混凝土环境中钢筋钝化性能研究进展

冯兴国[1],陈达[1],卢向雨[2]

1. 河海大学港口海岸与近海工程学院,南京 210098
2. 江苏科技大学材料科学与工程学院,镇江 212003

摘要　综述了混凝土环境中钢筋钝化特征的常见表征方法,着重介绍了开路电位(OCP)、循环极化、交流阻抗(EIS)、Mott-Schottky曲线、光电子能谱(XPS)、微区拉曼光谱(μ-Raman)等技术在分析钢筋钝化性能方面的用途。总结了混凝土环境中Cl^-浓度、pH值、应力作用等因素对钢筋钝化性能的影响,随着Cl^-浓度的增加、pH值的降低、应力作用的增大,钢筋的钝化性能降低,其腐蚀倾向明显增加。最后对后续的钢筋钝化性能研究做了展望。

关键词　混凝土;钢筋;钝化膜;表征方法

中图分类号　TU375.1　　**文献标志码**　A　　**doi**　10.3981/j.issn.1000-7857.2014.25.014

Progress in Passive Behavior of Rebar in Concrete Environments

FENG Xingguo[1], CHEN Da[1], LU Xiangyu[2]

1. College of Harbour, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China
2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China

Abstract　This paper reviews the main characterization methods for studying passive behavior of rebar, introducing the application of open circuit potential (OCP), cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Mott-Schottky plots, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), andmicro-Raman spectroscopy (μ-Raman) in passive behavior of rebar in concrete environments. In addition, the influence of Cl^- ions, pH of solution, and stress on the passive behavior of rebar in concrete environments is discussed.With the increase of Cl^- concentration and stress, or decrease of solution pH, the passivity of rebar degraded and the rebar was more susceptive to corrosion. Finally, further research prospect is presented.

Keywords　concrete; rebar; passive film; characterization method

通常处于混凝土结构中的钢筋表面会有一层致密钝化膜保护其免受腐蚀。但在混凝土覆盖层碳化、腐蚀介质(Cl^-)渗透以及荷载等不同因素的破坏作用下,钝化膜将破裂并导致钢筋锈蚀。因此,明确混凝土中钢筋维持钝态的环境条件,揭示影响钢筋钝化膜稳定性能的关键因素及其规律,对混凝土结构中钢筋的锈蚀评估、混凝土结构的维护与寿命预测等都具有重要的参考意义。

1　钝化性能的研究方法

1.1　电化学分析

电化学分析是研究钢筋钝化性能的基本方法,尤其是开路电位、循环极化、交流阻抗以及Mott-Schottky曲线等是表征混凝土环境中钢筋钝化特征的重要手段。

Poursaee等[1]通过测量钢筋的开路电位发现,处于饱和$Ca(OH)_2$模拟孔隙液中的钢筋只需3 d即可完成钝化,而埋置在混凝土构件中的钢筋至少需要7 d才能完全钝化。AbdEl-Haleem等[2-4]利用开路电位法研究各种阴离子、pH值、温度等对钢筋在模拟孔隙液中钝化性能的影响时发现,随着$Ca(OH)_2$浓度的增加或孔隙液温度的升高,钢筋初始的开路电位反而有所降低,认为这与孔隙液中溶解氧浓度的降低密切相关。

循环极化法可快速测定钝化膜的破裂电位、再钝化电位

收稿日期:2014-04-29;修回日期:2014-06-10

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51301060);中央高校基本科研业务费专项(2013B03514)

作者简介:冯兴国,讲师,研究方向为金属表面工程、混凝土结构腐蚀与修复,电子信箱:fengxingguo@hhu.edu.cn;陈达(通信作者),教授,研究方向为近海工程混凝土结构腐蚀防护与修复,电子信箱:chenda@hhu.edu.cn

引用格式:冯兴国, 陈达, 卢向雨. 混凝土环境中钢筋钝化性能研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(25): 81-84.

