



2011—2012

*Report on Advances in
Material Corrosion Science*

中国科学技术协会 主编
中国腐蚀与防护学会 编著

材料腐蚀
学科发展报告

中国科学技术出版社





2011-2012

材料腐蚀

学科发展报告

REPORT ON ADVANCES IN MATERIAL CORROSION SCIENCE

中国科学技术协会 主编
中国腐蚀与防护学会 编著

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

2011—2012 材料腐蚀学科发展报告/中国科学技术协会主编;
中国腐蚀与防护学会编著. —北京:中国科学技术出版社,2012.4
(中国科协学科发展研究系列报告)
ISBN 978-7-5046-6033-6

I. ①2… II. ①中… ②中… III. ①工程材料-腐蚀-学科发展-
研究报告-中国-2011—2012 IV. ①TB304-12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 042202 号

选题策划 许 英
责任编辑 夏凤金
封面设计 中文天地
责任校对 刘洪岩
责任印制 王 沛

出 版 中国科学技术出版社
发 行 科学普及出版社发行部
地 址 北京市海淀区中关村南大街 16 号
邮 编 100081
发行电话 010-62173865
传 真 010-62179148
网 址 <http://www.cspbooks.com.cn>

开 本 787mm×1092mm 1/16
字 数 300 千字
印 张 12
印 数 1—2500 册
版 次 2012 年 4 月第 1 版
印 次 2012 年 4 月第 1 次印刷
印 刷 北京凯鑫彩色印刷有限公司

书 号 ISBN 978-7-5046-6033-6/TB·85
定 价 36.00 元

(凡购买本社图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换)
本社图书贴有防伪标志,未贴为盗版

2011—2012 材料腐蚀学科发展报告

REPORT ON ADVANCES IN MATERIAL CORROSION SCIENCE

首席科学家 肖纪美

专 家 组

组 长 曹楚南

副组长 陈光章 李晓刚

成 员 (按姓氏笔画排序)

王 佳	王福会	左 禹	乔利杰
杜翠薇	杨德钧	李 劲	李金许
李 瑛	张鉴清	林 安	林昌健
孟国哲	高 瑾	郭兴蓬	彭 晓
韩恩厚	路民旭		

学术秘书 杜翠薇

序

科学技术作为人类智慧的结晶,不仅推动经济社会发展,而且不断丰富和发展科学文化,形成了以科学精神为精髓的人类社会的共同信念、价值标准和行为规范。学科的构建、调整和发展,也与其内在的学科文化的形成、整合、体制化过程密切相关。优秀的学科文化是学科成熟的标志,影响着学科发展的趋势和学科前沿的演进,是学科核心竞争力的重要内容。中国科协自2006年以来,坚持持续推进学科建设,力求在总结学科发展成果、研究学科发展规律、预测学科发展趋势的基础上,探究学科发展的文化特征,以此强化推动新兴学科萌芽、促进优势学科发展的内在动力,推进学科交叉、融合与渗透,培育学科新的生长点,提升原始创新能力。

截至2010年,有87个全国学会参与了学科发展系列研究,编写出版了学科发展系列报告131卷,并且每年定期发布。各相关学科的研究成果、趋势分析及其中蕴涵的鲜明学术风格、学科文化,越来越显现出重要的社会影响力和学术价值,受到科技界、学术团体和政府部门的高度重视以及国外主要学术机构和团体的关注,并成为科技政策和规划制定学术研究课题立项、技术创新与应用以及跨学科研究的重要参考资料和国内外知名图书馆的馆藏资料。

2011年,中国科协继续组织中国空间科学学会等23个全国学会分别对空间科学、地理学(人文-经济地理学)、昆虫学、生态学、环境科学技术、资源科学、仪器科学与技术、标准化科学技术、计算机科学与技术、测绘科学与技术、有色金属冶金工程技术、材料腐蚀、水产学、园艺学、作物学、中医药学、生物医学工程、针灸学、公共卫生与预防医学、技术经济学、图书馆学、色彩学、国土经济学等学科进行学科发展研究,完成23卷学科发展系列报告以及1卷学科发展综合报告,共计近800万字。

