

1996-02-28

Electrochemical Studies on Corroding Metallic Electrodes in Frequency Domain

Chu' nan Cao

Recommended Citation

Chu' nan Cao. Electrochemical Studies on Corroding Metallic Electrodes in Frequency Domain[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(1): 1-8.

DOI: 10.61558/2993-074X.1324

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss1/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

中国电化学研究工作系列介绍

腐蚀金属电极的电化学频域测量研究进展^①

——金属腐蚀与防护研究所电化学研究介绍之一

曹楚南

(金属腐蚀与防护国家重点实验室, 金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

腐蚀电化学是研究与腐蚀有关的电化学问题, 具体的研究对象为腐蚀金属电极. 虽然电化学中的基本原理和研究方法都适用于腐蚀电化学研究, 但是由于所研究的具体对象—腐蚀金属电极—具有自身特点, 因而具有一些不同于电化学其它研究领域的特色. 大体上说, 腐蚀电化学研究的主要特点有^[1].

1) 腐蚀金属电极实际上是一个短路的原电池, 在没有外电流的静止电位(腐蚀电位)下, 腐蚀金属电极表面上有两个或更多个电极反应同时进行, 不过此时电极表面上阳极电流之和等于阴极电流之和. 腐蚀电位乃是两个或多个电极反应相耦合的非平衡电位, 这同很多电化学测量中把静止电位作为一个热力学参数, 即平衡电位来处理的情况有很大不同.

2) 在大多数情况下腐蚀金属电极表面是不均匀的, 因此实际上是一个短路的多电极系统, 而这种多电极系统的形成对于腐蚀破坏的速度和分布有着很重要的影响. 特别是一些危险性大的腐蚀破坏如晶间腐蚀、小孔腐蚀、应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳开裂等等, 都同腐蚀金属电极表面的不均匀性, 即不同的表面区域具有不同的电化学动力学行为有关. 为此需要针对各种具体情况发展一些特殊的研究方法.

3) 腐蚀金属电极的表面不是纯净的金属表面, 在腐蚀介质中金属的表面或是覆盖着成相的膜, 或是覆盖吸附膜. 这些膜层对于金属的腐蚀行为, 包括腐蚀速度、腐蚀破坏在金属表面上的分布等等, 都有着极为重要的影响. 因而在对腐蚀金属电极的电化学测量数据进行解释时, 需要充分考虑电极表面状态的影响.

由于腐蚀金属电极的上述特点, 必然使得腐蚀电化学除了需要一般的电化学原理和研究方法外, 还需要发展适应腐蚀金属电极特点的电化学研究理论与方法. 大体上说, 在腐蚀电化学研究领域使用的, 除了一些通用的电化学测量和研究方法外, 还有两类是专门为腐蚀电化学领域发展的. 一类是形式上看起来同电化学其它领域所用的方法类似, 但实际上或是在方法的

① 本文1995-12-14收到

原理方面或是在数据的处理与解释方面,针对腐蚀金属电极的特点已经有所发展.另一类是专门为模拟某种腐蚀过程而设计的方法与装置.在前一类的电化学测量中,大体可以分成稳态的电化学测量、时域的瞬态(暂态)电化学测量和频域的电化学测量与研究方法三类.中科院金属腐蚀与防护研究所在这三个方面都做了一些工作.在腐蚀金属电极的频域电化学测量与研究方面,我们研究了电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)和钝化膜破坏过程的电化学噪声(Electrochemical Noise).本文介绍有关研究所取得的进展.

1 关于EIS的研究

阻抗和导纳统称为阻纳(Immittance),一般认为必须在满足下列4个条件下,才能测量一个物理体系的阻纳^[2]:1)因果性,即测得的响应是由输入的扰动所引起的;2)线性,即响应与扰动之间应为线性关系;3)稳定性,即所测量的物理体系至少应该在测量过程中是稳定的;4)有限性,所测定的阻纳在包括零至无穷大的频率范围内为有限值.我们研究了这些条件在EIS测量中如何体现的问题.条件4必须被满足是不言而喻的.条件1要求EIS测量时外来干扰信号的水平足够低,由此而引起的误差可以忽略.为了满足条件2,在EIS测量时正弦波扰动信号的幅值必须很小.这些都是大家所熟知的.但条件3如何体现在EIS测量中,则是未经仔细讨论的问题.我们研究了这个问题,认为在EIS测量时,所测量的电极系统的电极过程应该处于定态(Steady State),条件3应该体现为EIS测量时电极系统中的电极过程的定态在经受测量扰动的情況下是稳定的.如除了电极电位 E 以外另有一个本身也是 E 的函数的状态变量 X 影响法拉第过程的速度,则在恒电位条件下法拉第过程为定态过程的条件是

