

大气腐蚀电化学研究方法现状

汪 俊 韩 薇 李洪锡 王振尧

中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016

摘要 综述了大气腐蚀的电化学研究方法,尤其是薄液膜下的电化学交流阻抗(EIS)和 Kelvin 探针技术的应用,比较了不同方法的优缺点。EIS 比较适合于研究薄液膜下金属的腐蚀历程;Kelvin 探头适合于研究金属表面的局部腐蚀。最后展望了大气腐蚀的研究趋势。

关键词 大气腐蚀 电化学 电化学交流阻抗 Kelvin 探头

中图分类号 TG172.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)06-0333-04

REVIEW ON ELECTROCHEMICAL METHODS FOR ATMOSPHERIC CORROSION RESEARCH

WANG Jun, HAN Wei, LI Hongxi, WANG Zhenyao

State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT In this article, the electrochemical methods for atmospheric corrosion research were summarized, especially in the application of EIS and Kelvin probe technique for corrosion of metals under thin electrolyte film. Among these methods, EIS is more effective for studying the corrosion mechanism of metal under thin electrolyte film; Kelvin probe is also suitable for investigating localized corrosion on the surface of metal. In the end, a prospects of atmospheric corrosion research in the future is also described.

KEY WORDS atmospheric corrosion, electrochemistry, EIS, Kelvin Probe

大气腐蚀是金属材料在薄液膜下,干湿交替过程中发生的腐蚀。金属的大气腐蚀研究一般采用户外暴露试验,室内加速试验和模拟试验,并结合 X-射线衍射,扫描电镜,电化学,红外光谱,石英晶振微天平,激光拉曼光谱等各种测试技术^[1]。本质上讲,大气腐蚀是发生在薄液膜下的电化学腐蚀,人们一直在研究如何将电化学研究方法应用到大气腐蚀上,深入研究大气腐蚀的电化学机制。由于大气腐蚀的介质是微量电解质溶液,传统的电化学测试方法难以对这种微量的电解质体系进行准确测量,其最大的困难是在薄液膜下,溶液的欧姆降很大,并且电流(电位)在工作电极表面分布不均匀,参比电极里的离子(如 Cl⁻)的微量污染,也会给薄液膜这微量体系带来很大干扰,给测量带来很大的误差。本文综

述了 EIS 和 Kelvin 探针技术等电化学测试技术在金属大气腐蚀电化学研究中的应用,并比较了各种方法的特点。

1 大气腐蚀的电化学研究方法

1.1 大气腐蚀监测仪(Atmospheric Corrosion Monitor, ACM)

当金属表面的电解液膜比较厚时,金属在此环境下的腐蚀与在体相溶液中相似,可将试样直接浸入溶液中进行电化学测量。但当表面的液膜极薄时,则金属的腐蚀与体相有很大的差别,随着液膜的不断变薄,腐蚀电流变大,在液膜快“干”时,腐蚀最为严重^[2,3]。Rosenfeld 的研究也指出,表面电解质液膜的减薄,增加了氧还原的速率,这正是大气腐蚀的特点,液膜在表面不断形成,变厚,减薄,消失,金属则在液膜存在时发生电化学腐蚀。Mansfeld 等^[4~7]证明流经电解池的电流与大气腐蚀速率间有一定的关系,他们称为“电解池因子”(Cell Factor, CF)。CF 是计算出的失重与现场测试的失重的比值。Mansfeld

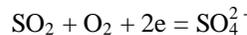
在 1976 年提出大气腐蚀监测仪 (ACM). 利用 ACM, 可进行许多薄液膜下的电化学研究. ACM 有两种类型: 双电极电偶型, 三电极电化学电池型. 双电极电偶型由两种不同的金属按 WAWA... 顺序交替排列而成, 其中 W 表示工作电极, A 表示辅助电极, 将二者与一个零电阻电流计相连, 所测量的是二电极间的电偶电流. 此种 ACM 可测量阳极金属的耐蚀性, 以及阳极金属对阴极的保护性. 同时也可记录现场的润湿时间 (Time of Wetness, TOW)^[8,9], 已有许多的电偶对用于这种 ACM, 如 Cu/Fe, Cu/Zn, Fe/Zn 等, 其中 Cu/Fe, Cu/Zn 制作的 ACM 最适于户外暴露, 因其在干湿交替湿电流变化最明显^[5]. 三电极电化学电池型只由一种金属制成, 排列顺序为 AWRWA, 将金属片两两相间连接, 分别作为工作电极, 辅助电极, 中间的金属孤立, 不受恒电位仪极化, 可为参比电极^[7]. 利用它, 可测出完整的极化曲线, EIS 图等. 有了这些参数, 可由此计算腐蚀速率, 极化电阻等参数. 但这些测量均没考虑薄液膜这种特殊的溶液环境.

