

一种现场动态监测点蚀过程的新方法*

杨 勇 陈旭光 林祖赓

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

储 炜 史苑芴 魏宝明

(南京化工大学应用化学系, 南京 210009)

摘要 利用光电化学显微技术(Photoelectrochemical Microscopy, PEM)现场(*in-situ*)跟踪研究了钢筋电极在含氯离子的模拟混凝土孔溶液中($\text{pH} = 13.8$)处于点蚀孕育及发生阶段的局部光电流变化情况. 实验发现, 在点蚀发生区域钢筋钝化膜的光电流随着点蚀过程的发生而逐渐降低. 这一现象可能与溶液中氯离子穿透钝化膜并在钢筋/钝化膜界面富集, 进而从钝化膜底部逐渐溶解钝化膜的历程有关. 另外局部光电流的变化在一定程度上也反映了腐蚀产物的富集与扩散特征.

关键词 点蚀过程 光电化学显微技术 现场动态监测

混凝土中钢筋的腐蚀是造成混凝土结构过早失效的主要原因之一, 在过去的几十年里, 其研究已在混凝土领域引起了广泛的关注^[1-4]. 然而至今人们大多采用传统的电化学及非现场谱学手段来观察腐蚀发生前后钢筋钝化膜的变化情况, 所得到的仅是有关研究对象的整体平均信息. 由于点蚀是一局部过程, 其活性位置的尺寸仅有亚微米至微米数量级的大小, 因而从利用传统方法所得的结果中很难详细理解点蚀的微观机理. 同时, 点蚀的发生及点蚀活性位置的分布都是随机的, 因而目前人们很难跟踪研究点蚀的发生及发展过程. 由于缺乏与点蚀过程直接相关的电化学及谱学方面的微观信息, 钢筋在混凝土中点蚀行为的微观机理至今仍未得到充分的理解, 这也限制了人们对钢筋点蚀的预测、防护及控制.

不少的实验已表明^[5,6], 在含氯离子的溶液中, 点蚀总是发生在金属钝化膜中最薄弱的部分, 因此, 如果我们在电极表面人为地制造某种缺陷(如凹坑), 那么点蚀将很可能仅在“凹坑”处发生. 这样我们就可以将研究区域设定在包含了“凹坑”的微小区域内, 并利用 PEM 技术的特点, 现场动态跟踪观察在点蚀孕育期及点蚀发生前后这一区域内局部光电流的变化, 由于钝化膜的结构和性质与其光电流有着密切关系^[6-10], 所获的信息将可直接关联到点蚀的发生过程, 从而有助于我们更好地理解点蚀的微观机理. 本文采用现场光电化学显微技术(*in-situ* Photoelectrochemical Microscopy, 简称 PEM)研究了钢筋表面上具有“人工凹坑”的钝化膜在模拟混凝土孔溶液中的点蚀行为, 并且利用该技术首次动态检测到点蚀孕育期钝化膜的局部光电流的变化.

1995-11-06 收稿, 1996-01-12 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

1 实验

1.1 仪器系统、化学药品及电极

PEM技术的原理及技术细节已有详细报道^[5-9,11-16]。本实验所用的PEM系统系实验室自建^[13]。激光源为Ar⁺激光器($\lambda = 488.2 \text{ nm}$),光斑大小约为 $30 \mu\text{m}$,照射在电极表面上的光强约为几 μW 。实验中使用锁相技术(PARC5206 Lock-in Amplifier)以分离光电流与暗电流(腐蚀电流),斩光频率为180Hz(PARC194 Chopper)。恒电位仪为EG&G PARC Model 273 Potentiostat/Galvanostat。整套系统由IBM PC兼容机控制,实验数据可用三维立体图或二维俯视图的方式显示。此外,本文还采用线扫描的方法研究电极一维区间上局部光电流随时间的变化情况,即固定 y 轴坐标条件下间隔一段时间用激光点在电极表面进行 x 轴方向扫描。从文献[15,16]中可以看出,线扫描所得的实验结果能清楚地反映出电极表面一维区间内光电流随时间、电位等的变化,进而关联到钝化膜性质的变化。此外,由于进行一次线扫描实验所花时间较短($\sim\text{s}$ 级),该法适用于跟踪短时间内光响应就会发生变化的电极反应体系。实验所用的工作电极为直径1.2 mm的20#建筑钢筋圆棒,该圆棒被封于聚四氟乙烯内。辅助电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极。实验所用的混凝土模拟孔溶液($0.6 \text{ mol/L KOH} + 0.2 \text{ mol/L NaOH} + 0.001 \text{ mol/L Ca(OH)}_2$)^[3]采用AR级试剂与3次蒸馏水配制而成,其pH值通过加入 $0.8 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 调节。本文所用溶液pH值均为13.8。

