

文章编号:1671-6833(2009)01-0070-05

不锈钢点蚀花边盖脱落与稳定生长

孙道明, 蒋益明, 高娟, 项秋伟, 龚佳, 李劲

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 不锈钢在含 Cl^- 的溶液中常萌生表面呈多孔花边盖状(Lacy cover)蚀孔,在花边盖下的蚀坑内表面隐藏着不断侵蚀,这种有趣的点蚀常加剧材料的失效.采用精细 316 ss 微电极面积调控形成单一点蚀孔来研究点蚀,获得其点蚀发展的动力学数据,根据 Fick 扩散定律可知点蚀稳定生长条件为蚀坑内电流密度(i)与深度(a)之积存在一个点蚀稳定范围.并用新的超声电解池证实花边盖对亚稳态点蚀的生长作用.

关键词: 不锈钢;点蚀;超声波

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

0 引言

20 世纪 90 年代,中国不锈钢表观消费量年均增长率达到 17.73%,2001 年中国的不锈钢消费量已经跃居世界第一.据英国商品统计机构(CRU)数据显示,2008 年世界不锈钢产量与 2007 年同比有望增长 8.6,其中一半以上增量来自中国.然而不锈钢的基础研究跟不上发展需求,大多数优质不锈钢只能依靠进口,因此近年对不锈钢研究工作日趋紧迫.不锈钢在许多介质中都具有良好的抗腐蚀性能,然而在某些侵蚀性的溶液中,如含有 Cl^- 离子的溶液,常发生危害性的局部阳极溶解形成点蚀.点蚀作为不锈钢中最常见的腐蚀形式之一,其特点是隐蔽性极强、破坏性极大,因而需要深入研究其发生、发展机理.

不锈钢点蚀的因素有:温度、阳极电位和溶液介质等.通行的电化学评价不锈钢耐点蚀性能常基于某种溶液获取其发生稳态点蚀的温度值(临界点蚀温度, CPT)或电位值(点蚀破裂电位, E_b).在温度低于 CPT 或者电位低于 E_b ,能观察到大量的萌生、发展和再钝化的点蚀(亚稳态点蚀, Meta-stable pitting),而没有稳态点蚀出现^[1-3].点蚀的尺寸为微米级,其特征电流也是 μA 级,萌生位置和数量又难于把握^[4].因而真实的单一点蚀的动力学研究很少,因此国外大多数工作集中在人工点蚀或者点蚀数据模拟研究^[5-7].

作者采用微工作电极电化学恒电位法纪录了不锈钢表面单一的亚稳态/稳态点蚀生长动力学.根据动力学数据确定了点蚀的稳定转变条件,并用新设计的超声波电解池验证这一转变条件.

1 试验方法

试验用 316 不锈钢成分的质量分数(%)为: C 0.024, Cr 16.85, Ni 14.43, Mn 1.15, Si 0.5, P 0.006, S 0.005, Mo 2.50,余量为 Fe.试样经过 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理 30 min 以确保依据 ASTM 262 a 标准在 10% 草酸测试无敏化.不锈钢试样在无水乙醇中超声清洗 10 min 除油后逐级打磨至 1200# SiC 砂纸,再经过 2.5 μm 金刚石研磨膏抛光.电化学测试采用标准三电极体系,在 1M NaCl 溶液中进行,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为前述不锈钢片.试样连接导线经环氧树脂镶嵌绝缘,缝隙用硅胶封口防止缝隙腐蚀.试样在试验前用去离子水清洗.

按照 ASTM 标准在 750 mV(vs. SCE)定义的电流密度突变为所定义的 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时温度为 CPT,试验采用的 316 不锈钢经过测试 $\text{CPT} = 16 \pm 1$ $^{\circ}\text{C}$.分别在低于 CPT (14 $^{\circ}\text{C}$) 和高于 CPT (18 $^{\circ}\text{C}$),工作电极在 1M NaCl 中开环静置 400 s 后,用恒电位法记录亚稳态和稳态点蚀电流暂态.亚稳态和稳态点蚀试样工作面积控制为约 0.05 cm^2 ,且稳态点蚀试验在测试后金相观察多

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50701010)

作者简介:孙道明(1980-),男,江西人,复旦大学博士研究生,主要从事不锈钢点蚀方面的研究工作.

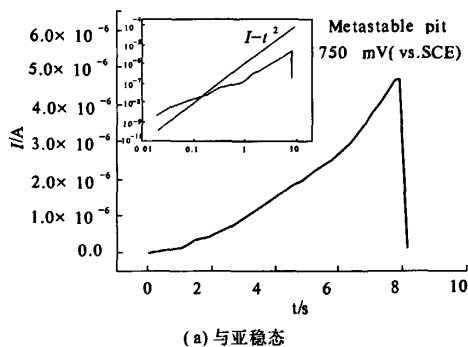
于一个蚀孔,动力学数据无效.分别在标准电解池和设计的超声电解池中测量动电位极化曲线,试样面积为 1 cm^2 ,以点蚀电流达到 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位为点蚀破裂电位,回扫电流达到 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位为再钝化电位.

