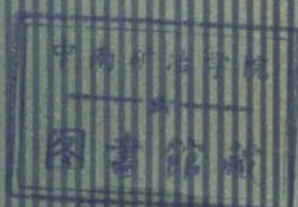


471369

第八届国际金属腐蚀会议论文选集



化工部化工机械研究院
化工部防腐蚀技术咨询服务中心 编

第八届国际金属腐蚀会议论文选集

中 卷

化工部化工机械研究院编
化工部防腐蚀技术咨询服务中心

中卷

在热浓盐酸中耐蚀的非晶态合金·····	(1)
处于恒电位法E—I图不同区域中的Fe、Au和Zn电极表面的电子显微镜(扫描电镜)检查·····	(7)
利用表面激发作用监测腐蚀的新进展·····	(10)
就地光声谱学用作腐蚀研究和表面层电化学生成的分析工具·····	(14)
液氨中的铁·····	(18)
不锈钢在氯化物溶液和碘化物溶液中的点蚀和应力腐蚀破裂·····	(23)
磷酸盐、亚硫酸盐和亚砷酸盐对于在水溶液中钛吸收氢的影响·····	(28)
金属在高应变变低循环频率下腐蚀疲劳时的瞬态电化学反应的研究·····	(33)
阴极保护和加载速率对X65管材钢的拉伸延性和腐蚀疲劳的影响·····	(40)
管道钢氢—应力开裂敏感性的研究·····	(45)
热处理和阴极极化对因康镍(600)疲劳裂纹扩展行为的协同效应·····	(50)
关于压力容器钢在氢气中加速疲劳开裂的动力学·····	(54)
钢在CO ₂ —H ₂ O系统中的腐蚀破裂·····	(59)
CO ₂ —H ₂ O系统中的应力腐蚀破裂·····	(63)
通过测量光滑拉伸试片上的阳极溶解电流研究热氯化物溶液中预裂纹的CT试片的应力腐蚀破裂·····	(67)
确定应力腐蚀破裂敏感性的一种电化学技术·····	(72)
钢在活态下的裂纹电化学模型·····	(76)
不锈钢在氯化物介质中再钝化动力学和应力腐蚀破裂敏感性之间的关系。钼的影响·····	(81)
有关Cr—Mo钢应力腐蚀破裂的某些看法·····	(86)
一些机械损伤的金属表面再钝化的研究·····	(90)
极化对铜合金应力腐蚀破裂的影响·····	(94)
不锈钢、钛和铝合金在氯化物溶液中应力腐蚀裂纹的诱发·····	(99)
Al—Zn—Mg合金的腐蚀和脆断行为·····	(103)
用断裂力学方法研究合金元素对奥氏体不锈钢氯化物应力腐蚀开裂的影响·····	(107)
检验奥氏体钢在氯化物溶液中抗应力腐蚀破裂性能的一种新技术·····	(113)
采用成壳技术的应力腐蚀试验·····	(116)
奥氏体不锈钢在MgCl ₂ 溶液中的应力腐蚀破裂和在H ₂ SO ₄ 溶液中的氢脆·····	(120)
冷加工产生的残余应力引起的奥氏体不锈钢的应力腐蚀破裂·····	(124)
高强度钢应力腐蚀开裂的微观机理·····	(127)

Cr—Mo铁素体钢之碱裂·····	(132)
用声发射信号研究氢脆·····	(137)
氢脆断裂区域的分布·····	(141)
促进奥氏体不锈钢破裂的氢·····	(145)
铁和钢的显微结构对氢迁移的影响·····	(148)
普通钢在湿蒸汽环境中耐冲刷腐蚀的能力·····	(153)
超合金高温耐腐蚀涂层的破坏机理和改善措施·····	(157)
铁的高温硫化·····	(160)
不锈钢在熔融光卤石中的阴极保护·····	(163)
外加电流法阴极保护中阳极的工作问题·····	(168)
交流阻抗测试技术评定有机涂层—金属系统·····	(172)
用电化学方法测定带有涂层的金属的腐蚀速度·····	(178)
热应力和机械应力对用陶瓷保护性表面涂层改进的20%Cr, 25%Ni, Nb 稳定型 不锈钢氧化性能的影响·····	(182)
有机涂层下腐蚀研究的新进展——椭圆对称—电化学法·····	(187)
丝状腐蚀的定量研究·····	(191)
有机涂层附着力的测定——声发射(AE)技术的新应用·····	(197)
海水涂料体系交流阻抗测定仪·····	(201)
用新型电解池测量有涂层的低碳钢的阻抗·····	(205)
与铜铝合金偶接的深度阳极化的铝合金在海水中的阴极保护·····	(209)
阴极保护理论评述·····	(214)
添加剂对电偶腐蚀的缓蚀作用·····	(218)
保护性钝化氧化膜中缓蚀性阴离子夹杂物及其量子化学效应·····	(223)
降低石油化学工业水冷系统的腐蚀和成垢过程·····	(227)
冷却水缓蚀剂配方的发展·····	(229)
敏化不锈钢晶间腐蚀的抑制·····	(232)
吡唑啉酮衍生物抑制钢的酸蚀·····	(236)
用脂肪族聚胺和有机酸的各种混合物抑制中性充气介质中碳钢的腐蚀·····	(240)
软钢在流动充气的0.5M氯化钠溶液中的缓蚀·····	(245)
聚磷酸盐—硅酸盐—锌——一种新的淡水冷却系统复合缓蚀剂·····	(249)
某些有机杂环化合物在镍的酸腐蚀过程中的缓蚀特性——结构参数及界面反应的 研究·····	(252)
缓蚀剂对利用自更新旋转电极(SRE)获得的钢的腐蚀特征的影响·····	(257)
三乙醇胺溶液中结构钢的缓蚀·····	(261)
高聚物抑制碱性、中性介质中铜的腐蚀·····	(265)
用缓蚀剂提高钢的耐腐蚀疲劳性·····	(269)
碳钢表面各种磷化处理层的耐蚀性——电化学评定·····	(273)
在热水系统中钢表面镀锌层的极性转变的检测·····	(279)