参与本次研究发布的,既有历史长久的基础学科,也有新兴的交叉学科和紧密结合经济社会建设的应用技术学科。学科发展系列报告的内容既有学术理论探索创新的最新总结,也有产学研结合的突出成果;既有基础领域的研究进展,也有应用领域的开发进展,内容丰富,分析透彻,研究深入,成果显著。

参与本次学科发展研究和报告编写的诸多专家学者,在完成繁重的科研项目、教学任务的同时,投入大量精力,汇集资料,潜心研究,群策群力,精雕细琢,体现出高度的使命感、责任感和无私奉献的精神。在本次学科发展报告付梓之际,我衷心地感谢所有为学科发展研究和报告编写奉献智慧的专家学者及工作人员,正是你们辛勤的工作才有呈现给读者的丰硕研究成果。同时我也期待,随着时间的久远,这些研究成果愈来愈能够显露出时代的价值,成为我国科技发展和学科建设中的重要参考依据。

A stylized, cursive handwritten signature in black ink, likely belonging to Shi Yong, the author of the preface.

2012年3月

前 言

腐蚀是环境引起的材料退化,导致的直接后果就是缩短工程材料的使用寿命和灾难性的事故,例如:飞机的坠毁、舰船的沉没、石油管线及储罐的爆炸、桥梁倒塌及海上石油钻井平台的损毁等,不但会造成严重的人员伤亡,而且带来巨大的经济损失和环境污染。据统计,发达国家的材料腐蚀经济损失占其年生产总值的2%~4%。在我国,据不完全统计,每年为腐蚀支付的直接费用已达人民币2000亿元以上,如果考虑间接损失,腐蚀费用的总和超过10000亿元。另外,腐蚀还威胁着环境安全,腐蚀产物或由腐蚀引发的化学物质的泄漏可能严重污染水资源、大气和土壤资源。腐蚀造成的材料使用寿命的缩短,将造成装备生产力的损失、基础设施的恶化、军事装备与工业设施服役能力的降低,会给公共安全和国防建设造成极大的风险。由此可见,腐蚀学科的发展对国民经济各个领域的发展和国防建设有着举足轻重的作用。特别是随着大规模基础设施建设投入的增加,材料腐蚀控制问题更是关系到国家建设的百年大计,对我国材料腐蚀状况的了解,特别是腐蚀学科的建设与发展就变得尤为重要。

我国腐蚀与防护学科经过几十年的积累和发展,不但支撑了我国制造业和国民经济的高速发展,而且正在脱颖而出,成为引领世界腐蚀与防护研究的重要力量。

感谢中国科学技术协会及其各级领导对本学科的长期大力支持,特别是给了这次展示学科发展状况的机会,不但资助,而且在每一个时间节点上关心和指导了本书的出版。

感谢中国腐蚀与防护学会原理事长肖纪美院士的大力支持,九十岁高龄的肖纪美院士担任了本书的首席科学家,并亲自审查了全文。我国腐蚀电化学的奠基人、原理事长曹楚南院士担任本书专家组的组长。两院院士师昌绪也对该项工作给予了大力支持和指导。

中国腐蚀与防护学会理事长、中船重工第七二五研究所副总工程师陈光章研究员一直关注和指导本书的编写工作。中国腐蚀与防护学会秘书长、北京科技大学李晓刚教授,哈尔滨工程大学孟国哲教授和中国腐蚀与防护学会常务副秘书长、北京科技大学杜翠薇教授负责起草了综合报告;中国腐蚀与防护学会监事长、北京化工大学左禹教授,中国腐蚀与防护学会常务理事、浙江大学张鉴清教授,腐蚀与防护国家重点实验室主任、中国腐蚀与防护学会常务理事王福会研究员,中国腐蚀与防护学会副理事长、北京科技大学乔利杰教