1.2 电化学阻抗 (EIS) 技术的应用

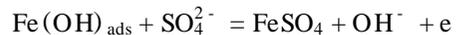
EIS 在腐蚀测试中应用很广, 尤其在研究金属的电化学腐蚀机理、缓蚀剂的缓蚀机理, 涂层性能的评定中有成功的应用. 在薄液膜下金属的腐蚀机理的研究也有较好的运用.

张万灵等^[10]用在户外暴露的带锈试样在 NaHSO₄ 溶液中进行 EIS 测量. 采用传统的三电极系统, 溶液为 10⁻⁴ mol/L 的 NaHSO₄ 溶液. 在测得的 EIS 图上, 均有两个时间常数, 由于锈层较厚, 扩散阻抗很明显, 在低频段有一条直线, 但偏离 45 度较大, 故不是单一的 Warburg 阻抗. 其他研究者给出了相应的等效电路图, 认为^[11~13]在锈层中存在两种扩散过程: 一种是距电极表面一定距离与电极表面平行的障碍壁, 在扩散过程中, 粒子不能穿过这层障碍壁, 原因可能是内锈层中存在尖晶石结构或非晶态物质; 另一种是有限厚度扩散过程, 扩散梯度保持恒定, 这可能是内锈层中有裂纹和空洞. 并用此观点研究了 A3, WSPA, SPA 三种钢, 在三种钢中, 障碍壁离基体的距离顺序为 A3 > WSPA > SPA. 障碍壁离基体越近, 腐蚀介质从侧面扩散到障碍壁下就越难. A3 钢锈层的平均裂纹长度比 WSPA, SPA 都大. 这也从电化学角度表明耐候钢比 A3 钢有更致密的锈层. Kihira 等利用 EIS 和谐波电流技术研究了耐候钢的耐蚀性, 他们提出的等效电路图类似于涂层, 认为锈层的保护性决定于其对应电阻大小^[14], 所代表的是离子在锈层中的迁移阻力.

将带锈试样放在溶液中测量, 与实际的薄液膜条件相差太远. 许多研究者尝试在薄液膜条件下进行测量. J. H. Wang 等^[15]将电解池放在干湿循环箱里, 腐蚀气体为 SO₂, 原位研究了耐候钢的 EIS. 测试采用三电极系统, 参考电极 (RE) Pt 圈将工作电极 (WE), 辅助电极 (CE) 围在中间. 实验测量了 4、17、20 和 43 个周期的 EIS 图. 不同周期的图谱有不同的特点. 4 个周期的 EIS 图有两个时间常数, 高频的容抗弧, 低频的一个感抗弧. 研究者认为感抗的出现是表征有吸附的中间物在电极表面脱附. 他们认为 SO₂ 首先被吸附并氧化为 SO₄²⁻:



然后与薄液膜里吸附的 Fe(OH)_{ads} 发生反应:



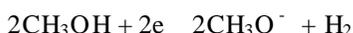
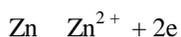
所以在 EIS 上出现了感抗. 17 个周期的 EIS 图出现了明显的 Warburg 阻抗, 这意味具有保护性的锈层已经形成. 20、43 个周期的 EIS 则由两个压缩的, 旋转的半圆组成. 变形的半圆可认为是电极的弥散效应所致. 研究者分别对这三个不同的阶段给出了等效电路图及拟合结果. 从实验结果作者认为耐候钢的腐蚀速率明显受锈层中物质的相变控制, 锈层的结构在耐候钢的腐蚀中扮演很重要的角色. 前述的三个等效电路分别对应于具有保护性的锈层形成前, 形成中, 形成后的状态. 腐蚀初期, 吸附的 Fe(OH)_{ads} 在 SO₄²⁻ 的作用下脱附, 在 EIS 图上出现感抗, 随后, SO₂ 使溶液酸化, 加速了初始生成的 -FeOOH 的溶解, 沉淀出无定形的羟基氧化铁. 17 个周期后, 致密的内锈层 (-FeOOH) 形成, 使得离子在锈层中的扩散变为速率控制步骤, 在阻抗图上则出现 Warburg 阻抗. 20 周期后的 EIS 形状没有多大的变化, 这说明在保护性的锈层 -FeOOH 形成后, 耐候钢的腐蚀历程没有改变.

