

# Al 合金点腐蚀及研究方法

邵敏华 林昌健

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 材料科学与工程系 厦门 361005)

**摘要** 综述近年来国内外有关 Al 合金点腐蚀的研究概况, 包括特征电位的研究、点腐蚀发生发展机理的研究和缓蚀剂缓蚀机理研究等. 侧重介绍近几年在 Al 合金点腐蚀研究中具有空间分辨度的原位研究技术.

**关键词** Al 合金 点蚀 电化学方法 缓蚀剂 原位技术

**中图分类号** TG174.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0147-05

## A REVIEW OF INVESTIGATION ON PITTING CORROSION OF ALUMINUM ALLOY

SHAO Minhua, LIN Changjian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**ABSTRACT** Pitting corrosion of aluminum alloy is a complex but important problem. This paper provides a review of the recent investigation of pitting corrosion of aluminum alloy. Characteristic potentials, mechanisms of the pitting initiation, protective mechanisms of inhibitors are included in this paper. In addition, some in situ imaging electrochemical techniques are discussed. These in situ methods include electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM), atomic force microscopy (AFM), scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM), scanning microelectrode technique (SMET) and some other techniques.

**KEY WORDS** aluminum alloy, pitting corrosion, electrochemical methods, inhibitor, in situ methods

Al 合金表面能自然形成一层薄的氧化膜, 可明显降低腐蚀速度, 有效保护 Al 合金材料. Al 合金本身比重轻、强度高、塑性好, 在航天航空、汽车、建筑等领域均得到广泛应用. 但是, Al 合金表面氧化膜在一定的环境条件下易遭受局部腐蚀破坏(特别是点腐蚀), 从而导致基底 Al 合金的快速溶解和腐蚀破坏. 近几十年来, Al 合金点腐蚀受到广泛关注, 研究不断深化<sup>[1, 2]</sup>. 本文主要综述近年来 Al 合金点腐蚀的研究进展, 侧重讨论腐蚀机理的研究和具有空间分辨度的原位研究技术.

### 1 Al 合金的特征电位

腐蚀电位( $E_P$ )和再钝化电位( $E_R$ )是金属腐蚀的重要特征电位. 一般认为, 具有高的  $E_P$  和  $E_R$  的

金属材料具有较好的耐腐蚀性能. 研究表明, 具有低的  $E_P$  电位的金属在开路电位下容易产生点腐蚀. 同时,  $E_P$  和  $E_R$  之间差值的大小也被认为是评定耐局部腐蚀性能的重要参数. 然而, 通过循环伏安法测定  $E_P$ 、 $E_R$  的值受电位扫描速度、溶液性质等多种因素的影响, 偏差很大, 况且,  $E_P$ 、 $E_R$  都是宏观参数, 而研究对象表面的不均一性, 极易形成局部微电池, 加速引发局部腐蚀. 因此, 要更深入研究点腐蚀发生、发展的机理, 仅仅通过简单解释特征电位已远远不够<sup>[2]</sup>. 不少研究者已发现在远负于  $E_P$  电位下不稳定的腐蚀点就已经开始发生、发展、再钝化<sup>[3]</sup>. Thompson<sup>[4]</sup> 建议将观察到的最高再钝化电位  $E_R$  作为点腐蚀的临界电位. 他们认为这个电位与极小腐蚀点的再钝化相关, 而且这个电位与可观察到的最低腐蚀电位  $E_P$  相近, 但是同样没有方法准确测量这个临界电位.

