

2004-11-28

Electrochemical Investigations on Pitting Susceptibility of Iron-based Alloy

Wei-shan LI

Hong-yu CHEN

Zhong-zhi YUAN

Hong LI

Qi-ming HUANG

Dong-sheng LV

Recommended Citation

Wei-shan LI, Hong-yu CHEN, Zhong-zhi YUAN, Hong LI, Qi-ming HUANG, Dong-sheng LV. Electrochemical Investigations on Pitting Susceptibility of Iron-based Alloy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 397-403.

DOI: 10.61558/2993-074X.1592

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2004)04-0397-07

Fe 基合金钝化膜点蚀敏感性的电化学研究

李伟善*, 陈红雨, 袁中直, 李 红, 黄启明, 吕东生

(华南师范大学化学系, 广东 广州 510631)

摘要: 应用电位扫描、交流阻抗、电化学噪声等方法研究 Fe 及其合金在中性水溶液中钝化膜的形成过程、电子性质和点蚀敏感性以及不同微组织结构间的相互作用。结果表明:由 Mott-Schottky 关系式确定钝化膜的电子性质仅限于较窄的低电位范围;在较高电位下,电容倒数与电位的线性关系当归因于钝化膜厚度的变化;反映钝化膜缺陷的电子性质与合金的点蚀敏感性有关,钝化膜电子供给体浓度越高,点蚀倾向越强。钝化膜的电子性质受钝化膜形成电位、钝化剂种类以及合金的微组织结构影响;不同微组织结构之间存在相互作用,这种相互作用能够诱导缺陷较大的一方发生点蚀。铁素体与珠光体和/或马素体相互作用时,点蚀在铁素体形成和发展。

关键词: Fe 基合金;钝化膜;电子性质;点蚀敏感性

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

许多金属或合金之所以能够用作化工结构材料,主要是由于金属表面钝化膜的存在。认识金属钝化膜的形成机理,特别是钝化膜的点蚀敏感性,对如何能够有效使用金属或合金材料十分重要。因为点蚀的形成及其发展非常隐蔽,容易造成材料失效,设备损伤乃至环境的灾难性破坏。

Fe 基合金是最常用的合金材料,主要成分是 Fe,其中,加入少量合金元素主要是改善加工性能或者使其具备某些特殊的性质。关于 Fe 表面钝化膜的形成、结构和性质的研究已有许多报道^[1~3],并得到比较一致的认可。实验表明,Fe 钝化膜的主要成份是带有缺陷的 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,两者均为倒置的尖晶石结构。 Fe_3O_4 中,一半的 Fe(III) 占据四面体中心位置,另一半的 Fe(III) 和其他的 Fe(II) 占据八面体中心位置; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中,全部的 Fe 均为 Fe(III),晶格上有 1/9 的八面体是空缺的^[4]。因此可将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 看成是具有部分阳离子空缺的 Fe_3O_4 ,而 Fe_3O_4 则又可看成是掺杂了有晶间 Fe(II) 的缺陷 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。事实上, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 之间存在化学计量的连续性^[5]。Fe 钝化膜的缺陷包括晶间 Fe 离子、氧离子空格和铁离子空格。显然 Fe 钝化膜的缺陷将决定其耐蚀性。

点缺陷程度可用 Mott-Schottky 关系式描述,对

收稿日期:2004-01-30,修订日期:2004-03-23

* 通讯联系人, Tel: (86-20) 85211368, E-mail: liwsh@scnu.edu.cn

国家自然科学基金(20173018),教育部优秀青年教师资助计划项目(教人司[2002]40号)资助

$$n \text{ 型半导体: } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

$$p \text{ 型半导体: } \frac{1}{C^2} = - \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

式中, C 为氧化膜的空间电荷层电容, E 为外加电位, ε 为氧化膜的介电常数, ε_0 为真空介电率, e 为电子电量, N_D 和 N_A 分别为电子给予体和电子接受体浓度, E_{fb} 为平带电位, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度. 应指出, 采用式(1)和式(2)来阐释金属表面钝化膜的电子性质一直存在争议, 焦点在于空间电荷层电容的确定, 因为由实验测量的电容不仅与钝化膜的空间电荷量有关, 同时也随钝化膜层的厚度而变. 所以式(1)和式(2)成立的前提应当是电位变化时, 钝化膜层的厚度保持不变.

