

工业纯铁在 $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ 溶液中的 亚稳态孔蚀及其腐蚀形貌

王 虎 左 禹* 毛健鹏

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要: 用动电位极化法研究了工业纯铁在 $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ 溶液中的电流波动特征,探讨了多次极化对亚稳态孔蚀行为的影响。工业纯铁在 $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ 体系中早期的蚀孔由许多连续的、较浅的开放性小孔构成,这些蚀孔是亚稳态小孔形核、生长和再钝化的结果,小孔优先沿研磨形成的沟槽方向形成。反复多次对工业纯铁试样进行动电位极化,其亚稳态小孔的形核数目和峰值电流都逐渐降低, E_m 和 E_b 值升高。在每一次极化过程中小孔形核数目则随电位升高而升高。电流-时间曲线上的电流波动峰与表面的蚀孔形貌有良好的对应关系,表明有可能根据电流波动的数量和幅值预测材料表面的腐蚀损伤程度。

关键词: 亚稳态孔蚀; 电流波动; 工业纯铁

中图分类号: TQ151

金属材料在国民经济的许多领域有着广泛的应用,是一种不可或缺的材料。然而,在许多环境中,金属材料往往容易受到各种类型的腐蚀,造成不同程度的破坏。其中局部腐蚀引起的突发性破坏造成的后果更为严重。孔蚀就是其中较常见的一种局部腐蚀。在许多环境下,如油气井、海水、土壤等环境中,金属材料都会因各种因素的作用而产生孔蚀。

很多金属和合金在发生孔蚀前会观察到微小的电流波动现象,一般认为这是亚稳态小孔在表面形成、生长又再钝化的结果^[1-4]。在一定条件下,亚稳态小孔可以持续长大成为稳定孔蚀。亚稳态小孔的产生与稳定孔蚀过程有着多方面的联系,通过对亚稳态孔蚀现象的深入研究,可以进一步理解小孔诱发、生长、再钝化过程和转变为稳定孔的条件,这对于孔蚀机理的研究和预测都有重要意义。过去的研究主要针对不锈钢,关于其他材料的研究较少。碳钢和纯铁由于钝化性能与不锈钢有很大不同,因此其孔蚀和亚稳态孔蚀行为亦有所不同。本文采用动电位极化法,研究了工业纯铁在 $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ 溶

液中的电流波动行为,重点探讨腐蚀小孔在不同材料表面形核、生长和再钝化过程的异同,特别是亚稳态小孔与稳定蚀孔的联系。

1 实验方法

实验材料为工业纯铁(纯度 > 99.99%)。将其用环氧树脂涂封,暴露面积为 0.1 cm^2 。电化学实验前,试样表面用 300# 到 800# 碳化硅砂纸逐级打磨,用丙酮和去离子水清洗。实验溶液用去离子水配制,所用试剂为分析纯,温度为室温,所有电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。用动电位极化法研究了试样在 $0.2 \text{ mol/L NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的孔蚀期间电流波动行为,记录了电流随电位变化的曲线。极化试验采用 HDV-7 型恒电位仪,电位扫描速度 0.1 mV/s ,仪器的电流分辨精度为 $0.02 \mu\text{A}$ 。试验结束后,用 Cambridge S250 MK3 扫描电镜观察试样表面的小孔形貌。

2 实验结果与讨论

对试样进行动电位极化实验,得到极化曲线如图 1a,在约 72 mV 的电位下发生持续的电流增长,将此电位定义为孔蚀电位 E_b 。在电位到达 E_b 之前,可以观察到许多微小的电流波动,它们表征在稳定孔蚀发生前试样表面某些局部的不稳定溶解过程,即亚稳态孔蚀过程,将极化曲线上最先出现清晰

收稿日期: 2003-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271005);国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650)

第一作者: 男,1978 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn

可辨的电流波动所对应的电位定义为亚稳态孔蚀电位 E_m 。因此, E_b 和 E_m 分别代表稳定小孔和亚稳态小孔的形核电位。当电流连续增大到 $3 \mu\text{A}$ 时终止试验, 再将试样重新自开路电位开始极化扫描, 记录电流随电位变化, 反复极化同一试样, 得到图 1a 至图 1e。从图 1 可看到, 随着极化次数的增加, 电流波动逐渐减弱, 同时 E_b 和 E_m 均呈升高趋势。