Zhang 等^[16]采用双电极系统, 去掉了参比电极, 他们认为在薄液膜条件下, 双电极比三电极测量结果准确. 他们测量了铁在 10⁻³, 10⁻⁴ mol/L 的 Na₂SO₄ 的薄液膜下的交流阻抗. 他们将两块相同的铁试样平行密封, 一块作工作电极, 一块作辅助电极. 薄液膜的厚度用滴到试样表面的液体量来控制, 并可由仪器测量. 从所得的 EIS 图发现: 阻抗图有两个时间常数, 高频段的半圆直径随液膜厚度的增加、电解质浓度的增加而逐渐减小、消失; 体系的直流电阻很大 (约 30 k Ω·cm²), 这种高阻抗应该是出现了钝化膜, 随后的观察也证实了这一点. 当液膜的厚度进一步增大, 发现直流阻抗变小, 钝化膜出现点蚀. 在光学显微镜下能够看到. 为什么高频半圆会随

液膜中电解质的浓度,液膜的厚度而改变,而低频段却几乎不变?研究者将工作电极换为铂,进行同样的实验,结果大致相同.他们认为高频半圆不是反映试样表面氧化膜的信息(因铂在实验条件下,不可能产生氧化),而是由于液膜的电导率不高,电流分布不均匀所致.这种电流分布的不均匀,在薄液膜下特别明显.改进电极布置方式,可能会减小这种不均匀性.Nishikata 及其合作者^[17]也采用双电极,两块几何尺寸,材质均相同的 304 不锈钢平行固定在环氧里,整个装置与 Zhang 的几乎相同.但 Nishikata 等给出了一个模型来解释测得的 EIS.他们认为金属/薄液膜体系可采用 TML (Transmission Line) 模型.以此模型,推导出薄液膜下的电流(电位)分布公式:

$I = I_0 (\cosh X - \coth X_w \sinh kX)$, 其中 $X = (R_{sg}^*/Z^*)^{1/2}$. 其中的 R_{sg}^* , Z^* 均为单位长度的阻抗值.每一个 Z^* 仍用一个 RC 并联电路来等效.他们的结果表明,若在 Bode 图上,相角 超过 -45° , 电流的分布在低频区是均匀的,并可利用低频区的 EIS 数据来求体系的极化电阻.若相角 不超过 -45° , 则电流的分布不均匀. X_w 值的大小决定了 Bode 图中 $\text{vs. } \log f$ 曲线的形状.他们的结论与前述 Zhang 的实验一致,他们的实验证明高频的半圆是由于电流的分布不均匀所致.Nishikata 的研究思路很好,尝试用理论推导来解释所得的 EIS 图.因为同一 EIS 图有可能对应不同的等效电路,也即不同的反应机制.还有类似的方法^[18~22]研究薄液膜下的 EIS,但研究者都没有定量考虑溶液压降与电流分布的不均匀.

Chung 等^[23]研究了锌在仅含 CO_2 的大气下的腐蚀.由于腐蚀初期腐蚀速率太小,研究人员尝试用 EIS 来测极化电阻,以期来反映腐蚀速率.他们将一定龄期的试样用传统的三电极系统进行实验,但溶液不是水溶液,而是除气的甲醇溶液(非水电解质溶液).参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂片,在溶液中加入 0.003 mol/L LiCl ,用来构成参比电极的半电极反应.这是一种非原位(ex-situ)的方法.在非水电解质溶液中测试,可使锌表面的腐蚀产物维持原样,避免了腐蚀产物在水溶液发生进一步反应,从而失去了所要研究的腐蚀产物的阻抗信息.阴极反应不会是氧的去极化,因甲醇是除气的.在此体系的电极反应^[24,25]为:



失重数据显示随湿度的减小,腐蚀失重增大,EIS 的测量结果也与此顺序吻合,随湿度减小,极化电阻

R_p 也减小.研究者认为 R_p 不能仅仅解释为由于腐蚀产物数量的连续变化所致,而应从腐蚀产物的结构来解释. EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构谱)的结果表明,在 $100\% \text{ RH}$ 下,48h 的腐蚀产物是水锌矿;而在 $95\% \text{ RH}$ 下,48h 的腐蚀产物是锌的氧化物和氢氧化物,具体形式有三种: ZnO 、 $-\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 在这三种结构中, Zn/O 为 4,而在水锌矿中, $\text{Zn}-\text{O}$ 有两种配位数 4 和 8,平均 Zn/O 原子比为 5.2. 研究者认为,正是由于键长,配位数,Debye-Waller 因子的不同,即结构的不同,导致其阻抗的这种变化趋势.