在热浓盐酸中耐蚀的非晶态合金

K.Hashimoto, K.kobayashi, K.Asami,
和T.Masumoto, 日本

前 言

由熔融状态快速淬火而制备的某些非晶态铬基合金具有非常高的耐蚀性^[1~7]。众所周知,任何晶态的不锈钢或者镍基合金在1N的HCl中不能自钝化,并且在1N HCl中,由于阳极化,它们几乎都要遭受点腐蚀。与此相反,我们的最近研究表明^[8, 9],含有足够量铬和钼的非晶态Fe—Cr—Mo一类金属合金,即使在80℃的6N HCl中也能够自钝化,并且不遭受点蚀。非晶态合金如此高的耐腐蚀性可归咎于它们化学上的均匀性和高的活泼性。前一特性是造成一层均匀钝化膜形成的原因,此膜中的缺陷活性很低;而后者导致了钝化膜的迅速形成,此膜高度集中了高保护性和高稳定性的各种优点^[7, 10, 11]。

热浓盐酸表征着最强的腐蚀环境,而目前在工业上只有钽被作为这种环境中的结构材料。能抗这样的环境的耐蚀铁基合金能够发展成为非晶态合金是由于后者具有极高的耐蚀性能。铬是在盐酸溶液中提高耐蚀性最有效的合金元素。据我们的XPS(X-射线光电子光谱)研究^[5, 7, 10~17]表明,在非晶态和晶态铬基合金上生成的钝化膜主要是由水化氢氧化铬构成,因此该化合物在钝化膜中的富集是保证膜具有高保护性能的决定因素之一。非晶态合金能使铬离子显著地富集于钝化膜上^[18]。众所周知,除铬以外,加钼也能改善非晶态铬基合金的耐蚀性^[19, 20]。

本报告的工作旨在制备在热浓盐酸中具有高耐蚀性的非晶态合金,并确定非晶态Fe—Cr—Mo类金属合金在各种浓度和温度下自钝化所必需的铬和钼的临界含量。

实 验

首先,是用水急冷熔融合金的方法将70种合金铸成棒状铸锭,就是将工业金属和铁合金在氩气中感应熔化之后吸入石英管中。合金铸锭在充有氩气的石英管中重熔后,将一股液体喷射在高速旋转轮的外表面上快速淬火,而获得了非晶组织。本文中所涉及的合金中的各元素含量为用原子百分比表示的公称含量。

合金的阳极极化曲线是用动电位法根据腐蚀电位测定的,电位的扫描速率为 2.38×10^{-3} 伏特/秒。在极化测量之前,将合金放在环己烷中用碳化硅砂纸机械磨光,直磨至1500号,

以除去非晶态合金在制备时所形成的氧化皮。所用的溶液由试剂级盐酸和去离子水配制而成。在室温测量时溶液的温度约为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在热的6、9和12N的HCl中的测量是分别在80、80和 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 进行的。这些温度为最高温度，在此温度下，可以避免大气压下的这些热浓盐酸中由于出现气泡而使鲁金管电路断开。

试样在各个电位下经一小时恒电位极化后，用AEI-ES200电子光谱仪以 $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ 激发谱线测量了X-射线的电子光谱。在以前的文章中^[15]，报导过用相同的方法谱线同时进行了基本合金的组份、表面膜厚度及组份的定量测定。

结 果

非晶态Fe—Cr—13P—7C在室温2N HCl溶液中测得的动电势阳极极化曲线如图1所示。它表明^[1]含有 ≥ 8 原子%Cr的非晶态Fe—Cr—13P—7C合金在室温1N HCl中能自钝化。图1曲线清楚地表明，该系列合金在室温2N HCl中也能自钝化，并且甚至在这样的盐酸溶液中，使铬阳极极化达到过钝化范围，该合金也不发生点蚀。