授,复旦大学李劲教授等不但起草了分报告,而且多次对综合报告进行精心修改。各分报告作者也不辞辛劳,多次修改报告,圆满完成了任务。

腐蚀与防护国家重点实验室 2011 年度的学术委员会会议专门审核了本书,武汉大学林安教授、北京航空航天大学宫声凯教授、厦门大学林昌健教授、华中科技大学郭兴蓬教授、中国科学院金属研究所韩恩厚研究员、大连理工大学雷鸣凯教授等提出了很多建议和修改意见。中国腐蚀与防护学会八届五次常务理事会审核了本书,出席会议的 36 位常务理事和企业副理事长孙明先、毕士君和吴金岳高级工程师都提出了宝贵的意见。北京科技大学博士后刘智勇、博士生孙飞龙协助了部分数据查询工作。

中国腐蚀与防护学会秘书处杜翠薇教授进行了大量的组织和文字编辑工作,杨德钧教授、李久青教授、程学群副教授、肖葵博士、张小红研究员、张钦京研究员和孙辉、靳宛平、李月秘书以及武汉材料保护研究所高工张帆也参加和协助了本项工作。

因此,可以说本书是我国腐蚀与防护学科老、中、青三代学者集体智慧的结晶,是近百位学者大力协同、合作研究的结果。在此,向所有参与本书编写和出版工作的学者和工作人员,特别是向中国科协各级领导和中国科学技术出版社的编辑们表示深深的谢忱!并衷心祝愿我国腐蚀与防护学科蓬勃发展、人才辈出、成果卓著,为国家经济和国防建设作出更大的贡献!

中国腐蚀与防护学会秘书长 李晓刚
北京科技大学教授

2012 年 1 月 12 日

目 录

序	韩启德
前言	中国腐蚀与防护学会

综合报告

材料腐蚀学科发展研究	(3)
一、引言	(3)
二、最新研究进展	(5)
三、国内外研究进展比较	(27)
四、发展趋势及展望	(35)
参考文献	(39)

专题报告

金属腐蚀电化学发展研究	(43)
高温腐蚀与防护发展研究	(53)
应力腐蚀裂纹尖端研究	(67)
金属腐蚀疲劳发展研究	(78)
局部腐蚀学科发展研究	(85)
缓蚀剂发展研究	(96)
绿色表面工程技术发展研究	(106)
高性能结构耐蚀钢发展研究	(111)
不锈钢局部腐蚀研究状况分析	(119)
电化学保护学科发展研究	(130)
腐蚀检测技术发展研究	(141)
新型功能材料腐蚀与防护发展研究	(152)

ABSTRACTS IN ENGLISH

Comprehensive Report

Advances in Material Corrosion Science	(167)
--	-------

Reports on Special Topics

Report on Advances in Electrochemical Corrosion	(173)
Report on Advances in High Temperature Corrosion	(173)
Report on Advances in Research on the Tip of Stress Corrosion Cracking	(174)
Report on Advances in Corrosion Fatigue of Metallic Materials	(175)
Report on Advances in Local Corrosion	(175)
Report on Advances in Corrosion Inhibitor	(176)
Report on Advances in Green Surface Engineering Technology	(177)
Report on Advances in High Corrosion Resistant Steels	(177)
Report on Advances in Local Corrosion of Stainless Steel	(178)
Report on Advances in Electrochemical Protection Technology	(179)
Report on Advances in Corrosion Monitoring & Inspection Technology	(180)
Report on Advances in Corrosion and Protection of New Functional Materials	(180)