最近以来对溅射沉积 Al 合金薄层的腐蚀电位、再钝化电位和临界电流密度  $i_{crit}$  研究较多.  $i_{crit}$  定义

国家自然科学基金资助项目(No. 59871043)

收到初稿: 2001-04-21; 收到修改稿: 2001-06-09

作者简介: 邵敏华, 男, 1978 年生, 硕士生

Tel: 0592-2189354 E-mail: cjin@xmu.edu.cn

为腐蚀点能生长的最低电流密度. 研究表明, 将 Al 和别种金属(如 Cr, Ta, Nb, W, Mo, Ti 等)合金化后, Al 合金的  $E_R$  比纯 Al 的  $E_R$  高 200 mV ~ 1500 mV, 但对  $i_{crit}$  影响不大<sup>[5,6]</sup>. Frankel 认为这可能是由于合金化降低了金属的溶解活性, 从而提高耐蚀性<sup>[6]</sup>. 腐蚀点的化学微环境取决于腐蚀电流密度, 传质状况及腐蚀点中化学反应的平衡等因素. 随着极化电位和腐蚀电流的降低, 腐蚀点内阳离子浓度和  $Cl^-$  浓度都会下降, pH 值上升. 当电流密度降至临界点蚀电流密度以下, 腐蚀点附近微环境允许氧化膜发生再钝化, 腐蚀点生长停止.  $i_{crit}$  大小与溅射膜厚度成反比, 这是因为溅射膜越厚, 传质速度越慢, 只需较低的电流密度即可保持能使腐蚀点生长的临界环境<sup>[6,7]</sup>.

## 2 与金属间颗粒 (intermetallics) 有关的 Al 合金点腐蚀

Al 合金的点蚀大多与金属间颗粒有关. 如对于 7075Al 合金来说, 点蚀极易在  $Al_7Cu_2Fe$  颗粒周围发生. 而对于 Al-Zn-Mg 合金, 点蚀极易在  $MgZn_2$  颗粒周围发生. 研究表明, 在 Al 合金的局部腐蚀中, 金属间颗粒最终是作为阴极, 加速阳极反应<sup>[8,9]</sup>. Liao 等人<sup>[10]</sup> 认为, 金属间颗粒不仅引发点腐蚀, 而且对腐蚀点的发展也起到促进作用.

Buchheit 等人<sup>[11]</sup> 的研究结果表明, 在 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.6Mn (2024-T3) 合金中,  $Al_2CuMg$ (S 相) 数目约占大于  $0.5 \mu m \sim 0.7 \mu m$  微粒总数的 60%, 这相当于占据 Al 合金总表面积的 2.7%, 远远多于其他种类的颗粒. 而且在 S 相周围没有 Cu 贫乏区存在, 这和先前的研究结果<sup>[12]</sup> 不一样. 与 S 相相关的 2024-T3Al 合金点腐蚀有两点仍不太清楚. 一是与 Al 合金基底相比, S 相是更活泼或更稳定. 在 NaCl 溶液中, S 相的开路电位一般比 Al 合金基底低 300 mV ~ 400 mV<sup>[12]</sup>, 这说明 S 相更活泼, 应优先发生腐蚀. 而有研究显示在 S 相颗粒周围的 Al 合金基底发生了环绕 S 相的点腐蚀,  $Al_2CuMg$  颗粒却保持很完整<sup>[13]</sup>. 二是在负于 Cu 的还原电位时产生的腐蚀点周围富含 Cu 的腐蚀产物是如何生成的, 如何解释 Cu 从 Al 合金脱离然后从腐蚀点转移到几十微米或更远的地方. Buchheit 等人<sup>[11,14,15]</sup> 对这两个问题进行了深入的研究. 认为与  $Al_2CuMg$  相相关的点腐蚀有两种形式. 一种是  $Al_2CuMg$  颗粒有选择性的溶解, 在  $Al_2CuMg$  颗粒上留下腐蚀点; 另一种形式是 S 相保持相当完整, 环绕