当盐酸浓度增加时，Cr和Mo的含量进一步提高。如前所述^[9]，足以使非晶态铁类金属合金在6N HCl中自钝化的Cr和Mo的含量为：当非晶态Fe—Cr—Mo—13P—7C合金分别含有5Cr—10Mo，10Cr—5Mo，20Cr—2Mo或更多的铬或钼时，自钝化可在室温6N盐酸中发生。甚至不添加钼，而在非晶态Fe—13P—2C合金中加25原子%Cr时，它也能在这种盐酸中自钝化。然而，用18C，13B—7Si或20B作为类金属元素的非晶态Fe—25Cr类金属合金系列则需加入5原子%Mo，才能在上述溶液中自钝化。含有5Cr—15Mo、10Cr—10Mo或更多的Cr和Mo的非晶态Fe—Cr—Mo—13P—7C合金和含有25Cr—10Mo、30Cr—7Mo或更多Cr和Mo的非晶态Fe—Cr—Mo—18C合金在 80°C 6N HCl中也产生自钝化。上述合金的阳极极化曲线见图2。

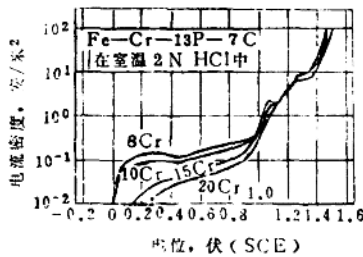


图1 非晶态合金Fe—Cr—13P—7C的阳极极化曲线

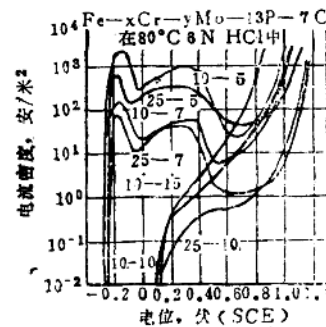


图2 在 80°C 、6N HCl中的阳极极化曲线

图3表明的为非晶态Fe—Cr—Mo—13P—7C合金系列在室温9N HCl中所测得的阳极极化曲线。即使在这样强的腐蚀溶液中，只要加入足够的Cr和Mo仍能导致自钝化。特别是非晶态Fe—25Cr—7Mo—13P—7C合金显示了极高的腐蚀电位和低的钝态电流密度。

图4为在80℃ 9 N盐酸中所测得的非晶态Fe—Cr—Mo—18C合金系列的阳极极化曲线。当加入大量Cr时, 非晶态Fe—Cr—Mo—18C合金的机械性能(如韧性)远较非晶态Fe—Cr—Mo—13P—7 C合金为好。相应地, 非晶态Fe—Cr—Mo—18C合金的应用已证实了高铬合金的耐蚀性。图4表明, 加入足够的Cr和Mo即使在腐蚀性如此强的盐酸中, 也提高了合金的自钝化能力。

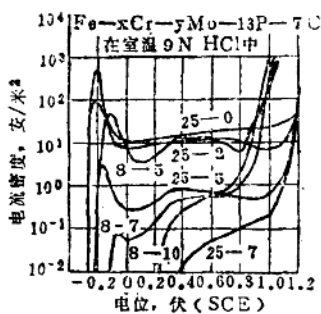


图3 在室温9 N HCl中的阳极极化曲线

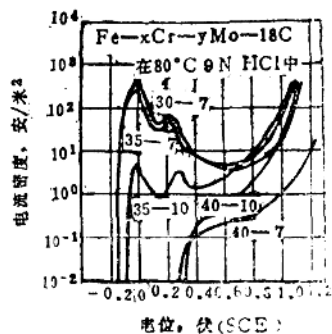


图4 在80℃、9 N HCl中的阳极极化曲线

图5和图6为在室温12N HCl中, 测得的各种非晶态Fe—Cr—Mo—13P—7 C合金的阳极极化曲线。当Mo含量为10原子%时, 含有 ≥ 5 原子%Cr的非晶型合金, 在此强腐蚀溶液中能自钝化, 并且增加Cr含量能降低钝态电流密度。正如图3、图5、图6中所看到的, 由于过钝化溶解而出现的电流密度明显增加处所对应的电位随Cr含量的增加而升高, 而与Mo含量无关。图7表示各种类金属对非晶型Fe—Cr—Mo类金属合金系在60℃ 6 N HCl中阳极极化曲线的影响。即使在这样强的腐蚀环境中, 非晶态Fe—25Cr—15Mo—18C和Fe—25Cr—15Mo—13P—7 C合金仍能自钝化。特别是后者显示了极高的腐蚀电位和低的钝化电流密度。相反, 前者则显示了相当低的腐蚀电位和相对高的钝化电流密度而表现出相对不稳定的钝性。该图清楚地表明合金中所具有的各类金属对合金的耐蚀性和钝化能力有极大的影响。合金的活化和钝化范围的电流密度按照合金含P、C、Si和B的顺序增加。这表明, 类金属对改善耐蚀性和钝化能力的有效影响也按该顺序降低。

如前所述^[9], 由于Cr或Mo含量的增加而引起的自钝化将使非晶态铁基合金在6 N HCl中的初始电路的腐蚀速度降低5个数量级。因而, 自钝化是一种确定高耐蚀性的有效手段, 本文将在各种浓度和温度的盐酸中合金自钝化所需要的Cr和Mo的临界浓度归结在图8中。很明显, 只要非晶型合金中加入足够量的铬和钼, 则铁基合金即使在60℃ 12N HCl中也能自钝化。

