- [15] 陈强, 张而耕, 周琼, 等. nc-(Ti, Al)(C, N)/a-SiN_x 纳米复合薄膜的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 230-238.
- CHEN Q, ZHANG E G, ZHOU Q, et al. Preparation and Properties of nc-(Ti, Al)(C, N)/a-SiN_x Nanocomposite Films[J]. Surface Technology, 2021, 50(10): 230-238.
- [16] ZHANG X H, LI J, XIAO J C, et al. Effects of Si Addition on Structure and Mechanical Properties of TiAlSiCN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 362: 21-26.
- [17] MA F L, LI J L, ZENG Z X, et al. Tribocorrosion Behavior in Artificial Seawater and Anti-Microbiologically Influenced Corrosion Properties of TiSiN-Cu Coating on F690 Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 448-459.
- [18] 段佳妮, 李文正, 赵春蕾, 等. 多弧离子镀制备 TiAlCN 和 TiAlN 涂层的结构和摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 139-148.
- DUAN J N, LI W Z, ZHAO C L, et al. Structure and Tribological Property of TiAlCN and TiAlN Coatings Prepared by Multi-Arc Ion Plating[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 139-148.
- [19] WANG S Q, JI W, WANG Y R, et al. Comparative Study of Corrosion Behavior of LPCVD-Ti_{0.17}Al_{0.83}N and PVD-Ti_{1-x}Al_xN Coatings[J]. Coatings, 2022, 12(6): 835.
- [20] 刘克, 刘翔, 李金龙. 碳含量对 TiAlCN 涂层结构和摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 76-85.
- LIU K, LIU X, LI J L. Effect of Carbon Content on Structure and Tribological Properties of TiAlCN Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 76-85.
- [21] NGUYEN C L, PRESTON A, TRAN A T T, et al. Adhesion Enhancement of Titanium Nitride Coating on Aluminum Casting Alloy by Intrinsic Microstructures[J]. Applied Surface Science, 2016, 377: 174-179.
- [22] CHEN Y, MEI F S, LIN X L, et al. The Effect of Carbon Doping on Microstructure, Mechanical Properties, Wear Resistance and Cutting Performance of AlTiCN Coating[J]. Thin Solid Films, 2020, 713: 138344.
- [23] WILLIAM GRIPS V K, EZHIL SELVI V, BARSHILIA H C, et al. Effect of Electroless Nickel Interlayer on the Electrochemical Behavior of Single Layer CRN, TiN, TiAlN Coatings and Nanolayered TiAlN/CrN Multilayer Coatings Prepared by Reactive Dc Magnetron Sputtering[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(17): 3461-3468.
- [24] 魏欣, 董俊华, 佟健, 等. 温度对 Cr26Mo1 超纯高铬铁素体不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中耐点蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(4): 502-507.
- WEI X, DONG J H, TONG J, et al. Influence of Temperature on Pitting Corrosion Resistance of Cr26Mo1 Ultra Pure High Chromium Ferrite Stainless Steel in 3.5%NaCl Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(4): 502-507.
- [25] LIU C, BI Q, ZIEGELE H, et al. Structure and Corrosion Properties of PVD Cr-N Coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2002, 20(3): 772-780.
- [26] 王勇, 陈良源, 徐德奎, 等. 3003 和 3102 铝合金电化学和盐雾腐蚀性能实验研究[J]. 化工机械, 2018, 45(5): 556-560.
- WANG Y, CHEN L Y, XU D K, et al. Experimental Study on Electrochemical Corrosion and Salt-Spray Corrosion Behavior of 3003 and 3102 Aluminum Alloys[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2018, 45(5): 556-560.
- [27] KOCIJAN A, MERL D K, JENKO M. The Corrosion Behaviour of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Artificial Saliva with the Addition of Fluoride[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 776-783.
- [28] YOO Y H, LE D P, KIM J G, et al. Corrosion Behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN Thin Films Deposited on Tool Steel in the 3.5wt.% NaCl Solution[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(11): 3544-3548.
- [29] LIU M M, HU H X, ZHENG Y G. Effects of Three Sealing Methods of Aluminum Phosphate Sealant on Corrosion Resistance of the Fe-Based Amorphous Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 579-589.

- High-Transmittance and Anti-Glare Surface of High Aluminum Glass at Normal Temperature[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(5): 1000-1005.
- [17] 付跃刚, 欧阳名钊, 吴锦双. 基于“蛾眼”灵感的抗反射微纳结构表面技术[J]. *飞控与探测*, 2018, 1(2): 1-10.