1.2 表面具有“人工凹坑”的钢筋电极的制备

每次实验前,钢筋电极都要依次用4#、5#、6#金相砂纸磨光,再用3次蒸馏水在超声波清洗器中洗涤5 min;将电极放入 $\text{pH} = 13.8$ 的模拟混凝土孔溶液中恒定电位 -1.3 V 还原10 min,随后电位阶跃至 $+0.5 \text{ V}$ 氧化以使电极表面形成一层钝化膜。当电极电位恒定在 $+0.5 \text{ V}$ 10 min后,用刀片的尖端在电极中心戳出一个直径约为 0.2 mm 的凹坑。钝化膜刚被戳破时,电流急剧上升,超过 1 mA ,不过由于再钝化的缘故很快又降了下来。几分钟后,电流重新稳定在 $1 \mu\text{A}$ 以下。

1.3 对“人工凹坑”在含氯离子溶液中局部光电流变化情况的跟踪监测步骤

首先,在制备“人工凹坑”前后分别对整个钢筋电极表面进行微区光电流扫描,以对比“凹坑”制备前后该区域光电流的变化情况。随后,将激光点移至与“凹坑”中心具有相同 y 轴坐标的位置并开始线扫描实验以获得包括“凹坑”在内的电极一维光电流形貌图。扫描的起始及终止位置均设置在电极之外。上述实验完成后,用针筒吸出部分溶液,然后注入相同体积、相同pH值,但含有氯离子的模拟液,搅拌并控制溶液中最终氯离子浓度为10%。在此过程中,电极电位始终恒定在 $+0.5 \text{ V}$,电极及激光点的位置也都固定不变。溶液更换后,立即在相同位置上开始连续的线扫描实验以监测“凹坑”处局部光电流的变化情况,直致点蚀发生。每次线扫描的间隔时间为30 s。一旦点蚀发生,则立刻将电位断开以防止点蚀的进一步发展。随后将溶液全部抽出,清洗电极表面,换上不含氯离子的模拟液,重新将电位恒定在 $+0.5 \text{ V}$,稳定3 min之后再次进行单次线扫描及大面积扫描实验。

2 结果与讨论

2.1 固定激光波长照射下钢筋电极光电流与电位的关系

利用未聚焦的氩离子激光束($\lambda = 488.2 \text{ nm}$)作为光源,可获得模拟混凝土孔溶液中钢筋电

极大面积光电流与电位的关系曲线。图 1 中的虚线为 $\text{pH} = 13.8$, 溶液中不含 Cl^- 时的结果。在此实验之前, 电极先在 $+0.5 \text{ V}$ 下氧化 10 min, 然后电位以 5 mV/s 的速度从 -0.2 V 至 $+0.7 \text{ V}$ 进行扫描, 钝化电流对电位的曲线出同时记录(图中的实线)。在以前的工作中^[1]我们通过电化学及光电化学的方法推测出钢筋在模拟液中钝化膜可能具有双层结构, 内层为 Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 FeO 的混合物), 外层为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。在这里, 具有光活性的物质是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[16]。通过比较可知出现光电流最大值的电位($+0.6 \text{ V}$)对应于钝化膜从钝化区进入过钝化的阈值电位。另外钢筋电极在相同 pH 值但含氯离子的模拟液中重复上述实验时, 所得曲线的形状在电极发生点蚀前与图 1 相比没有明显的改变。

