

文章编号:1006-3471(2003)04-0464-07

碳钢在 NaNO_2 - NaCl 溶液中的电流波动

唐聿明,左禹*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 用动电位和恒电位极化法研究了 A3 碳钢在 NaNO_2 - NaCl 溶液体系中的电流波动特征. A3 钢在不含 Cl^- 的 0.1 mol/L NaNO_2 溶液中能保持良好的钝态,当加入一定浓度的 Cl^- 后,电流出现了明显的快速上升,再缓慢下降的波动特征,表明此时碳钢表面生成了溶解较快而再钝化相对较慢的亚稳态孔蚀. 实验中可观察到因电流波动而产生的累积腐蚀损伤的蚀孔. 实验表明,随着 Cl^- 浓度的增加,出现亚稳态孔蚀的初始电位 E_m 降低,相应的电流波动峰值增大,峰频增加;而升高电位,则电流波动的峰值和峰频也都增加,况且再钝化时间延长,由此可见电位的升高促进了亚稳态孔的溶解,并能激活更多的活性点使孔诱发速率增大.

关键词: 碳钢;电流波动;亚稳态孔蚀

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

金属和合金在小孔腐蚀之前产生的微小电流波动信号,是不稳定小孔在金属表面萌生,生长又钝化的结果,因此被称作亚稳态孔蚀^[1~4]. 亚稳态孔蚀的前期阶段,它的生长随时可能由于其表面发生再钝化而停止. 虽然亚稳态孔蚀通常直径只有几 μm ,对材料本身不造成很大损害,但稳态孔蚀与亚稳态孔蚀的早期发展两者是相同的,而且稳定孔的发生几率与亚稳态孔的发生和密度直接相关. 深入研究亚稳态孔蚀的现象即可进一步理解小孔诱发,生长和稳定化过程. 目前,已进行的研究多数是针对不锈钢和铝等材料,但关于碳钢亚稳态孔蚀的研究还较少见. Cheng 等^[5,6]发现钝化后的 A516 碳钢在 NaHCO_3 - NaCl 体系中有电位和电流波动的现象出现,认为其快升慢降的电流波动反映了碳钢亚稳态孔的诱发,生长和再钝化,而电位波动所反映的是钝化膜电容的充放电过程,与孔蚀没有直接关系. 姜涛^[7]用电化学方法研究了 A3 碳钢在含 Cl^- 的磷酸盐+硼酸盐缓冲溶液中,于恒电位条件下电流波动的峰频,峰值分布,再钝化速率等特征. 本文研究了在含有不同浓度 Cl^- 的 NaNO_2 溶液中, A3 碳钢的动电位和恒电位极化,根据电流随时间以及亚稳孔蚀电位随氯离子浓度的变化,讨论了孔诱发机制,相关系统的研究目前未见详细报导.

1 实验方法

研究材料为 A3 碳钢,成分(w %)为: C 0.19, Si 0.22, Mn 0.56, P 0.0086, S 0.022, 余量

收稿日期:2003-04-29

* 通讯联系人, Tel: (86-10) 64434118 E-mail: zuoyu@mail.buct.edu.cn

国家自然科学基金(50271005), 国家重点基础研究发展规划(G19990650)资助

为 Fe. 试样表面用 180 # ~ 800 # SiC 水砂纸逐级打磨,去离子水和无水乙醇清洗,环氧树脂涂封,暴露面积为 0.04 cm^2 .

用动电位极化和恒电位极化分别测定碳钢在不同浓度的 NaNO_2 - NaCl 溶液中孔蚀期间电流波动行为,记录了电流随时间变化的曲线. 极化实验采用 HDV-7 型恒电位仪,参比电极为饱和甘汞电极. 溶液用分析纯试剂及去离子水配制,实验温度为室温. 实验结束后,用 Cambridge S250 MK3 扫描电镜观察其表面状况.

2 实验结果与讨论

以 0.1 mol/L NaNO_2 溶液为基础溶液,加入不同浓度的 Cl^- ,用动电位极化法测定 A3 碳钢在这些溶液中的电流~时间曲线. 发现:在不含 Cl^- 的基础溶液中当电位达到 $+460 \text{ mV}$ 之前,电流保持稳定的低值,一般小于 $0.04 \mu\text{A}$. 表明在很长的一段电位范围内,A3 碳钢在 0.1 mol/L NaNO_2 溶液中能保持良好的钝态. SEM 照片显示,经 NaNO_2 溶液浸泡过的试件表面与试验前试件的表面没有明显区别. 但当加入一定浓度的 Cl^- 后,在电位远小于 $+460 \text{ mV}$ 时,电流就出现了明显的暂态波动,如图 1 所示.