$$(\partial \Xi / \partial X)_{ss} = -a \geq 0 \quad (1)$$

式中 $\Xi = (dX/dt)$

$$(2)$$

t 为时间,“ ss ”表示定态.我们导得在这情况下以控制电位的方法测量EIS时的法拉第导纳 Y_F 的表达式为^[3,4]

$$Y_F = 1/R + B/(a + j\omega) \quad (3)$$

利用定态条件下 $dX/dE = b/a$, (3)式也可写成

$$Y_F = 1/R + m(dX/dE)/(1 + j\omega\tau) \quad (4)$$

式中, $1/R = (\partial I_F / \partial E)_{ss}$, R 为电极过程电荷传递电阻, $B = m \cdot b$, $m = (\partial I_F / \partial X)_{ss}$, $b = (\partial \Xi / \partial E)_{ss}$, $\tau = 1/a$,量纲为 sec ,是由状态变量 X 引起的驰豫过程的时间常数.整个电极系统的阻抗为

$$Z = R_c + 1/(Y_{NF} + Y_F) \quad (5)$$

式中 R_c 是参考电极至研究电极之间的欧姆电阻, Y_{NF} 为电极表面电学状态随扰动信号变化所引起的非法拉第导纳.在 Y_F 由式(3)表示时,EIS具有两个时间常数:在EIS复平面上的高频端,是反映由 Y_{NF} 和 R_c 组成的回路的驰豫过程的容抗弧,而在低频端,则是反映由状态变量 X 引起的驰豫过程的EIS.我们证明,若定义 $R_p = (Z_F)_{\omega=0}$ 为电极系统的极化电阻,当式(3)中的 B 或式(4)中的 $m(dX/dE)$ 为正值时,在EIS的阻抗复平面的低频端出现感抗弧, R_p 为正值;而在 B 或 $m(dX/dE)$ 为负值时,则在 $a + RB > 0$ 的情况下, $R_p > 0$,低频端的容抗弧在EIS复平面的第一象限;在 $a + RB < 0$ 的情况下, $R_p < 0$,低频端的容抗弧在EIS复平面的第二象限,这种EIS出现于过渡族金属的表面从活化状态转变为钝化状态的电位区间;而当 $a + RB = 0$ 时, R_p 为无穷大;

众所周知,在“阀金属”(Valve metals)电极的钝化过程中出现这种EIS. 我们进一步论证^[4],若 n_1 为金属电极活性溶解时溶入溶液中的金属离子的阶数,而 n_2 为通过钝化膜的溶解而溶入溶液中的该种金属的离子的价数,则在金属电极从活性状态转变为钝化状态的过程中,当 $n_1 < n_2$ 时,由式(3)可以导出 $R_p < 0$,铁和铁基合金钝化时就是如此;当 $n_1 = n_2$ 时,由式(3)可以导出 R_p 为无穷大,阀金属钝化时就属于这种情况.

式(3)或式(4)的导出不涉及具体电极过程机理,而且由式(3)或式(4)可以得到具有两个时间常数的EIS的法拉第导纳所有各种可能出现的等效电路(不包括扩散过程引起的阻抗),因而它们具有普适性. 在有扩散阻抗的情况下,只需以式(3)或式(4)的倒数加上扩散阻抗,就可以得包括扩散过程在内的全部法拉第阻抗,所以尽管在导出它们时没有考虑扩散过程,并不影响它们的普适性. 这样,利用式(3)或式(4)来表示法拉第导纳比用不同的等效电路来表示时,EIS的数据处理和解释都要简单得多. 不仅如此,我们还举例说明^[4],即使电极反应的机理没有改变,在状态变量的水准变化比较大的情况下,法拉第导纳的等效电路可以完全不同,即在等效电路与机理之间不是一一对应的.