1.3 Kelvin 探针

Stratmann 及合作者率先将表面物理研究中测量金属表面功函数的 Kelvin 探针技术移植到大气腐蚀的研究中,从而发展了一种薄液膜下电化学测量的新技术^[26]. 基本原理是在待测金属上方,有一块上下振动的惰性金属(金,铂等),振动改变了待测金属与探头间的距离和极间电容,从而感生出交变电流,用外加可调电源调节电压使回路电流为零,此时,待测电位与外加电压有线形关系,经标定后可知其值.王佳、水流彻的研究^[27]表明利用 Kelvin 测得的电位(E_{KP})与用微参比测的电位(E_{SSE})之间有很好的线形关系: $E_{\text{SSE}} = E_{\text{KP}} + \text{const}$. 测量时,先测定探头与工作电极间交变电流最小值时对应的附加电位值,再用常规参比电极在同一状态下进行电位测量,二者的差即为上式的 const. 因此,将测的 E_{KP} 换算后即得常用的电极电位.由于 Kelvin 测量时不与金属直接接触,也不和表面液膜接触,测量结果就无溶液压降的影响.利用这种技术,可对薄液膜下金属表面电位分布进行测量,也可测量极化曲线^[27],所得曲线与常规方法测得曲线一致,二者在大电流区有较大的偏离,在小电流区吻合很好,考虑到溶液压降,利用 Kelvin 测得的结果可靠. Akira Tahara 等^[28]用 Kelvin 技术研究了 Fe/Zn 电偶在薄液膜下的腐蚀,探头以垂直于 Fe/Zn 的分界线方向从 Zn 扫到 Fe, Zn 区的 E_{KP} 几乎一致,而 Fe 区的 E_{KP} 离分界线越远,其值上升至孤立存在时的电位.很明显,Fe 区的这段过渡区范围表征了 Zn 对 Fe 的阴极保护范围.研究者的实验表明:液膜越薄,过渡区范围越小;电解质浓度越大,过渡区范围越大.扫描 Kelvin 系统可对电极表面的电位作 3D 测量,既可得表面电位分布,也可得到表面形貌.同时由于 Kelvin 探头的较高灵敏度与分辨率,可以用于研究局部腐蚀.邹锋等^[29]利用 Kelvin 进行表面形貌扫描,研究了不锈钢焊接区的腐蚀.其表面电位分布与焊接区的实际

腐蚀后的形貌有良好的对应关系. Nazarov 等^[30]用扫描 Kelvin 探针原位研究磷化的锌表面有碳污染时的腐蚀,在电位的 3D 分布图上,明显凸出的峰则表明此处有碳粒存在,也是局部腐蚀的地方,SEM 照片也给出同样的结论.

2 大气腐蚀研究方法展望

随着大气腐蚀的电化学测试方法的不断发展,大气腐蚀的电化学过程将会逐渐为人们所认识.但由于大气腐蚀的复杂性,单凭电化学本身无法深入、全面了解腐蚀过程,电化学的测试手段还应与其他分析测试方法结合起来.目前看来,现场的大气暴晒腐蚀得到的数据具有较高的准确性和实用价值.但这种数据的获取方法很被动,而且周期长.实验室里模拟研究的重要性不言而喻.在实验室里可能要将模拟大气腐蚀装置与多种分析手段联合起来,对大气腐蚀进行原位 (in-situ) 的研究,才有可能搞清腐蚀的产生和发展历程,以及各种不同因素的影响.这也是大气腐蚀研究的趋势.利用石英晶振微天平 (QCM),表面超声波 (SAW) 可研究腐蚀的动力学过程,尤其在大气腐蚀初期,质量变化很小时,这两种技术均可感知 10^{-9} g 的质量变化^[31,32].由于大气腐蚀产物以无机物居多,有的还是非晶态物质,而且通常实验得到的产物数量并不多,X-射线衍射在这样的条件下运用受到一定限制.红外光谱技术的发展,快速傅立叶变换的成熟运用,使红外光谱在分析大气腐蚀产物上运用越来越广泛^[33].许多表面分析技术如 X-射线光电子谱 (XPS),俄歇电子谱 (AES),二次离子质谱 (SIMS) 均能有效地分析表面的腐蚀产物,其中 XPS 能给出最好的定性、定量结果.激光拉曼光谱可用来研究电极表面的电化学吸附过程(吸附的性质,吸附物在表面的取向,吸附的动力学参数等),检测电化学过程中的氧化还原产物及中间产物,确定反应机理,激光拉曼光谱提供的是物质分子水平的信息,它是研究大气腐蚀微观历程的有力工具^[34,18].