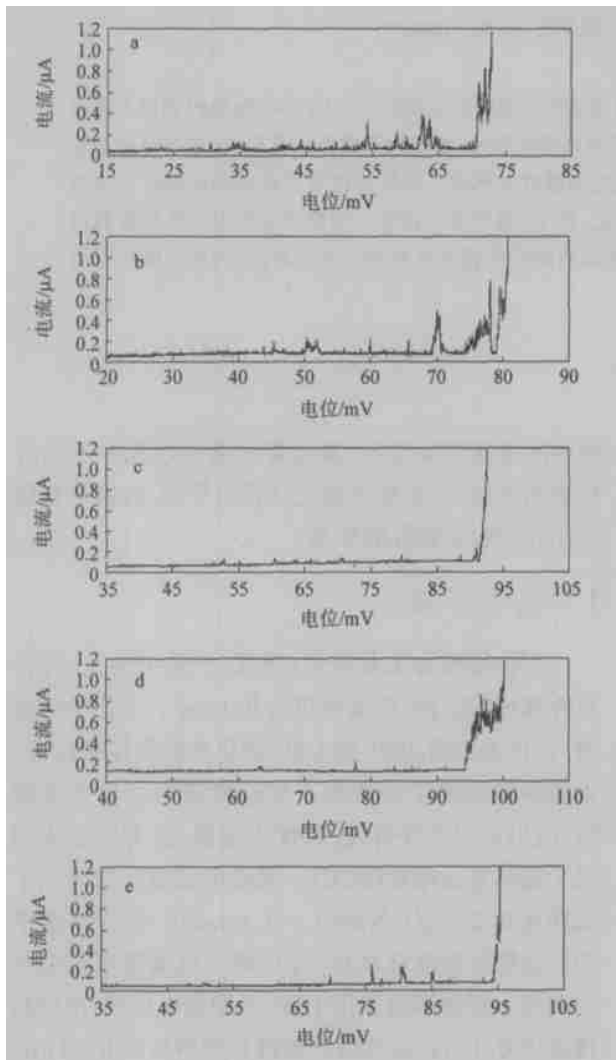


图 1 动电位反复极化的电流-电位关系图

Fig. 1 Current fluctuations varied with potential in repetitious polarization experiments

图 2~4 分别归纳了极化次数对 E_b 和 E_m , 电流波动数目以及电流波动峰值的影响, 其中电流波动数目与峰值均对每 10 mV ($(E-5) \text{ mV} \sim (E+5) \text{ mV}$) 范围内的所有波动取平均值。图 2 和图 3 的结果表明, 随极化次数增加, 亚稳态孔核电位 E_m 及孔蚀电位 E_b 都升高, 即小孔形核更加困难, 在不同电位区间亚稳态小孔的形核数目都逐渐减少。这表