我们应用式(3)原理研究了为钝化膜覆盖的金属电极的EIS^[5]. 对于为钝化膜所覆盖的金属表面,状态变量除电极电位 E 外,还有钝化膜的厚度 l . 我们导出,钝化的金属电极的法拉第导纳表达式为

$$Y_F = 1/R_f + (1/R_s - 1/R_f)(1 + j\omega\tau) \quad (6)$$

式中 $R_f = (\partial I_f / \partial l)_l$, $R_s = (\partial I_s / \partial l)_l$, $\tau = -1 / (\partial L / \partial l)$, $L = dl / dt$

I_f 是成膜电流密度,在阳极过程除了形成钝化膜以外没有其他电极反应的情况下, I_f 即等于法拉第电流密度 I_F . I_s 是钝化膜溶解的等效电流密度. I_f 是离子通过钝化膜而形成新的膜层的电流密度,故可称 R_f 为“成膜电阻”; R_s 则是相应于钝化膜溶解过程的等效电阻,可称为“溶解电阻”. 在膜的溶解过程与电极电位 E 无关时, $R_s = \infty$;但若膜的溶解过程涉及带电荷的离子穿越电极表面的双电层过程,如孔蚀发生过程中溶液中的 Cl^- 离子吸附到钝化膜的外表面,膜的溶解就与 E 有关, R_s 是有限值. 由式(5)得到的一个重要结果是,为钝化膜所覆盖的金属电极的极化电阻为

$$R_p = (1/Y_F)_{\omega=0} = R_s$$

即这种金属电极的极化电阻等于钝化膜的溶解电阻. 在孔蚀诱导期,钝化的金属表面上一些孔蚀活性区形成“孔核”,溶液中 Cl^- 离子吸附在这些活性区域的钝化膜表面上,使钝化膜成为络合物溶于溶液. 这些表面区域的溶解电阻 R_s 要比钝化膜其余表面小4个数量级,故整个表面的EIS具有两个时间常数且低频部分出现感抗弧,并可以证明在这情况下低频感抗随孔核处钝化膜的减薄而减小,当钝化膜穿透,形成蚀孔时,感抗弧消失. 这些理论推断都为实验所证实^[5]. 我们还研究了蚀孔形成以后的腐蚀金属电极的EIS^[6],证明在这种情况下EIS由两个容抗弧组成,给出了相应的等效电路.

在除了电位 E 外还有两个本身是 E 的函数的状态变量 X_1 和 X_2 情况下,类似于上述推导方法,可求得相应的法拉第导纳表达式是^[3,7]

$$Y_F = 1/R + (A + j\omega B) / (D - \omega^2 + j\omega T) \quad (7)$$

相当于式(7)有5个完全不同的等效电路,相应的EIS有3个时间常数;我们讨论了各种可能的

阻抗谱图形. 特别是当状态变量 X_1 和 X_2 之间的交互作用可以忽略时, 式(7)也可以写成如下形式:

$$Y_F = 1/R + B_1/(a_1 + j\omega) + B_2/(a_2 + j\omega) \quad (8)$$

式(8)就是式(3)的推广. 进一步: 如果除电极电位 E 外, 还有 N 个状态变量 X_1, X_2, \dots, X_N 影响电极过程的速度, 且若这 N 个状态变量都是电极电位 E 的函数, 而它们之间的交互效应可以忽略, 则法拉第导纳的表达式为

$$Y_F = 1/R + \sum_{i=1}^N [B_i/(a_i + j\omega)] \quad (9)$$

$$\text{或 } Y_F = 1/R + \sum_{i=1}^N [aI_F/\partial X_i]_{ss} (dE_i/dE)/(1 + j\omega\tau_i) \quad (10)$$

相应的EIS的时间常数个数为 $N+1$. 电极电位 E 本身也是一个状态变量. 因此可以总结说, 如果影响电极过程速度的状态变量除 E 本身外其余都是 E 的函数, 则在一般情况下EIS的时间常数的个数等于包括 E 在内的状态变量的个数. 不过如果不同时间常数的数值相近, 或是在混合电位下有EIS的“退化”情况, EIS图上可以辨别的时间常数个数将比状态变量的个数少.