本文应用电位扫描、交流阻抗、电化学噪声等方法, 研究 Fe 基合金的电子性质及其点蚀敏感性, 首先确定 Mott-Schottky 关系适用的电位区间, 并探讨不同微组织结构相互作用下点蚀的形成和发展过程.

1 实验部分

1.1 电极的制备

Fe 电极由纯 Fe (Alfa, 99.95 %) 制备. Fe 基合金的材料组成 (wt %) 为: 0.47 C, 1.20 Mn, 0.15 Si, 0.05 P, 0.06 S, 0.40 Cu, 0.40 Ni, 0.15 Mo 和 0.19 V. 将金属 (Fe 或 Fe 基合金) 一端与铜线焊接再用环氧树脂密封, 留出另一端作工作面. 电极使用前, 工作面分别用粗细碳化硅砂纸 (至 1200 目) 打磨, 再依次用去离子和无水乙醇清洗. 电极的微组织结构用金相显微镜观察.

1.2 溶液

所有溶液均用去离子水和分析纯试剂配制. Fe 的阳极极化曲线和钝化膜的电容行为在硼酸盐缓冲溶液 ($H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$, pH = 8.4) 中测试. 钝化剂分别为 $NaNO_2$ 、 Na_2CrO_4 和 $NaHCO_3$, 实验前电极在相应的钝化剂溶液中预钝化 30min. 含氯离子溶液是在相应的钝化剂溶液中加入 NaCl 制成. 所有实验均在室温下进行.

1.3 电化学测量

电化学实验是在三电极电解池中进行, 大面积铂网电极作对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极. 恒电位/恒电流仪为 PGSTAT-30 (Autolab, Eco Chemie B. V. Company) 或 CMS300 (Gamry Instruments, Inc.), 电化学噪声测量用 AutoZRA. 3 (ACM) 零阻仪. 线性电位扫描速率 1mV/s. 交流阻抗测量频率范围 10 kHz ~ 1 mHz, 幅值 10 mV. 电化学噪声测量系列时间 250 s, 数据采集时间 0.5s. Mott-Schottky 测量频率为 1kHz.

2 结果和讨论

2.1 Fe 在中性溶液中的电容行为

图 1 是 Fe 电极在 0.136 mol/L 硼酸盐缓冲溶液中测得的阳极极化曲线. 如图可见, Fe 在近中性溶液中表现出活化-钝化金属行为. 当电位低于 0.76 V (图中 a 点) 时, 电极反应为

阴极还原过程;其后从 a 至 b (- 0.6 V) 为 Fe 的阳极活化区,并遵从 Tafel 关系,接着开始钝化,进入钝化区,钝化区电位处在 b' (- 0.46 V) 至 d (0.9 V) 之间,过了 d 处电位即属过钝化区. 阳极充电曲线、电位衰减曲线和交流阻抗实验分别表明^[6],在钝化区内,从 b 至 c (0 V) 的较高电流区,对应于钝化膜中 Fe(II) 氧化成 Fe(III),而低电流区(c 至 d 段)则相当于钝化膜增厚过程.

图 2 是由交流阻抗法测定的 Fe 在硼酸盐缓冲溶液中的钝化膜电容-电位曲线. 图中给出在 0 ~ 0.75 V 之间,电容倒数 C^{-1} 与电位 E 成线性关系,这一线性关系的产生可归因于钝化膜的增厚. 在 - 0.4 ~ 0 V 范围内, $C^{-1} \sim E$ 及 $C^{-2} \sim E$ 亦均呈线性关系,对此可认为是在该电位范围内钝化膜的厚度不发生变化,而此时的电容值又接近 1,故而 C^{-1} 和 C^{-2} 也都能保持近似为 1. 既然电容行为符合 $C^{-2} \sim E$ 线性变化,表明 Mott-Schottky 关系仅在此电位范围内适用. 又因为 $C^{-2} \sim E$ 的直线斜率为正,即该钝化膜的电子性质属 n 型半导体. 据式(1)计算,可得:在 0.3 V 下形成的钝化膜,其电子给予体浓度为 $1.13 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