X-射线光电子光谱测定清楚地表明, 合金在热浓盐酸中自钝化起因于钝态水化氢氧化铬组织的形成。XPS的结果之一如图9所示。该图表明了非晶态型Fe—25Cr—10Mo—13P—7 C合金在80℃ 6 N HCl中其表面膜的阳离子组份。钼在钝化膜中是非常之少的, 但金属钼却显著地富集于基体合金内, 基体金属在热浓盐酸中其活化区和钝化区被分隔开来。活化区阳极极化时, 凡能于表面膜富集足够的铬离子的合金, 由于抑制了阳极电流密度似乎也能自

钝化。

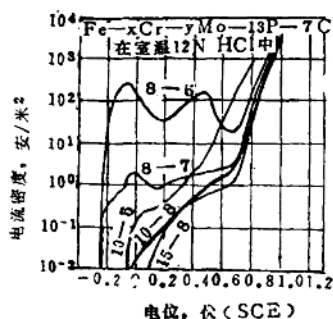


图 5 在室温 12N HCl 中测得的
阳极极化曲线

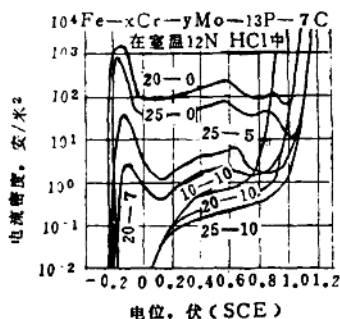


图6 在室温12N HCl中测得的
阳极极化曲线

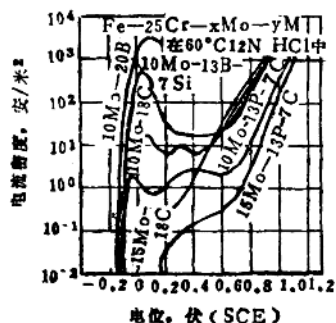


图7 非晶态Fe—Cr—Mo类金属合金在60℃、12N HCl中的阳极极化曲线

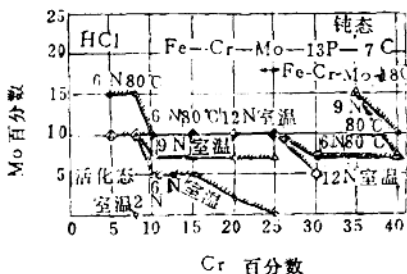


图8 在各种浓度和温度的盐酸中非晶态Fe—Cr—Mo类金属合金自钝化所需的Cr和Mo的临界含量

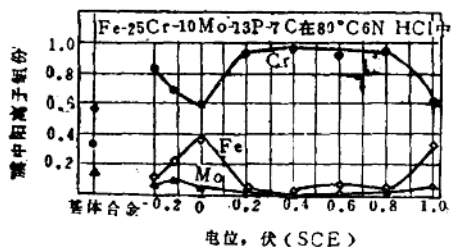


图9 由静电位极化形成的表面膜上的阳离子组份

讨 论

图9 由静电位极化形成的表面膜上的阳离子组份

成。铬和钼在晶态合金中的作用必定类似于非晶态合金中的作用。然而在晶态铁基合金中,即使是在室温1N HCl中,加入无论多大量的铬和钼都不能引起自钝化。因此非晶态铁基合金在热浓盐酸中的自钝化应归因于非晶态金属类金属合金的下列特性:合金的化学均匀性和铬离子在钝化膜中高浓度的快速富集,这些特性本文作者在以前已有论述〔7, 10~12, 18, 21~23〕。

参 考 文 献

- 〔1〕M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto, J.Jpn.Inst.Metals, **38**, 835 (1974); Corrosion, **32**, 146 (1976) .
- 〔2〕D.Lee and T.M.Devine, "Rapidly Quenched Metals", Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, N. J. Grant and B. C. Giessen, Editors, p.393. MIT Press (1978) .
- 〔3〕T.M.Devine, J.Electrochem.Soc.**124**, 38(1977) .
- 〔4〕R.B.Diegle, Corrosion, **35**, 250 (1979) .
- 〔5〕K.Hashimoto, M.Kasaya, K.Asami and T.Masumoto, Corros. Engng. (Boshoku Gijutsu), **26**, 445 (1977) .
- 〔6〕M. Naka, K. Asami, K. Hashimoto and T.Masumoto, Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. p.449. The Metals Society (1978) .
- 〔7〕K.Hashimoto, M.Naka, J.Noguchi, K.Asami and T.Masumoto, "Passivity of Metals" R. P. Frankenthal and J. Kruger, Editors, p.156. The Electrochemical Society Monograph Series (1978) .
- 〔8〕K. Asami, M.Naka, K.Hashimoto and T. Masumoto, J.Electrochem. Soc.**127**, 2130 (1980) .
- 〔9〕K. Kobayashi, K.Hashimoto and T. Masumoto, Soi. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.**A-29** (1981) .
- 〔10〕K.Hashimoto and K.Asami, Ref. 7, p.749.
- 〔11〕K. Hashimoto, K.Asami, M.Naka and T. Masumoto, Corros. Engng. (Boshoku Gijutsu) **27**, 279 (1978) .
- 〔12〕K.Hashimoto, K.Asami, M.Naka and T.Masumoto, Corros. Engng. (Boshoku Gijutsu) **28**, 271 (1979) .
- 〔13〕K.Asami, K.Hashimoto, T.Masumoto and S. Shimodaira, Corros.Sci. **16**, 909 (1976) .
- 〔14〕K.Asami, K.Hashimoto and S.Shimodaira, Corros. Sci.**18**, 151 (1978) .
- 〔15〕K.Hashimoto, K.Asami and K.Teramoto, Corros.Sci.**19**, 3 (1979) .
- 〔16〕K.Hashimoto and K.Asami, Corros.Sci.**19**, 251 (1979) .
- 〔17〕K.Hashimoto and K.Asami, Corros.Sci.**19**, 427 (1979) .
- 〔18〕K.Hashimoto, Suppl.to Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku University, **A-28**, 201 (1980) .
- 〔19〕M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto, J.Non-Cryst. Solids, **31**, 347 (1979) .