- FU Y G, OUYANG M Z, WU J S. Anti-Reflective Micro-Nano Surface Technology Based on "Moth-Eye" Inspiration[J]. *Flight Control & Detection*, 2018, 1(2): 1-10.
- [18] JIAO J X, YANG M, LI J W, et al. A Novel High Reflective Glass-Ceramic Ink with $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Nanocrystals Used for the Photovoltaic Glass Backplane[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(8): 3630-3636.
- [19] YILMAZ A, YILMAZ Ü, ÇAKIR M T. Silver Films on Glass with very Thin Chromium Adherence Interlayers; Reflectance and Adherence at Film-Glass Interface[J]. *Optik*, 2023, 274: 170530.
- [20] 周雷. 仿生蛾眼结构有机光电器件的光调控研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- ZHOU L. Study on Light Regulation of Organic Photoelectric Devices with Bionic Moth-eye Structure[D]. Suzhou: Soochow University, 2015.
- [21] BERNHARD C G, MILLER W H. A Corneal Nipple Pattern in Insect Compound Eyes[J]. *Acta Physiologica Scandinavica*, 1962, 56: 385-386.
- [22] 罗晓雷. 仿生蛾眼减反射玻璃的研究及其在光伏中的应用[D]. 上海: 上海大学, 2018.
- LUO X L. Study on Bionic Moth-eye Antireflection Glass and Its Application in Photovoltaic[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018.
- [23] 张小玲. 实心/空心 SiO_2 纳米球复合减反结构的制备及在透明导电薄膜中的应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- ZHANG X L. Preparation of Composite Antireflection Structure of Solid/Hollow SiO_2 Nanospheres and Its Application in Transparent Conductive Films[D]. Shanghai: East China Normal University, 2019.
- [24] YANO T, SUGAWARA H, TANIGUCHI J. Moth-Eye Structured Mold Using Sputtered Glassy Carbon Layer for Large-Scale Applications[J]. *Micro and Nano Engineering*, 2020, 9: 100077.
- [25] DOBROWOLSKI J A, LOWE D. Optical Thin Film Synthesis Program Based on the Use of Fourier Transforms[J]. *Applied Optics*, 1978, 17(19): 3039-3050.
- [26] MAXWELL GARNETT J C, LARMOR J. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1904, 73(488/489/490/491/492/493/494/495/496): 443-445.
- (上接第 99 页)
- [30] ER D L, TAGHAVI POURIAN AZAR G, KAZMANLI K, et al. The Corrosion Protection Ability of TiAlN Coatings Produced with CA-PVD under Superimposed Pulse Bias[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 346: 1-8.
- [31] FENG K, LI Z G, SUN H L, et al. C/CrN Multilayer Coating for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Metallic Bipolar Plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 351-358.
- [32] DAS S, GUHA S, GHADAI R, et al. Morphological and Structural Properties of CVD Deposited Titanium Aluminium Nitride (TiAlN) Thin Films[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 377(1): 012178.
- [33] POHRELYUK I M, FEDIRKO V M, TKACHUK O V, et al. Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy with Nitride Coatings in Ringer's Solution[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 392-398.
- [34] ZHANG M M, FENG Y P, WANG Y H, et al. Corrosion Behaviors of Nitride Coatings on Titanium Alloy in NaCl-Induced Hot Corrosion[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 34(10): 1434-1446.
- [35] LIANG D D, WEI X S, CHANG C T, et al. Effects of W Addition on the Electrochemical Behaviour and Passive Film Properties of Fe-Based Amorphous Alloys in Acetic Acid Solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31(10): 1098-1108.
- [36] CHEN Y H, XU J, JIANG S Y, et al. Corrosion-Resistant, Electrically Conductive TiCN Coatings for Direct Methanol Fuel Cell[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 422: 127562.
- [37] POURSAEE A, NAJAF-TOMARAEI G, KENNEDY M S. Electronic Behavior of Native Oxide Films on Ti and TiN during 90-Day Immersion in Electrolytes with Different pH Levels[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(3): 582-589.
- [38] GADALA I M, ALFANTAZI A. A Study of X100 Pipeline Steel Passivation in Mildly Alkaline Bicarbonate Solutions Using Electrochemical Impedance Spectroscopy under Potentiodynamic Conditions and Mott-Schottky[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 356-368.
- [39] VELUCHAMY A, SHERWOOD D, EMMANUEL B, et al. Critical Review on the Passive Film Formation and Breakdown on Iron Electrode and the Models for the Mechanisms Underlying Passivity [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 785: 196-215.