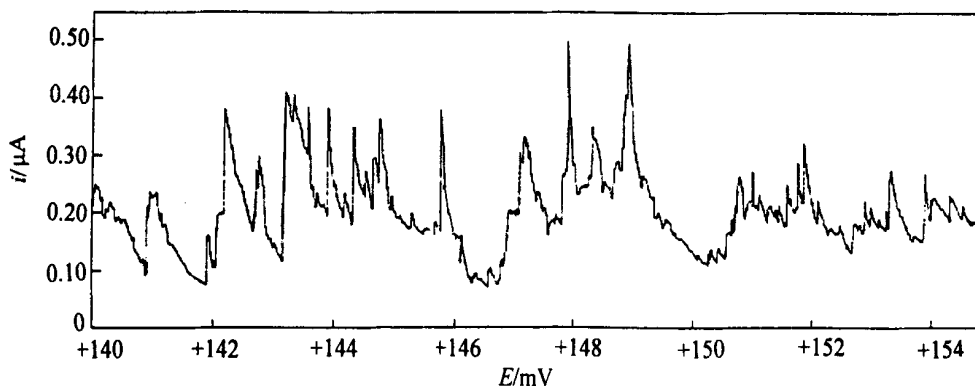


图 1 碳钢亚稳态孔蚀过程中典型的电流波动

Fig. 1 Typical current fluctuations during metastable pitting of carbon steel

图 1 中,电流曲线呈现明显先快速上升,再缓慢下降的特征,意味着碳钢表面钝化膜突然破裂及慢速再钝化. 这一点与不锈钢发生亚稳态孔蚀时的电流缓慢上升,而后迅速下降的波动^[3,4]有明显不同. 并且,每一电流波动峰的电流下降段并不一定是光滑的,往往是先快速回落到一个中间值,再缓慢回复到初始值.

另一个特点是波动的电流常常在还没有回复到初始值时,紧接着又突然升起,造成一定数量电流峰的重叠. 这一方面表明在试样表面的不同区域可能同时产生数个亚稳态蚀孔,导致电流峰的重叠,另一方面也可能是在小孔再钝化过程中,由于其周边区域钝化并不稳定,从而很容易在已有的小孔上形成二次、三次亚稳态形核. 电镜观察证实了这一点,即如图 2 所见,多个小孔相互交叠在同一区域,形成了一个较大的蚀孔. 这与不锈钢的行为明显不同,在不锈钢

表面一旦产生一个亚稳态蚀孔,并不成为表面的薄弱区域^[1,2]因而不锈钢的亚稳态电流波动一般不会形成明显可见的蚀孔.碳钢的电流波动可导致明显蚀孔,其原因是,碳钢的钝化能力较弱,一旦发生亚稳态孔蚀,即使再钝化后,该区域仍然是表面的不稳定区域,其后的亚稳态蚀孔会继续在这一区域附近产生,从而电流波动可造成累积性的孔蚀损伤.

对动电位条件下的电流~时间曲线,其出现电流波动的起始电位 E_m 与 Cl^- 浓度有关.即如图 3 所示,随着 Cl^- 浓度的增加, E_m 负移,图中每个数据点都是 3 次以上实验数据的平均值.

因为每一个电流波动峰对应着一个亚稳态孔的诱发,所以亚稳孔的诱发速率可以由单位时间内亚稳态电流波动峰的数目表示,图 4 示出亚稳孔的诱发速率随 Cl^- 浓度变化,显然, Cl^- 浓度增加,亚稳孔的诱发速率也增加. Pistorius 认为^[4]对于金属表面的每一个活性点,存在一个最小的 Cl^- 浓度,要激活为亚稳孔,溶液中的 Cl^- 浓度必须高于这一临界值.因此 Cl^- 浓度越高,就越有可能达到并超过该临界 Cl^- 浓度.在高 Cl^- 浓度下,金属表面一些较浅的,开放性较大的活性点也能被激活,因此形核数目增加,即孔诱发速率增加.而且, Cl^- 浓度越大,达到某一形核数目所需的电位就越负.