我们以Kramer-Kronig(K-K)转换对于式(3)和式(7)进行了检验, 证明法拉第导纳的实部与虚部之间存在K-K转换关系的条件与我们提出的稳定性条件相同^[2, 8~10]. 我们同时还证明^[2, 10], 在等效电路中可以包含负电阻, 但如包含“负电容”或“负电感”, 稳定性条件即不能满足, 法拉第导纳的实部与虚部之间也不能进行K-K转换, 因而等效元件“负电容”和“负电感”是不存在的. 由于可以用是否符合K-K转换关系来检验阻抗数据的可靠性, Macdonald等人发展了一个利用K-K转换检验EIS数据可靠性的程序, 并对一些模拟与实测阻抗数据进行了检验. 但Shih与Mansfield对此提出了疑问, 他们指出, 应用Macdonald等人的程序, 会使一些可靠的阻抗数据也不能通过检验. 我们研究了这个问题, 发现问题在于Macdonald等人的程序是将待检验的实验数据以多项式样条函数进行曲线拟合, 然后对所得到的经验式进行K-K转换积分, 因此当积分延伸到实测的频率范围以外时, 就会产生误差. 如果用我们导得的普适性的法拉第导纳式代入式(5)并对之进行曲线拟合, 可以避免上述问题, 而且可以从高频数据较好地推得低频数据^[11].

在研究了单个电极反应的法拉第导纳以后, 我们进而研究了有两个电极反应同时进行的混合电位下的法拉第导纳问题, 得到了不同情况的混合电位下的法拉第导纳表达式^[12]. 我们的研究表明, 一般情况下, 混合电位下的EIS如同在单个电极反应时一样, 时间常数的个数等于包括 E 在内的状态变量的个数. 但若某个状态变量对同时进行的两个电极反应的速度的影响方向相反而绝对值相同, 就会发生EIS的“退化”现象, EIS的时间常数的个数比状态变量的个数少一个, 就象这个状态变量不存在那样. 我们指出, 这对于分析腐蚀电位下的EIS很重要. 我们将混合电位下的法拉第导纳的研究结果应用于界面型缓蚀剂的研究^[13~17], 理论和实验都证明, 当界面型缓蚀剂的缓蚀作用来自几何覆盖效应时, 若缓蚀效率比较低, 腐蚀电位下的EIS图形与不加缓蚀剂的空白溶液中腐蚀电位下的EIS图形相似; 若缓蚀效率比较高, 例如高于90%, 则不管在空白溶液中的EIS如何, 在有缓蚀剂的溶液中腐蚀电位下的EIS总是退化为一个简单的容抗弧. 如果缓蚀剂的缓蚀作用不是几何覆盖效应, 在加有缓蚀剂溶液中的腐蚀电位

下的EIS总是具有两个时间常数,而且结合极化曲线测量,可以从EIS测量判别缓蚀剂在金属表面的吸附覆盖率 θ 随电位 E 变化($d\theta/dE$)的符号.我们还证明,只有当缓蚀作用来自几何覆盖效应时,才可以用极化电阻的测量值来计算缓蚀效率,而在所有情况下都可以用传递电阻的测量值来计算缓蚀效率^[13,17].此外^[15],在加有缓蚀剂的溶液中通过EIS测量可以求得腐蚀金属电极的真正的Tafel斜率和表现的Tafel斜率,而从这两者可以计算出电极电位 E 对于缓蚀剂吸附的影响的具体数值.

我们除了发展一些具体等效电路的EIS数据处理方法和相应的计算软件^[18]外,还发展了以上述普适性的法拉第导纳式为基础的EIS数据处理方法和相应的计算软件^[19~21].

2 钝化膜破裂过程中的电化学噪声谱

我们系统地研究了铁在各种加有 Cl^- 离子的钝化剂溶液中和不锈钢在加有 Cl^- 离子的硫酸溶液中20多种腐蚀体系的孔蚀诱导期间的腐蚀电位波动噪声^[22~24]和保持电位低于小孔腐蚀电位的不同电位下的电流波动噪声^[25~27].发现尽管从时域看,不同体系的噪声波图形各异,但在频域,各种噪声的谱功率密度(Spectral Power Density, SPD),无论是电位波动噪声或是恒电位下的电流波动噪声,都具有下列两个共同的特征:1)在频率很低的区间,曲线呈近似地与频率无关的“白噪声(White Noise)”特征;2)随着频率增高,噪声的SPD转变为正比于 f^{-n} ,此处 f 为频率.具有这种特征的噪声称为 f^{-n} 噪声.不同体系间的差别在于:1)若以 G_w 表示极低频率下的“白噪声”的水准,则不同体系的 G_w 的水准不同:噪声的峰值愈大, G_w 的水准愈高.2)不同体系的 n 的数值一般互不相同.在我们所研究过的体系中,测到的 n 值最低为2.1,最高为3.8.单个噪声波的周期愈长, n 值愈大.这种电化学噪声是由钝化膜上孔核的形成与再钝化的随机过程所引起的,只有在孔蚀的诱导期才能观察到这种电化学噪声.一旦孔核转变成为蚀孔,孔蚀过程进入蚀孔的成长期,这种电化学噪声就消失.我们在噪声的时域曲线上选取典型的单个孔核生灭过程的噪声峰进行分析研究^[25,27],发现在孔核的生长期,单个孔核的噪声电流为