综合报告

材料腐蚀学科发展研究

一、引言

腐蚀是材料受环境介质作用而破坏的现象。腐蚀、疲劳与磨损是结构材料、部件与装备的三大失效方式。腐蚀也是各类功能材料的重要失效方式之一。据发达国家统计,每年因腐蚀造成的损失是水灾、风灾和地震等自然灾害总和的5倍以上。因此,各国无不对腐蚀研究与防护技术的开发和利用给予高度重视。产业与社会发展的需求构成了腐蚀学科持续繁荣发展的强大动力;同时,物理、化学等基础学科的进步构成了腐蚀研究深入发展的科学支撑。

腐蚀学科作为一门应用科学,其目的主要在三个方面:一是澄清不同材料/环境体系下的腐蚀规律与机制,服务于选材与材料开发、结构与工艺设计、优化、失效分析、可靠性评价与寿命预测;二是发展防护技术,有效控制材料腐蚀的过程;三是发展腐蚀检监测理论与技术,以实现结构服役状况的评价。

腐蚀学科的基础理论框架是在20世纪前半叶确立的。以1929年Evans建立的腐蚀金属极化图,1933年Wagner建立的氧化扩散理论和1938年Pourbaix建立的电位-pH值图等为重要基础内容。此后,针对多元与多层次的具体问题,以辐射方式多方向发展。由于材料与环境因素的复杂性,腐蚀研究与各基础学科相比,较多地体现出经验性特点,以阐明腐蚀规律和控制方法有效性为主要特征。

近年来,国际上腐蚀研究的主要趋势是:①在材料上趋于多元化。由传统材料为主向传统与功能材料并重方向发展。②在环境上,逐渐向特殊、苛刻条件发展,并考虑光声力热电磁及生物物质影响。③现代物理理论与实验技术基础上的微观与深度方向的发展。④新的表征与腐蚀控制技术。环境保护、新能源、资源节约、生物技术、电子信息技术、空间技术、国防技术的发展是腐蚀工作者日益关注的新领域,构成了广大的新增长点。

由于腐蚀学科的经验性与积累性,在我国,腐蚀研究具有很好前途。近年来腐蚀研究的进展大体在以下三个方面:①跟踪国际前沿热点,取得了大量基础性研究结果。这方面的工作体系与实验方法新颖。虽然尚未形成强势的基础研究方向,但体现在大量的基础研究课题与论文发表上,研究非常活跃且有很好的学科研究显示度,并通过这些工作培养了大量研究生。②跟踪、理解性的研究取得较好成果。这方面的工作虽然体系方法重复国外已有工作,但是系统性好,水平较高,对整体水平提升发挥了重要作用。缺点是创新性不强。③各种防护技术与产品的引进消化,促进了技术进步,缩短了与国际先进水平的差别。同时,也出现数量较多的新方法的探索和自主知识产权的防护技术,这方面的工作表现的尚不成熟,但是已成为广泛努力的一个重要方向。

腐蚀学科是一门融合多种学科的综合交叉学科,其理论与研究与材料科学、化学、物理学、表面科学、力学、生物学、环境科学和医学等学科密切相关;其研究手段包括各种现代

电化学测试分析设备(如微区电化学测量与分析系统)、先进的材料微观分析设备(如环境扫描电镜和原子力显微镜)、现代物理学的物相表征技术(如激光拉曼光谱)和先进的环境因素测量装备(如色谱仪等);其防护技术应用范围涉及各种工业领域的介质环境,大气、土壤、水,甚至太空等自然环境。

腐蚀学科又是一门工程应用学科,目前,不仅一系列标准化、规范化的材料腐蚀与防护技术的观测、分析、表征、测试与评价研究方法和实验技术已经建立,而且大批相关标准与规范方法与技术正在发展过程中;材料腐蚀学还是一门依赖于基础数据的学科,无论是材料腐蚀基础理论和机理研究,还是发展防护技术和建立实验技术与方法,必须不断积累材料在各种环境中的腐蚀数据,这些数据才是构成本学科所有理论、技术和方法的基础。材料腐蚀数据积累必须采用标准化与规范化的方法采集获得,只有这样,这些数据才具有科学性与实用性。

