

腐蚀金属电极行为与其界面性能关系 研究方法与发展趋势*

李 瑛 林海潮 曹楚南

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 总结了腐蚀电化学理论研究的现状及发展趋势; 从电极反应特点入手, 论述了腐蚀界面性能对电极反应行为的决定作用; 评述了腐蚀界面性能的主要研究方法, 综合了腐蚀界面性能研究的最新结果。

关键词 腐蚀界面, 研究方法, 发展趋势

从 Faraday 发现钝化现象至今, 包括《腐蚀电化学原理》^[1] 的出版, 经众多科学家的不懈努力, 腐蚀与电化学已有机地结合起来, 形成了一门完整的学科 - 腐蚀电化学, 并建立起相应的理论, 发展了一系列适用于不同腐蚀体系的研究方法。腐蚀界面作为电极反应的重要场所, 已成为腐蚀理论研究的焦点。本文从电极反应特点入手, 阐述研究腐蚀金属电极界面性能对腐蚀理论研究的重要意义, 介绍腐蚀界面性能的主要研究方法, 展示腐蚀界面性能研究的最新成果。

1 腐蚀电化学理论研究的现状及发展趋势

目前, 腐蚀电化学研究仍集中在理论研究和实验技术两大方面。理论研究主要集中在通过探索电化学腐蚀过程的热力学特征和腐蚀反应的动力学规律, 推断金属电化学腐蚀的微观机制, 分析影响电化学腐蚀过程的主导因素, 预测金属材料电化学腐蚀趋势, 探索有效的防护控制措施, 为金属材料在实际体系中的应用打下坚实的理论基础。目前对于金属的阳极溶解、钝化、吸附等过程已建立了系统的理论。对金属在酸性介质中的阳极溶解过程、析氢反应、钝化机制及影响因素, 缓蚀剂吸附理论等方面开展了系统的研究工作, 建立起可靠的理论模型。对局部腐蚀形式如点蚀, 从其萌生机制出发, 探索诱发此类腐蚀的主导因素, 研究其发生、发展过程, 建立相应的理论模型, 对部分实验现象给予了合理的解释^[2]。对电偶腐蚀, 从阴、阳极反应出发, 针对阴极/阳极面积比, 偶对金属电极电位等因素对电偶电流的影响开展了系统的研究工作, 并将所获理论应用于阴极保护, 使理论研究结果在实际中得以验证^[1]。

从研究手段来看, 腐蚀电化学研究已不仅单一利用电化学测量手段, 引入光学、谱学、表面分析等多种研究方法, 多方位捕获腐蚀过程中的重要信息, 全面、系统地分析材料的腐

* 国家自然科学基金资助课题, 百人计划资助项目

1998-04-07 收到 1998-06-30 收到修改稿

蚀特征, 探索腐蚀规律。随着电化学测试手段与其它物理、化学等实验技术的完美结合, 腐蚀实验已从移位分析转为原位测量, 研究领域从宏观渗入到微观。富利叶红外光谱、表面增强激光拉曼光谱等现场谱学技术及扫描探针显微镜等高空间分辨技术的蓬勃发展^[3], 使原位捕获腐蚀过程中的微观信息成为可能, 促进了腐蚀电化学理论研究向分子、原子水平迈进。

注意实验技术发展的同时, 在理论研究方法方面, 注意到学科间的交叉与渗透。在腐蚀与电化学理论的基础上, 引入量子学理论, 通过量化计算分析腐蚀过程中材料及介质中各元素的反应性能, 从更透彻的分子能量角度分析腐蚀反应过程, 以更深层次看待腐蚀问题^[4]; 引入系统科学理论, 利用线性系统理论、耗散结构理论及分形理论, 在腐蚀电化学若干体系中建立数学模型, 使理论研究系统化、模型化^[5]。经众多学者的不断努力, 理论研究正从宏观走向微观, 理论水平也向系统化、模型化发展, 从而使腐蚀电化学理论更为成熟、完善。

2 电化学腐蚀过程中电极反应特点

电化学腐蚀既涉及金属材料本身、周围的介质环境, 更与腐蚀金属电极与周围环境构成的界面密切相关。电化学腐蚀反应由同时发生的氧化(阳极反应)、还原(阴极反应)反应构成。电极反应过程可分为三个部分: 1) 反应物由相内部向相界面区传送; 2) 在相界反应区, 反应物进行反应而生成产物; 3) 反应产物离开相界反应区。完成一个电极过程, 总是必须经过相内的传质过程和相界区的反应过程, 而且相界区的反应是主要过程, 并且往往是腐蚀反应的关键步骤。在由离子导体/电子导体构成的相界面处及邻近的区域内, 既有金属材料的相转变过程, 还有载流子的输运及电化学反应过程。它通常包括了吸附、电荷转移、前置化学反应、后置化学反应、脱附等多种步骤。相界区的界面称为腐蚀界面, 它的组成、结构、荷电情况等特征直接影响着材料的腐蚀行为, 并与腐蚀金属的电极反应过程密切相关。因此, 腐蚀界面也成了腐蚀理论研究的焦点与突破口。