$$\Delta I(t) = B \cdot t, \quad 0 < t \leq \tau_c \quad (11)$$

式中斜率 B 的数值是随机的. τ_c 是孔核的寿命,即当 t 达到 τ_c ,孔核开始其消亡过程(再钝化过程).有意义的是我们发现同一金属在同一溶液中当电位不变时,各个孔核的 τ_c 数值近似为定值.但随电位升高 τ_c 的数值增大. $t = \tau_c$ 时单个孔核的噪声电流达到最大值,然后噪声电流按指数函数衰减:

$$\Delta I(t) = B_c \exp[-(t - \tau_c)/\tau], \quad t \geq \tau_c \quad (12)$$

式中参数 τ 的数值也是随机的^[25].我们设想孔核的发生是Poisson随机过程,事件的平均密度(单位电极面积上孔核发生的平均速率)为 λ ,导出在面积为 a 的电极表面上孔核群的生灭过程所引起的电流噪声的SPD方程式为

$$\begin{aligned} \text{SPD} = \lambda a \bar{B}^2 \left\{ \frac{\bar{\tau}^2}{\omega^2} - \frac{(\bar{\tau}\tau_c)^2}{1 + (\omega\bar{\tau})^2} + \frac{2}{\omega^2} [1 - \cos(\omega\tau_c)] + \frac{2\bar{\tau}\tau_c}{\omega^2 [1 + (\omega\bar{\tau})^2]} [1 - \cos(\omega\tau_c)] \right. \\ \left. + \frac{2\tau_c}{\omega} \left[\frac{\bar{\tau}^2}{1 + (\omega\bar{\tau})^2} - \frac{1}{\omega^2} \right] \sin(\omega\tau_c) \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

式中, \bar{B} 和 $\bar{\tau}$ 分别为 B 和 τ 的平均值.在极低频率下(ω 很小时),上式可简化为

$$SPD = G_w \approx \lambda a \bar{B}^2 \tau_c^2 \left(\frac{\tau_c^2}{4} + \bar{\tau} \tau_c + \bar{\tau}^2 \right) \tag{14}$$

故在极低频率下噪声为“白噪声”。而且从上式可以看到， λ 的数值愈大，即孔核发生的平均速率愈高，以及孔核寿命 τ_c 的数值愈大，“白噪声”SPD 的水平 G_w 愈高。

在 ω 的数值比较大，满足条件 $\omega\tau \gg 1$ 时，式(13)可简化为

$$SPD = 4\lambda a \bar{B}^2 \left[\left(1 + \frac{\tau_c}{\tau} \right) + \sin^2 \left(\frac{\omega\tau_c}{2} \right) \right] / \omega^4 \tag{15}$$

如 τ_c 的数值很小，

$$SPD \approx \lambda a \bar{B}^2 \left(1 + \frac{\tau_c}{\tau} \right) \tau_c^2 / \omega^2 \tag{16}$$

是 f^{-2} 噪声， $n=2$ 。在 τ_c 很大时

$$SPD = 4\lambda a \bar{B}^2 \left(1 + \frac{\tau_c}{\tau} \right) / \omega^4 \tag{17}$$

是 f^{-4} 噪声， $n=4$ 。故一般地， n 的数值在 2 至 4 之间。图 1 是工业纯铁在溶液 I： 6.94×10^{-3} mol/L C_6H_5COONa + 5×10^{-2} mol/L $NaCl$ 溶液和溶液 II： 3.4×10^{-3} mol/L $K_2Cr_2O_7$ + 5×10^{-2} mol/L $NaCl$ 溶液中和 304 与 321 不锈钢在溶液 III： 2.5×10^{-2} mol/L H_2SO_4 + 5×10^{-2} mol/L $NaCl$ 溶液中在低于各个体系的小孔腐蚀电位的电位区间内测得的 n 值随电位变化的实验结果，图中的电位相对于 SCE。由图上的实验点可以看到，对一定的体系， n 的数值总是随着电位的升高而增大的，但所有测得的 n 的数值都落在 2 至 4 之间。与此同时，我们对于单个孔核的电流噪声峰的观察表明，电位愈高， τ_c 的数值愈大，所以 n 的数值同孔核的寿命 τ_c 相关，应该是反映孔核的成长与再纯化过程的参数，很意外的是，我们发现，无论是电位波动噪声或是电流波动噪声，在溶液中 Cl^- 离子浓度 C_{Cl^-} 为 0.05 至 1.1 mol/L