$Al_2CuMg$  颗粒产生腐蚀. 前者是由于  $Al_2CuMg$  相中 Mg、Al 的高选择性溶解 (Mg 先溶解, 然后 Al 溶解), 在 S 相上形成腐蚀点. 接着, 溶解掉 Mg、Al 后的 S 相含更多的 Cu, 经过去合金化 (dealloying), 使溶解掉 Mg、Al 后的颗粒表面变得平整, 这样富含 Cu 的 S 相相对于 Al 合金基底变得不活泼, 作为阴极加速颗粒周围 Al 合金基底的腐蚀, 形成后一种类型的点腐蚀. 其他研究者<sup>[10,16,17]</sup> 也对与  $Al_2CuMg$  相关的点腐蚀有深入的研究, 结果和 Buchheit 的理论相符合. 对于第二个问题, Buchheit 认为当水合氧化产物从腐蚀孔移出时, 嵌于合金中的 Cu 便会随之移出孔外, 导致 Cu 能在孔外聚集. 这表明, 即使在负于 Cu 的氧化电位下, Cu 也能重新分配. 但 Cu 这种移动的具体机理还不清楚. 另一种理论认为<sup>[18]</sup>, 由于 S 相作为氧还原反应的场所, 导致 S 相周围 pH 值升高. 这样, 当 Al 从基底发生去合金化时, 原先存在于固溶体中的 Cu 便会富集在合金表面.

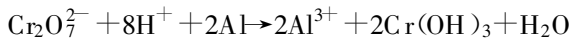
Chen, Liao 等人<sup>[8,9]</sup> 研究发现, 2024-T3 中有两种金属颗粒. 一种是外形不规则 (长度一般大于  $5 \mu m$ ), 其组成主要是 Al-Cu-Fe-Mn. 但这种颗粒的成分比率经常变化, 有时还含有其它金属成分, 如 Si 等. 这种颗粒在腐蚀过程中始终作为阴极. 另一种是圆形的 (长度一般小于  $5 \mu m$ ), 其组成为 Al-Cu 和 Al-Cu-Mg, 特别是  $Al_2Cu$  和  $Al_2CuMg$ . 若颗粒是  $Al_2CuMg$ , 则在腐蚀过程中先作为阳极, 后作为阴极. 这表明, 所有的颗粒, 不管其起始时相对于 Al 合金基底是阳极还是阴极, 最终都作为阴极加速 Al 合金基底的腐蚀<sup>[19,20]</sup>.

现有的研究已经证实, 金属间颗粒对 Al 合金点腐蚀的发生和发展具有致命的影响. 但仍有很多方面需要进一步深入研究. 例如: 在腐蚀过程中, 金属间颗粒的溶解机理, 金属 Cu 的富集机制等.

## 3 Al 合金缓蚀剂的缓蚀机理

铬酸盐、硫酸盐、聚磷酸盐、硝酸盐、硼酸盐、可溶性油等多种无机、有机试剂均可被用作 Al 合金的缓蚀剂. 多年来, 研究者对各种缓蚀剂缓蚀机理进行了大量深入的研究.

作为高强度的 Al 合金, 因受含 Cu 金属间颗粒的影响, 容易发生点腐蚀. 通常保护的方法是在 Al 合金上加膜处理. 铬酸盐转化膜具有抗蚀性能优良, 操作简单等优点, 而广泛应用于 Al 合金表面的防护. Al 合金在含 Cr(VI) 溶液中形成 Al-Cr 混合氧化物膜.



研究表明, 铬酸盐转化膜中含有少量未被还原的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . 当转化膜受到微损伤至基底, 在侵蚀性介质中, 没有观察到损伤处有明显的腐蚀. 这可能是因为转化膜中未被还原的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶解形成不溶氧化物, 覆盖在损伤处, 同时提高 pH 值, 阻止了基底的进一步溶解. Frankel 等人<sup>[21]</sup>用 AFM 刮伤技术研究表明, 2024-T3 合金中 Al-Cu-Mg 颗粒在 0.01 mol/L NaCl 溶液中被 AFM 探针轻刮时, 马上发生溶解, 而在  $10^{-4}$  mol/L  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0.5$  mol/L NaCl 溶液中则不会. 最近的研究结果表明, 铬酸盐转化膜的主要成分是 Cr(VI)-Cr(III)混合氧化物, 而不是 Al-Cr 混合氧化物<sup>[22]</sup>.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  或  $\text{HCrO}_4^-$  都会显著降低 Al 合金表面氧化膜的 Zeta 电位, 而且此过程可逆. 因此 Cr(VI)不一定要被还原成 Cr(III)才起保护作用<sup>[23]</sup>. McCreery 证明 Cr(VI)与 Cr(III)氧化物<sup>[22, 24]</sup>、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  及蚀孔中其他氧化产物<sup>[25]</sup>能可逆地结合. Kending<sup>[26]</sup>和 Spanos<sup>[27]</sup>均提出了 Cr(VI)与这些氧化物质子化的表面点可逆结合的模式. 这两种结合模式极为相似, 均能降低表面 Zeta 电位, 而 Zeta 电位的降低可抑制  $\text{Cl}^-$  等侵蚀性离子的吸附破坏<sup>[26]</sup>.