经电化学测试的亚稳态和稳态点蚀形貌用光学显微镜和SEM观察,点蚀孔表面覆盖的花边盖(Lacy cover)用超声波去除后用光学显微镜聚焦法测试蚀孔深度.

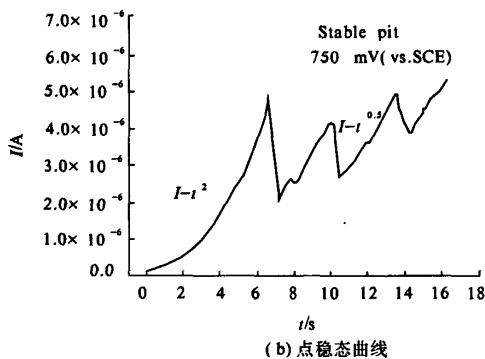
2 结果与讨论

2.1 亚稳态点蚀与稳态点蚀电流暂态

低于CPT,恒电位法测试不锈钢表面观察到亚稳态点蚀.经历几微秒到几秒钟的短暂发展后又立即再钝化.因此控制好工作电极的面积进行恒电位测量可以观察到一系列的单一亚稳态点蚀暂态.图1为在 $14\text{ }^\circ\text{C}$ 的 1 M NaCl 阳极电位为 750 mV (vs. SCE) 获得的亚稳态电流暂态.每个电流峰对应着一个可能的亚稳态点蚀.亚稳态点蚀电流峰随着阳极电位或随温度升高而增大.点蚀暂流分布从纳安到微量级.由图1中提取单个



(a) 与亚稳态



(b) 点稳态曲线

图2 在 1 M NaCl 溶液中恒电位法测试的电流暂态

Fig.2 Metastable pitting current transient at $14\text{ }^\circ\text{C}$

态电亚稳态点蚀都是开口蚀坑,点蚀坑内壁有底切形貌.而且阳极电位或者温度越高点蚀越开口^[3].稳态点蚀都覆盖多孔的金属花边薄层(Lacy cover),且花边盖经过超声波清洗之后很容易脱落成一个开口蚀孔.典型的亚稳态和稳态点蚀的蚀孔形貌如图3示,图3(b)右上角为稳态点蚀超声波去除点蚀花边盖的蚀坑.

2.2 亚稳态与稳态点蚀生长动力学

点蚀一旦萌生,蚀孔内金属的溶解阳离子富集,而阳离子水解使蚀孔内的溶液环境酸化,加剧了内壁金属的溶解,这一过程称为自催化过程^[8].因此,点蚀生长是维持点蚀内部金属溶解

亚稳态点蚀暂态数据见图2(a),其中电流时间明显呈 t^2 关系,图2(a)左上角的双对数坐标图更清楚的显示了这一关系.点蚀初期 I 偏离 t^2 关系主要是因为尺寸较小的蚀孔电流受到仪器背底影响.稳态点蚀暂态初期电流-时间关系也呈二次方关系,然而电流经历一次突降之后, $I-t$ 关系变为 $t^{0.5}$,见图2(b).

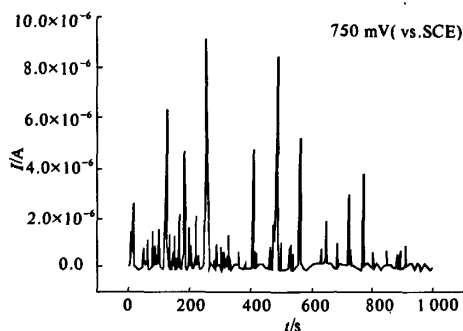


图1 1 M NaCl 溶液中亚稳态点蚀暂态,
 750 mV (vs. SCE) , $14\text{ }^\circ\text{C}$

Fig.1 Metastable pitting events observed on 316 SS held at 750 mV (vs. SCE) in 1 M NaCl , $14\text{ }^\circ\text{C}$.

产生的阳离子与蚀孔内部离子通过蚀口扩散出蚀坑的动态平衡.

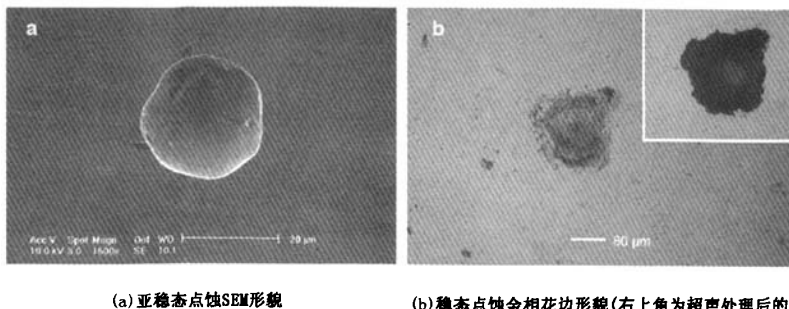
Pistorius等^[9]证实大多数开口点蚀符合修正的一维菲克扩散.半球形开口点蚀稳态扩散速率为

$$\frac{dm}{dt} = 3aD\Delta C \quad (1)$$

式中: a 为点蚀半径; m 为离子的摩尔量; D 为扩散系数, ΔC 为蚀孔内表面与外部体溶液的浓度差.代入 $\frac{dm}{dt} = I/nF$ 和 $I = 2\pi a^2 i$ 可以得到

$$D\Delta C = (2\pi/3nF)ia \quad (2)$$

式中: F 为法拉第常数; n 为金属离子的平均价态;不锈钢中主要为 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 的溶解; n