3 腐蚀界面的研究方法

观察腐蚀过程中金属电极的界面特征及各种腐蚀界面处金属电极的腐蚀行为, 探明两者的内在联系, 可全方位地理解腐蚀金属的电极过程, 使腐蚀理论研究向更深层次发展。腐蚀界面, 由离子导体、电子导体两相构成, 它的特征决定于电子导体(电极材料)和离子导体(电极周围的溶液)的本性及两者的作用规律。因此, 关于腐蚀界面特征的表征方式及与电极反应的内在联系的研究, 往往也从这几方面入手。

3.1 利用电化学方法研究界面处金属的电子转移

从腐蚀电化学基本原理出发, 根据腐蚀界面的荷电特点, 将腐蚀界面描述为电双层结构, 提出了电极电位、过电位、零电荷电位等一系列概念^[6]。通过电化学测量方法, 建立起此类物理参数与电极反应过程的内在联系, 分析电化学腐蚀过程的热力学特征和动力学过程。例如极化曲线测量方法 - 通过控制电极电势、电极电流, 获得电极电位与时间, 电极电流与时间以及电极电位与电流之间的关系曲线, 分析电极反应过程中电子在腐蚀界面的得失和转移情况, 此方法已成为腐蚀电化学研究的经典方法。交流阻抗技术则用以研究腐蚀界面的电极反应动力学过程和电极表面状态。对于具有线性、有限性和稳定性的电极体系, 以对称的正弦波电信号扰动, 测量其相应的导纳或阻抗谱, 利用电阻、电容及电感等一系列的电子元件组成等效电路来模拟阻抗谱, 提出最可能的等效电路, 求出等效电路组成和元件

参数, 将等效电路与电极反应过程有机结合起来, 判断腐蚀过程中界面状态变化和电极反应规律。这项技术在涂层评价、失效机制分析及缓蚀剂吸附等方面已广泛应用。电化学方法还包括断电流暂态测量技术等一系列测量技术。电化学测量方法都是实时测量, 即在腐蚀过程中原位探测腐蚀界面处的宏观平均电学特征。近些年来又相继出现了扫描微参比电极和 Kelvin 探头两种测试技术, 可分别探测在电解质溶液和在金属表面形成的薄液膜中腐蚀界面上电极电位或电流的空间分布, 从而可原位观察腐蚀过程中界面某一特定微观区域内的电化学特征变化, 为腐蚀过程研究提供更为直接的微观数据信息。

3.2 利用谱学技术分析腐蚀界面的物质组成及物态

腐蚀界面的物质组成和物态是决定界面性能的关键, 也是反映腐蚀过程的直接信息之一。通过探测电极反应前后腐蚀界面物种的组成和物态的变化, 可直接分析腐蚀过程。XPS、AES 等表面能谱移位分析手段曾在金属表面的钝化行为、成膜型缓蚀剂的成膜机制研究等方面发挥了很大作用。近年来原位测量技术不断发展, 光电化学方法作为一种无损现场检测技术已应用于不锈钢钝化膜的破坏机制研究, 如用于不锈钢孔蚀诱导期及孔蚀电位的测量^[7]等, 同时, 光电化学方法也用于缓蚀剂的理论研究^[8]。将电化学测量技术与谱学技术联用, 可在电极反应发生的动态条件下获取物种和物态的变化。如电化学富利叶红外-远红外光谱, 可直接探测薄水膜下腐蚀界面的物种和物态变化^[9], 已被用于大气腐蚀界面、涂层界面的研究, 获得了令人信服的结果; 表面增强激光拉曼光谱, 可原位测量腐蚀界面上物种和物态的变化及微量吸附在铜、银、金电极与电解质溶液形成的腐蚀界面上吸附分子的取向、吸附分子与电极之间的电荷转移、键接情况等^[10,11], 现已广泛用于钝化机制研究和有机缓蚀剂的吸附行为研究。例如 Fleschmann 等人^[11]利用表面增强激光拉曼光谱, 原位探讨苯并三氮唑(BTA)、羟基苯并三氮唑(HBTA), 巯基苯并三氮唑(MBO), 苯并噻唑(BTM)四种缓蚀剂各自在含氯介质中的缓蚀行为以及与氯离子间的相互作用, 并研究了几种缓蚀剂混合后的吸附行为; 发现在含氯介质中, BTA 随浸泡时间的延长吸附量增加, 而 HBTA 在含氯介质中则与氯离子发生共吸附; 将几种缓蚀剂的混合测试结果发现, BTA 可完全取代 HBTA, 而与另两种缓蚀剂以共吸附方式存在。

