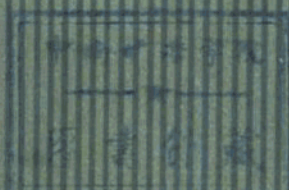


448291

第八屆國際金屬腐蝕會議論文選集



化工部化工機械研究院
化工部防腐蝕技術咨詢服務中心 編

第八届国际金属腐蚀会议论文选集

上 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

序 言

第八届国际金属腐蚀会议(8 ICMC)一九八一年九月于西德美因兹召开。共有四十多个国家及地区代表七百余人参加了会议,交流的论文达三百六十六篇。内容涉及各种腐蚀过程的研究,工业和日常生活中的腐蚀与防护,腐蚀科学方面的经济、教育、情报、研究与发展规划等各个领域。中国派出了十八位代表正式参加这次会议。

第七届欧洲腐蚀联盟会议与该会同时联合举行,并由国际腐蚀会议和欧洲腐蚀联盟委托西德化工机械学会(DECHEMA)主办。

为了向国内广大读者介绍近年来国际上腐蚀科学的研究成果和学术动向以及应用情况,现选择会议论文集集中的部分文章共一百八十余篇,译编成集,分上中下三卷出版。所选内容力求结合我国腐蚀与防护科学技术的需要,也尽量反映国际上正在开发的新方法、新技术、新理论,但又侧重于化学工业或与化学工业关系密切的方面。有关经济、教育、情报、研究与发展方面的论文,在国内学术会议中较为少见,本译编保留了这方面的内容,相信对推动我国腐蚀与防护科学技术的发展有所裨益。

纵观会议的全部论文,局部腐蚀(孔蚀、应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳等)方面占比重最大(约为“腐蚀过程—试验—防护”部分230篇论文的40%)。工业腐蚀中则以核工业、化学工业、海洋与浅海技术、建筑结构及地下构筑物、动力等方面的论文居多。从技术内容看,有两大特点,一是电化学技术的广泛应用,二是现代表面分析技术的运用。为了帮助读者窥其全貌,在下卷末录有全部论文的题目、作者及国别。限于条件,本书未能包括更多论文。由于论文来自各不同语种的国家,原英文版上存在不少错漏,且受会议论文集组稿时篇幅所限,文章内容多有简略,给译编工作带来困难,也将使读者带来困难。更兼自身水平有限,错误不当之处定然不少,谨此代表译者,校者向广大读者致欠。

参加译校工作的有化工部化工机械研究院、吉林化工研究院、中国科学院长春应用化学研究所、江苏省化工机械研究所、南京化工学院、华南工学院、浙江化工学院、南化公司化工学校、泸州天然气化工厂、四川省防腐情报中心站等单位的同志。

化工部化工机械研究院
化工部防腐蚀技术咨询服务中心
一九八二年四月

目

录

序言

上卷

膜的厚度和组成对铁的钝性破坏的影响	(1)
单蚀孔电极上蚀孔生长的动力学	(6)
薄电解液层的阻抗测量	(9)
奥氏体不锈钢在高温高压水溶液中的钝性	(14)
关于不锈钢孔蚀和缝隙腐蚀的机理	(18)
新生表面的电化学特性	(23)
钛的阳极氧化	(27)
金属腐蚀过程和结构表面效应	(31)
塑性预变形对不锈钢点腐蚀的影响	(34)
钢在氯化钠停滞溶液中腐蚀电位与腐蚀速度的关系	(37)
处在同条件下的两种稳定状态的共存和孔蚀	(41)
17Cr铁素体不锈钢发生孔蚀时破坏和复原的随机过程	(44)
双相铸造不锈钢在烟道气脱硫所用介质中的孔蚀和活性腐蚀行为	(49)
奥氏体不锈钢腐蚀孔的生长	(53)
在不同的天然水中奥氏体不锈钢的孔蚀倾向——动电位技术	(57)
影响普通碳钢孔蚀电位的因素	(61)
不锈钢缝隙腐蚀的表面状况	(64)
不锈钢的缝隙腐蚀	(69)
不锈钢的缝隙腐蚀、浓度计算和pH变化	(74)
电化学孔蚀测量应用于X20CrMoV121在除氧氯化物溶液中的孔蚀和缝隙腐蚀	(79)
在电解质水溶液中钛及钛合金阳极氧化膜的生长及再钝化的动力学	(83)
研究腐蚀过程动力学的动电流交流法	(89)
在高浓度碱液中的铌电极	(92)
应用表面增强拉曼光谱(SERS)就地研究金属—溶液界面的特性	(95)
传热对铁活性溶解的影响	(100)
传热条件下不锈钢钝化作用的某些规律性	(103)
在大气腐蚀和飞溅区腐蚀试验中电化学快速试验方法的应用	(106)
用电化学方法测定大气腐蚀动力学	(111)
影响钢大气腐蚀的一些因素	(115)
有关二氧化硫加速铁大气腐蚀的一些基本问题	(119)
由元素硫—水悬浮液引起的软钢腐蚀的机理	(124)

优质不锈钢与镍基合金在硫酸和盐酸中腐蚀行为的比较研究.....	(128)
碳钢在高温还原性介质中的腐蚀.....	(133)
表面制备对不锈钢高温氧化的影响.....	(139)
少量合金元素的加入对高温合金在 $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 气氛中腐蚀和蠕变的影响	(142)
高温合金渗碳模型计算.....	(146)
采用内氧化和氮化方法的高温抗腐蚀铁基合金的发展.....	(150)
18—10不锈钢在蒸汽—氧气混合物中的高温氧化.....	(154)
预氧化处理对铁—铬合金硫化的影响.....	(158)
熔融系统中腐蚀速率和腐蚀失重的连续测量.....	(162)
用不同的晶间腐蚀试验方法来比较奥氏体不锈钢的腐蚀.....	(167)
使用旋转圆盘电极, 采用循环伏安法研究抑制剂体系.....	(171)
评定微小气候对环境特性和金属腐蚀的影响.....	(175)

