



# 金属局部腐蚀研究中的空间分辨电化学技术\*

林昌健 卓向东 杜荣归 田昭武

(厦门大学材料科学系、化学系、固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 微米空间分辨度的电化学方法,主要包括多种扫描微电极技术,并用于研究金属表面和金属/溶液界面电化学不均一性及局部腐蚀破坏过程。结果表明,这些空间分辨电化学方法的发展及应用,使得人们对金属表面和金属/溶液界面电化学不均一性,特别是金属局部腐蚀发生、发展过程机理的认识得以深化。

**主题词** 空间分辨 电化学方法 表面不均一性 局部腐蚀破坏

## ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES WITH SPATIAL RESOLUTION IN RESEARCH OF LOCALIZED CORROSION OF METALS

Lin Changjian Zhuo Xiangdong Du Ronggui Tian Zhaowu

(Dept. Materials Science, Dept. Chem., State Key Lab Physical Chem. Solid Surfaces,  
Xiamen University. Xiamen 361005)

**Abstract** The electrochemical inhomogeneities at interface of metal/solution play an important and often controlling role in localized corrosion of metals. The traditional electrochemical techniques involving potential, current density or AC impedance measurements over bulk specimens can only provide average and whole information. It is necessary to develop in situ imaging techniques for further characterizing electrochemical inhomogeneities at the interface of metal/solution of localized corrosion system. The electrochemical techniques with spatial resolution, including scanning single micro electrode, scanning double micro electrodes and scanning micro chemical probes have been reviewed. The effects of the electrochemical inhomogeneities on the corrosion behavior and mechanism of various localized corrosion of metals have been further understood by appropriately using these new electrochemical techniques.

**Keywords** Spatial resolution Electrochemical methods Surface inhomogeneities Localized corrosion

### 1 引 言

金属表面、金属/溶液界面及金属基复合材料界面的电化学不均一性对金属腐蚀电极行为的影响是至关重要的,有时甚至可扮演决定性的作用。各种不同形式的局部腐蚀位置敏感效应就直接与金属表面或金属/溶液界面的电化学不均一性密切相关。传统电化学方法,包括稳态法、暂态法及交流阻抗技术等都是以整个电极为研究对象,以电信号(电位、电流或电荷)为激励和检测手段,通过解释而获得有关电极过程间接、统计和面积平均的研究信息。这显然难以深入研究许多复杂的局部电化学腐蚀体系。发展具有空间分辨度的原位电化学新技术,研究金属表面或金属/溶液界面的电化学不均一性,探明材料表面腐蚀电化学过程的定域效应及动力学规律,有利于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<sup>[1-3]</sup>。

随着科学技术的进步,已发展了不少具有空间分辨的谱学显微技术,一般可分为非现场(ex situ)和现场(in situ)两大类,这些先进的空间分辨表面技术为金属局部腐蚀的深入研究提供了强有力的工具。非现场显微技术通常要求样品必须在高真空室测量,因此难以研究局部腐蚀的动态过程。非现场空间分辨的谱学技术主要有扫描电镜、X-射线能量色散分析、扫描 Auger 能谱、场离子显微镜、原子探针及质子探针等。现场空间分辨的谱学技术,如扫描探针显微镜、扫描 Raman 光谱及扫描红外光谱等,主要在原位从原子或分子水平研究局部腐蚀动态过程表面空间形貌、化学物种、形态及其取向分布等。现场空间分辨谱学技术还有扫描椭圆术、扫描光电流谱、扫描 Kelvin 探针、扫描电化学显微镜及扫描微电极技术等,可直接研究腐蚀过程表面钝化膜光电