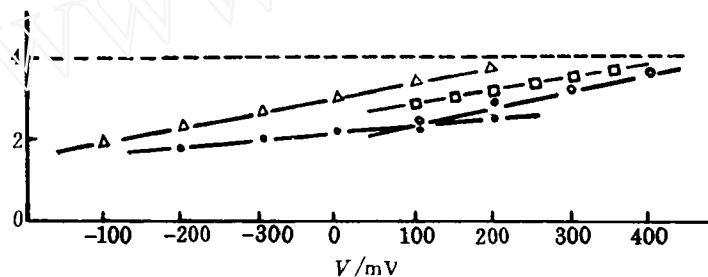


图1 电位对于 n 值的影响

Fig. 1 Effect of applied potential on n

- Fe in Soln. I △ Fe in Soln. II
- 304 stainless steel in Soln. III □ 321 stainless steel in Soln. III

的实验范围内 n 的数值与 Cl^- 离子浓度无关。但“白噪声”的水平 G_w 则是随 C_{Cl^-} 增大而升高的^[26,27]。只有在 Cl^- 离子对于孔核的发生过程有影响因而对于 λ 的数值有影响，因而对于孔核的成长与再纯化过程没有影响的情况下，才会得到这样的结果。由于电流噪声峰的大小仅为 μA 级，因此腐蚀电位波动噪声与腐蚀电流波动噪声之间近似为线性关系，所以对于电位波动噪声的 SPD 特征测量结果与对于控制电位下电流波动噪声的 SPD 测量的结果是一样的^[24]。

由于利用噪声测量可以较准确地反映一个体系的孔蚀敏感性，我们曾利用上述研究结果来比较微晶奥氏体钢与正常晶粒的奥氏体钢的耐孔蚀性能^[28,29]。

在钝化金属的应力腐蚀开裂过程中，也要经过钝化膜的破裂与再纯化交替进行的阶段。我

们研究了不锈钢在恒载荷条件下^[30]和恒应变速率条件下^[31]的应力腐蚀开裂过程中的电化学噪声,并讨论了其的规律.

本文所引工作都得到国家自然科学基金委员会的支持,特此致谢.

Electrochemical Studies on Corroding Metallic Electrodes in Frequency Domain

Cao Chu'nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Wencui Road, Shenyang 110015)

Abstract The electrochemical studies on corroding metallic electrodes carried out in the State Key Laboratory for Corrosion and Protection are reviewed briefly. (1) General equations of faradaic admittance under potential-control condition were derived based on the stability conditions of steady processes. The faradaic admittance at mixed potential then was deduced based on these equations and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at corrosion potentials in the solutions containing interface inhibitors was discussed by application of the theoretical results obtained. (2) The spectral power density (SPD) curves for electrochemical noise (EN) during the initial stage of pitting corrosion were observed for iron and stainless steels in various solutions. In all the systems studied, the EN is "white" noise at very low frequencies and is f^{-n} noise in higher frequency range. The value of n is within the range from 2 to 4. An equation for the SPD of the EN was derived and the observed phenomena were well elucidated.

Key words Electrochemical impedance spectroscopy, Faradaic admittance, Electrochemical noise, Inhibitor, Pitting corrosion

References

- 1 曹楚南. 腐蚀电化学. 自然科学, 1983, (6): 4
- 2 张鉴清, 曹楚南. Kramers-Kronig 转换在阻抗数据分析中的应用, 1. Kramers-Kronig 转换与稳定性分析的关系. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11: 105
- 3 曹楚南. 论不可逆电极过程的法拉第阻抗等效电路类型. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10: 159
- 4 Cao Chu-nan. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability condition of the steady-state, 1. One state variable besides electrode potential. *Electrochimica Acta*, 1990, 35: 831
- 5 曹楚南, 王佳, 林海潮. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9: 261
- 6 王佳, 曹楚南, 林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征. 中国腐蚀与防护学报, 199, 9: 271
- 7 Cao Chu-nan. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability condition of