膜的厚度和组成对铁的钝性破坏的影响

Rokuro Nishimura 和 kiyokatsu kudo, 日本

前 言

在含有侵蚀性阴离子如氯化物离子的溶液中, 当金属电位被极化到正于临界孔蚀电位时, 该钝化金属就容易出现孔蚀。通常, 孔蚀可分成小孔孕育●和小孔成长(growth)两个过程。论及小孔成长的论文有许多^[1~3], 但看来涉及小孔孕育的论文就较少。目前, 提出了三种小孔孕育的典型模型: 吸附模型^[4, 5]、穿透模型^[6, 7]和膜的机械性破坏模型^[8]。然而, 为了解释各种金属上小孔孕育的过程, 这些模型显然有些困难和分歧。这也许是下述事实所造成: 小孔孕育受到许多参数的影响, 例如金属的纯度、电解液成分、侵蚀性离子浓度、温度、金属的预处理等等。本文的目的, 在于给出有关铁上钝化膜的厚度和组成影响小孔孕育和小孔成长过程的详细情况。

实 验

纯度99.9%的阿姆克铁被加工成 10×20 毫米的试片。这些试片用800号金刚砂纸抛光, 在超声清洗器中用丙酮脱脂并用重蒸水洗涤。表面用Araldite●涂覆, 剩下约 0.5 cm^2 。孔蚀研究所用的溶液主要为 $0.5 \text{ kg分子/米}^3 \text{ NaCl}$ 溶液, 部分为 0.1 到 $5 \text{ kg分子/米}^3 \text{ NaCl}$ 溶液。成膜在 $\text{pH}8.42$ 和 11.50 的硼酸盐溶液中进行, 此溶液通过向 $75 \text{ kg分子/米}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加 $0.3 \text{ kg分子/米}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ 或少量 NaOH 而制得; 成膜还在 $\text{pH}8.42$ 和 11.50 的磷酸盐溶液中进行, 此溶液通过把 $0.15 \text{ kg分子/米}^3 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 或 Na_3PO_4 与 $0.15 \text{ kg分子/米}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 相混合而制得。所有溶液均采用保证级试剂和重蒸水配制, 并注入纯净的 N_2 气脱氧。实验温度 $293 \pm 0.5^\circ \text{K}$ 。电极电位采用饱和甘汞电极测量并换算成标准氢电极(SHE)的标度。

试片首先在 $\text{pH}8.42$ 的硼酸盐溶液中用一恒定的阴极电流密度 100 毫安/米^2 阴极还原900秒, 以产生一个裸露的表面。已还原的试片在上述所给 pH 的硼酸盐和磷酸盐溶液中在不同电位下恒电位氧化3.6千秒, 然后, 立即换到 $0.5 \text{ kg分子/米}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中, 恒定在

●原意“成核”, nucleation—译者注。

●Araldite环氧树脂类—译者注。

-0.195伏电位下进一步极化。该电位比铁在同溶液中的临界孔蚀电位正0.1伏。此临界孔蚀电位由电位阶梯法（每隔600秒变化0.05伏）确定为-0.295伏。

结 果

电 流 随 时 间 的 变 化

在0.5千克分子/米³ NaCl溶液中对已钝化的铁极化到-0.195伏时，经过一个短时间之后，孔蚀电流便开始急剧地增加。图1给出的一个例子为电流(i_p)—时间(t)曲线的对数图。它是在pH8.42的硼酸盐和磷酸盐溶液中于+0.645伏电位下形成的钝化膜上所得到的。这些曲线由具有不同斜率的两段直线构成。然而，确定相应于两直线间折点的时间看来是困难的。为了精确地确定时间 τ ，我们试图重新整理 i_p — t 曲线，作成如图2所示的 Q_p — t 图，这里， Q_p 是膜破坏期间所通过的电量，通过对所记录的 i_p — t 曲线图解积分算得。显然，由图2来确定时间 τ 比从图1来确定更为明晰。根据从 Q_p — t 图所确定的 τ ，膜的破坏（时间）是明确的，并且，由 i_p — t 或 Q_p — t 所得直线的斜率 m 可表示为

$$m = (\partial \log i_p / \partial \log t)_{c_1} = (\partial \log Q_p / \partial \log t)_{c_1} - 1.$$

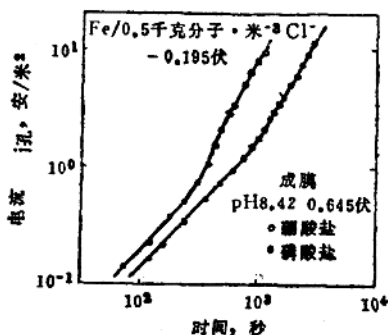


图1 孔蚀电流随时间的变化

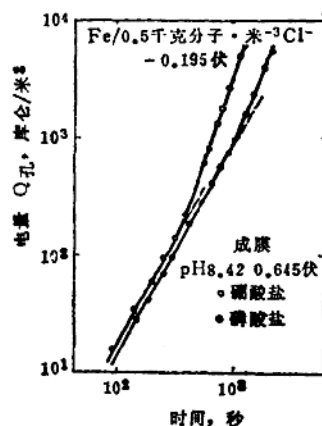


图2 电量随时间的变化

钝 化 电 位 和 pH

对于从pH8.42的硼酸盐和磷酸盐溶液中形成的钝化膜，所得时间 τ 在图3里是作为钝化电位的一个函数而绘出的。可以看出， τ 随钝化电位的增加而线性地增加，但是，对于在磷酸盐溶液中（所生成的膜）观测到的 τ 大于同一电位下在硼酸盐溶液中（钝化）所得（膜破坏）的时间。对于在pH11.50的两种溶液中形成的钝化膜，也获得类似的结果。还可以发现，成膜过电位不变的条件下，对硼酸盐溶液， τ 随pH增加而增加，但对磷酸盐溶液， τ 随pH增加而减小。第一段直线的斜率 m_1 ，大约为1，与在两溶液中的钝化电位和pH无关。第二条直线的斜率 m_2 ，不受钝化电位的影响，但取决于pH，特别是对于硼酸盐溶液，正象下面所指出的那样。

pH8.42: 磷酸盐 $m_2 = 1.7 \sim 2.0$, 硼酸盐 $m_2 = 2.0 \sim 2.5$;
 pH11.50: 磷酸盐 $m_2 = 1.8 \sim 2.0$, 硼酸盐 $m_2 = 4.0 \sim 5.0$ 。