3.3 利用原位高空间分辨技术探测腐蚀界面形貌结构特征

界面的形貌、结构特征是界面处腐蚀过程最直接的表现信息之一。但以往的检测手段都在真空条件下进行, 使腐蚀界面的形貌、结构特征只能用移位方法测量。由于环境的改变, 使测试结果的可信度大为降低。原位高空间分辨测量技术的蓬勃兴起, 一改往日真空测试环境的制约, 出现了多种的可在不同环境下工作的表面形貌、结构测量仪器。如环境扫描电镜、扫描隧道显微镜(探测导体、半导体界面), 原子力显微镜(探测绝缘体界面)等, 使原位观测电极反应过程中腐蚀界面形貌、结构特征成为可能, 为腐蚀理论研究提供了最直接的微观实验数据。如电化学扫描隧道显微镜, 可通过改变电极电位或电流建立所需的腐蚀界面, 并观测此种腐蚀界面的微观结构特征, 从而更便捷地探索腐蚀界面结构特征与电极电化学反应的内在联系, 推进腐蚀理论研究的深层次发展。

4 腐蚀界面研究的发展方向

随着实验技术的进步, 腐蚀界面研究工作不断深入。从探索界面电性质到研究界面处原子、分子的组成和价态的变化以及界面的微观结构, 对腐蚀界面的特征从宏观到微观进行全面了解, 促进了腐蚀电化学理论研究向分子、原子水平迈进。但腐蚀界面的研究, 往往侧重

于界面的某个性质, 通过这一性质在腐蚀过程中的变化分析电极反应过程。由于腐蚀界面各特征之间存在着密切关系, 只考虑问题的一个侧面, 虽然使研究工作简化, 但是所获结论常常具有片面性。因此, 综合分析腐蚀界面, 将腐蚀界面的物质组成、结构、电性质以及其它物理、化学性质总体考虑, 在腐蚀过程中同时分析各性质的变化规律, 更有利于全面认识腐蚀过程。

目前还不存在一种测试仪器能同时获得如此多方面的信息。STM 给出腐蚀界面的结构、形貌信息, 谱学给出腐蚀界面的物种、物态信息, 电化学测量给出腐蚀过程中整个电极体系的电位、电流变化规律。解决上述问题, 一方面有待于实验技术的发展。如电化学条件下谱学技术与高空间表面分析技术的联用, 在定性分析界面结构、形貌的同时, 给出各种特征结构的物种信息, 从而准确识别界面的腐蚀性能, 提供更为详细可靠的微观实验数据。目前, 厦门大学表面固体物理化学实验室已将电化学原位 Raman 光谱与 STM 联用获得成功^[12]。另一方面, 从研究思路入手, 通过实验设计, 在相同实验条件下, 采用不同技术分别获取腐蚀界面上的信息, 综合各信息特征后再与电极反应过程联系, 减少所得结论的片面性。

5 腐蚀界面研究新进展

现代实验技术的进步带动了腐蚀界面的研究发展。目前已在分子、原子水平上观察到部分腐蚀界面的形貌特征, 探讨了影响界面性能的主要因素, 为腐蚀界面研究提供了微观实验数据。Weaver^[13~20] 研究小组原位测量了 Au(111) 单晶电极在硫酸及硫酸与高氯酸的混合腐蚀介质中的界面特征。他们通过循环伏安曲线估测吸附特性离子在单晶界面的吸、脱附电位区间; 根据热力学酸碱平衡数据, 估算体系中 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 H_3O^+ 离子的比例; 利用红外光谱, 原位分析参与吸、脱附过程的吸附离子, 探讨影响界面组成的因素, 如 pH 值等; 利用 STM 原位分析吸附了特性离子的单晶界面结构, 推测离子吸附方式。比较硫酸、硫酸和高氯酸混合酸两种体系, 发现即使在酸性介质中, 起主导作用的仍是 SO_4^{2-} , 而不是 HSO_4^- 。 SO_4^{2-} 与 H_3O^+ 共吸附, 吸附覆盖度为 0.2。Weaver 小组的系列工作首次展示了单个特性吸附离子在界面上的存在状态。