明, 当试样从 E_b 以上再回复到开路电位后, 表面重新钝化, 已发生过孔蚀的部位亦处于稳定的钝态, 因而孔蚀形核的活性点减少。

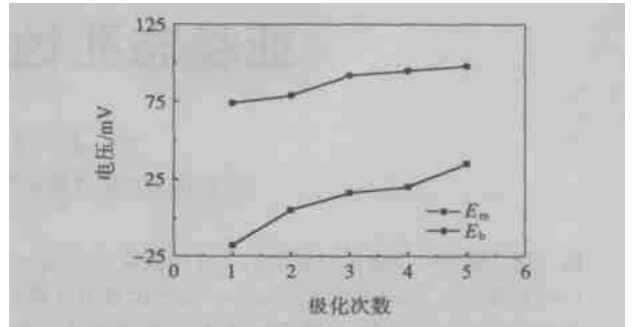


图 2 多次极化对 E_m, E_b 的影响

Fig. 2 Influence of polarization times on E_m and E_b

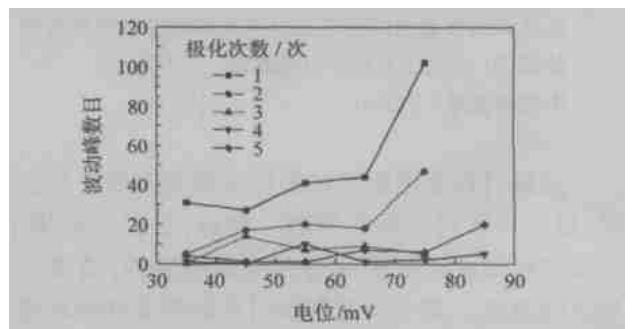


图 3 极化对电流波动数目的影响

Fig. 3 Influence of polarization on the number of fluctuations

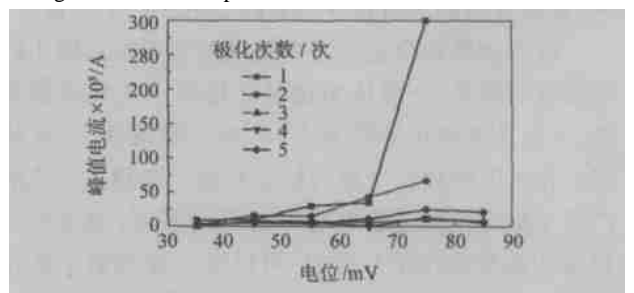


图 4 极化对峰值电流的影响

Fig. 4 Influence of polarization on peak current

在每一次极化过程中, 亚稳态小孔的形核数目随着电位升高逐渐增多, 如图 3 所示。这与不锈钢的行为明显不同^[5], 而非晶态合金的行为接近^[6]。不锈钢的亚稳态孔蚀形核数目随电位升高先是增大, 达到一个峰值后又逐渐降低, 其原因是表面以非金属夹杂物为主的有利于小孔形核的活性点逐渐耗竭^[5]。工业纯铁中杂质元素含量很低, 几乎不含非金属夹杂, 亚稳态小孔易于形核的部位是试样表面研磨产生的磨痕, 在研磨过程中, 由于砂粒尺寸、粒度、角度不一, 某些研磨沟槽中更有利于小孔

形核,成为活性点或活性区域。在较低电位下还不能导致小孔形核的沟槽,在更高电位下就可能被激活^[7]。因此随电位升高会有更多的活性点出现,导致亚稳态小孔形核数量增加。

随着极化次数增加,电流波动的峰值趋于减小,这一点从图 4 可以看出。这说明亚稳态小孔更容易钝化而不容易长大。这一现象可能仍然与诱发蚀孔的活性点的种类有关。试样表面存在着一些活性较高的沟槽,该处不但钝化较薄弱,而且其几何形状为小孔形核和生长提供了一个半封闭的环境,在这样的部位不但小孔容易形核,在再钝化前也容易生长到更高的电流值。随着极化次数的增加,这种活性点逐渐耗竭,因而电流波动峰值降低。

对极化结束后试样表面进行电镜观察,得到如图 5 所示的照片,一个显著的特征是小孔沿着磨痕



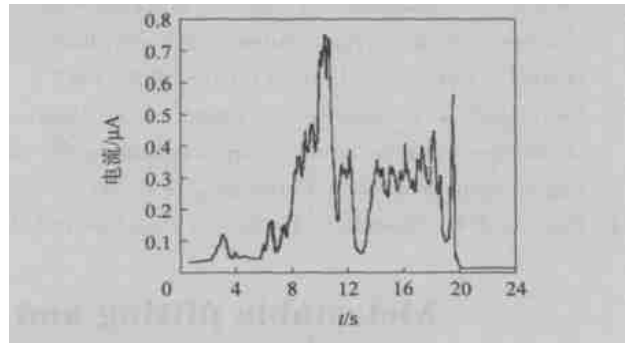
图 5 SEM 观察到的孔蚀形貌

Fig. 5 Morphology of pitting by SEM

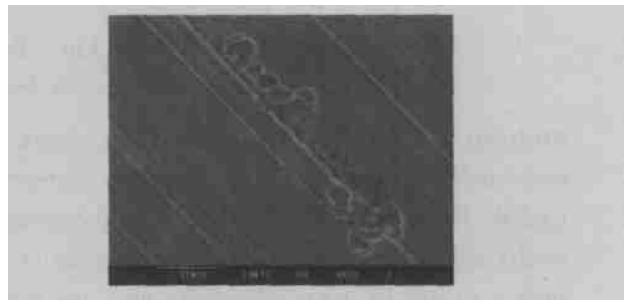
沟槽连续产生,许多小孔沿着特定的沟槽反复形成并再钝化,聚集构成一片较大的腐蚀损伤区域。这表明当先前形成的亚稳态小孔钝化后,其周边区域仍然是钝化较薄弱的区域,后续的局部溶解很容易在同一区域再次发生,从而多次亚稳态的孔蚀过程会导致累积的、明显的腐蚀损伤。