2.2 具有“人工凹坑”钢筋电极表面的局部光电流行为

图 2(a)和(b)分别是制备“人工凹坑”前后电极在不含氯离子的模拟混凝土孔溶液中的三维 PEM 图象。从这两幅图象中可以看出“凹坑”处(尤其是“凹坑”中心处)的光电流比电极其他未受损伤的部位大得多。Schultze 等^[17]在纯铁电极上也曾发现过类似的现象, 他们认为这是由于光在“凹坑”处的钝化膜中发生多次内反射, 从而增加了膜对光的吸收所致。不过我们进一步的实验并不支持这种结论。实验发现, 如果“凹坑”是在电极开路条件下制备的, 或者图 2(b)中的电极被置于 -1.3 V 还原 10 min 重新在 $+0.5 \text{ V}$ 下氧化, “凹坑”处的光电流都不会有明显的增长。这一结果显然无法用光的多重内反射模型来解释。综合先前的实验结果^[1, 18], 我们认为不同条件下形成的“凹坑”在局部光电流上所表现出的显著差异性是由“凹坑”处再钝化后覆盖了不同厚度的钝化膜所导致。如

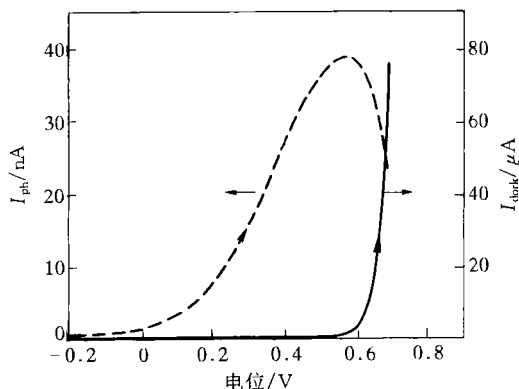
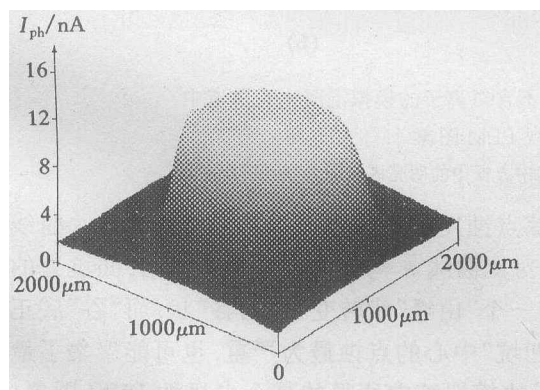
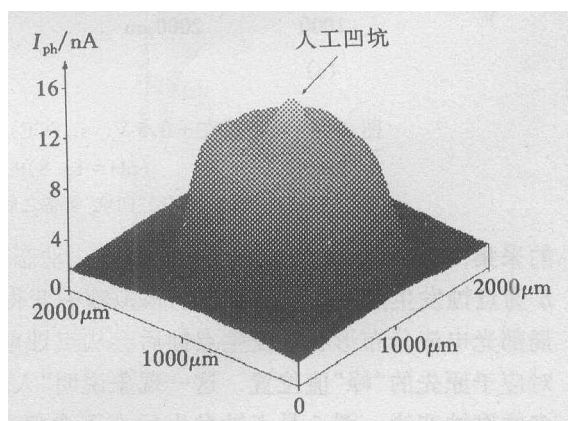


图 1 虚线为钢筋电极在模拟混凝土孔溶液($\text{pH} = 13.8$)光电流与电位的关系曲线

$\lambda = 488.2 \text{ nm}$, 扫描速度 = 5 mV/cm ; 实线为同时记录下的暗电流与电位的关系曲线



(a)



(b)

图 2 钢筋电极在 $+0.5 \text{ V}$ (vs. SCE) 下, 不含氯离子的模拟混凝土溶液($\text{pH} = 13.8$)的三维 PEM 图象
(a)“人工凹坑”制备前; (b)“凹坑”制备之后