\* 国家自然科学基金资助项目

特性分布、电化学不均一性及局部腐蚀行为。

扫描微电极技术(SMET)通过测量金属/溶液界面电场分布(电位分布和电流密度分布),可原位检测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<sup>[4]</sup>。扫描微电极技术可用于研究多种形式的局部腐蚀,如点蚀发生、发展过程机理,缝隙腐蚀的消长,应力腐蚀开裂的前驱电位效应,焊缝腐蚀行为,缓蚀机理及材料耐局部腐蚀的评测等,获得不少用一般的电化学方法及其它技术难以得到的重要信息。此外发展复合型扫描微探针,包括复合型扫描微参比电极、复合型扫描微Cl<sup>-</sup>电极、复合型扫描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,从而可丰富测量信息,扩展研究体系,提高测量分辨率,很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<sup>[5~8]</sup>。

## 2 实验

要实现金属表面或金属/溶液界面电化学不均一性的原位测量,必需建立多种形式和不同功能的扫描微探针和相应的扫描测量系统,以获得具有微米空间分辨率的表面电极电位、电流密度及各种重要化学物种的二维分布。其中扫描微探针的研制是原位测量金属表面或金属/溶液界面电化学不均一性的一个关键,对扫描微探针的主要技术要求是:(1)具有微米尺度的微探针尖端;(2)高的微区分辨度和化学敏感度;(3)高化学稳定性及机械强度;(4)尽可能小的微探针内阻等。制备扫描微探针需

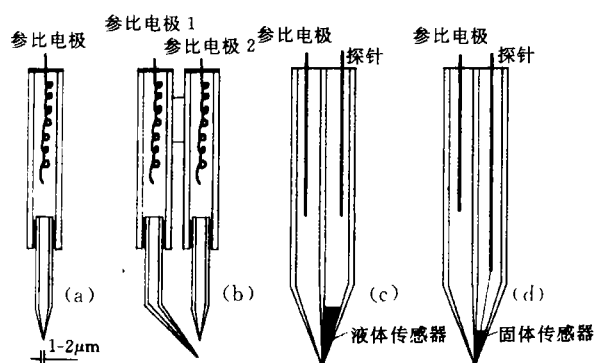


图1 不同功能的扫描微探针结构示意图

- (a) 扫描单微参考电极 (b) 扫描双微参考电极  
(c) 含液膜传感器的扫描微探针  
(d) 含固膜传感器的扫描微探针

要细致的实验和相当的技巧。我们已研制了:(a) 单微参考电极用于测量表面电极电位分布;(b) 双微参考电极用于测量电流密度分布;(c) 复合型扫描微对电极用于测量电化学反应电流分布;(d) 复合型扫描微Cl<sup>-</sup>敏感探针用于测量表面Cl<sup>-</sup>浓度分布;(e) 复合型扫描微pH敏感探针用于测量表面pH分布等多种扫描微探针。各种扫描微探针的结构如图1所示。

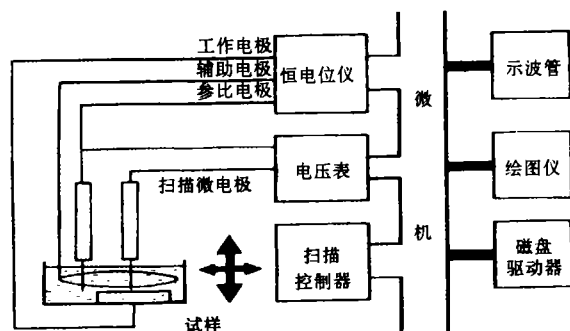


图2 金属表面电化学不均一性测量系统原理框图

图2为微计算机联机控制金属表面电化学不均一性测量系统的原理框图。主要包括微探针自动扫描机械装置及微计算机联机的控制与测量部分,控制与测量部分主要包括微探针自动扫描过程的控制、电化学实验条件的控制、电信号的测量与处理、计算机三维数据的显示及绘制等功能单元。