由于铬酸盐有毒性, 应用受到限制. 现在研究热点转向稀土转化膜<sup>[28~30]</sup>. 在 pH 大于 8 时,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  等对 Al 合金均具有缓蚀作用<sup>[31]</sup>. 研究表明, 稀土是一种防腐效果优良的阴极缓蚀剂<sup>[32]</sup>. 在有  $\text{Ce}^{3+}$  存在的溶液中, 自然形成的 Al 氧化物膜会溶解, 逐步被含 Ce 的氧化物或氢氧化物(主要是  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ )所代替. 一般认为, 这个替代过程是在由阴极反应( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ )创造的碱性环境中发生的. 对于 Cu 系 Al 合金来说, 富含 Cu 的金属间颗粒作为阴极, 因而,  $\text{O}_2$  的还原反应集中在富含 Cu 相, 使这些区域的 pH 值上升, 达到  $\text{Ce}^{3+}$  成膜条件后, 在含 Cu 颗粒上形成一层 Ce 转化膜, 大大抑制了  $\text{O}_2$  和电子的传输, 使合金的腐蚀速度大幅降低. 但是, 某些阴极区 pH 值上升很快, 大大超过  $\text{Ce}^{3+}$  成膜条件, 导致含 Cu 颗粒上及其附近转化膜薄而不连续. 在侵蚀性介质中, 这些地方容易优先发生点腐蚀.

#### 4 Al 合金点腐蚀研究中的原位 (*in-situ*) 空间分辨技术

Al 合金点腐蚀的敏感性与合金表面或金属/溶液界面的电化学不均一性密切相关. 传统的电化学方法, 如伏安法, 交流阻抗法等均以整个电极作为研

究对象, 以电信号为激励和检测手段, 获得有关电极过程间接、平均的反应信息. 显然难以深入研究复杂的局部腐蚀过程. 因此, 必须发展具有空间分辨度的原位电化学技术, 深入研究局部腐蚀电化学过程的动力学规律, 揭示局部腐蚀发生、发展过程机理. 近年来, 已发展了多种具有空间分辨度的原位电化学技术. 如电化学扫描隧道显微镜, 原子力显微镜, 扫描 Kelvin 探针技术, 扫描微电极技术, 扫描拉曼光谱<sup>[22, 25]</sup>及扫描红外光谱<sup>[24]</sup>等.

##### 4.1 电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)

扫描隧道显微镜 (STM) 具有原子级的空间分辨度, 能在纳米尺度上观察金属表面形貌变化. Sonnenfeld 和 Hansma 研制成功的电化学扫描隧道显微镜 (ECSTM), 实现了 STM 在水溶液中工作<sup>[33]</sup>, 使得在溶液中观察金属腐蚀过程表面形貌的动态变化成为可能. 最近, 此技术广泛应用于不锈钢, 铜等材料腐蚀研究.

Al 合金浸入水溶液后,  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$  就会进入合金表面的多孔性氧化膜, 形成类似  $\gamma\text{-AlOOH}$  的多晶相. 若在 NaCl 溶液中,  $\text{Cl}^-$  也能进入氧化膜. 此时, 氧化膜中存在能传递电子的活性点 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$ ), 大大提高了氧化膜的导电性. 因此, 在 NaCl 溶液中, STM 能观察到表面氧化膜形貌. Bockris<sup>[34]</sup>用 STM 原位观察了 Al-Ta 合金和纯 Al 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中表面形貌变化, 发现合金的粗糙化过程比较慢, 延缓了腐蚀点的出现, 表明 Al-Ta 合金比纯 Al 具有更好的耐蚀性.