前所述,当钝化膜于+0.5 V下被戳破时,钝化电流会骤然增大到1 mA以上然后逐渐衰减.由于“凹坑”的直径(<0.2 mm)远小于电极的直径(1.2 mm),因此,“凹坑”处再钝化时的瞬间电流密度(>33 mA/cm²)远大于电极钝化时的瞬间电流密度(≈2 mA/cm²).我们在先前的实验中发现^[1,18],钢筋钝化膜的厚度主要取决于前30 s的生长过程,所以瞬间电流密度越大,膜的生长速度就越快,厚度也会越厚,因此“凹坑”处覆盖有比电极其他区域的更厚的钝化膜.同时也由于该处膜生长速度较快,因而该处的钝化膜将较为疏松.考虑到金属钝化膜的厚度一般都比较薄,仅有几个纳米,远小于本文所用激光($\lambda = 488.2\text{nm}$)的穿透深度.根据膜厚与光电流的简约关系^[19](其中 $\Phi = 2\alpha \cdot L_f$,其中 Φ 为量子效率,且 $\Phi = i_{\text{ph}}/I_0$, i_{ph} 为光电流, I_0 为入射光光强, α 为膜的光吸收系数, L_f 为膜厚)可知薄氧化膜的光电流与膜厚成正比,这也解释了凹坑处局部光电流增大的现象.

2.3 对含“人工凹坑”钝化膜点蚀孕育期局部光电流变化的跟踪监测

图3(a)和(b)是电极制备了“人工凹坑”前后的二维俯视 PEM 图象,其中的明亮区域就是“凹坑”所在处.图4是不同时间下,在含10% NaCl的模拟混凝土孔溶液中所获的一系列线扫描结果,其中曲线 *a* 是在含氯离子的溶液刚注入电解池后立即扫描所得;曲线 *g* 则反映了钝化膜因点蚀而破裂前电极一维区域局部光电流的分布.由于点蚀发展得非常快,腐蚀电流会在几秒钟之内从不足1 μA 上升到300 μA 以上并伴随着剧烈的振荡,严重干扰了光电流数据