- [20] M.Naka Hashimoto and T.Masumoto, J.Non-Cryst.Solids, **34**, 257 (1979).
- [21] K.Hashimoto, M.Naka, K.Asami and T.Masumoto, Corros. Sci. **19**, 165 (1979).
- [22] K.Hashimoto, K.Asami, M.Naka and T.Masumoto, Corros. Sci. **19**, 857 (1979).
- [23] M.Naka, K.Hashimoto and T.Masumoto, Corrosion, **36**, 678 (1980).

(陈一字、郭 渝译, 姚善长校)

处于恒电位法E—I图不同区域中的 Fe、Au和Zn电极表面的电子显微镜 (扫描电镜)检查

J.J. Podestà, R.C.V. Piatti

和A.J. Arvia, 阿根廷

金属在准稳定条件下的电解质水溶液中的电化学过程通常至少包括三个确定的区域。一般说来, 均匀或局部的活性阳极溶解(区I)显现出Tafel线性关系。与钝化区(区II)中金属的电溶解相对应的小的阳极电流维持在一相当大的电位范围内。本研究通过对恒电位E—I图的不同区域进行扫描电镜检查, 报导了某些金属的表面组织状态。为此目的, 研究了Fe、Au和Zn, 这些金属在区II中显现出周期性的电流振荡。最近, 已报导⁽¹⁾了在一恒定的外加电位下出现的电流周期性振荡现象, 此现象与三个电化学界面相对应, 即Fe—1 M H₂SO₄、Au—1 M HCl和Zn—2 M NaOH。照下了Fe、Au和Zn电极在E—I图中三个不同区域的扫描电镜显微照片。金属的电镜检查是在将电极于已述的每个电位区中保持t时间后进行的。

铁于1 M H₂SO₄(图1, 见第283页)中, 以-0.5伏(SCE)的电位进行3分钟的活化溶解显示出清晰的晶界形貌(图1, I—A), 同时在表面上似乎发生了相当均匀的阳极溶解。将铁的电位在具有振荡电流的+0.28伏(SCE)下保持3分钟后(图1, II—A、II—B), 则显现出每个单独的晶粒表面有相当均匀的溶解; 与此同时, 有杂乱的蚀坑形成。腐蚀产物和大量的蚀坑杂乱地分布在金属的表面上。钉型坑似乎起始于可能与电场方向有关的择优方向。在钝化区(图1, III—A, III—B), 晶界很不清楚, 同时蚀孔很快充满了腐蚀产物和钝化膜形成物。估计在II区和III区中的蚀坑数为 5×10^6 /厘米²数量级。

Au在HCl中的活化解溶解(图2, 见第284页)是发生在一定的电位下; 在这些电位下, 由于Cl⁻的优先吸附, 氧的电吸附在某种程度上受阻⁽²⁾。Au在I区以+0.80伏(SCE)的电位电解溶解5分钟后, 其表面上出现杂乱分布的蚀孔。这些蚀孔的分布和形状表明, 蚀孔的生长是通过逐步成核而开始的(图2, I—B)。在+1.36伏(SCE)经5分钟诱发了周期性电流振荡后(图2, II—A和II—B), 可观察到似乎均匀的表面溶解。在钝化区(区III), 反应界面中的Cl⁻浓度减小, 又产生了点腐蚀。I区和II区中的蚀坑数为 4×10^7 /厘米²数量级。将多晶体Zn于-1.50伏(Hg—HgO—1 M NaOH)的电位保持3分钟后, 则活化区中Zn的电解溶解(图3, 见第285页)呈现出两种腐蚀形式。一种形式是产生一粗糙的腐蚀表面, 它由浓密的锥形结构的填充物覆盖。另一种形式主要是出现在晶界上, 其特征是具有一些不规则形状的蚀坑, 带有多级螺旋形结晶形貌(图3, I—B)。

为引起周期性的电流振荡而将多晶体Zn在 -1.26 伏($\text{Hg}-\text{HgO}$) 1 M NaOH 的电位下恒电位处理3分钟后(图3, I—A), 它的表面上出现半球形的大蚀坑。经在活化区的极化后检查Zn的表面, 可以看出它被腐蚀了, 并且显现出晶粒组织。当E保持在I区时, 每平方厘米上的蚀坑数为 $4 \times 10^6/\text{厘米}^2$ 数量级。而且这些蚀坑穿过每个微晶表面, 呈紊乱地分布。但是, 倾向于在晶界上或靠近晶界形成的大蚀坑数是 $10^3 \sim 10^4/\text{厘米}^2$ 数量级。