等。Saremi 等[5]通过循环极化测试发现当孔隙液中[Cl^-]/[OH^-]超过0.6时,钢筋表面的钝化膜开始破裂,且钝化膜破损后的钢筋在回扫时不能再次钝化,并且将[Cl^-]/[OH^-]=0.6界定为钝化膜破裂的临界值。

通过对交流阻抗结果的解析可获得丰富的界面信息,因此其在研究钢筋钝化性能时也有较广泛的应用。Saremi 等[5]发现,随着孔隙液中 Cl^-浓度的增加,钢筋 Nyquist 图中的高频段将逐渐变为负值,作者认为这是由于 Cl^-在钢筋表面的竞争吸附所致。Ghods[6]等通过交流阻抗研究了 SO_4^{2-}离子对孔隙液中钢筋钝化性能的影响,结果表明,SO_4^{2-}离子会降低孔隙液的钝化性能。Ye 等[7]通过交流阻抗研究了 Cl^-对孔隙液中碳钢钝化性能的影响,结果发现,随着 Cl^-浓度的增加,碳钢试样的界面双电层电容显著升高,将这一现象归结为钝化膜减薄和膜层孔隙率增加所致,并以此推断可将界面双电层电容作为评价钢筋发生点蚀机率的重要参数之一。

此外,值得一提的是利用电化学阻抗测试所获得的 Mott-Schottky 曲线,不仅可以判断钝化膜的半导体性质,计算出钝化膜中掺杂或者空位浓度,解析空间电荷层的厚度等,甚至还可以分析钝化膜的结构。尤其是载流子浓度被认为与钝化膜的稳定性密切相关,即空位浓度越高,钝化膜稳定性越差,因此 Mott-Schottky 曲线在钢筋钝化性能的研究中大量应用。Feng 等[8]通过 Mott-Schottky 曲线研究了 316 不锈钢在低碱性溶液中的钝化性能,结果表明,在 0~0.2 V 下生成的钝化膜为 n-型半导体,主要由 Fe_2O_3和 $Fe(OH)_3$组成;在 0.2~0.5 V 下生成的钝化膜为 p-型半导体,主要由 Fe_3O_4和 NiO 组成;随着电位的进一步升高,其钝化膜组成再次发生变化。Dong 等[9]以 Mott-Schottky 曲线研究了钢筋在含 Cl^-离子的碳化模拟孔隙液中的钝化性能,并分析了亚硝酸盐和四乙基五胺等缓蚀剂对钢筋钝化性能的影响。结果表明,在孔隙液中加入缓蚀剂后,缓蚀剂不仅使钝化膜中载流子浓度明显降低,而且还可使已经发生点蚀的碳钢钢筋再次钝化。林昌健等[10]通过 Mott-Schottky 曲线研究预钝化处理的钢筋其钝化膜的半导体特性时发现:随着预钝化电位的升高,钢筋钝化膜的浅层施主浓度有所降低,但其深层施主浓度反而有所增加。Li 等[11]通过 Mott-Schottky 研究发现,随着孔隙液温度的升高,钢筋钝化膜中的载流子浓度明显增加,表明升高孔隙液温度会降低钢筋表面钝化膜的稳定性。

由此可见,通过综合应用各种电化学测试手段可以表征钝化膜的钝化速率、稳定性、半导体特性,甚至结构等信息。

1.2 光谱、能谱分析

随着光谱、能谱技术的发展,各种先进分析技术在钝化膜的研究中大量使用,如 XPS、俄歇电子能谱(AES)、紫外光电子能谱(UPS)、二次离子质谱(SIMS)、μ-Raman 等。尤其是 XPS 和μ-Raman 更是大量地应用于钝化膜的物相分析。Ghosh 等[12]通过 XPS 深度溅射研究孔隙液中的 Cl^-对钢筋钝化性能的影响时发现:钝化膜的外层主要以 Fe^{3+}为主,而钝化膜的内层则主要以 Fe^{2+}为主。Huet 等[13]用 XPS 研究了不同 pH 值的孔隙液中碳钢钝化性能差异,结果发现,在 pH 值大于 10 的溶液中钝化膜可以稳定存在,且钝化膜主要由 Fe_2O_3和 FeOOH 组成。陈雯等[14]采用 XPS 研究了 Cl^-和 pH 值对钢筋表面钝化膜的影响,结果发现,随着 Cl^-浓度的增加或孔隙液 pH 值的降低,钢筋表面钝化膜中 Fe^{2+}的含量增加,而 Fe^{3+}的含量逐步降低。

自 Demoulin 等[15]将拉曼光谱引入锈层分析以来,近年来其在表征钝化性能方面也有所发展。Chen 等[16]借助拉曼光谱研究了 Cl^-对孔隙液中钢筋钝化性能的影响,结果发现,Cl^-会导致钢筋发生局部腐蚀,且在含 Cl^-孔隙液中钢筋表面会生成一定量的 $FeCO_3$。Ghosh 等[17]结合开路电位和拉曼光谱等分析了镀锌钢在模拟孔隙液中的钝化过程,发现由于表面生成了 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$钝化层,在孔隙液中从开始浸泡起的 120 h 内其开路电位迅速上升。Joiret 等[18]以拉曼光谱分析循环极化条件下钢筋表面钝化膜的物相构成,结果表明其钝化膜主要由 Fe_3O_4组成。