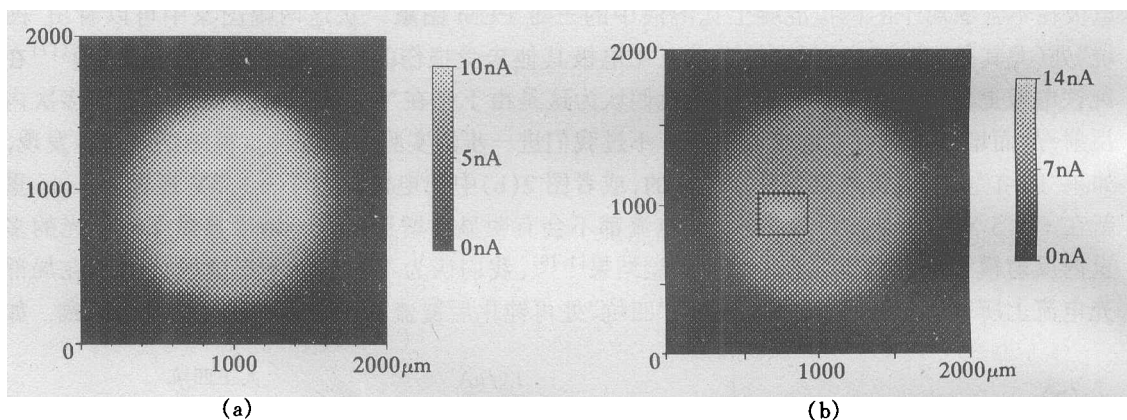


图3 钢筋电极在+0.5 V(vs. SCE)下,不含氯离子的模拟混凝土孔溶液中(pH=13.8)的俯视 PEM 图象

(a)“人工凹坑”制备前;(b)“凹坑”制备之后,其中方框中的明亮区域即为“凹坑”所在处

的采集,因此目前尚无法用线扫描的方法动态跟踪点蚀发展过程中局部光电流的变化.曲线 *h* 为点蚀发生后在不含氯离子的模拟液中获得.对比曲线 *h* 与 *a* 可以清楚地看出,凹坑处的局部光电流分布形状在发生点蚀后会从点蚀前的一个“山峰”状转变为“凹谷”状,而“谷”底正对应于原先的“峰”值位置.这一现象说明“人工凹坑”中心的点蚀最为严重,也可能聚集了最多的腐蚀产物.图5是点蚀发生后在不含氯离子的模拟液中所获得的整个电极的 PEM 图象.从图中可看出,除了凹坑处之外,电极其它地方的光电流变化很小,对比图3及图5说明在我们的实验条件下“人工凹坑”处是电极上唯一发生点蚀的区域.实验结束后,当我们取出电极时,发现“凹坑”中堆积有棕黑色的物质,该物质很可能是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (非光活性物质),而电极

的其他部分仍保持平整光亮. 这一现象进一步证实电极上只有“凹坑”处发生了点蚀.

我们认为, 图 4 所给出的结果提供了与点蚀孕育及发生初期有关的重要信息. 从该图中可清楚地看出, “凹坑”处的光电流峰随着时间的推移而逐渐降低, 因此可以认为这一现象是由于 Cl⁻ 穿透“凹坑”处的钝化膜并使该膜逐渐溶解变薄所致. Sato 等人^[20,21]发现, 铁电极在高 pH 值下所形成的钝化膜是一种阳离子选择性膜, 它阻碍溶液中的氯离子迁移进入膜内. 这一结果同样可适用于钢筋钝化膜体系. 然而, “凹坑”处再钝化时的形成条件决定了该处的钝化膜比电极其他地方疏松, 缺陷也多; 另一方面, “凹坑”中心处受到的静电压力 (electrostatic pressure) 比表面其他部分大^[22], 因此溶液中的氯离子可以借助“凹坑”处特别是“凹坑”中心处膜中的缺陷及某些孔洞而穿透钝化膜, 并在“凹坑”中心处的膜内富集, 导致膜从底部开始溶解 (若膜从膜/溶液界面首先开始溶解, 由于腐蚀产物的堆积, 可能出现当光电流形状呈现“凹坑”状仍未有点蚀发生的情况. 但我们未在实验中观察到该现象). 随着膜的逐渐减薄, 光电流也会逐渐减小, 最终导致膜的破裂及点蚀的剧烈发生. 从图 4 的曲线 g 中可证实, 膜破裂前

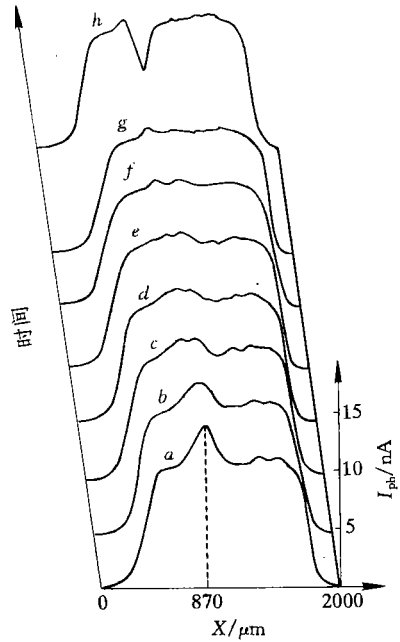


图 4 不同时间下, 在含 10% NaCl 的模拟混凝土孔溶液 (pH=13.8) 中对表面具有“人工凹坑”的钢筋电极进行线扫描所获的一系列结果. 电极电位为 +0.5 V vs. SCE. a. 含 Cl⁻ 的溶液刚被注入电解池, b. 8 min, c. 20 min, d. 27 min, e. 37 min, f. 47 min, g. 49 min, h. 点蚀发生后在相同位置下, 不含 Cl⁻ 的溶液中所扫描结果