如果溶解作用仅仅限制在金属表面的某几个活化位置, 则金属能发生点蚀。这就要求对大表面的溶解有某种抑制以使溶解保持在较少的表面活化位置。这种抑制的原因对Au和Zn来说可能是不同的。例如, 对具有高正电位的Au来说, 其抑制作用是与通过阴离子的吸附过程而使电解液具有高的 Cl^- 浓度有关^[2~8]。Au的 Cl^- 吸附作用可能包括部分或全部的电荷传递, 这产生了局部的表面络合物(这些络合物后来溶解了)。低电位下Au的点蚀基本上由整个电化学动力学决定^[7]。对处于电极电位序列负端的Zn来说, 与要求产生点腐蚀的抑制有关的部分表面保护作用可从热力学观点来解释。

因而, 相当大浓度的各种可溶性Zn类物质可以促使在高pH溶液中形成一局部的氧化物—氢氧化物膜^[9], 这层膜成了对点蚀所必需的抑制。从溶液中沉积于金属表面的金属离子杂质也能产生类似的作用。这第二种可能性对Zn来说在目前情况下不能摒弃, 它之提出用来解释于 $4.0 \sim 5.0\text{ pH}$ 的 $5\text{ M NH}_4\text{Cl} + 1\text{ M ZnCl}_2$ 中的蓄电池Zn合金似乎是最合适的^[4]。在三种金属又呈现出阳极电流周期性振荡的电位下, 此三种金属的特性与两个不同的过程相对应。对极化作用后的Fe和Zn进行的检查表明, 其晶粒组织不如在I区进行极化后的明显。对在 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中的Fe来说, 出现了点蚀, 但是蚀坑的数目与活化溶解区相比明显减少。在这电位下铁上氧化物—氢氧化物膜的形成部分地保护了表面, 它解释了它的电化学行为, 这行为至少在形式上是与相当的电位区中Zn的电化学行为是相类似的。这些类似性也延伸至II区上。在II区, 相应的表面检查表明, 电极完全由相应的氧化物—氢氧化物膜包覆。蚀坑的深度与直径的比率从I区至II区定性地降低, 此能用由保护膜形成的表面覆盖层之增加来解释。在这些情况下, 两种金属的阳极溶解是通过完全被保护膜覆盖的表面而发生的。另一方面, 这也解释了这一事实: 即对铁而言, 在II区每平方厘米的蚀坑数实际上与II区中产生的数目相等。Au在II区中在此电位下所显现的点蚀显著地消失, 此表明了周期性的效应是由两种吸附过程的竞争而引起的。其中一个过程与 Cl^- 有关, 在这电位下它在界面上的浓度趋于零; 而另一过程与氢氧化物和氧化物的离子有关, 它们易导致在Au中产生含氧层^[7]。表面区域中竞争着的两个吸附过程间的起伏, 使Au的表面得到较均匀的腐蚀。当Au电极在 1 M HCl 中于II区中极化时, 产生点蚀所需的抑制此时就与含氧层的形成有关。显然此氧化层使Au的II区产生了部分的表面保护。此与 Cl^- 在I区的电位产生的保护是相似的, 这可根据两区中有相同的蚀坑密度推断出来。就三种金属的蚀坑密度而论, 除了在Zn的晶界上产生的蚀坑数为 $10^4 \sim 10^5/\text{厘米}^2$ 数量级外, 对所有其它的情况, 其蚀坑密度为 10^6 至 $10^7/\text{厘米}^2$ 数量级。此数目可能与变形金属中发生位错的密度有关, 它可通过X射线技术、染色技术和侵蚀陷斑技术来测量到^[10]。这很可能反映了形成的蚀坑数与发生位错间的相互关系。

参 考 文 献

- [1] J.J. Podestà, R.C.V. Piatti and A.J. Arvia, J. Electrochem. Soc. 126,

- 1363 (1979); *Electrochim. Acta*, **24**, 633 (1979); *Electrochim. Acta*, **25**, 827 (1980).
- [2] M.E.Martins and A.J.Arviã, 31st Meeting of I.S.E., Venice (1980).
- [3] L.M.Baugh, *Eletrochim. Acta*, **24**, 657, 669 (1979).
- [4] L.M.Baugh, R.J.Field and J.A.Lee. *Electrochim. Acta*, **25**, 751 (1980).
- [5] L.M.Baugh, P. M. Gidney and J. A. Lee. *Electrochim. Acta*, **25**, 765 (1980).
- [6] W.M.Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, New York (1952).
- [7] J. Herrero Gallego, C.E.Castellano, A.J.Calandra and A.J.Arviã. *J.Electroanal.Chem.* **66**, 207 (1975).
- [8] Yu.A.Popov, Yu.V.Alekseev and Ya.M.Kolotyrkin, *Sov.Electrochem.*, **14**, 1447 (1978).
- [9] N.de Zoubov and M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Edited by M.Pourbaix) Pergamon Press, New York (1966).
- [10] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1968).