2.2 钝化膜形成电位与点蚀敏感性

表 1 是 Fe 在 0.01 mol/L Na_2CrO_4 溶液中于不同电位下形成的钝化膜的电子性质和点蚀敏感性. 此处,电子性质由 Mott-Schottky 公式计算的电子供给体浓度表征,点蚀敏感性用电化学噪声分析方法确定,主要指标包括准点蚀速率和标准电流偏差^[7]. 从表 1 可知:钝化膜的形成电位越正,其电子供给体浓度越小,对点蚀越不敏感,即较高电位下形成的钝化膜具较高的稳定性.

2.3 钝化剂对点蚀敏感性的影响

表 2 给出 Fe 在含 0.5 mol/L NaHCO_3 或 0.1 mol/L NaNO_2 的钝化剂水溶液中,线性电位扫描及 Mott-Schottky 行为分析结果. 表中,钝化膜的电子性质由不含氯离子的溶液按 Mott-Schottky 公式计算的电子供给体浓度表征,钝化膜点蚀敏感性是在含有 0.1 mol/L NaCl 溶

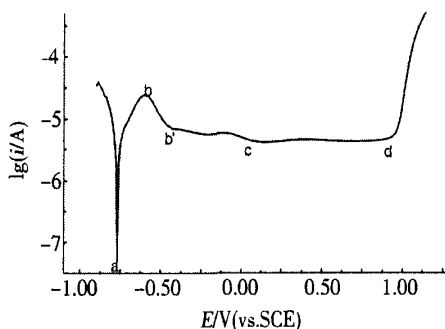


图 1 Fe 电极在 0.136 mol/L 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Polarization curve of iron electrode in 0.136 mol/L borate buffer solution scan rate :1 mV/s

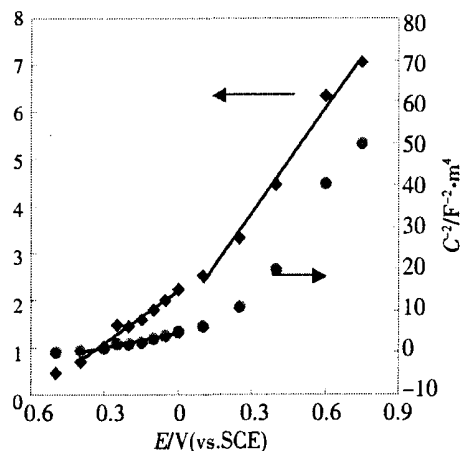


图 2 Fe 在 0.136 mol/L 硼酸钠溶液中钝化膜的电容-电位曲线

Fig. 2 Relationship between the capacitance of passive film formed on the iron in 0.136 mol/L borate buffer solution and the potential

液中,由阳极极化曲线测得的钝化膜破坏电位 E_b 与腐蚀电位 E_c 之差,即破坏极化值 ($E_b - E_c$) 来衡量的。

表 1 Fe 在 0.01 mol/L Na_2CrO_4 溶液中不同电位下形成钝化膜的电子性质与点蚀敏感性

Tab. 1 Electronic properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in 0.01 mol/L Na_2CrO_4 solution at different potentials

Formation potential / V (vs. SCE)	Donor density / 10^{-26} m^{-3}	Metastable pitting rate / s^{-1}	Standard current deviation / 10^5 mA cm^{-2}
- 0.45	4.4	33	2.4
- 0.2	2.5	21	1.7
0	2.1	15	1.3

表 2 Fe 电极由不同钝化剂形成的钝化膜电子性质和点蚀敏感性

Tab. 2 Electronic properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in solutions with different passivators, E_c : corrosion potential, E_b : broken potential

Passivator	E_c / V	E_b / V	$E_b - E_c$ / V	Donor concentration / m^{-3}
0.5 mol/L Bicarbonate	- 0.307	- 0.176	0.131	1.3×10^{27}
0.1 mol/L Nitrite	- 0.216	0.020	0.236	3.7×10^{26}