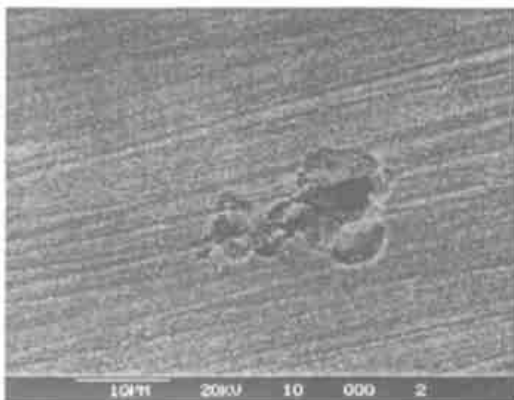


图 2 电流反复波动造成的孔腐蚀形貌

Fig 2 The corrosion morphology formed by accumulated local dissolution

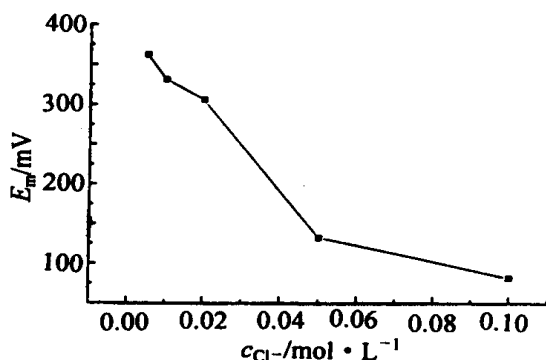


图 3 Cl^- 离子浓度对 E_m 的影响

Fig. 3 The influence of Cl^- ion concentration on the E_m

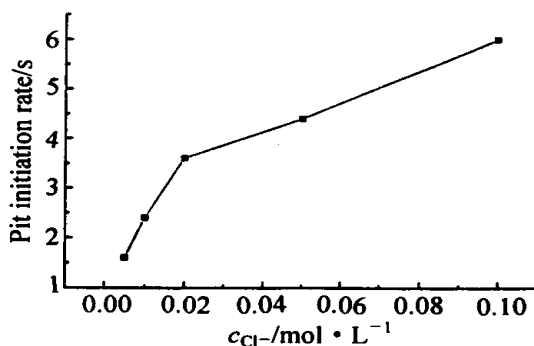


图 4 Cl^- 离子浓度对孔诱发速率的影响

Fig. 4 The influence of Cl^- ion concentration on nucleation rate of pits

电流波动峰的下降部分反映了亚稳态孔的再钝化过程,与每一波动峰下降部分相对应的时间即亚稳孔的再钝化时间.图 5 示明在第 1 个亚稳态峰出现后的 300 s 内其再钝化时间的平均值随 Cl^- 浓度变化关系.可以看出, Cl^- 浓度增加,亚稳孔的再钝化时间缩短,即孔的寿命减

小. Hoar 和 Jacob^[8]提出了一种化学溶解理论,认为这是由于 Cl^- 和金属及其氧化物反应形成可溶性的化合物离子,造成钝化膜的破裂.当覆盖膜破裂之后,小孔和本体电解液混合,活性孔表面很快再钝化.因此, Cl^- 浓度增加,使亚稳孔寿命缩短.不过,从图 5 中也可以看出, Cl^- 浓度较小时,对亚稳孔寿命影响较大,当浓度大于 0.01 mol/L 后,增大 Cl^- 浓度对亚稳孔寿命影响相对较小.

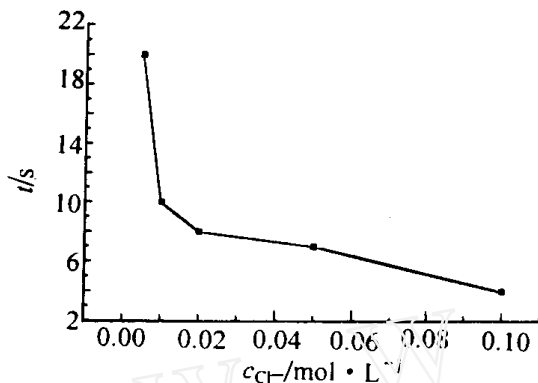


图 5 Cl^- 离子浓度对亚稳孔再钝化时间的影响

Fig. 5 The influence of Cl^- ion concentration on repassivation time of metastable pits