## 3 结果与讨论

### 3.1 扫描微电极研究不锈钢微点腐蚀发生早期过程

图3为18-8不锈钢在0.1mol/L NaCl溶液中稳态阳极极化行为和在对极化电位下(-0.05V vs. Ag/AgCl)时表面微区电位分布图象。表面微区电位分布信号直接反映不锈钢钝化膜的局部破坏和微点腐蚀的发生,在微区电位分布图上,每一电位峰均指示表面腐蚀活性点的存在。结果表明,当不锈钢处于含氯介质中,其电极电位在远负于用传统扫描电位法测定的点腐蚀临界电位( $E_p$  电位,即阳极电流开始明显上升的电极电位)时,表面钝化膜就已经开始发生局部溶解破坏,并形成微点腐蚀。利用扫描微电极技术测量表面微区电位分布图象,可直接获得一个重要的特征电位,表示为 $E_r$  电位。 $E_r$  电位比一般阳极极化曲线上出现的不规则电流脉冲时对应的电位更负,可表征为不锈钢钝化膜的局部破坏和不稳定微点腐蚀发生的临界电位。在点腐蚀发生的早期阶段,表面发生微点腐蚀的信号微弱,瞬态变化剧烈,并受到表面状态和介质环境的显著影响。虽然

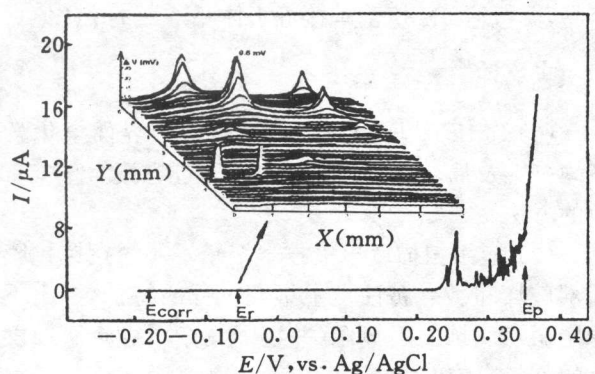


图3 18-8 不锈钢在 0.1mol/L NaCl 溶液中稳态阳极极化行为和在对应该极化电位下(-0.05V vs Ag/AgCl)时表面微区电位分布图象

传统  $E_p$  电位被认为是点腐蚀的临界电位,但实际上它只是点腐蚀发展过程的一个特征电位,表明点腐蚀发展到一定的程度,此时对应的阳极电流开始明显上升,点腐蚀能够相对稳定发展。而在  $E_r$  电位附近,微点腐蚀一般不能稳定发展,不稳定微点腐蚀的发生是形成宏观腐蚀破坏的必要条件,却不是充分条件。

### 3.2 扫描双微参比电极测量表面电流密度分布图象

基于局部腐蚀金属/溶液界面电场分布的特征,利用扫描双微参比电极可测量表面垂直分量的电流密度分布,电流密度分布图象具有更高的空间分辨率。对于某些体系,如金属表面涂覆有机聚合物膜层或铝基复合材料等,当发生局部腐蚀时,其电场分布非常靠近金属/溶液界面的微区位置,只能利用扫描双微参比电极才可获得良好空间分辨的电流密度分