由表 2 可见,钝化膜的电子供给体浓度越大,点蚀越敏感。虽然亚硝酸盐的浓度 (0.1 mol/L) 只有碳酸氢盐 (0.5 mol/L) 的 1/5,但它形成的钝化膜的电子供给体浓度却比碳酸氢盐的约小一个数量级,因而具有较强的耐点蚀能力。这是因为:亚硝酸盐是一种氧化型钝化剂,由它形成的钝化膜含 Fe(II) 量相对较低,即电子供给体浓度较低;而碳酸氢盐为沉积型钝化剂,钝化膜中氧化物的形成主要依靠溶液中的溶解氧,当金属表面沉积了碳酸盐之后,处在氧化物中的 Fe(II) 就难于向 Fe(III) 转化,致使钝化膜中的 Fe(II) 浓度较高,故电子供给体浓度也较高。

2.4 微组织结构对点蚀敏感性的影响

图 3 是 3 种微组织结构,即珠光体、马氏体和铁素体在 0.01 mol/L Na_2CrO_4 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中记录的电化学噪声信号,表 3 列出三者的准点蚀速率和标准电流偏差。如表,3 种微组织结构的点蚀敏感程度依次为:珠光体 < 马氏体 < 铁素体。而其电子供给体的浓度则依次为:珠光体 < 马氏体 < 铁素体。以上原因似可解释为:铁素体的原子排列为体心立方晶体结构,而马氏体的原子排列为面心立方晶体结构,后者的表面原子排列比前者完整,因而能够形成较完整的钝化膜,珠光体是由 Fe_3C 和体心立方晶体结构的铁素体组成,其表面之所以能够形成比马氏体更耐点蚀性的表面钝化膜,当与 Fe_3C 存在有关,因为 Fe_3C 可能会减轻氯离子对钝化膜的作用。与铬酸盐相似,以碳酸氢钠作为钝化剂形成的钝化膜,不同的微组织结构同样呈现不同的电子性质和点蚀敏感性,图 4 是马氏体和铁素体电极在 0.5 mol/L NaHCO_3 + 0.1

mol/L NaCl 溶液中测得的阳极极化曲线. 显然, 此情况下铁素体对点蚀仍然比马素体敏感. 然而, 若使用较高浓度 ($>0.1\text{ mol/L}$) 的亚硝酸盐溶液, 却可在不同微组织结构的表面形成电子性质和点蚀敏感性大致相近的钝化膜^[8].

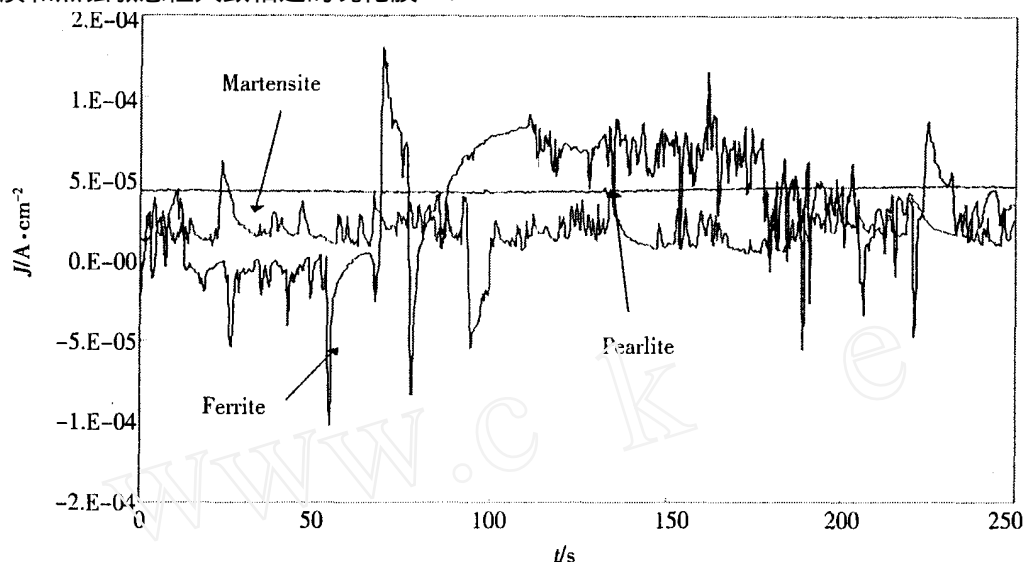


图 3 珠光体、马氏体和铁素体在 $0.01\text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的电化学噪声