(姚善长译, 李挺芳校)

利用表面激发作用监测腐蚀的新进展

J. Asher, R.F.A. Carney, T.W. Conlon, G.P. Marsh
及 N.J.M. Wilkins, 英国

引言

实验室和工厂条件中的腐蚀监测均是必要的。这一方面是为了了解腐蚀的过程, 另一方面是为了确定系统中各种特殊机件的状况, 以满足安全和操作标准。基本的参数是直接测量暴露至腐蚀环境的表面之材料损失。在现有的许多腐蚀监测技术中, 没有几种能给出材料损失的直接测量值。广泛用于测量机械磨损的薄层激发 (TLA) (1) 已在 Harwell 和别处进一步发展用来作为监测腐蚀。它只要利用微量的放射性物质, 就能在现场测得精确、灵敏的材料损失值。

方法

此方法的原理示于图 1 上。来自一加速器的高能离子束通过产生微量的放射性同位素 (典型者为 10^{10} 分之 1), 而在所研究的表面上标识出一轮廓分明的薄层。如果被标识的材料由于诸如磨损、磨蚀、腐蚀等任何过程而随着被从表面上除去, 则可在现场监测表面的 γ -射线放射性的变化 (即使是通过阻挡材料时), 同时将其转换成材料的损失量。虽然产生的层深可薄至几微米直至几毫米, 但能根据需要通过改变激活离子束的能量来正确地控制层深以适合具体的应用, 典型的层深在 25 微米至 300 微米的范围。

所产生的总放射性量很低, 与一发光手表中所见的或一混凝土块中自然存在的量相近。这是可能的, 因为激发是集中在有限区域的这表面薄层中 (这与中子激发工艺相反, 后者必然会导致整个机件被激发)。因此只需要基本的操作预防措施。

放射性的检测是采用 γ 射线监测器和脉冲计数器, 在两条通道上各放一个 (如图 2 所示)。当材料被从表面上除去时, 可直接检测激活机件放射性的降低量; 也可通过一相当厚的阻挡材料 (例如 1 英寸的钢) 来监测, 此是由于穿透放射之故。在此情况下的灵敏度约为 1% 的层深, 例如对 100 微米的层深来说为 1 微米。另一方面, 可以监测放射性碎片的累积量 (它们由流体的循环输送, 如可能被收集在一过滤器中), 这样可得到相当高的灵敏度——0.01% 的层深, 即作为典型能检测到几分之一微克的材料。在这两种情况下, 最重要的是应将碎片从各部位上除去。其灵敏度最终是受固定监测器位置的精度和现场环境中的固有辐射能力所限制。

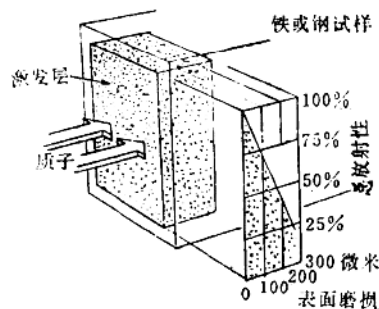


图 1

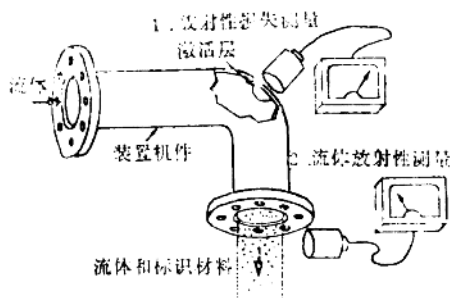


图 2

激 发 机 构

高能离子束是在Harwell Tandem 加速器的真空环境中产生的。它们穿过一薄金属窗送至空气中以用于激发作用。

离子束能精确地聚焦和调整至小于1毫米²的尺寸。依靠偏转器使离子束的扫描能均匀地照射更多的面积。这样，能得到宽广的激发状态范围，而为磨损、磨蚀或腐蚀的研究应用提供了必要的条件。图3示出了通常使用的几种激发机构。在这些机构中能看到聚焦、校准、离子束扫描和机件扫描的组合系统。对所有机构有一个要求是共有的，即从机件的进口到激发点，束流必须保持在一准线上。

当离子束进入表面时，由于散射了（固体中的）原子中的电子，它损失了能量，如图4a所示。还有一种小的可能性，即质子

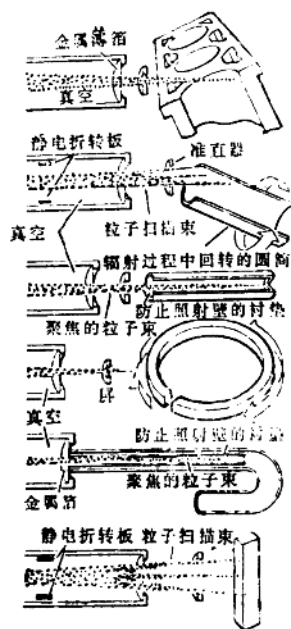


图 3

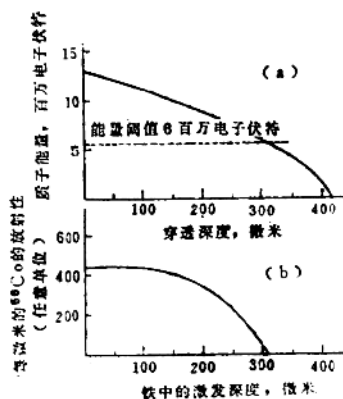


图 4

可能与铁原子的原子核相碰,并由于原子核反应将它转变成放射性的 ^{56}Co 。这个过程在阈能值以下不能发生。所以,放射性限制在从表面至离子束能量降至阈值深度的这一层中(图4b)。在此深度以下不发生进一步的反应,因而也不能发生标识作用。放射性和深度间的这一关系被用来测量表面损失。