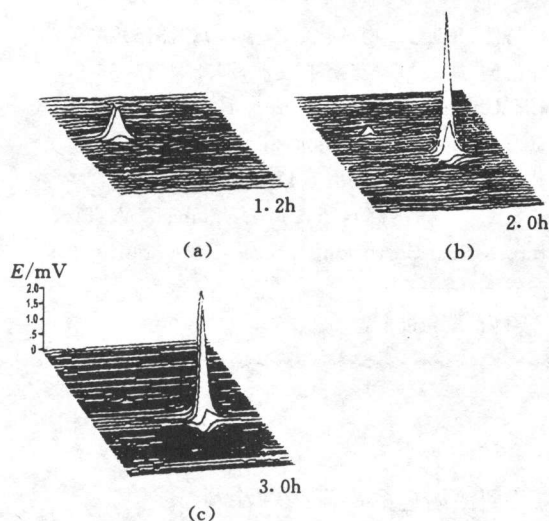


图4 铁表面涂覆硝基漆(60μm)在 0.1mol/L NaCl 中局部腐蚀过程电流密度分布图象

布图象。图4为铁表面涂覆厚约60μm硝基漆,在0.1mol/L NaCl 溶液中局部腐蚀发生、发展过程的电流密度分布图象。当有机涂层薄弱处(膜层有夹杂缺陷)诱导发生局部腐蚀,可看到电流密度分布图像的左上角有明显电流峰出现;而当表面其它位置(右下角)有机涂层人为机械轻微损伤,即发生活性更高的腐蚀点。跟踪测量电流密度分布图象,发现表面腐蚀点之间存在明显的相互竞争、相互保护的作用,低活性点由于受到来自高活性点阴极电流的保护,腐蚀受到抑制而失去活性,这种效应比一般裸金属表面更为显著,这是由于绝缘膜层的作用,使腐蚀体系表面电偶电流更为集中。

### 3.3 复合型扫描微 $Cl^-$ 探针测量表面 $Cl^-$ 浓度分布图象

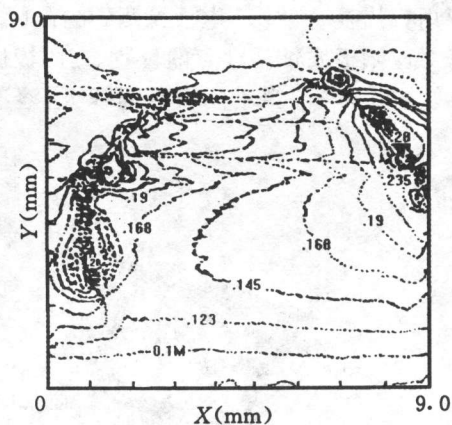


图5 18-8 不锈钢在 0.1mol/L NaCl 中,金属/溶液界面  $Cl^-$  浓度分布图象

图5为18-8 不锈钢在 0.1mol/L NaCl 溶液中,控制电极电位为 0.2V(vs Ag/AgCl),利用复合型  $Cl^-$  扫描微探针测得的表面二维方向  $Cl^-$  浓度分布图象,表明在发生缝隙腐蚀的区域  $Cl^-$  浓度比其它位置明显增高。由于几何环境及微区化学环境的不均一,不锈钢容易发生缝隙腐蚀,此时  $Cl^-$  从溶液的本体向阳极区定向迁移,以达到缝隙内外电荷的平衡。因此,  $Cl^-$  在缝隙闭塞区内的富集使得微区化学环境的苛刻化、从而可维持或促进缝隙腐蚀发展。此外,实验还表明,溶液中的  $Cl^-$  可趋向金属材料表面阳极性的物理化学缺陷位置,并进而富集,形成“ $Cl^-$  岛”,  $Cl^-$  的表面局部富集是诱导点腐蚀成核的重要因素。

### 3.4 复合型扫描微 pH 探针测量金属/溶液界面 pH 分布图象

图6是利用复合型扫描 pH 探针测得 18-8 不锈钢在 3% NaCl 溶液中,控制电位为 +0.4V(vs SCE)时,金属/溶液界面二维方向的 pH 分布图象。

当不锈钢在中性的 NaCl 溶液中发生点蚀时,在蚀孔附近位置的化学环境显然与表面其它位置不同。在点蚀活性点位置附近的溶液明显酸化,溶液的 pH 值比周围钝化表面的 pH 值下降了约 2 个 pH 单位。实验表明,在未发生点蚀时,不锈钢/溶液界面的 pH 值基本均匀分布。随着点蚀的发展,表面局部位置溶液的 pH 值亦有所下降。当不锈钢在中性 (pH=7) 的 3% NaCl 溶液中发生点蚀时,在腐蚀的阳极区和阴极区分别发生电极反应及伴随的水解反应,使得阳极区溶液的 pH 值迅速下降,由于不锈钢中的 Cr, Ni 等金属离子的水解常数很大,形成蚀点的微几何形状狭小,溶液相中的传质困难,使蚀孔内部溶液的 pH 值可降至 1~2。蚀孔内因金属离子水解反应而积累的  $H^+$  必须经过蚀孔口向体相溶液扩散,应用扫描复合微 pH 电极检测到的微区 pH 差异,正好对应阳极腐蚀活性点的位置。在阴极区阴极反应产物为  $OH^-$ , 但由于阴极区面积大,溶液传质