##### 4.2 原位原子力显微镜(AFM)

由于原子力显微镜 (AFM) 不受研究材料导电性的限制, 金属表面不导电的氧化膜或氧化产物对 AFM 的工作状态没有影响, AFM 具有同 STM 一样的原子级分辨率, 因而被广泛用于研究金属及其合金的局部腐蚀过程<sup>[35, 36]</sup>.

Alkire 和他的合作者<sup>[35]</sup>用原位 AFM 研究了 6061-T6Al 合金表面  $\text{Al}_3\text{Fe}$  颗粒在局部腐蚀中所起的作用. 将合金浸在 0.6 mol/L NaCl 溶液中 1 小时, 发现在单个  $\text{Al}_3\text{Fe}$  颗粒周围合金基底变得粗糙, 随后在  $\text{Al}_3\text{Fe}$  颗粒边缘形成环绕颗粒的蚀坑. 在这个过程中, 合金表面因抛光造成的划痕没有发生腐蚀. 说明  $\text{Al}_3\text{Fe}$  作为阴极, 促进  $\text{Al}_3\text{Fe}$  颗粒周围基底的腐蚀. 而对两个相邻的金属间颗粒研究后发现, 点蚀首先在金属间颗粒之间发生, 这可能是此处的  $\text{OH}^-$  浓度更高, 说明  $\text{OH}^-$  浓度对腐蚀有重要影响. Farrington 等人<sup>[36]</sup>报道了 AFM 原位研究 2024-T3Al 在不同浓度的 HCl 溶液中的腐蚀, 得到合金表

面粗糙度与浸入时间及 HCl 浓度的关系. 结果表明腐蚀速度随 HCl 浓度的增大而加快. 另外, 他们也观察到了  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  周围优先发生腐蚀的现象. Frankle 还将 AFM 技术应用于  $\text{Cr}^{6+}$  缓蚀机理的研究<sup>[21]</sup>.

#### 4.3 原子力显微镜和 Kelvin 扫描探针联用技术

Stratmann<sup>[37]</sup> 首先将 Kelvin 扫描探针用于测量两金属间表面伏打 (Volta) 电位差的技术运用到腐蚀科学领域. 最近, Frankle 等<sup>[16, 17]</sup> 将 AFM 和 Kelvin 扫描探针技术联用, 同步得到电极表面形貌图象和电位分布图象. 研究表明, 用 Kelvin 扫描探针测得不同金属的 Volta 电位与溶液中的开路电位呈较好的线性关系 (在去离子水中  $\text{slope} = 0.9$ ;  $0.5 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中  $\text{slope} = 0.94$ ). 表明在空气中测量的 Volta 电位能较好地体现溶液中的开路电位<sup>[16]</sup>. 因为不同组分 (如  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ 、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 、基底) 有不同的开路电位, 据此可确定合金表面的物质分布. 同时还可以原位得到腐蚀过程中金属表面电位变化图象.

一般认为, 2024-T3Al 合金中 Al-Cu-Mg 颗粒电位比基底负. 而 Frankle 的研究表明, 在空气中 Al-Cu-Mg 颗粒的电位比基底正, 这种差别可能是由于在空气中形成一层组成为  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  的膜覆盖在颗粒上. 在  $0.1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中, Al-Cu-Mg 颗粒 Volta 的电位随时间降低, 半个小时后开始溶解, 表明这层膜开始破坏. 若用 AFM 探针刮伤 Al-Cu-Mg 颗粒表面, 则颗粒很快溶解, 进一步证明  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$  膜的存在<sup>[17]</sup>. 这层膜是怎样形成的及其组成还有待进一步证实.