2 影响钢筋钝化性能的主要因素

混凝土中钢筋表面的钝化膜会受到各种因素的影响,如腐蚀介质、混凝土覆盖层的碳化、温度以及混凝土结构的承载等,上述因素会影响钝化膜的物相组成,改变膜层结构,进而影响钢筋的钝化性能。

2.1 pH 值

混凝土的强碱性促进钢筋表面致密钝化层的形成,因此维持钢筋钝态的临界 pH 值首先引起了学者们的关注。Ground 等[19]曾报道要维持钢筋表面稳定的钝化状态,孔隙液的 pH 值须高于 11.5。Huet 等[13]报道钢筋由钝化状态转变为活化状态的临界 pH 值介于 10~9.4 之间。唐方苗等[20]研究发现钢筋在模拟孔隙液中的临界 pH 值在 11.12~11.05 之间。而洪乃丰等[21]则认为混凝土中钢筋存在着 2 个临界 pH 值,其中一个在 9.8 左右,该 pH 值为钢筋开始钝化的临界值,即当混凝土环境的 pH 值低于该临界值时,钢筋表面不可能有钝化膜形成;另一临界值在 11.5 左右,为钢筋表面完全钝化的临界值,即当混凝土环境的 pH 值高于该值时钢筋表面才能形成完整的钝化膜。由此可见,当前关于钢筋钝化的临界 pH 值尚缺乏统一的认识。

此外,pH 值的改变对混凝土中钢筋钝化性能的影响也是学者们的关注点之一。Zhang 等[22]发现,随着混凝土孔隙液 pH 值的降低,钢筋的阻抗值明显降低,极化曲线结果呈现钢筋的钝化范围随之变窄和点蚀电位也显著降低。Luo 等[23]研究发现,随着模拟孔隙液 pH 值的降低,不锈钢表面点蚀数量明显增加,蚀点尺寸也随之增加。因此,随着混凝土环境 pH 值的降低,钢筋表面钝化膜的稳定性显著降低,钢筋发生局部腐蚀的机率大大增加。

2.2 Cl^-

海洋环境、使用除冰盐等显著缩短钢筋锈蚀的孕育周期、加剧混凝土结构中钢筋的腐蚀,这与 Cl^-破坏钢筋的钝化

膜密切相关。通常认为钢筋的脱钝需钢筋/混凝土界面处的Cl^-浓度达到某一临界值,但该临界值目前尚缺乏统一的定论。Li等[24]曾报道对于pH值为13.6的模拟孔隙液,临界Cl^-浓度介于0.4~0.6 mol/L之间;对于饱和$Ca(OH)_2$溶液,其临界Cl^-浓度则在0.01~0.04 mol/L之间。Bertolini等[25]报道在pH值为12.6的孔隙液中,钢筋脱钝的临界Cl^-浓度介于0.028~0.17 mol/L之间,而在pH值为13.9的NaOH溶液中,该临界值为0.28 mol/L。Hausmann等[26]也发现在添加0.25 mol/L NaCl的NaOH溶液中(pH=13.2),钢筋仍保持钝化状态。而Gouda等[27]发现在pH值为13.9的NaOH溶液中,钢筋脱钝的临界Cl^-浓度仅仅为0.12 mol/L。Saremi等[5]通过交流阻抗研究碳钢在含Cl^-模拟孔隙液中的钝化性能时发现,当模拟孔隙液中$[Cl^-]/[OH^-]$大于0.6时,钢筋的界面电阻明显降低,并将$[Cl^-]/[OH^-]=0.6$作为混凝土环境中钢筋脱钝的临界值。陈卿等[28]也通过统计发现,钢筋脱钝的临界Cl^-浓度与模拟液的pH值间呈指数关系。

另一方面,Cl^-影响钝化膜的机理也引起了学者们浓厚的兴趣。有学者[29]认为在混凝土的碱性环境中,钢筋表面的Cl^-与OH^-形成竞争吸附,Cl^-聚集区域将局部酸化(局部pH值可降低至4以下),进而导致钝化膜破裂。值得一提的是,近些年来阳离子空位聚集导致钝化膜破裂的假说[30]逐渐被人们所认可,该模型可用来解释钝化膜的破裂与溶液中阴离子之间的关系。