容易,阴极区 pH 值基本接近于体相溶液的 pH 值。

## 4 结 论

(1) SMET 是原位研究金属/溶液界面电化学不均一性及局部腐蚀破坏发生发展过程最为直接有效的方法。

(2) 应用扫描微电极技术揭示了不锈钢钝化膜局部破坏和微点腐蚀发生早期过程的特征,提出不稳定微点腐蚀的新概念,并实际测量了微点腐蚀发生的临界电位。

(3) 首次研制成功复合型扫描微  $Cl^-$  电极,探明  $Cl^-$  的微区行为及在金属局部腐蚀发生、发展过程中的所扮演的重要作用。

(4) 首次研制成功复合型扫描微 pH 电极,在原位获得金属/溶液界面二维方向微区 pH 值的分布图象,跟踪考察了金属局部腐蚀发生、发展过程局部微化学环境变化及作用机制。

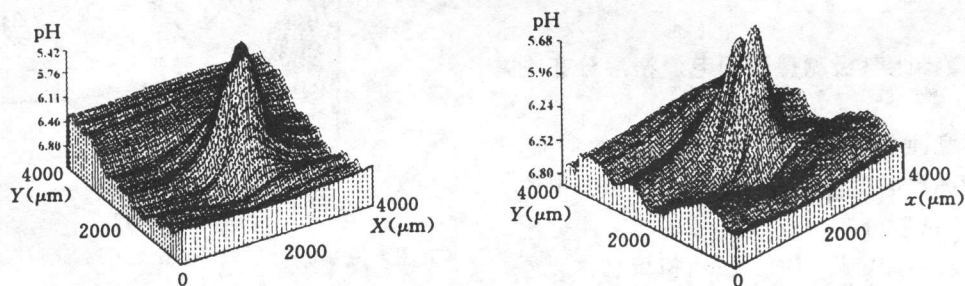


图 6 18-8 不锈钢在 3% NaCl 中,控制电位为 +0.4V(vs SCE) 时表面二维方向 pH 分布图象

## 参 考 文 献

- 1 田昭武. 电化学研究方法. 北京:科学出版社,1984
- 2 田昭武等主编,林昌健. 电化学实验方法进展. 厦门:厦门大学出版社,1989. 254
- 3 林昌健等:金属表面微区电位分布的测量后在局部腐蚀研究中的应用. 博士论文:厦门大学,1985
- 4 Isaacs H. S., Vyas B. In Electrochemical Corrosion Testing. Eds. Mansfeld F. and Bertocci U. ATSM STP 727,1981,3
- 5 林昌健,田昭武. 物理化学学报,1987,3(5):479
- 6 林昌健. 腐蚀科学与防护技术,1992,4(1):35
- 7 Lin Changjian 林昌健. Proc. 12th International Corrosion Congress. Houston(3B),1993,2045
- 8 林昌健. 电化学,1996,2(4):372
- 9 Lin C. J. (林昌健), Luo J. L., Sun H. Y. Proc. 13th International Corrosion Congress. Melbourne:1996,424

收稿日期:1998-11-02

## 市场信息

1. 隔热胶、耐高温涂料、耐油耐蚀涂料、陶瓷涂料  
(上海大通应用化学研究所,闵行莘庄华西路 376 号 邮编:201100)
2. TS 型漆酚硅耐高温耐蚀涂料  
(武汉市国漆厂,湖北武汉市丹水池岔马路 12 号 邮编:430012) (下转第 175 页)