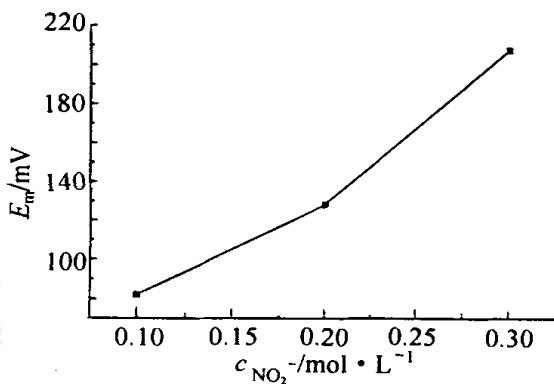


图 6 NO_2^- 浓度对 E_m 的影响

Fig. 6 The influence of NO_2^- concentration on occurring potential of metastable pits

另者,若保持溶液中 Cl^- 浓度恒定,仅改变 NO_2^- 浓度,则随着溶液中 NO_2^- 浓度的上升,亚稳态峰出现的电位 E_m 变正,结果如图 6 所示.实验同时表明,此电流峰峰频减小.这可能是因为表面的 NO_2^- 和 Cl^- 竞争吸附,单位表面吸附的 NO_2^- 增加,必然导致 Cl^- 吸附量减少, Cl^- 在钝化膜表面聚集成核的机率就减少了,因此,亚稳态蚀点形核过程到抑制.

图 7 为 A3 碳钢在 $0.1 \text{ mol/L NaNO}_2 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液中,于 $+136 \text{ mV}$ 和 $+158 \text{ mV}$ 电位下的电流~时间曲线.据图 7a,其最大电流峰值接近 $1 \mu\text{A}$.电流波动频率开始时较高,随着时间延长先是略有增加,然后较快下降,经一段时间(155 s)之后,频率为零,表明碳钢表面的活性点消失殆尽.碳钢表面的小孔形核决定于表面活性点的密度,特别是硫化物等夹杂物是最有效的孔蚀诱发点,在碳钢中硫化物的电位通常比周围基体要负^[9],夹杂物与基体交界处是局部溶解的优先位置.一定电位下,开始时试样表面孔蚀活性点较多,电流波动频率较高;但大部分活性点一旦溶解后很快消失,只有少部分活性点具备反复发生亚稳态溶解的条件,因此波动频率下降.如果在已形成的微小蚀孔附近有更活跃的蚀孔出现,则可能对原有的蚀孔具有阴极保护作用,也会使其失去活性.总之,当表面的孔蚀活性点耗竭后,在该电位下就不再出现电流波动.

倘若升高电位至一定值,使新的孔蚀活性点被诱发,电流波动可再次出现(见图 7b).对照图 7a 即可看出,电位升高,亚稳态电流的峰值增大,最大峰值 $2.5 \mu\text{A}$.此外,电流波动频率也有

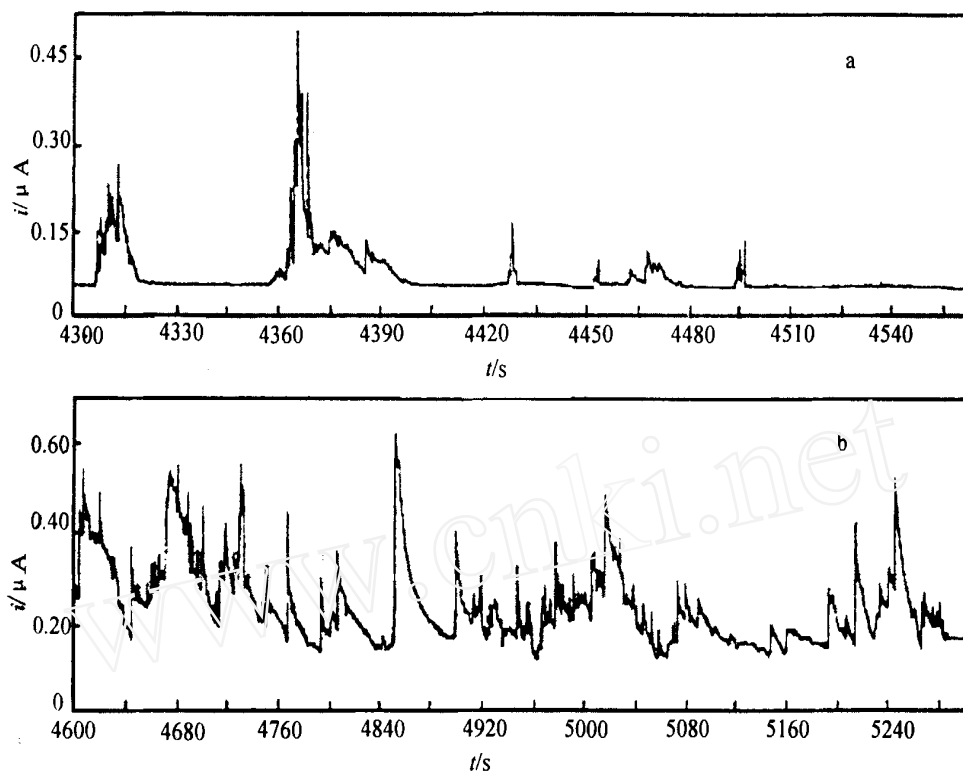


图 7 碳钢在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中不同电位下的电流 ~ 时间曲线
a) +136 mV, b) +158 mV