氯化物离子浓度

在pH11.50的磷酸盐溶液中于0.445伏下经3.6千秒(极化)生成的钝化膜,在浓度由0.1变到5千克分子/米³的NaCl溶液中被极化到-0.195伏,测出 τ 与 Cl^- 浓度 $[Cl^-]$ 的函数关系。可以发现,一直到大约2千克分子/米³ Cl^- 浓度, $1/\tau$ 是 $\log[Cl^-]$ 的线性函数。外推 $1/\tau$ 到零而得到 Cl^- 的临界浓度约为0.6克分子/米³。低于此值, τ 变成无穷大。孔蚀电流以和图2相同的方式增加,并且第一直线的斜率差不多与 Cl^- 浓度无关, $m_1 \approx 1$ 。然而, Cl^- 浓度在大约2千克分子/米³以上时,第二条直线的斜率从 $m_2 \approx 2$ 变到 $4 \sim 5$ 。

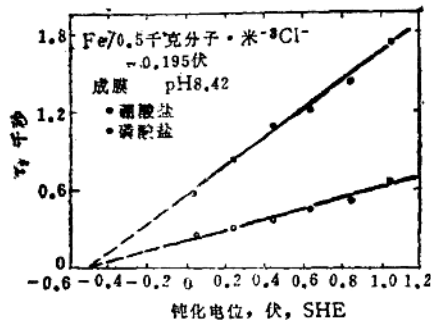


图3 τ 和钝化电位之间的关系

讨论

膜厚度的影响

在以前的文献^[9~12]中,已经指出,铁在中性和碱性溶液中形成的膜,由靠近溶液的沉积层(deposit layer)和与金属基体接触的阻挡层(barrier layer)组成,阻挡层的厚度 L_b 随电位的上升而增加,沉积层的厚度则与电位大体无关。图4给出了 τ 和 L_b 的函数关系,其中 L_b 是采用椭圆对称方法求得的,钝化膜在pH8.42的磷酸盐和磷酸盐溶液中形成。图4中的虚线表示 τ 与总膜厚的函数关系,以便比较。正如图4所看到的那样, (τ)与 L_b 成比例,并且当 L_b 接近零时, (τ)也变为零,即使沉积层仍然存在。对于在pH11.50的两溶液中所形成的膜,也得到类似的结果,并从其斜率导出下列经验关系式:

$$\begin{aligned} \text{pH8.42: } \tau(\text{磷酸盐}) &= 6.36 \times 10^2 L_b, \\ \tau(\text{硼酸盐}) &= 2.16 \times 10^2 L_b, \\ \text{pH11.50: } \tau(\text{磷酸盐}) &= 3.66 \times 10^2 L_b, \\ \tau(\text{硼酸盐}) &= 3.66 \times 10^2 L_b. \end{aligned}$$

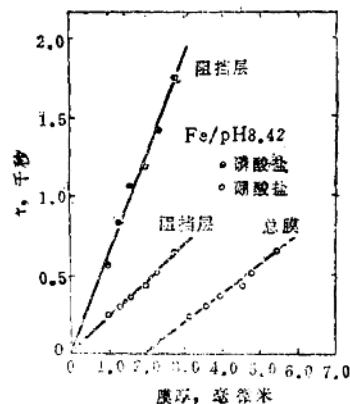


图4 τ 和钝化膜厚度间的关系

τ 和 L_b 之间的比例关系也可以从图3得到,因为直线外推到横坐标时给出的电位所对应的 L_b 是零。所以,可以认为, τ 就是阻挡层完全破坏、消失所需要的时间,它被定义为孔蚀成长的诱导(induction)期。还可以认为, (图1中)

●指局部处一译者注。

孔蚀电流的第一直线相应于孔蚀的孕育期,第二直线相应于孔蚀的成长期。在后一个时间里,裸金属直接暴露于溶液,因为阻挡层完全穿孔了。从所得到的方程式看来, τ 取决于pH和阴离子种类。这将在下面讨论。

离子选择性的影响

如上所述, τ 取决于pH和阴离子种类,在以前的文献^[9~12]中,已经指出,沉积层由普通价的氢氧化铁组成, $Z_{Fe} = 3.00$,不论pH和阴离子种类如何,而阻挡层是 $Z_{Fe} = 2.33 \sim 3.00$ 的无水的氧化物,并取决于pH和阴离子种类。阻挡层的组成与溶液pH和阴离子种类的依赖关系可以通过沉积层离子选择性的不同来解释。可以观察到,三价铁氢氧化物沉淀膜的特性因磷酸盐离子的吸附而从阴离子选择变为阳离子选择,但并不因硼酸盐离子的吸附而改变。所以,可以假设,在磷酸盐和硼酸盐溶液中形成的钝化膜,分别具有阳离子选择性和阴离子选择性。