- the steady-state, I. Two state variables besides electrode potential. *Electrochimica Acta*, 1990, 35:837
- 8 张鉴清,曹楚南.关于不可逆过程的法拉第导纳的数学模型.自然科学进展—国家重点实验室通讯,1991,1:174
- 9 Zhang Jianqing, Cao Chu'nan. On the mathematical model of faradaic admittance of irreversible electrode reaction. *Progress in Nature Science*, 1991, 1:231
- 10 Jianqing Zhang, Cao Chu-nan. Relation between Kramers-Kronig transforms and stability analysis of faradaic admittance. *Bulletin of Electrochemistry*, 1991, 7:392
- 11 张鉴清,曹楚南. Kramers-Kronig 转换在阻抗数据分析中的应用, II 阻抗数据的可靠性分析. 中国腐蚀与防护学报,1991,11:111
- 12 曹楚南.混合电位下的法拉第导纳.中国腐蚀与防护学报,1993,13:91
- 13 曹楚南.关于缓蚀剂研究的电化学方法.腐蚀科学与防护技术,1990,2:1
- 14 Cao Chu-nan. On Some Problems in Electrochemical Investigation of Inhibitors in Acid Solutions, Proc. 7th APCCC, Beijing, 1991:901
- 15 曹楚南,张鸣镝,林海潮.铁在盐酸中的缓蚀剂的两种作用类型的研究.腐蚀科学与防护技术,1992,4:1
- 16 张鸣镝,曹楚南,林海潮.铁在盐酸中腐蚀电位下的 EIS 及添加缓蚀剂的影响.中国腐蚀与防护学报,1993,13:101
- 17 张鸣镝,曹楚南,林海潮.盐酸中伯胺在铁电极表面的吸附行为.腐蚀科学与防护技术,1993,5:169
- 18 王 佳,施存余,宋诗哲,曹楚南.具有弥散效应的交流阻抗谱参数解析.中国腐蚀与防护学报,1989,9:11
- 19 张鉴清,曹楚南.交流阻抗数据分析系统.腐蚀科学与防护技术,1990,2:9
- 20 Zhang Jianqing and Cao Chu-nan. IBM PC Impedance Data Analysis System, Proc. 11th Intern. Congr. Met. Corros., Milan, 1990:583
- 21 张鉴清,曹楚南.用不可逆电极过程阻抗数学模型处理电化学阻抗谱.中国腐蚀与防护学报,1993,13:27
- 22 林海潮,曹楚南.孔蚀过程中的电化学噪声研究.中国腐蚀与防护学报,1986,6:141
- 23 曹楚南,常晓元,林海潮.孔蚀过程中的电化学噪声特征.中国腐蚀与防护学报,1989,9:21
- 24 Cao Chu-nan, Lin Haichao nad Chang Xiaoyuan. Features of Electrochemical Noise during Pitting Corrosion, Proc. 10th Intern. Congr. Met. Corros., Karaikudai, 1991:257
- 25 曹楚南,石青荣,林海潮.孔蚀过程中电流噪声特征研究.中国腐蚀与防护学报,1990,10:27
- 26 石青荣,林海潮,曹楚南.孔蚀过程中电化学噪声的“白噪声”水平与截止频率的研究.中国腐蚀与防护学报,1990,10:29
- 27 Cao Chu-nan, Shi Qingrong, Lin Haichao. Features of electrochemical noise generated from fluctuation of current for passivated metals belw pitting corrosion potential. *Bulletin of Electrochemistry*, 1990, 6:710
- 28 刘大成,曹楚南,王福会,楼翰一,张立新.1Cr18Ni9Ti 不锈钢微晶的耐局部腐蚀性能研究.金属学报,1988,24:B369
- 29 Liu Dacheng, Cao Chu'nan, Wang Fuhui. Localized corrosion of microcrystals of 1Cr18Ni9Ti stainless steel. *Acta Metallurgica Sinica*, 1989,2:B143~145
- 30 史志明,林海潮,曹楚南,吕明.不锈钢应变过程中电化学噪声的特征(I)恒载荷拉伸条件下电位随机波动的特征.中国腐蚀与防护学报,1993,13:156
- 31 史志明,林海潮,曹楚南,吕明.不锈钢应变过程中电化学噪声的特征(II)恒应变速率条件下电化学噪声的特征.中国腐蚀与防护学报,1993,13:163