#### 4.4 扫描微电极技术 (SMET)

扫描微电极技术通过测量金属/溶液界面电场分布, 可原位测量金属表面的电化学不均一性, 指示电极表面二维方向微区电化学活性点位置和活性大小, 跟踪活性点变化过程及影响因素. 可用于研究多种形式的局部腐蚀<sup>[38]</sup>. Tuck 运用扫描微电极技术研究了 6063Al 合金在 3% NaCl 溶液中的腐蚀过程, 可以容易地检测出阴极点和阳极点位置<sup>[39]</sup>. 我们应用扫描微参比电极技术研究了 SiCp/2024Al 金属基复合材料在  $0.1 \text{ mol/L NaCl}$  中的腐蚀行为<sup>[40]</sup>, 结果表明, 在远负于腐蚀电位  $E_p$  时, 合金表面就有活性点存在, 钝化膜开始破坏. 即使在开路电位下, 也会发生不稳定的微点腐蚀. 我们发展了多种扫描微电极, 如复合型扫描微参比电极, 复合型扫描微  $\text{Cl}^-$  电极, 复合型扫描微 pH 电极等, 可原位测量金属溶液界面关键性化学物种的二维分布, 有利于

直接跟踪研究金属/溶液界面微化学环境的不均一性及其与材料表面局部腐蚀破坏过程的内在关系.

## 5 结语

Al 合金的点腐蚀是一个复杂而重要的过程. 多年来, 研究者运用各种研究方法对其进行了深入研究, 取得了重要进展, 对点腐蚀的认识进一步深化. 但是, Al 合金点腐蚀的许多关键现象还没有得到圆满解释. 如金属间颗粒在点腐蚀中所起的作用, 钝化膜的破坏、修复机理, 腐蚀点的产生、发展机理, 缓蚀剂的缓蚀机理等都没有取得共识. 因此, 还需发展更多的原位、非原位技术更深入地研究点腐蚀发生、发展过程机理, 深入揭示金属腐蚀与防护的本质和机制, 推进腐蚀科学进入空间分辨和分子水平的研究.

## 参考文献:

- [1] P M Natishan, R G Kelly, G S Frankel et al. The Electrochemical Society Proceeding Series, Pemmington, NJ, 1995. PV 95-15
- [2] G S Frankel. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 2186
- [3] G S Frankel, L Stockert, F Hunkele et al. Corros., 1987, 43: 429
- [4] N G Thompson, B C Syrett. Corros., 1992, 48: 649
- [5] R B Inturi, Z Szklarska-Smialowska. Corros. Sci., 1993, 34: 1201
- [6] G S Frankel, R C Newman, C V Jahnes et al. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 2192
- [7] G S Frankel, J R Scully, C V Jahnes. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 1834
- [8] G S Chen, M Gao, R P Wei. Corros., 1996, 52: 8
- [9] C M Liao, J M Olive, M Gao et al. Corros., 1998, 54: 451
- [10] C M Liao, R P Wei. Electrochimica Acta, 1998, 45: 881
- [11] R G Buchheit, R P Grant, P F Hlava, et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 2621
- [12] T J Warner, M P Schmidt, F Sommer et al. Z. Metallk., 1995, 86: 494
- [13] M S Hunter, G R Frank, D L Robinson. Proceedings of 2nd International Congress of Metallic Corrosion, NACE, Houston, TX 1963. 102
- [14] R G Buchheit, M A Martinez, L P Montes. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 119
- [15] R K Boger, R G Buchheit. Meeting Abstracts of the 198th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, 2000. 273
- [16] P Schmutz, G S Frankel. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 2285
- [17] P Schmutz, G S Frankel. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 2295
- [18] M B Vukmirovic, N Dimirov, K sieradzki. Meeting Abstracts of the 198th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, 2000. 276