钝化膜的离子选择性对 τ 具有重大影响,因为,一种阳离子选择性的膜会减缓 Cl^- 的穿透作用,而一种阴离子选择性的膜将促进这种穿透作用。在pH8.42的溶液中形成的膜,对于硼酸盐溶液来说,比之磷酸盐溶液所得 τ 更短,这个事实可以归因于膜(主要是沉积层)的阴离子选择性和阳离子选择性。随着pH的增加,对硼酸盐溶液来说, τ 增加,但对磷酸盐溶液来说则减小。在硼酸盐溶液中, τ 随pH增加而增加可以由膜的离子选择性的变化来解释。按照Sakashita和Sato的观点^[13],铁上沉淀膜的离子选择性,在等选择性点,pH10.3时,从阴离子选择转变成阳离子选择。所以,可以提出,在pH11.50下形成的钝化膜,阴离子选择性较之阳离子选择性弱得多,因而,对于pH11.50,较之pH8.42所得 τ 明显地大。在磷酸盐溶液中, τ 的减小可以从磷酸盐离子对水的亲和力来解释。pH8.42时,磷酸盐离子主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在,pH11.50时, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 以差不多相等的克分子数相混合。既然 PO_4^{3-} (对水)的亲和力比 HPO_4^{2-} 大^[14],在成膜的最初阶段,与 HPO_4^{2-} 相比, PO_4^{3-} 与膜不能很容易地结合。与pH11.50时所成膜相结合的磷酸盐,其数量减少(的现象)已经由AES^[15]观测到,并导出,在pH11.50下形成的膜较之pH8.42时具有更弱的阳离子选择性,从而引起 τ 随pH增加而减小。

膜破坏的模型

已经指出,经过一段短时间之后,随着蚀孔的孕育和蚀孔的成长而发生孔蚀溶解过程。没有孔蚀电流流过的第一段短时间,可以认为就是直到蚀孔孕育开始所需的时间,叫做孔蚀的潜伏(incubation)期。在这段时间里, Cl^- 可以通过担当离子选择膜的细小的微孔穿透入沉积层,并到达阻挡层,就象图5(a)所示那样。换言之,潜伏期可以解释为沉积层中微孔在氯离子的吸附或穿透方面达到平衡或稳定状态所需的时间^[16]。蚀孔的孕育就是第二段时间,它持续到由于 Cl^- 的侵蚀而使阻挡层完全被破坏掉,如图5(b)所示。这段时间取决于阻挡层的厚度、 Cl^- 浓度和沉积层的离子选择性。修补阻挡层的再钝化作用也与该破坏过程平行发生,低于氯化物离子的临界浓度时,再钝化作用就会占优势,蚀孔的孕育实际上停止。在第二段时间内,孔蚀电流几乎随时间线性地增加,而不管钝化电位、pH、阴离子种类和 Cl^- 浓度如何。蚀孔的成长是第三段时间,这时,裸表面暴露于溶液,蚀孔的成长稳定地发展下去,如图5(c)。在这期间,孔蚀电流差不多随 t^2 而增加,在pH11.50的硼酸

盐溶液中形成的钝化膜除外。这表明,在蚀孔成长期间,蚀孔数量是恒定的。在pH 11.50的硼酸盐溶液中,电流与 $t^{4\sim5}$ 成线性关系,并且,蚀孔的数量随 $t^{2\sim3}$ 而线性地增加。当 Cl^- 浓度增加到2千克分子/米³以上时,电流与时间的关系也从 t^2 变到 $t^{4\sim5}$ 。

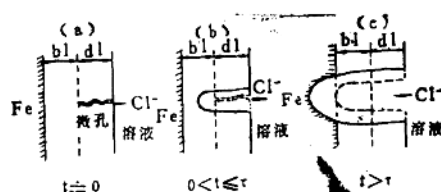


图5 膜破坏的模型

bL: 阻挡层; dL: 沉积层

结 论

本文研究了铁上钝化膜在NaCl溶液中的破坏,该膜在硼酸盐和磷酸盐溶液中形成。

(1)在经过一个短时间的孔蚀潜伏期之后,随着蚀孔的孕育和蚀孔的成长而发生孔蚀溶解过程。在蚀孔孕育期内,孔蚀电流几乎随时间线性地增加,而不论 Cl^- 浓度以及形成钝化膜的钝化电位、pH、阴离子种类如何,在蚀孔成长期内,孔蚀电流则随 Cl^- 浓度和pH的增加而从 t^2 变到 $t^{4\sim5}$ (特别对在硼酸盐溶液中形成的膜)。

(2)蚀孔成长所需的诱导期取决于(成膜溶液的)pH和阴离子种类,并且是阻挡层厚度的一个线性函数,因而,可以认为, τ 就是阻挡层完全破坏、消失所需的时间。

(3) τ 与(成膜溶液的)pH和阴离子种类的依赖关系可以通过沉积层离子选择性的不同来解释。

(4)有一个临界氯离子浓度,在这浓度以下, τ 变成无穷大。对于Fe, Cl^- 浓度估计为0.6克分子/米³。

(5)从所得结果,提出了一个膜破坏的模型。

参 考 文 献

- [1] G. Herbsleb & H. J. Engell: Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 65, 881 (1961).
- [2] H. Kaesche: Z. Physik. Chem., NF, 34, 87 (1962).
- [3] I. L. Rosenfeld & I. S. Danilov: Corrosion Sci., 7, 129 (1967).
- [4] Ya. M. Kolotyarkin: Corrosion, 19, 261t (1964).
- [5] T. P. Hoar & W. R. Jacob: Nature, 216, 1299 (1967).
- [6] C. L. Mcbee & J. Kruger: "Localized Corrosion", NACE-3, 1974, p252.
- [7] M. A. Heine, D. S. Keir & M. J. Pryor: J. Electrochem. Soc., 112, 24 (1965).
- [8] N. Sato: Electrochim. Acta, 16, 1683 (1971).
- [9] R. Nishimura, K. Kudo & N. Sato: J. Japan Inst. Metals, 40, 118 (1976).
- [10] N. Sato, K. Kudo & R. Nishimura: J. Electrochem. Soc., 123, 1419 (1976).
- [11] R. Nishimura & N. Sato: Corrosion Eng. Japan, 26, 305 (1977).
- [12] R. Nishimura, K. Kudo & N. Sato: to be published.
- [13] M. Sakashita & N. Sato: Corrosion Eng. Japan, 28, 450 (1979).
- [14] T. Saji: J. Metal Finishing Soc. Japan, 28, 2 (1977).
- [15] R. Nishimura: Dissertation, Hokkaido University (1977).
- [16] N. Sato: "Localized Corrosion", NACE-3, 1974, p447.