选择特定用途的同位素要权衡半衰期(及由此而知的有效检测期)和基体材料范围内 γ 射线能量(及由此而知的穿透性)的要求、有用的各类离子束范围及同位素产生的可能性。例如,就铁来说,质子所产生的 ^{56}Co 具有的半衰期为78天,其有效的测量期限长达一年,并具有适用于现场监测的穿透性 γ 辐射。利用铁中的重氢核束,可产生 ^{57}Co ,它的半衰期为271天(有效期3~4年),并具有适用于碎片测量的软 γ 辐射。研究尚在进行中,以设法产生寿命长得多的同位素来适用于期限超过几十年的监测。

材 料

许多种材料能被激发,包括大多数的工艺金属和它们的合金,例如铁、钢、铜钛合金、铝、不锈钢和青铜。此外,陶瓷材料和诸如碳化钨之类的化合物也能被激发。在这些材料中,为测量表面损失而产生适当量放射性同位素辐射所需要的离子束辐射,不会引起明显的机械性能变化。然而,对某些材料来说,例如塑料、金刚石或其它的绝缘体,直接的离子辐射能导致明显的射线诱发损失。Harwell发明了一种方法^[8]来克服这个问题,如图5(见第285页)所示。当直接的束流在束流光栏处被截住时,由一“牺牲”目标中的束流所产生的放射性原子会注入到基体中。此放射性同位素示踪的注入层只包括很少量的散射束,同时避免了直接的束流损失。

不 均 匀 腐 蚀

对表面磨损损失的测量,“标准的”激发工艺已广泛地用了多年,例如汽车零件中的流体磨蚀和电击穿,以及腐蚀研究中。在许多应用场合,产生的表面损失十分均匀;在这些情况下,TLA提供了精确的损失测量值。

有几种应充分考虑的情况,在这些情况下表面上的材料损失是不均匀的。例如,在某些腐蚀状态,在发生均匀腐蚀前可能先发生局部腐蚀,产生点蚀或刀口腐蚀。直接应用TLA将会对实际的损失估计过低,特别是当点蚀穿透至标识层以外时。

为了克服这个问题,Harwell已开发了放射性同位素示踪的双层应用^[1,4],每层都有不同的深度和明显的 γ 辐射特性。例如,用高能重氢核束激发铁,会产生一狭窄的 ^{56}Co 层,而一层深厚的 ^{57}Co 层被覆盖在它下面(图6a,见第286页)。大体上,此深厚层近似地作为材料体积损失的测量值,而狭窄层示明了腐蚀作用下的表面碎坏面积。狭窄层的放射性损失(^{56}Co)是根据深厚层的放射性损失(^{57}Co)而绘出的。图6b、c、d分别表明了均匀腐蚀、锥形点蚀和“瓶形”(刀口)点蚀的曲线。清楚地显现了蚀坑形态的不同。在均匀腐蚀时,材料单位体积损失中的表面损失是最大。如果发生点蚀,每单位体积损失中的表面损失降低,若存在“瓶形”点蚀,则下降更为急剧。

因此,双层激发可对发生的局部腐蚀提供灵敏的指示;同时,在腐蚀显现近乎均匀处,

其表面损失的定量测定值是可靠的。

一般来说,采用在表面中有比两层更多的组合能得到有关点蚀坑特性的更详尽资料^[4]。例如,采用一系列的激发层,每一层都有不同的同位素,并且各层间的重叠最少,则能确定表面(材料从此表面上除去)下的实际深度。然后可确定深度的具体分布。但是,实际上要得到这些数据是极为复杂的。

在这研究的同时,正在进行开发和应用放射性“埋入层”的研究^[1]。它可对达一临界深度的磨损或腐蚀值发出讯号。这与在装置监测中所用的“标志孔”有相类似的作用。

结 论

在许多应用场合,特别是在腐蚀的监测和基础研究中,薄层激发给现场的多种材料提供了一精确、灵敏的测量表面损失量的方法。

采用双层激发和(或)“埋入层”在应用中增加了有效性,但对不均匀的表面损失量产生了测量的问题。

参 考 文 献

- [1] T.W.Conlon, Tribology International 12(1979) 60 and Atom 287 (1980) 233.
- [2] I.O.Konstantinov and N.N.Krasnov, J.Radioanal.Chem. 8 (1971) 357.
- [3] J.Asher, T.W.Conlon, D.J.Parker and J.H.Shea, Nucl.Inst.Meth. 178 (1980) 293.
- [4] J.Asher and T.W.Conlon, Nucl.Inst.Meth. 179 (1981) 201 and J.Asher and T.W.Conlon, K.F.A.Carney and N.J.M.Wilkins, 将出版

(姚善长译,李挺芳校)