2.3　应力作用

在役混凝土结构承受着各种载荷,载荷将改变钢筋的表面活性,进而影响钢筋的钝化性能。左禹[31~33]等研究了应力、应变对混凝土中钢筋钝化形成过程、再钝化过程的影响,结果表明,随着形变量的增加,承载钢筋在混凝土孔隙液中生成钝化膜的载流子浓度明显增加和钝化膜中Fe^{2+}/Fe^{3+}比值明显增加,而钝化膜的稳定性显著降低[31]。对于已经完成钝化的钢筋,随着其承受的应力增加,钝化膜的破损明显加剧;在承受相同大小的应力作用下,承受压应力试样的腐蚀电位和阻抗值都明显低于承受拉应力的试样[32]。此外,随着承受应力的增加,钝化膜受损的钢筋在混凝土孔隙液中越来越难以再钝化。尤其是当承受的应力使基体发生塑性变形时,钝化膜受损的钢筋几乎不能再钝化;而当承受的荷载在弹性范围内时,钝化膜的破损程度由载荷大小决定,与承载次数无明显关系[33]。Díaz等[34]通过电化学的方法研究了钢筋在混凝土孔隙液中的钝化过程,发现即使在含有很低浓度Cl^-的孔隙液中,承受拉应力试样的钝化膜一旦破裂,该试样将难以再钝化。Yang等[35]在含Cl^-的溶液中研究了应力对304不锈钢钝化膜的影响,结果表明,在承受应力作用下形成的钝化膜对Cl^-更敏感,钝化膜破裂的临界Cl^-浓度随着应力的增加而明显降低。Vignal等[36]研究316不锈钢在应力状态下形成钝化膜的半导体性质发现,其钝化膜中的载流子浓度明显大于未承载试样的钝化膜中载流子浓度,此外,在应力作用下形成的钝化膜更容易发生点蚀。总体而言,目前关于应力、应变状态对钢筋钝化性能影响方面的报道相对较少,应力影响钝化性能的机理也有待进一步深入研究。

3　结论

随着分析测试技术的发展,尤其是XPS、UPS、SIMS、μ-Raman等新技术在表征钝化膜方面的应用,对混凝土环境中钢筋钝化性能的认识将逐渐加深。尤其是随着对多种环境因素耦合条件下、载荷与环境因素共同作用钢筋钝化性研究的深入,对钢筋钝化性能的认知将更加接近工程实际。研究成果将对混凝土结构的日常维护、在役混凝土结构的寿命预测等具有重要的参考意义。另一方面,明确钢筋钝化和失钝的机制,量化各种因素影响钢筋钝化性能的规律等方面仍有待进一步深入研究。

参考文献(References)

[1] Poursaee A, Hansson C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(7): 1127-1133.

[2] AbdElHaleem S M, AbdElAal E E, AbdElWanees S, et al. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel I. The early stage of passive film formation in $Ca(OH)_2$ solutions [J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 3875-3882.

[3] AbdElHaleem S M, AbdElWanees S, AbdElAal E E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $Ca(OH)_2$ solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52 (2): 292-302.

[4] AbdElAal E E, AbdElWanees S, Diab A, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $Ca(OH)_2$ solutions under natural corrosion conditions[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1611-1618.

[5] Saremi M, Mahallati E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(12): 1915-1921.

[6] Ghods P, Isgor O B, Mcraeb G, et al. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(1): 2-11.

[7] Ye C Q, Hu R G, Dong S G, et al. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 688(1): 275-281.

[8] Feng Z C, Cheng X Q, Dong C F, et al. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3646-3653.

[9] Dong Z H, Shi W, Zhang G A, et al. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(17): 5890-5897.

[10] 吴群, 刘玉, 杜荣归, 等. 氯离子对模拟混凝土孔溶液中钢筋钝性影响的电化学研究[J]. 金属学报, 2008, 44(3): 346-350.
Wu Qun, Liu Yu, Du Ronggui, et al. Electrochemical study on the effect of chloride ions on the passivity of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(3): 346-350.

[11] Li D G, Feng Y R, Bai Z Q, et al. Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7877-7884.

[12] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, et al. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(10): 4669-4677.

[13] Huet B, Hostis V L, Miserque F, et al. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 172-180.