(李挺芳译,唐梦奇校)

单蚀孔电极上蚀孔成长的动力学

P. Heimgartner, 瑞士

前 言

研究孔蚀的大量试验可以粗略地分为多蚀孔和单蚀孔试验,后者以阳极溶解前后连贯、区域小为其特点,这个区域的面积应该尽可能限定。达到这种单蚀孔状态的方法通常十分严格。当对两种实验得到的结果进行比较时,应该记住这一点。对于蚀孔成长动力学的研究,单蚀孔电解池具有很大的优越性,知道活性阳极的面积,就能由测得的电流 I 计算出电流密度 i_L 。 i_L 是蚀孔成长速度的一种直观计量。在文献中查阅到的单蚀孔实验,通常都使用嵌在塑性材料里的金属丝作为试样^[1,6,8]。本工作也使用了这种丝状试样。其他作者还利用许多不同的技术来获得单蚀孔状态^[3,5,7,9,10,11]。这些论文里,主要的兴趣在于蚀孔内电解液的组成和孔内电位的分布,仅有几种试验涉及到电流密度与时间的关系^[6,7]。

我们研究所利用一种特制的电解池十分仔细地研究了 Al 和 Ni 在多蚀孔情况下的蚀孔成长动力学,获得蚀孔深度的速度规律如下: $d = a \cdot t^b$, 式中 d 为孔的深度, a 是个常数,指数 b 对于所有的试验均为 0.5。 b 值证明与施加的电位、氯化物浓度、甚至试验用的材料无关。这表明,对于孔蚀成长速度随时间的减小,总存在一个起主要作用的相类似的机理。为了促进上述机理的研究,进行了如下列章节所述的单蚀孔实验。

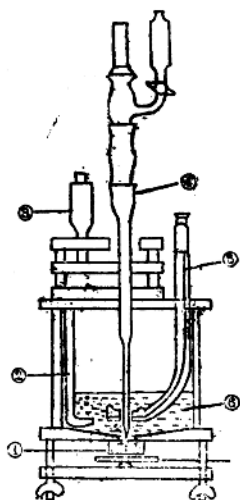


图1 单蚀孔电解池

- 1—丝状试样; 2—氯气进口;
8—测微计, 用来确定参比电极位置;
4—参比电极; 5—辅助电极;
6—电解液

实 验

试验样品是工业纯 Ni 丝 (含 Ni 最低 99%), 直径为 0.05, 0.1 和 0.3 毫米, 这些丝被镶嵌在一种自固化型的丙烯酸树脂中。然后将圆柱形试件的一个面用砂纸打磨到 600[#], 并用金刚砂膏抛光到 1 微米。将试件装入电解池之前, 与电解液接触的抛光面要用汽油脱脂。电化学试验在除气的 pH 为 11 的 0.1M NaCl 溶液中于室温下进行。

带有装好试件的电解池如图 1 所示。

实验在恒电位下进行。所有的电位数值均相对于饱和甘汞电极。

结 果 与 讨 论

使电位达到需要值之后, 经过很短时间(0.5~5分钟)电流 I 便迅速增加并达到最大值, 电流峰值取决于金属丝的直径及施加的电位。然后电流按照下式减小, $I = mt^n$ (m = 常数)。图2给出了电流和时间的关系的两个典型例子。

观测到的指数 n 在-0.3到-0.7范围内, 如图3所示。

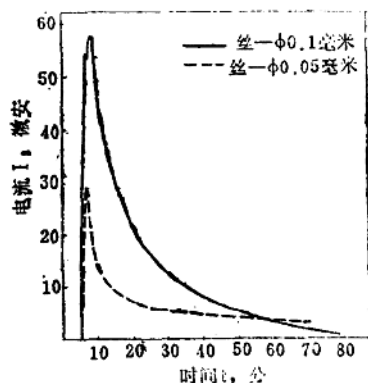


图2 电流与时间的关系, Ni 在 0.1M NaCl 中, pH = 11, 电位: 300毫伏(相对饱和甘汞电极)

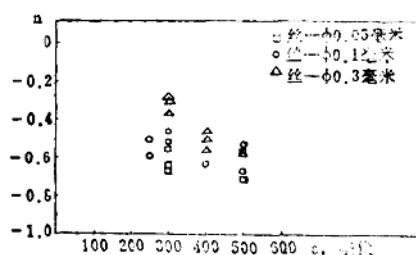


图3 函数 $i_L = mt^n$ 中的指数 n 与电位的关系, Ni在0.1M NaCl中, pH = 11

假设阳极表面是平整的, 并与丝状试样的中心线垂直, 电流 I 与电流密度 i_L 成正比, 这意味着对于速度规律 $i_L = m' \cdot t^n$, 我们可取相同的指数 n 。上面所作的关于“理想的”表面的假设, 已经证明仅适用于较高的电位或者在较低电位下时间较长的情况下。对数学回归而言, 为了得到确实的函数, 必须得到指数 n , 而且要得到电流开始降落时的数值。然而, 在较低电位下阳极表面不是“理想的”, 这就解释了较低电位下, n 值变化较大的原因, 以及电位的影响, 特别是直径为0.3毫米的丝状试样更是如此(图3)。如果开始时按照下列式子变换一下, 那么, 将多蚀孔实验(蚀孔深度与时间的关系)中得到的幂函数与这些单蚀孔实验中得到的幂函数进行比较是可能的。

$$\begin{aligned} d &= a \cdot t^b, \\ d &= a \cdot b \cdot t^{b-1}, \\ i_L &= a \cdot b \cdot c \cdot t^{b-1}. \end{aligned}$$