1949年后,我国的材料腐蚀理论研究和防护技术的发展,一直得到高度重视,以张文奇、石声泰、左景伊、肖纪美、曹楚南和李铁藩等为代表的一代学者奠定了我国腐蚀与防护学科的基础,他们不仅是一代研究宗师,也是腐蚀与防护学科的教育大师,奠定了我国腐蚀与防护学科教育体系的基础,为我国经济和国防建设作出了巨大贡献。改革开放以后,随着经济的高速增长和工业体系的日渐完备,腐蚀学科理论和各种防护技术得到快速发展,这一时期我国有关腐蚀学科理论研究和各种防护技术工程学科的发展不仅完全可以解决自己出现的各种材料腐蚀问题,而且正逐渐成为世界上该学科的重要组成部分,且焕发出朝气蓬勃的活力。

近10年来,我国材料腐蚀学科发展特点为:传统腐蚀理论迅速从金属材料扩展到陶瓷、高分子材料、复合材料等所有的材料,从结构材料扩展到功能材料,学科呈现高度分化的趋势;理论研究特别是电化学理论研究日趋完善,并将重点转向局部腐蚀电化学理论研究上;宏观大尺度、微米尺度、分子尺度等各个层次的腐蚀规律研究全面展开;多种基础学科交叉的成果进一步迅速渗透到材料腐蚀的理论研究中;多种现代测试技术用于腐蚀理论研究的表征,极大地推动了腐蚀理论研究;腐蚀防护技术规模日益扩大,不仅渗透到所有工业领域和民用领域以及军事领域,而且自身也形成了包含有产业和服务业等庞大的行业,并且向标准化、规范化和规模化方向发展。

近3年来,我国制造业规模达到世界第一,质量也正在快速发展提升中,腐蚀学科也得到迅速发展,在基础研究方法方面,在腐蚀电化学上,例如微区腐蚀电化学、薄液膜电化学、各尺度尤其是微纳米尺度的腐蚀机理等研究取得了较多原创性成果。2010年国际上发表的腐蚀科学相关SCI论文数约为1995年的3倍,表明过去的15年是腐蚀科学蓬勃发展的15年,2010年国内发表的腐蚀科学相关SCI论文数约为1995年的16倍,表明我国腐蚀科学研究活跃,发展已经进入一个全新的阶段。发表SCI论文最多的国家是美国,为12467篇,达到了17.9%。表明美国作为全球最发达国家,对腐蚀科学的研究是领先的。中国SCI论文达到了7803篇,占到总数的11.2%,位居世界第二,这表明我国腐蚀与防护基础研究不仅已经成为国际腐蚀与防护研究的重要部分,而且也处于世界领先水平;在防护技术方面,我国各类传统和新型耐蚀材料、缓蚀剂、各类新型涂层与涂料和电化学保护新技术基本突破跟踪期,正在进入发展快车道的起点上,成为推动我国,乃至世界腐蚀与防护学科发展的重

要推动力;在腐蚀与防护产业和企业发展方面,发展速度更加惊人!除了各类大中型企业更加重视发展腐蚀与防护技术外,超过万家的民营企业应运而生,从业人员超过 300 万人,成为我国腐蚀与防护学科的重要生力军。另一方面,随着我国经济快速发展和经济活动范围的不断拓展,各种新设备不断出现,前所未有地开拓了材料的服役环境(例如高原极端环境、严酷的海洋环境与深海开发、地球深层开采、核电极端环境、航空航天新环境、高铁设备面临的海洋大气和污染环境)。此外,日益严重的环境污染和中国制造的产品迅速在世界各地服役所面临的各种环境等,对我国腐蚀与防护学科的确提出了严峻的挑战。