[14] 陈雯, 杜荣归, 胡融刚, 等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋表面膜组成与腐蚀行为的关联[J]. 金属学报, 2011, 47(6): 735-742.
Chen Wen, Du Ronggui, Hu Ronggang, et al. Correlation between composition of reinforcing steel surface film and steel corrosion behavior in simulated concrete pore solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(6): 735-742.

[15] Demoulin A, Trigance C, Neff D, et al. The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260- year- old buildings[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3168-3179.

[16] Chen W, Du R G, Ye C Q, et al. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using *in situ* Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5677-5682.

[17] Ghosh R, Singh D D N. Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7346-7359.

[18] Joiret S, Keddam M, Novoa X R, et al. Use of EIS, ring- disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH[J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24 (1): 7-15.

[19] 蒲心诚, 靳瑞冬. 灰砂硅酸盐混凝土的碱度与钢筋锈蚀[J]. 硅酸盐建筑制品, 1991(5): 1-5.
Pu Xincheng, Jin Ruidong. Relationship between alkalinity of sand-lime silicate concrete and the corrosion of rebar[J]. Portland Building Products, 1991(5): 1-5.

[20] 唐方苗, 徐晖, 陈雯, 等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋电化学腐蚀行为及pH值的影响作用[J]. 功能材料, 2012, 42(2): 291-293.
Tang Fangmiao, Xu Hui, Chen Wen, et al. Effect of pH on the electrochemical corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 42 (2): 291-293.

[21] 洪乃丰. 混凝土碱度与钢筋锈蚀[J]. 混凝土与水泥制品, 1990(5): 16-18.
Hong Naifeng. Relationship between alkalinity of concrete and the corrosion of rebar[J]. China Concrete and Cement Products, 1990(5): 16-18.

[22] Zhang F, Pan J, Lin C. Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2130-2138.

[23] Luo H, Dong C F, Li X G, et al. The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride[J]. Electrochimica Acta, 2012, 64(1): 211-220.

[24] Li L, Sagues A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions: Cyclic polarization behavior[J]. Corrosion Science, 2002, 58(4): 305-316.

[25] Bertolini L, Bolzoni F, Pastore T, et al. Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution[J]. British Corrosion Journal, 1996, 31 (3): 218-222.

[26] Hausmann D A. Steel corrosion in concrete- how does it occur[J]. Materials Protection, 1967, 11(6): 19-26.

[27] Gouda V K. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I. Immersed in alkaline solutions[J]. British Corrosion Journal, 1970, 5 (5): 198-203.

[28] 陈卿, 宋晓冰, 翟之阳. 混凝土模拟孔隙液中钢筋腐蚀临界氯离子浓度试验研究[J]. 四川建筑科学研究, 2009, 34(6): 156-162.
Chen Qing, Song Xiaobing, Zhai Zhiyang. Experimental research on chloride threshold level of steel corrosion in simulated concrete solution[J]. Sichuan Building Science, 2009, 34(6): 156-162.

[29] 洪乃丰. 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术(3)——氯盐与钢筋锈蚀破坏[J]. 工业建筑, 1999, 29(10): 60-63.
Hong Naifeng. Corrosion and protective technology of rebar in concrete (3): Rebar corrosion by chloric salt[J]. Industrial Construction, 1999, 29(10): 60-63.

[30] Macdonald D D. Passivity-the key to our metals-based Civilization[J]. Pure and Applied Chemistry, 1999, 71(6): 951-978.

[31] Feng X G, Zuo Y, Tang Y M, et al. The influence of strain on the passive behavior of carbon steel in cement extract[J]. Corrosion Science, 2012, 65(4): 542-548.

[32] Feng X G, Zuo Y, Tang Y M, et al. The degradation of passive film on carbon steel in concrete pore solution under compressive and tensile stresses[J]. Electrochimica Acta, 2011, 58(1): 258-263.

[33] Feng X G, Zuo Y, Tang Y M. The influence of stress on passive behavior of steel bars in concrete pore solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1304-1311.

[34] Díaz B, Freire L, Nóvoa X R, et al. Electrochemical behaviour of high strength steel wires in the presence of chlorides[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(22): 5190-5198.

[35] Yang Q, Luo J L. Effects of hydrogen and tensile stress on the breakdown of passive films on type 304 stainless steel[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(6): 851-859.

[36] Vignal V, Oltra R, Verneau M, et al. Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 303(1/2): 173-178.

（责任编辑　吴晓丽）