式中 d 是蚀孔的深度, a 是常数, b 对所有试验条件均为0.5, c 为变换系数。那么, 在多蚀孔情况下, 说明 i_L 减小的幂函数的指数为-0.5。在较高的电位下, 由单蚀孔试验直接测量的值在-0.5~-0.7范围内。从丝状试样非常特殊的几何条件可以解释幂函数的指数值更负和变化更大的原因。在所使用的丝状试样上的蚀孔直径不变, 使得蚀孔内电解液的交换比半球状蚀孔(多蚀孔情况下)内电解液的交换更困难。

所观察到的电流密度减小的原因只能归因于蚀孔内电阻的大幅度增加。

利用断流技术和阻抗试验(使用一频率响应分析仪)分别测量欧姆电压降,得到电阻值为130欧姆左右。下面计算总欧姆电压降 $\Delta\epsilon$ 的公式区别了孔内电位降(内)与孔外参比电极和孔口间的电位降(外):

$$\Delta\epsilon_{\text{总}} = R_{\text{内}} \cdot i_{\text{内}} \cdot l_{\text{内}} + R_{\text{外}} \cdot i_{\text{外}} \cdot l_{\text{外}}.$$

式中 R 为比电阻, i 为电流密度, l 为距离。 $\Delta\epsilon$ 的测量值太小以致不能与上式中的其它几项相符,除非我们承认例如蚀孔内比电阻 $R_{\text{内}}$ 远远低于1欧姆·厘米,这对实验溶液来说是不可能的。

对这种减小的一个可能的解释是:所测量的欧姆电阻只是总电阻的一部分,总电阻还包括非欧姆电阻部分,这部分不能被所使用的技术测量到。这种非欧姆电阻可能是由棕色的海绵状物质引起的,实验后发现这些物质充满了许多蚀孔。在任何情况下都没有观察到盐膜。这种棕色物质的起因,它的组成及其对蚀孔成长确切的影响是进一步试验研究的课题。这样一种堵塞物的生成,对下述情况也许是有影响的:随着蚀孔深度的增加,溶解电流与电位无关的作用愈发明显。这种现象可用电位脉冲实验来检查,实验中测量了不同蚀孔深度下周期的或单一的电位变化所引起的电流的变化,也测试了整体溶液的导电性突然改变(添加非缓蚀性离子)之后电流的变化。在这个实验里观察到和电位脉冲实验相同的倾向,随着孔蚀深度的增加,电流的变化减小,最后达到一恒定值(图4)。

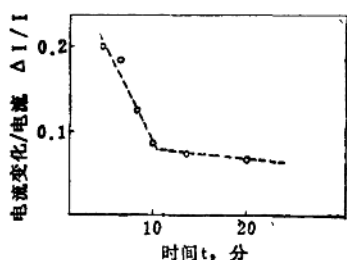


图4 蚀孔成长开始之后,不同时间下电位变化100毫伏时电流的相对变化, Ni在pH=11的0.1M NaCl中, 电位: 500+100毫伏

小,最后达到一恒定值(图4)。这种行为的机理大概是由于蚀孔内形成棕色物质而引起溶解过程转变成扩散控制的缘故。

参 考 文 献

- [1] B.E.Wilde, E.Williams, *Elektrochimica Acta* 16 (1971) 1971-85.
- [2] G.Sandoz, *Corr.Sci.* 10 (1970), 839-845.
- [3] T.Suzuki, Y.Kitamura, *Corr.* 28 (1972), 1-6.
- [4] N.Lukomski, K.Bohnenkamp, *Werkst.u.korr.* 30 (1979) 482-486.
- [5] C.W.Petersen et al., *Corr.* 30 (1974), 366-370.
- [6] R.Alkire et al., *J.Elektroch.Soc.* 123 (1976), 458-464.
- [7] I.L.Rosenfeld, I.S.Danilov, *Corr.Sci.* 7 (1967), 129-142.
- [8] N.D.Tomashov et al., *Zashch.Metall.* 7 (1971), 104.
- [9] Stella M.de de Micheli, *Corr.Sci.* 18 (1978), 605-616.
- [10] J.Wenners, *Diss.FU Berlin*, 1977.
- [11] G.A.W.Murray, *Corr.* 20 (1964), 329t-334t.

(袁美琴译,李挺芳校)

薄电解液层的阻抗测量

C. Fiaud, R. Chahroui, M. Keddad, G. Maurin, H. Takenouti, 法国

最常见的电化学腐蚀如孔蚀或缝隙腐蚀发生在受局限的电解液内。液相的薄弱区可以扰乱电位的分布,也可以扰乱物质传递,提高原电池的效应,并导致局部组份和溶液pH的变化。在大气腐蚀的特殊情况下,电化学过程发生在由大气提供的液体层内。在饱和水蒸汽中,金属表面被雨或凝聚的微滴所湿润,其厚度不会超过几个毫米。当相对湿度较低时,液滴会减少到相当于只有十来个水分子层厚^[1]。在这些条件下,电位分布和物质传递效应是主要的^[1,2]。此外,为了参与在金属表面的腐蚀过程,大气氧和气态污染物最后渗过液膜^[3]。这篇报告的目的是介绍各种金属与薄电解液层接触时在静止电位处腐蚀动力学的首次研究结果。着重点是电位分布和浓度分布对电解液层厚度的依赖关系。