Astrup^[35]等将 IRAS (红外吸收光谱),QCM,AFM (原子力显微镜) 结合起来,对 Cu 在潮湿空气中的腐蚀行为进行了原位研究,得到了 Cu 表面的氧化膜生长动力学公式及与湿度的关系,表面吸附水膜的性质等信息.电化学与各种现代表面分析技术相结合,必将极大地促进金属大气腐蚀的研究.

参考文献:

- [1] Oesch S, Faller M. Corros. Sci., 1997, 39(9): 1505
- [2] Gonzalez J A. Werkstoffe und Korrosion. 1978, 29: 465
- [3] Manning M I. Industrial Corrosion. 1989, 7(8): 5
- [4] Mansfeld F, TSAI S. Corros. Sci. 1980, 20(7): 853
- [5] Mansfeld F, Kenkel J V. Corrosion. 1977, 33(1): 13
- [6] Kihira H, Ito S, Murata T. Corros. 1989, 45(4): 347
- [7] Mansfeld F, Kenkel J V. Corros. Sci. 1976, 16(3): 111
- [8] Gonzalez J A, Otero E, Cabanas C. Br. Corros. J. 1990, 25(20): 125
- [9] Sereda P J. Corrosion in Nature Environment, ASTM STP 558, 1974: 7
- [10] 张万灵, 刘建容. 钢铁研究. 1996, 5: 39
- [11] 岗田秀弥, 细井佑三, 内腾浴光. 铁与钢, 1969, 55(5): 355
- [12] 岗田秀弥, 细井佑三, 内腾浴光. 铁与钢, 1968, 54(10): S593
- [13] Hidyakada. Transacton of the ASM, 1969, 162: 278
- [14] Kihira H, Ito S, Murata T. Corros. 1989, 45(4): 347
- [15] Wang J H, Wei F I, Shih H C. Corros. Sci. 1996, 52(12): 900
- [16] Zhang S H, Lyon S B. Corros. Sci. 1994, 36(8): 1309
- [17] Nishikata A, Ichihara Y, tsuru T. Corros. Sci. 1995, 37(6): 897
- [18] Dunn D S, Bogart M B, Brossia C S. Corros. 2000, 56(5): 470
- [19] A Gonzalez, E Otero, C Cabanas. Br. Corros. J. 1984, 19(2): 89
- [20] M J Justo, M G S Ferreira. ibid. 1993, 34: 553
- [21] S G Fishman, C R Crowe. ibid. 1977, 17: 27
- [22] A Cox, S B Lyon. ibid. 1994, 36: 1167
- [23] S C Chung, A S Lin, J R Chang, et al. Corros. Sci. 2000, 42(9): 1599
- [24] S C Chung, S L Sung. J. Of Applied Electrochemistry. 2000, 30(5): 607
- [25] Banas, K G Schutze, E Heitz. J. Electrochem. Soc. 1986, 133(2): 253
- [26] M Stratmann, H Streckel. Corros. Sci. 1990, 30(6/7): 681
- [27] 王佳, 水流彻. 中国腐蚀与防护学报. 1995, 15(3): 173
- [28] Akira Tahara, Toshiaki Kodama. Corros. Sci. 2000, 42(4): 655
- [29] 邹锋, 韩文安, 韩薇等. 腐蚀科学与防护技术. 1997, 9(4): 276
- [30] A Nazarov, D Thierry. J. Electrochem. Soc. 1998, 145(3): L39
- [31] Sauerbrey G G. Z. Phys. 1959, 155: 206
- [32] S J Martine, A J Ricco, N R Sorensen. Proc. Electrochem. Soc. 1987: 50
- [33] Jun Itoh, Takeshi Sasaji, Toshiaki Ohtsuka. Corros. Sci. 2000, 42(9): 1539
- [34] 田中群, 任斌, 余春兴等. 电化学, 1999, 5(1): 1
- [35] T Astrup, M Wadsak, M Schreiner, et al. Corros. Sci. 2000, 42(6): 957