- [19] M Gao, C R Feng, R P Wei. Metall. Mater. Trans. A, 1998, 29A: 1145
- [20] R P Wei, C M Liao, M Gao. Metall. Mater. Trans. A, 1998, 29A: 1153
- [21] P Schmutz, G S Frankel. J. Electrochem. Soc., 1998, 146: 4461
- [22] L Xia, R L McCreery. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3083
- [23] E McCafferty. Corros. Sci., 1995, 37: 481
- [24] L Xia, E Akiyama, G S Frankel, et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 2556
- [25] J Ramsey, R L McCreery. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 4076
- [26] M Kending, R Addison, S Jeanjaquet. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 4419
- [27] N Spanos, S Quvov, C H Kordulis, et al. Langmuir, 1994, 10: 3134
- [28] B R W Hinton. J. Alloys and Comp., 1992, 147: 3286
- [29] X W Yu, C N Cao, Z M Yao, et al. Mater. Sci. and Eng. A, 2000, 284: 56
- [30] M Dabala, L Armelao, A Buchberger, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 172: 312
- [31] D R Arnott, B R W Hinton, N E Ryan. Corros., 1989, 45: 12
- [32] A J Aldykewicz, H S Isaacs, A J Davenport. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 3342
- [33] R Sonnenfeld, P K Hansma. Science, 1986, 231: 211
- [34] R C Bhardwaj, A G Martin, J O' M Bockris. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 1050
- [35] R M Rynders, C H Paik, R Ke, et al. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 1439
- [36] K Kowal, J Deluccia, J Y Josefowicz, et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 2471
- [37] M Stratmann, H Steckel. Corros. Sci., 1990, 30: 681
- [38] 林昌健, 卓向东, 杜荣归等. 海峡两岸腐蚀与防护研究进展. 厦门: 厦门大学出版社, 1998. 99
- [39] C D S Tuck. Corros. Sci., 1983, 23: 379
- [40] Z Feng, C Lin, J Lin, et al. J. Mater. Sci., 1998, 33: 5637

(上接第 131 页)

**阴极极化曲线:** 不同热处理条件下双相钢, 腐蚀阴极过程均呈现氧的扩散过程控制, 氧极限扩散电流密度的大小与流速有关(见图 3)。热处理制度对双相钢的阴极过程影响不大。

**阳极极化曲线:** 不同热处理条件下的双相钢, 腐蚀的阳极过程均呈现出自钝化现象(见图 3)。由静态到动态, 随流速的增加, 维钝电流密度  $i_{\text{维钝}}$  增大, 稳定钝化电位区间变短, 腐蚀加剧。尤其当流速大于临界值后, 稳定维钝电流密度显著增大, 钝化电位区间显著变短在相同流速下, 1050 °C 固溶 500 °C 2 h 时效钢维钝电流密度  $i_{\text{维钝}}$  较小, 稳定钝化电位区间较长, 其钝化状态较为稳定, 坑、点等局部腐蚀倾向性小。

比较阴阳极过程可见, 双相钢在流动盐水中的腐蚀, 主要受阳极过程控制。

### 3 结论

1 不同热处理条件下双相钢的腐蚀速度, 均随流速的增加而增大, 并存在一个使腐蚀速度急剧上升的临界流速值, 当流速低于该值时, 腐蚀轻微; 当流速超过该值后, 腐蚀严重, 均匀腐蚀与局部腐蚀同

时存在。

2 适当的热处理可提高双相钢在流动盐水中的耐蚀性, 其中 1050 °C 固溶 500 °C 2 h 时效双相钢耐蚀性最佳, 在临界流速前耐蚀, 可用。

3 适当提高硬度可改善双相钢的耐磨损腐蚀能力, 但材料的硬度与其耐磨损腐蚀性能之间并不存在一一对应的关系, 良好的耐磨损腐蚀性能需要材料硬度和耐蚀性的合理搭配。

4 双相钢在流动盐水中的腐蚀, 阳极过程呈现自钝化特征, 阴极为氧扩散过程, 而阳极过程是腐蚀的主要控制因素。

### 参考文献:

- [1] Jolly P. Bulletin du Cercle d' Etude des metux, 1973, 12, (5): 317
- [2] Nilsson J O. Mat. Sci. & Tech., 1992, 8: 685
- [3] Nicholls J M. Duplex 94, Stainless Steels 4th, Int., Conf. 3, 1994: 231
- [4] 吴玖. 石油化工腐蚀与防护, 1996, 13(1): 6
- [5] 魏振宇, 吴玖. 双相钢论文集, 北京冶金部钢铁研究总院, 1992: 45
- [6] 雍兴跃, 刘景军, 林玉珍. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 295