1. 实 验

图1表示电解池。工作电极是嵌入塑料绝缘体内的圆柱形金属横截面。所用的电解液是0.05M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液。液体层由在工作电极上面 ε 距离处的平行绝缘平板来限定,这是一个机械装置,精密度在 ± 15 微米以内。为了模拟大气腐蚀,绝缘平面由可渗透氧的防水薄膜构成,氧是由有微小压差的背面空气流供给的^[4]。由恒电流或恒电位来保持工作电极的静止电位。为了在10千赫兹 $\sim$ 0.01赫兹频率范围内测量复合阻抗 $Z = \Delta V / \Delta I$,采用了一个小的正弦波电流。测量装置是基于数字传递函数分析器^[5],用频率扫描程序直接把阻抗图绘制在X-Y记录仪上。此外,极化阻力 R_p 借助于Stern-Geary方法的商业设备来估算,这时,以频率为 2.5×10^{-2} 赫兹的小振幅三角波电位扫描^[4,6]。研究的金属和实验的条件是经过选择的,着重来说明(i)电位分布;(ii)浓度分布;(iii)大气氧的特殊作用。这样,对第一种情况我们研究铝,腐蚀电流很低,不会引起孔蚀,对第二种情况我们用具有较高腐蚀电流的金属如铁和镍,对第三种情况我们用氧可渗透薄膜来改进该系统。

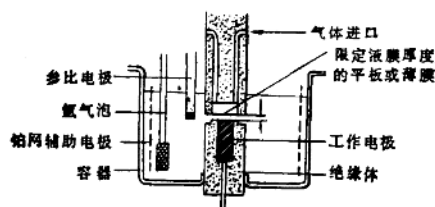


图1 电解池图

2. 电 位 分 布

2.1 实 验 结 果

图2表示铝电极浸入溶液本体内($\varepsilon = 6.5$ 毫米)的阻抗图。在频率低于5千赫兹,阻

抗用相当于R—C并联线路的电容环表示。然而，这个环不像理想的R—C回路那样是个完美的半圆。通常遇到的是那种有小凹陷的圆周，这个圆周可以用分配R和C的频率来描述〔6〕。极化阻力 R_p 是由电容环向零频率外推测出的，极化阻力可达900千欧姆。

如果 ϵ 减少，环的一般形状没有明显的更改，但高频要除外，因为这时会出现如图2b的附加笔直部分，其斜率为1.2。如果人们规定 R_D 为附加部分在X轴上的投影，则阻抗的真实部分为 R_e 、 R_D 和 R_p 的总和。如上所述， R_p 近似地不取决于 ϵ ，相反， R_e 和 R_D 两者实际上与 ϵ 的倒数成正比例。

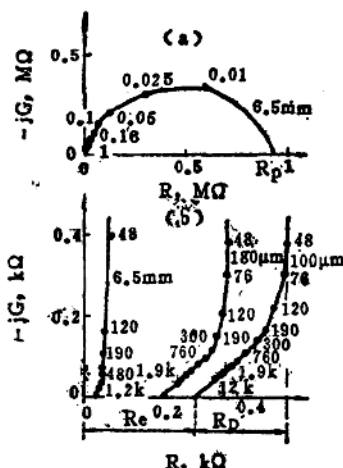


图2 铝的实验阻抗图（频率赫兹）
(a) 全频率范围，(b) 各种厚度下高频区的扩展

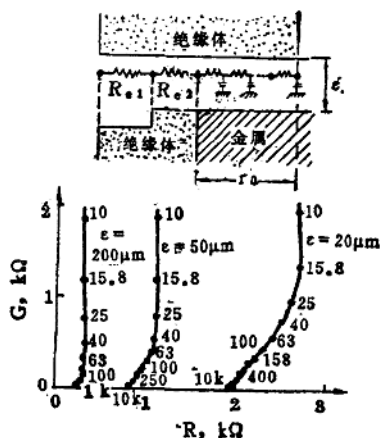


图3 电解液层—铝界面的电模拟，
相对于计算图形的高频区域

2.2 模 型

因为腐蚀可以认为是很小的，因此，电解液成分和开路电位假设在电极整个表面都是恒定的。换言之，直流电位是不分配的。而相反，因为双层电容和电解液的电阻，从圆柱形工作电极的外部区域到内部区域的交流信号被抑止，并导致频率依赖电位分布。

圆柱形微孔电极的电位分布首先由De Levie〔7〕解析地计算出来，然后应用于有限深度的阻塞气孔，由Keiser等人〔8〕进行了数值计算。单个气孔的模型被扩展到微孔电极〔9〕，并且在这种情况下也遵循基本相同的计算步骤。如图3所示，铝圆盘电极被划分成1000个狭窄的同轴环。一个基本环的阻抗是用局部双层电容与局部电阻并联来模拟，两者均是环半径的函数。每个频率下的总阻抗是从圆盘的中心到外表面的数字积分。在计算中已考虑了与每个局部双层电容并联的 R_e 的作用，但是它的影响在高频是完全可以忽略的，并且不会掩盖阻抗图形上电位分布的影响（图3）。 R_e 是用消除在塑料镶嵌物前面的电容导纳来计算的。用这个模型验证了 R_e 和 R_D 两者都是与 ϵ 的倒数成正比。附加直线部分的计算斜率是1.2，与实验值是很接近的。对于低通滤波器，当频率降低时，交流讯号减幅为零，允许低频讯号达到电极的中部。因此，当液体膜厚度增加时，这个影响和阻抗图的附加部分倾向于消失。

基于上述模型计算的阻抗图与 ϵ 在0.1至1毫米之间的实验结果非常吻合。对较小的 ϵ

值,偏差可用表面不规则和(或)两个平面之间缺乏平行度致使 ε 值的计算精度低来解释。当 ε 不再被认为象电极直径(5毫米)那么小时,沿着半径实质上是一维的这个模型就不再是正确的了。