Fig. 3 Electrochemical noises of pearlite, martensite and ferrite in $0.01\text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ solution

表 3 珠光体、马氏体和铁素在 $0.01\text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的点蚀敏感性和钝化膜电子性质

Tab. 3 Pitting susceptibility and electronic properties of pearlite, martensite and ferrite electrodes in $0.01\text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ solution

Microstructure	Pearlite	Martensite	Ferrite
Breakdown potential/ V	- 0.14	- 0.15	- 0.25
Standard current deviation/ mA/cm^2	1.4×10^{-6}	3.8×10^{-6}	3.0×10^{-5}
Metastable pitting rate/ s^{-1}	0.03	0.26	0.32
Donor density/ m^{-3}	6.3×10^{26}	8.0×10^{26}	1.2×10^{27}

2.4 不同微组织结构间的相互作用

图 5 给出珠光体和马氏体电极在 $10\text{ mmol/L NaNO}_2 + 1\text{ mmol/L NaCl}$ 溶液中耦合时, 用电化学噪声测得的电流和电位飘动信号, 测量方法为: 分别制作面积相同含单一微组织结构的上述两电极, 耦合串联在零阻电流仪上, 用参比电极记录耦合电位的变化.

由图 5 可看出,电流飘动是在一背景电流(约 $4.4 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下发生的,表明二种微组织结构之间存在耦合电流,正是这种耦合电流引发了点蚀较敏感的马氏体组织发生点蚀并加速发展. 实验还发现,如将电解液改为 $0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{CrO}_4 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液,则其耦合电流和电位飘动的背景电流均约接近图 5 的 2 倍,而且有不断升高趋势(图略). 此外如果耦合的二种微组织点蚀敏感程度差异较大,则其相互作用将更加明显. 以上结果和应用扫描微参比电极技术观测的结果一致^[9,10]

3 结 论

Fe 和 Fe 基合金的点蚀敏感性与其表面钝化膜电子性质有关,钝化膜的电子供给体浓度越高,点蚀倾向越强. Fe 和 Fe 基合金的点蚀敏感性及钝化膜的电子性质受钝化膜形成电位、钝化剂的种类和合金的微组织结构影响. 钝化膜形成电位越正,钝化膜越完整,点蚀倾向越小;在钝化膜形成过程中,若钝化剂有还原产物或以沉淀形式掺入钝化膜时,势必增加钝化膜的点蚀倾向;在珠光体、马氏体和铁素体表面形成的钝化膜,其点蚀敏感性存在差异,敏感程度依次为铁素体 > 马氏体 > 珠光体. 若将不同敏感性的二种微组织耦合由于相互作用而导致点蚀较敏感的组织发生点蚀.

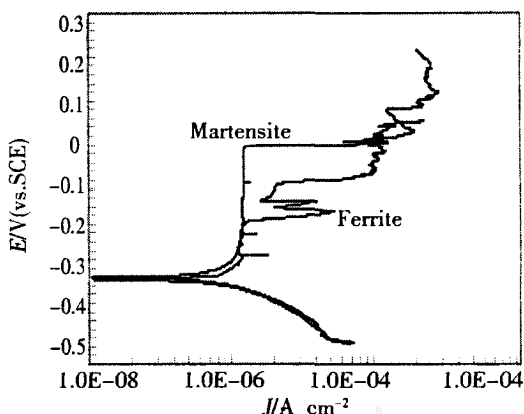


图 4 马氏体和铁素体电极在 $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的阳极极化曲线
Fig. 4 Anodic polarization curves of ferrite and martensite electrodes in $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol/L NaCl}$ solution