挑战就是机遇。虽然我国已经在材料腐蚀研究与防护技术研发方面已取得了不小的成就,但是我们基础研究属于跟踪研究,尚未形成在基础理论研究方面能够牵引国际研究发展的强势研究方向;高端研究设备需要进口,尚未形成为数较多的重要原创性研究方法;微纳米尺度的腐蚀机理研究尚处于入门阶段,导致耐蚀材料服役寿命明显劣于国外产品;对特殊极端和新型环境条件下的腐蚀机理研究较少,例如人体环境腐蚀机理研究基本没有开展;防腐蚀技术整体水平较低;等等。本报告在回顾我国近年来腐蚀与防护学科的重要研究成果的基础上,将国内外研究进行对比分析,试图给出我国腐蚀与防护学科的发展方向、趋势和不足之处。希望本报告能够见证我国由材料腐蚀研究与防护技术大国向材料腐蚀研究与防护技术强国转变的过程。

二、最新研究进展

(一)腐蚀电化学最新研究进展

腐蚀电化学是腐蚀学科的理论灵魂,也是学科的主体部分。我国从事腐蚀电化学研究的主要单位有浙江大学、中科院金属研究所、北京科技大学、厦门大学、武汉大学、天津大学、中国海洋大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学和华中科技大学所属的腐蚀研究团队。其中浙江大学曹楚南院士不仅是我国腐蚀电化学的奠基人,而且具有重要的国际影响。30 年来,他的研究团队在腐蚀电化学研究上一直具有代表性,特别是提出的电化学阻抗的分析理论与模型为宏观腐蚀电化学作出了重要贡献。在腐蚀电化学研究方面,近年来的研究热点主要集中在腐蚀电化学噪声解析、薄液膜腐蚀电化学、纳米尺度腐蚀电化学和新型和极端环境腐蚀电化学等四个方面。

在腐蚀电化学噪声解析研究方面,主要表现为在积累了较多的电化学噪声信号与腐蚀行为之间关系的基础上,开始较系统地探索其理论关系。例如北京航空材料研究院陆峰研究员团队与天津大学宋诗哲教授团队合作,采用电化学噪声技术和大气腐蚀便携式现场实时监测系统,对北京地区大气环境下铝合金腐蚀过程进行长期监测,探索了电化学噪声方法在铝合金腐蚀现场监测方面的应用及腐蚀速率表征参数,认为噪声电阻 R_n 和电流噪声标准偏差 SI 可作为反映铝合金大气腐蚀速率的表征参数^[1]。南昌航空大学杜楠教授团队采用电化学噪声和电化学阻抗谱技术,研究 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的早期腐蚀行为,认为在浸泡初期(0—48h)和中期(48—60h),电化学噪声电位、电流能完整表征电蚀生成和长大过程^[2]。华中科技大学郭兴蓬教授团队通过测量 16Mn 钢在 0.1mol/L Cl^- +