3. 浓度分布

3.1 实验结果

与铝在所考虑的电解液中的情况相反,在静止电位处像铁和镍这样的金属是属于较快腐蚀的。相对应地,阻抗图对电解液层厚度 ε 的任何变化是敏感的。如图4,我们能看到在铁的情况下 ε 减少就会引起(i)由于 R_t 的增加图象向右移动;(ii)由于电位分布的影响,环变形;(iii)环直径 R ,显著增大。图5A的log-log图线表示 R_t 对 ε 的依赖关系。实验点都在具有 $-1/2$ 斜率的直线上。这就意味着腐蚀速率与 $\sqrt{\varepsilon}$ 成正比。

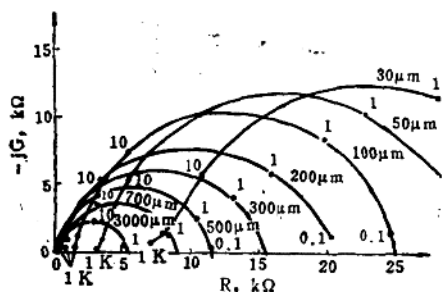


图4 在除氧电解液中对各种液膜厚度 ε 铁电极的阻抗图(频率赫兹)

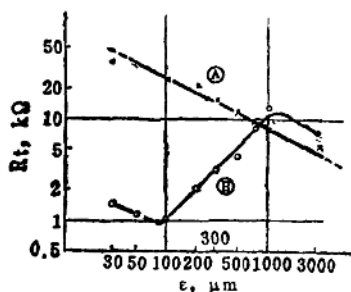


图5 铁电极的传递电阻 R_t 与液膜厚度 ε 关系

A—在除氧溶液中, B—具有氧渗透膜

3.2 模型

就腐蚀表面和电解液本体之间的扩散途径而言,腐蚀速度应与层厚度 ε 成正比而不是如实验所发现的与其平方根成正比。事实上,如下所示,与电位十分相似,反应物质的浓度以及在电极表面相应的腐蚀速度取决于所考虑点的半径位置。假设腐蚀通过从溶液本体(C_∞)向金属表面扩散的浓度为 C 的物质的一级反应来控制,则薄层假设($\varepsilon \ll r_0$)就允许把质量平衡方程归纳成其一维形式,在圆柱形坐标上为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) - \frac{k}{\varepsilon} C. \quad (1)$$

D 为扩散系数; k 为不均匀速度常数。与时间无关的(1)式其解是:

$$C(r) = A I_0 \left(r \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right) + B k_0 \left(r \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right). \quad (2)$$

式中 I_0 和 k_0 分别是第一种和第二种修正的Bessel零级函数。边界条件:在电极边界($r = r_0$)

处 $C = C_\infty$;在中心部分($r = 0$), $\frac{dC}{dr} = 0$,很明显,其定解为:

$$C(r) = C_{\infty} I_0 \left(r \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right) \cdot \left[I_0 \left(r_0 \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

考虑到在外层边界处物质流量, 由式(3)很容易得出整个电极的腐蚀速率,

$$I_{\text{腐}} = nFD \cdot 2\pi r_0 \varepsilon \left(-\frac{dC}{dr} \right)_{r_0},$$

$$I_{\text{腐}} = nFDC_{\infty} \sqrt{kD\varepsilon} \cdot I_1 \left(r_0 \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right) \cdot \left[I_0 \left(r_0 \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} \right) \right]^{-1}.$$

在论据值足够高时 I_1/I_0 实际上是常数, $I_{\text{腐}}$ 将保持正比于 $\sqrt{\varepsilon}$ 。如果 $r_0 \sqrt{\frac{k}{D\varepsilon}} > 5$, 则 I_1/I_0

仅仅从 0.9 增加到 1 这个条件就被满足了。 r_0 和 ε 的实验值 ($D = 10^{-5}$ / 厘米² · 秒) 在这条件下结果为

$$k > 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ 厘米/秒}.$$

4. 氧供应的影响

一系列实验是由镍和铁来完成的, 这些实验中, 氧是透过薄膜供到薄电解液层的 (见图 1)。在镍的情况中, 如图 6 所示, R_F 值作为 ε 的函数。在除氧条件下, 当 ε 减少时, R_F 平稳增加。当氧存在时, 腐蚀速率被加速两个数量级以上, 并且, 不再是 R_F 的单一函数, 可是在 1000 微米和 200 微米附近达到两个极值。这样的结果分别是由高、中、低 ε 值的相应效应的作用引起的。

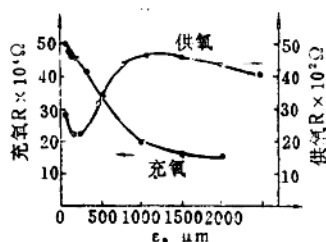


图 6 镍电极极化阻力 R_F 对电解液层厚度 ε 的关系

a) 在除氧溶液中, b) 具有氧渗透膜

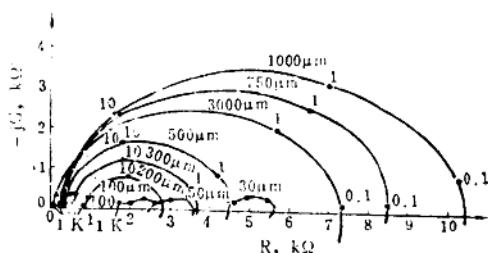


图 7 电解液层与氧渗透膜接触时对各种 ε 值铁电极的阻抗图 (频率赫兹)

通过铁的阻抗测量更清楚理解这一点, 即铁比镍受到更快的腐蚀。图 7 记录了各种 ε 值的阻抗图。在除氧溶液中, 阻抗圆是直径为 R 的中间比周围低的半圆。 ε 减低的结果为,

- (i) 电解液电阻 R 增加,
- (ii) 在 $\varepsilon = 1000$ 微米附近 R 有一最大值,
- (iii) ε 在 100 微米到 1000 微米之间 R 激烈降低,
- (iv) 在较小 ε 值处如 R 稍有增加。