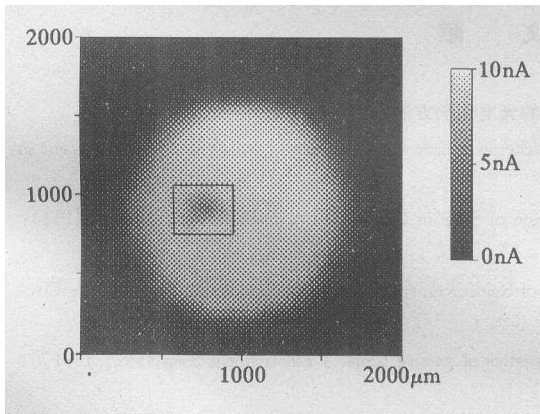


图 5 点蚀发生后钢筋电极在 +0.5V (vs. SCE) 下, 不含 Cl⁻ 的模拟孔溶液 (pH=13.8) 中的俯视图 PEM 图象. 方框中的凹陷处就是点蚀发生区域. 同图 3(b) 相比较, 可以看出点蚀发生在“人工凹坑”处

“凹坑”处的钝化膜并未完全溶解, 仍有一定厚度, 显然钝化膜最终的破裂应是由静电压力引起的. 由于“凹坑”中心处所受静电压最大, 所以膜有破裂应从“凹坑”中心开始.

通常人们都通过电极极化曲线是否带有“滞后环”来判断电极是否发生点蚀^[23]. 事实上, 这种方法有较大的局限性, 因为从“滞后环”中并不能判断出电极上究竟哪个位置发生了点蚀. 并且当观察到“滞后环”时, 点蚀已剧烈发生. 以下结果表明利用“滞后环”方法判断点蚀发生与否存在一定的局限性, 在图 4 中曲 e 扫描结束时, 对电极进行了循环伏安扫描, 范围从 +0.3 V ~ +0.65 V, 速度 1 mV/s. 实验发现 I-V 曲线中并未出现“滞后环”. 而从图 4 中可知在此之前凹坑处的局部光电流已有很明显的变化. 从这一对比中可说

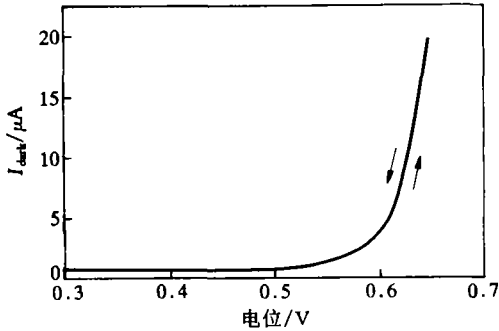


图6 表面具有“人工凹坑”的钢筋电极在模拟混凝土孔溶液(pH=13.8)含有10% NaCl 37 min.后的循环伏安图

扫描范围:0.3~0.65 V(vs. SCE); 扫描速度=5 mV/s

明 PEM 技术中的线扫描方法在研究钝化膜点蚀过程中的独特优势。

3 结论

从以上的实验结果可知,PEM 技术是研究模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜空间不均匀性及其破坏过程的一种有力工具。从实验图象得出钝化膜“人工凹坑”处的光电流比其他未受损伤的地方大得多。我们认为这是由于该处的钝化膜较厚所致,且实验表明“凹坑”中心处的钝化膜厚度最大,但可能所含缺陷最多,静电压力最大,因此溶液中的氯离子最容易从该处穿透钝化膜而引起点蚀。

借助线扫描方法,我们首次现场跟踪观察了点蚀发生区域光电流的变化情况(图6)。实验表明,钢筋电极上“人工凹坑”处的局部光电流在点蚀孕育过程中会逐渐降低。我们认为这一现象可与溶液中的氯离子穿透并逐步侵蚀该处的钝化膜的过程相关联。另外在点蚀前后及孕育期中得到的 PEM 图象和线扫描结果所反映出的局部光电流的变化(如光电流峰的形状、大小等)在一定程度上反映了钝化膜局部区域腐蚀产物富集与扩散特征,因此这些结果的获得将可能有助于建立描述金属钝化膜点蚀过程中腐蚀产物富集及扩散过程的数学模型。