为了进一步确认电流波动与腐蚀形态的关系,在动电位极化扫描过程中,当极化曲线上刚出现少量电流波动峰时即停止扫描,然后取出试样用扫描电镜观察表面。图 6a 显示了电流-时间曲线上仅有的一簇电流波动峰波形,这一簇波动大约由二十几个电流峰重叠形成;图 6b 则是在该试样表面观察到的蚀孔形貌,可以定性地认为,整个腐蚀区域由大约二十几个较小的蚀孔构成,小孔平均直径约为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。根据图 6a,假定电流峰的平均值为 $0.4 \mu\text{A}$,持续时间平均为 1 s ,小孔为半球形状,则每个电流峰对应的小孔半径约为 $2 \mu\text{m}$ 。因此,图 6a 的电流测量结果与图 6b 的实际观察结果有着良好的对应关系,这表明对于所研究的体系来说,有可能从极化曲线

的测量来估计材料表面所发生的腐蚀损伤程度。



(a)



(b)

图 6 动电位极化实验得到的一簇电流峰 (a) 及对应的孔蚀形貌 (b)

Fig. 6 Current fluctuations(a) and pits morphology acquired from potentiodynamic polarization experiment

3 结论

(1) 工业纯铁在 $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ 体系中早期形成的蚀孔由许多连续的、较浅的开放性小孔构成,这些蚀孔是亚稳态小孔形核、生长和再钝化的结果,小孔优先在研磨形成的沟槽中形成。

(2) 反复多次对工业纯铁试样进行动电位极化,其亚稳态小孔的形核数目和峰值电流都随着极化次数增加而降低, E_m 和 E_b 值升高。在每一次极化过程中小孔形核数目则随电位的升高而升高。

(3) 电流-时间曲线上的电流波动峰与表面的蚀孔形貌有良好的对应关系,表明有可能根据电流波动的数量和幅值预测材料表面的腐蚀损伤程度。

参 考 文 献

- [1] Williams D E, Westcott C Fleischmann. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steel . modeling of the initiation and growth of pits at constant potential[J]. J Electrochem Soc, 1985, 132: 1796
- [2] Frankel G S, Stockert L, Hunkeler F, et al. Metastable pitting of stainless Steel [J]. Corrosion, 1987, 43(7):

- 429 - 436
- [3] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate[J]. Corros Sci, 1992, 33(12): 1885 - 1897
- [4] Pistorius P C, Burstein G T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel[J]. Corros Sci, 1994, 36(2): 255
- [5] Pistorius P C, Burstein G T. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solution [J]. Corros, 1995, 51(5): 380 - 385
- [6] 左禹, 符适. 非晶态镍合金表面亚稳态蚀孔生长的动力学特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(3): 161 - 165
- [7] Zuo Y, Wang H T, Xiong J P. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel[J]. Corros Sci, 2002, 44(1): 25 - 35

Metastable pitting and related morphology of pure iron in $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ solution

Wang Hu Zuo Yu Mao Jian-peng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The current fluctuation features of pure iron in $\text{NaNO}_2 + \text{NaCl}$ solutions were studied by a potentiodynamic polarization method, and the effects of recycled polarization on the metastable pitting behavior were investigated. It was observed that the pits on the sample surface were composed of many smaller pits which was the results of nucleation, growth and repassivation of metastable pits. The small pits were nucleated following the surface grooves left by polishing. Recycled polarization on the same sample resulted in decrease in the nucleation frequency and peak current of the metastable pits, and increase in E_m and E_b values. While during each potentiodynamic polarization process the nucleation frequency of metastable pits increased with potential. Good relationship was observed between the number and the electric quantities of the current fluctuations measured and the number and the sizes of the pits observed, which indicates that it is possible to predict the extent of corrosion according to the measured current fluctuations.

Key words: metastable pitting; current fluctuations; pure iron

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 40 页)

Drying behaviors of carbonization silicas prepared by hige and its reinforcing properties in silicon rubber

Chen Zhi-tao Wang Lin Guo Kai

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Different drying processes were adopted for different products. The influences of the processes on agglomeration control were discussed via several kinds of ways. And the mechanisms of dehydration are concerned in this article. The products prepared were applied to silicon rubber as a reinforcing agent, while the reinforcing mechanisms and the effects of it were investigated.

Key words: high gravitech; superfine powder; silicas; drying; agglomeration control; silicon rubber

(责任编辑 云志学)