余家康、董俊华两位博士及他们的研究小组^[21,22] 利用表面增强激光拉曼光谱研究了在不同电极条件下, 硫脲及其衍生物在银电极上的存在方式。发现电位较正时, 硫脲以 Ag-S 键垂直吸附在银电极上, 电位负移时, 硫脲分子吸附转向平卧; 而乙烯基硫脲电位较正时, C=S 和 C=C 均参与吸附, 随着电位负移, C=S 的吸附减弱, C=C 基团的谱峰仍然很强。董俊华博士利用量子化学计算了硫脲及其衍生物中原子的电荷、电子云密度等参数, 分析各原子的成键能力, 从理论上分析了硫脲及其衍生物的吸附特性以及在金属电极表面的存在状态, 所得结论与实验结果相吻合。

近年来, 人们开始从微观角度洞察腐蚀界面的分子、原子的存在状态和反应特性, 向世人展示了这一领域的前景与希望。随着实验技术的不断完善和发展, 科学家们对腐蚀界面特性的了解将更为清楚、透彻, 腐蚀电化学理论研究也将完全进入到微观领域。

参 考 文 献

- 1 曹楚南. 腐蚀电化学原理, 北京: 化学工业出版社, 1985.
- 2 杨 武, 顾浚祥, 黎樵欣, 肖京先. 金属的局部腐蚀, 北京: 化学工业出版社, 1995

- 3 林仲华, 罗 瑾, 田中群等. 电化学, 1995, 1(3): 237
- 4 董俊华. 酸性介质中氯离子和硫脲及其衍生物对工业纯铁腐蚀的作用机制, [博士学位论文], 中科院金属腐蚀与防护研究所, 1995, 8
- 5 宋光铃. 腐蚀电化学若干体系的数据模型研究, [博士学位论文], 中科院金属腐蚀与防护研究所, 1993, 11
- 6 A. J. 巴德, L. R. 福克纳著, 谷林英, 吕鸣祥, 宋诗哲, 许淳淳译. 电化学方法 - 原理及应用, 北京: 化学工业出版社, 1984
- 7 杜天保, 杨迈之, 陈慎豪. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 285
- 8 虞建国, 宋诗哲. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(4): 233
- 9 Sun S G, Lin Y. J. Electroanal. Chem., 1994, 375: 401
- 10 Melendres C A, Camillone N, Tipton T. Electrochimica. Acta, 1989, 34: 281
- 11 Fleischmann M, et al. Electrochimica. Acta, 1985, 30: 879
- 12 田中群, 李五湖, 穆纪千等. 物理化学学报, 1994, 10(12): 1062
- 13 Yan S-L, Gao X, Chang S-C, Scharfandt B C, Weaver M J. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 6049
- 14 Gao X, Chang S-C, Jiang X, Hamelin A, Weaver M J. J. Vac. Sci. Technol., 1992, A10: 2972
- 15 Villegas I, Weaver M J. Chem. Phys. Lett., 1994, 101: 1648
- 16 Stuhlmann C, Villegas I, Weaver M J. Chem. Phys. Lett., 1994, 219: 319
- 17 Chang S-C, Weaver M J. J. Chem. Phys., 1990, 92: 4582
- 18 Gao X, Hamelin A, Weaver M J. Phys.Rev. Lett., 1991, 67: 618
- 19 Gao X, Edens G J, Hamelin A, Weaver M J. Surf. Sci., 1993, 296: 333
- 20 Gao X, Weaver M J. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 8544
- 21 余家康, 曹楚南, 林海潮. 数据采集与处理, 1995, 10: 123
- 20 余家康, 董俊华, 曹楚南, 林海潮. 物理化学学报, 1996, 12: 856

STUDY METHODS FOR RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRODE BEHAVIOR AND INTERFACE CHARACTERS OF CORRODING METAL ELECTRODE AND THEIR DEVELOPMENT TREND

LI Ying LIN Hai-cao CAO Chu-nan

(*Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110015*)

ABSTRACT

The state of the art and development of electrochemical corrosion study are reviewed from the mechanism and experimental point of view. The electrochemical corrosion behavior of metals could be studied in microscope in situ. According to the electrode reaction properties, the relationship between the corrosion behavior and characters of electrode interface was discussed. Metals with different electrode interface exhibited different corrosion behavior. The main study methods for the properties of corrosion interface included electrochemical methods, in-situ spectroelectrochemical and scanning probe techniques. The latest results of the study on corrosion interface were presented.

KEY WORDS Corrosion electrode, Corrosion interface, Study method, Development