致谢 作者感谢谢兆雄博士帮助编写了出色的数据灰度图象处理软件。

参 考 文 献

- 1 储 炜,史苑蓂,魏宝明等. 模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的光电化学方法研究. 电化学,1995,1(3):291
- 2 Loto C A. Effect of Inhibitors and Admixed Chloride on Electrochemical Corrosion Behavior of Mild Steel Reinforcement in Concrete in Seawater. Corrosion, 1992, 48(9): 759
- 3 Wheat H G, Eliezer Z. Some Electrochemical Aspects of Corrosion of Steel in Concrete. Corrosion-NACE, 1985, 41(11): 640
- 4 Page C L, Treadaway K W J, Bamforth P B (eds.). Corrosion of Reinforcement in Concrete. London and New York: Elsevier Science Publishers Ltd, 1990
- 5 Schmuki P Böhni H. Metastable pitting and semiconductive properties of passive films. J Electrochem Soc, 1992, 139(7): 1 908
- 6 Kucernak A R J, Peat R, Williams D E. Dissolution and reaction of sulfide inclusions in stainless steel imaged using scanning laser photoelectrochemical microscopy. J Electrochem Soc, 1992, 139(8): 2 337
- 7 Stimming U. Photoelectrochemical studies of passive films. Electrochim Acta, 1986, 31(4): 415
- 8 Stimming U. On the application of the PECLI technique (Photoelectrochemical laser imaging) to corrosion studies. Werkstoffe und Korrosion, 1989, 40(1): 43
- 9 McMillan C S, Sukanto J P H, Smyrl W H. Surface-controlled photoelectrochemical microscopy of thin metal oxide films.

- Faraday Discuss, 1992, 94: 63
- 10 Chen S H, Cai S M, Chen X *et al.* Semiconductive properties and photoelectrochemistry of an iron oxide electrode—VI. Photoresponse observed in initial pitting period of iron passive film in acidic medium. *Electrochimical Acta*, 1989, 34(4): 563 ~ 565
 - 11 Schultze J W, Thietke J. Local photocurrent and high power density investigations of oxide films on valve metals with a Focused laser beam. *Electrochimical Acta*, 1989, 34(12): 1 769
 - 12 Kucernak A R J, Peat R, Williams D E. Photoelectrochemical imaging. *Electrochimical Acta*, 1993, 38(1); 71
 - 13 林祖庚, 尤金跨, 杨 勇等. 激光扫描电化学现场微区光电流图谱技术. *电化学*, 1995, 1(2): 166
 - 14 杨 勇, 尤金跨, 陈旭光等. 激光扫描光电化学显微技术及其应用进展. *应用化学*, 1995, 12(4): 1
 - 15 Yang Y, Chen X G, Lin Z G. Local photocurrent characteristics of lead oxide films in acid solution and an "Optical Storage" phenomenon. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(4): L52
 - 16 Yang Y, Chen X G, Lin Z G. Distribution and laser-induced behavior of lead monoxide on lead electrodes in acid solution. *Electrochim Acta*, 1996, 41(2): 321
 - 17 Burleigh T D. Anodic photocurrents and corrosion currents on passive and active-passive metals. *Corrosion*, 1989, 45(6): 464
 - 18 储 炜, 史苑莎, 魏宝明等. 钢筋钝化膜生长动力学及孔蚀过程的研究. *电化学*, 1995, 1(4): 415 ~ 421
 - 19 Peter L M. Photocurrent spectroscopy of anodic films on metal electrodes. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1987, 91: 419
 - 20 Askashita M, Sato N. Ion selectivity of precipitate films affecting passivation and corrosion of metals. *Corrosion-NACE*, 1979, 35(8): 351
 - 21 Sato N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes. *Corrosion*, 1989, 45(5): 354
 - 22 Xu Y, Wang M H, Pickering H W. On electric field induced breakdown of passive films and the mechanism of pitting corrosion. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(12): 3 448
 - 23 曹楚南编著. *腐蚀电化学原理*. 北京: 化学工业出版社, 1985. 309 ~ 344