0.5mol/L HCO^{-3} 溶液中的电化学噪声,发现在点蚀诱导期,亚稳态蚀点的形核速率 λ 不到 0.002s^{-1} ,噪声电流峰平均宽约 3—5s,而噪声电位峰却平均宽达 200s;在点蚀从亚稳态转变为稳态过程中, λ 急剧增加,且电流噪声峰宽度也开始增加,但电位峰宽度却开始减小。随着局部腐蚀进入稳定发展期,噪声中出现了大尺度的波动,且噪声电位峰与电流峰宽度基本相等,但 λ 却有所下降。宏观点蚀的出现导致噪声电阻 R_n 迅速下降,在腐蚀进入稳定发展期后逐渐趋于稳定^[3]。哈尔滨工业大学李宁教授团队采用同电极体系,测量了电沉积镍、铜镀层以及铂片在 HCl 和 NaCl 溶液中的电化学噪声,认为噪声电阻是评价材料耐蚀性的重要指标,而点蚀指数反映了电极表面反应的均匀程度;高频段斜率可以用于评价镀层发生腐蚀的类型,白噪声水平可作为判断材料耐蚀性的指标之一^[4]。浙江大学曹楚南院士、张鉴清教授团队应用电化学噪声技术对航空铝合金结构材料 LC4、LY12 及纯铝在 NaCl 溶液中的腐蚀过程进行了研究,发现不同材料在发生点蚀时其电化学噪声的时域谱波形特征各不相同,电化学噪声的频域谱 SPD 曲线的三个特征参数:白噪声水平 W ,截止频率 f_c 和高频线性部分的斜率 K 均随浸泡时间的延长而变化,在发生点蚀时三者均趋于极值,但三者都不能单独正确地表征点蚀的强度和趋势。实验结果同时表明:点蚀时从不同材料的 SPD 曲线获得的点蚀参数 S_E 和 S_G 的数值具有一致性,且与未点蚀时的参数值存在着明显的区别, S_E 和 S_G 分别主要反映腐蚀过程的快步骤信息和慢步骤信息^[5]。同时,他们还创新性地采用电化学噪声的 EDP(相对能量分布)谱图实现了金属镀层结构和性能及金属腐蚀类型在线监测;开发了电化学噪声分析软件 ENAN,该软件可以分析实验室现有电化学工作站所采集的电化学噪声,得到功率密度谱(PSD)和点蚀判据 S_E/S_G 。近期,他们还将混沌分析和分形引入到局部腐蚀行为的研究中,初步建立具有确定性的随机电化学噪声与局部腐蚀之间的本质联系。

在薄液膜腐蚀电化学研究方面,主要集中在稳态薄液膜和非稳态薄液膜腐蚀、电化学上,尤其是薄液膜腐蚀电化学阻抗测试解析及对腐蚀机理的表征是其中的研究热点。在稳态薄液膜腐蚀电化学方面,浙江大学曹楚南院士、张鉴清教授团队设计了独特的试验装置,对镁合金、纯铜和青铜合金开展了系统的研究。研究表明:AM60 镁合金在 NaCl 本体溶液和薄液膜下均表现为中高频两个容抗弧和低频感抗行为,且中高频的两个容抗弧存在部分重叠现象。中频容抗弧与电荷转移过程有关,而低频较为离散的感抗行为则与镁合金的高活性有关,薄液膜下腐蚀形式存在“未破坏区域”和严重的局部腐蚀区域。薄液膜下局部孔核形成受到抑制,而孔生长过程则被加速,并解析提出了一个简单腐蚀模型,表明薄液膜下阴阳极反应均受到抑制。北京科技大学李晓刚教授团队也有类似的研究工作,对典型铝合金 7A04 在 0.6mol/L NaCl 和 1mol/L Na_2SO_4 溶液(pH 值为 5)不同厚度薄液膜下的电化学规律进行了系统研究,阴极极限电流密度都接近或高于其在本体溶液中的电流密度,表明阴极极化曲线没有受到电流密度分布不均匀的影响;薄液膜下的阴极极化曲线与标准的扩散控制阴极极化曲线存在偏离,表现为氧的还原电流在极限区随阴极过电位的增大而增大,薄液膜下的电化学阻抗谱测试过程中电流分布比较均匀,测试结果没有受到电流密度分布不均匀的影响。铝合金 7A04 电极在 1mol/L Na_2SO_4 溶液(pH 值为 5)薄液膜下的阻抗谱结果表明:随腐蚀时间的延长,铝合金 7A04 的腐蚀速率增加;在腐蚀前期(0—96 小时),在 $110\mu\text{m}$ 液膜厚度下腐蚀速率最大;腐蚀后期(96—168 小时),在 $110\mu\text{m}$ 液膜厚度下电极的腐

蚀速率趋于稳定,本体溶液中铝合金 7A04 腐蚀速率继续增大并达到最大^[6]。华中科技大学郭兴蓬教授课题组近两年建立吸附薄液膜研究装置,并研究吸附液膜对印刷电路板用铜 PCB-Cu 腐蚀行为的影响,主要研究结论为液膜厚度的变化能改变溶解氧的扩散传质过程,腐蚀产物的累积和溶解金属离子的水合过程等影响腐蚀速率。