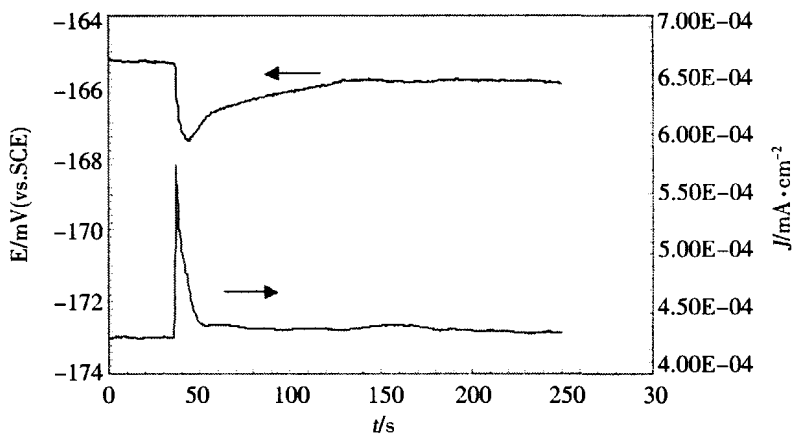


图 5 珠光体和马氏体电极在 $10 \text{ mmol/L NaNO}_2 + 1 \text{ mmol/L NaCl}$ 溶液中耦合时的电化学噪声

Fig. 5 Electrochemical noses recorded when coupling pearlite and martensite electrode together in $10 \text{ mmol/L NaNO}_2 + 1 \text{ mmol/L NaCl}$ solution

Electrochemical Investigations on Pitting Susceptibility of Iron-based Alloy

L I Wei-shan^{*}, CHEN Hong-yu, YUAN Zhong-zhi, L I Hong,
HUANG Qi-ming, L V Dong-sheng

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract : The formation process of passive film on iron and electronic properties and pitting susceptibility of an iron-based alloy are investigated by using linear potential sweep, alternative current impedance and electrochemical nose technologies. The relationship between reciprocal square capacitance and potential following the Mott-Schottky behavior is limited at a narrow range of low potentials. At higher potentials, linear relationship between reciprocal capacitance and potential is obtained, which is ascribed to the increasing thickness of the passive film with potential. The donor density of the passive film is influenced by the formation potential of the film, passivator and microstructure. The decrease in the formation potential of the passive film and the existence of reduced or deposited passivator can increase the donor density of the passive film and lead to low resistance to pitting corrosion. The high-to-low order of pitting susceptibility for the individual microstructure is ferrite > martensite > pearlite. There exists interaction between different microstructures with different donor density, which results in pitting initiation and propagation on the weak microstructure.

Key words : Iron-based alloy, Passive film, Electronic property, Pitting susceptibility

References :

- [1] Bojinov M, Laitinen T, Mkel K, et al., Conduction mechanism of the passive film on iron based on contact electric impedance and resistance measurements[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: B 243.
- [2] Diez - Perez I, Gorostiza P, Sanz F, et al., First stage of electrochemical growth of the passive film on iron [J]. J. Electrochem. Soc. 2001, 148: B 307.
- [3] Krishnamurthy B, White R E, Ploehn H J. Simplified point defect model for growth of anodic passive films on iron[J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 3 375.
- [4] Wells A F. Structural Inorganic Chemistry[M]. Oxford: Carendon Press, 1984.
- [5] Rees E E, Ryan M P, McPhail D S. An STM study of the nanocrystalline structure of the passive film on iron[J]. Electrochem. Solid - State Letters, 2002, 5: B21.
- [6] Li W S, Cai C Q, Luo J L. Chronopotentiometric responses and capacitance behaviors of passive film formed on iron in borate buffer solution[J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151, B 220.
- [7] Li W S, Luo J L. Electronic properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in chromate solution[J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1: 349.
- [8] Li W S, Luo J L. Uniformity of passive films formed on ferrite and martensite by different inorganic inhibitors[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1 695.
- [9] Li W S, Cui N, Luo J L. Pitting initiation and propagation of hypoeutectoid iron - based alloy with inclusions of martensite in chloride - containing nitrite solutions[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 1 663.
- [10] Li W S, Luo J L. Pitting corrosion induced by the interaction between microstructures of iron - based alloy in chloride - containing solution[J]. J. Mater. Sci. Letters, 2002, 21: 1 195.