Fig. 7 Current-time curves of carbon steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl solution at different potentials

a) +136 mV, b) +158 mV

增加. 电位升高峰值增大, 表明单位时间内溶解的金属量增加, 峰频增加说明亚稳态孔的形核速率增加. 但经过较长一段时间 (近 1h) 后, 电流波动频率也变为零, 表明碳钢表面的活性点也消失殆尽了. 一般认为^[3], 孔的活化需要孔内保持一个最小溶解速率 (电流密度), 电位的作用即在改变溶解速率. 因此, 电位升高能激活更多的活性点并且导致孔诱发速率的增加.

3 结 论

1) A3 碳钢在 0.1 mol/L NaNO_2 溶液中能保持良好的钝态, 但加入一定浓度的 Cl^- 后, 出现明显的快速上升, 再缓慢下降的电流波动, 表明碳钢表面活性点溶解较快, 再钝化速率较慢.

2) 电流波动累积的结果, 导致生成碳钢表面微米级的亚稳态孔蚀.

3) A3 碳钢在不同浓度的 NaNO_2 + NaCl 溶液中的亚稳态孔蚀行为是 NO_2^- 和 Cl^- 两种离子竞争吸附的结果. 在 0.1 mol/L NaNO_2 溶液中, 随着 Cl^- 浓度的增加, 亚稳态孔蚀电位 E_m

往负方向移动.而保持的溶液中 Cl^- 浓度不变,随着 NO_2^- 浓度增加, E_m 往正方向移动.

4) 电位升高,亚稳态电流的峰高和峰频都有增加,说明电位升高促使活性溶解速率增加,并能激活更多的活性点,使孔诱发速率的增加.

The Current Fluctuations of Carbon Steel in NaNO_2 - NaCl Solutions

TANG Yuming, ZUO Yu *

(Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University
of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The characteristics of current fluctuations of A3 carbon steel in NaNO_2 - NaCl solutions were studied with potentiostatic and potentiodynamic polarization methods. The steel remained stable passivation in 0.1 mol/L NaNO_2 solution without Cl^- . After NaCl was added in to the solution, current fluctuations with a characteristic of quick increase and slow decrease occurred, indicating quick dissolution and slow re-passivation of the metastable pits. The metastable pitting may cause accumulated corrosion damage around certain area and result in observable pits. With the increase of chloride concentration, the occurring potential for metastable pits E_m rised, and peak values and frequency of current fluctuations also rised. The increase in potentials led to increase of peak values, frequency and decay time of urrent fluctuations, which implies that higher potential promotes both nucleation and dissolution of metastable pits.

Key words : Carbon steel, Current fluctuations, Metastable pitting

References :

- [1] Williams D E, Westcott C, Fleischmann M. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels [J]. Electrochem. Soc., 1985,132: 1 796.
- [2] Frankel G S, Stockert L, Hunkeler F, et al. Metastable pitting of stainless steel [J]. Corrosion, 1987, 43: 429.
- [3] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate [J]. Corros. Sci., 1992,33:1 885.
- [4] Pistorius P C, Burstein G T. Aspects of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate [J]. Corros. Sci., 1994,36:255.
- [5] Cheng Y F, Luo J L. Metastable pitting of carbon steel under potentiostatic control [J]. Journal of The Elec

trochemical Society, 1999, 146(3):970.

- [6] Cheng Y F, Wilmott M, Luo J L. Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements [J]. Corrosion Science, 1999, 41:1 245.
- [7] Jiang Tao, Zuo Yu, Xiong Jinping. The Cl^- current fluctuations during pitting of carbon steel [J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 2001, 21(6):357 ~ 362.
- [8] Hoar T P, Jacob W R. Production and breakdown of the passivity of metals[J]. Nature, 1967, 216:1 209.
- [9] Gainer L J, Wallwork G R. The effect of nonmetallic inclusions on the pitting of mild steel[J]. Corrosion, 1979, 35:435.

www.cnki.net