非稳态薄液膜腐蚀电化学的代表性研究工作主要来自于中国海洋大学王佳教授团队,他们最近在研究干湿交替循环大气环境中腐蚀电位分布变化时,发现了腐蚀原电池电动势随干湿循环次数增加而线性增加的现象,证实了薄液膜厚度动态变化会加速腐蚀电化学过程。此外亦发现了阴极电化学过程随着三相线界面区长度的增加而线性增加的行为,证实了薄液膜的分散程度对腐蚀电化学过程也具有重要的加速作用。经过近年的系统研究,在非稳态薄液膜腐蚀电化学领域获得若干深入认识,包括提出了微液滴形成和三相线界面区液/金属界面电荷状态是接触角随阴极极化及溶液性质变化的主要原因;液相分散程度对气相环境金属腐蚀速度具有重要影响,可以用三相线界面区参数评价大气腐蚀行为;多种电化学方法研究结果证实碳钢阴极极限电流和腐蚀速率均随三相线界面区的宽度的增加而线性增加;采用分区积分法分析了三相线界面区的阴极极限电流密度的变化,建立了气/液/金属三相线界面区长度及宽度阴极反应速度的数学模型 TPB-Model,并对大气腐蚀和土壤腐蚀的薄液膜腐蚀行为和机理进行了分析与实验。以上薄液膜形态对大气腐蚀过程影响、作用机理和预测模型研究的成果,不仅对深入认识大气、飞溅区、土壤和混凝土钢筋等“气/液/固”复杂腐蚀体系的过程特征和作用机理,发展动态分散薄液膜电化学测试技术和数据解析方法等具有重要意义,而且能够丰富和深化材料的薄液膜腐蚀电化学理论,是我国为数不多的在国际上正在形成优势研究的一个方向。

纳米尺度腐蚀电化学研究应该是极其重要的研究热点,目前制约我国耐蚀材料长寿命服役的关键点之一就是这方面基础研究薄弱。代表性的研究团队是中科院金属研究所王福会、李瑛研究员团队:采用磁控溅射技术制备的溅射纳米晶金属薄膜与同成分的传统粗晶合金相比开展研究发现,当金属材料的腐蚀形式为活性溶解时,纳米化将显著促进材料的腐蚀,且存在明显的尺寸效应,腐蚀速度随晶粒尺寸的减小而增大,而当金属材料在腐蚀介质中具有钝化倾向或金属表面可以形成腐蚀产物膜时,纳米化将提高金属的钝化能力和耐点蚀能力。例如,研究发现纳米化改变了不锈钢的 1/8 规则,使原本不具备钝化能力的 Fe-10Cr 合金表面形成了稳定的钝化膜^[7],使众多具有钝化能力的合金如 Fe-20Cr、纯 Al、高温 Ni 基合金等的耐点蚀能力显著提高,进一步对决定钝化膜性能的钝化膜原位生长机制,钝化膜的破坏行为和点蚀行为进行深入探讨的研究结果显示,纳米材料的钝化膜形核方式均为瞬时形核,而传统轧制粗晶 304 不锈钢钝化膜形核方式为连续形核,纳米化提高了亚稳态点蚀的形成速度但却降低了亚稳态点蚀向稳态点蚀转化的可能性,降低了稳态点蚀的形成速度,有效抑制了稳态点蚀的生长,提高了材料的耐点蚀能力^[8]。

新型和极端环境腐蚀电化学研究主要体现在深海、中高温和核电环境等方面。对深海腐蚀电化学的研究,我国正在起步并且出现协同研究的格局,主要研究单位有中国科学院金属研究所、北京科技大学、中船重工第七二五研究所、哈尔滨工程大学、浙江大学、中国科学院海洋研究所和中国海洋大学相关的课题组。目前该研究方向主要针对金属深海