(a) 亚稳态点蚀SEM形貌

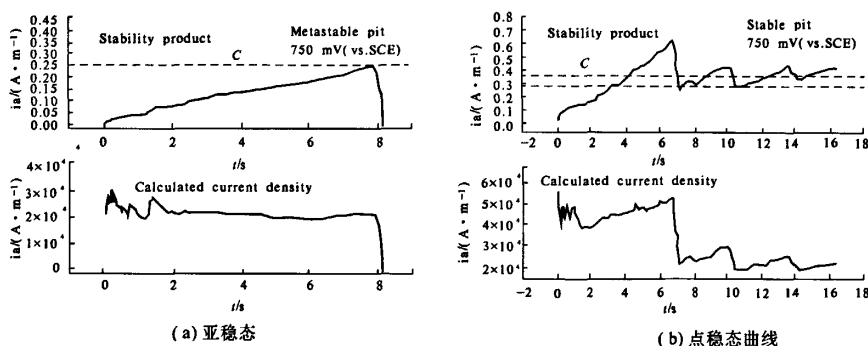
(b) 稳态点蚀金相花边形貌(右上角为超声处理后的蚀孔)

图3 点蚀表面形貌

Fig.3 Pits morphology formed on 316 SS

约为 $2.2^{[9]}$. 假设体溶液中的金属盐浓度为 0, 则 ΔC 为点蚀孔内表面与本体溶液的浓度差. Gaudet 等^[10]指出阳极金属盐浓度要大于饱和氯化物浓度(C_{sat})的 75% ~ 80% (C^*)才能维持点蚀的高速溶解, 反之钝化. 因此点蚀的稳定生长存在一个盐溶液的浓度范围——大于临界溶度小于饱和溶度. 根据 Moayed^[2]等的结果外推可得开口点蚀的稳定生长满足的条件范围(图4的虚线). 亚稳态和稳态点蚀生长初期都经历相同的 $I-t$ 关系, 然而亚稳态点蚀稳定积 ia 却不能达到维持生长的稳定值, 原因可能是亚稳态点蚀表面覆盖层的机械破裂导致点蚀的再钝化^[11]. 稳态点蚀生长初期阶段也需要扩散阻挡点蚀帽, 一旦点蚀稳定积达到可维持生长的稳定值, 即使点蚀没有扩散阻挡层也能持续生长, 因而经常能观察到稳态点蚀典型不完整点蚀花边盖. 尽管实际点蚀尺寸常偏离半球型, 但是即使亚稳态点蚀真实直径与计算

点蚀直径之间为最大的比值 $1.22^{[9]}$, 阳极电流计算蚀孔内表面积与真实内面积相差仅 5%. 因而可以假设点蚀以半球形生长, 由阳极电流计算蚀孔内电流密度和点蚀稳定积与时间关系. 图4(a)为图2(a)亚稳点蚀电流暂态计算的电流密度(i)和点蚀稳定积曲线. 计算点蚀电流密度是一个常数, 表明点蚀一旦发展内部就形成了相对稳定的溶液条件, 而点蚀稳定积则随时间增加而增大, 但是点蚀未能达到稳定条件就发生再钝化. 再钝化之前经历了一个电流突然增大暂态. 这种电流突增应该对应着点蚀花边盖的脱落. 图4(b)为图2(b)中稳态点蚀的电流-时间关系计算的蚀孔电流密度和点蚀稳定积. 在点蚀初期电流密度也是一个常数, 然而在拐点之后, 点蚀电流密度随时间增加而降低. 此时计算的稳定积在两条稳定条件虚线所示的范围内波动.



(a) 亚稳态

(b) 点蚀态曲线

图4 点蚀稳定积和电流密度曲线

Fig.4 Metastable pitting current density and stability product

2.3 亚稳态与稳态转变模型

前面已经知道点蚀发展过程中, 亚稳态点蚀都是开口的, 稳态点蚀都呈花边盖形貌, 而有研究^[9]表明大的亚稳态点蚀在再钝化之前也存在

花边形貌. 这就意味着点蚀在再钝化之前经历了一个点蚀覆盖花边盖的脱落. 花边盖的脱落点蚀呈现开口, 点蚀的扩散阻挡层消失. 点蚀稳定积没有达到稳定条件, 点蚀坑深度还不足以维持金属

盐溶液浓度,离子向外扩散的速率大于点蚀坑内电极反应的速率,因此点蚀由于内部侵蚀性环境的稀释而立即再钝化。但是为什么会在某个温度或者某个电位之下发生花边盖脱落,反之则能保留。我们基于以下几点提出一个花边盖脱落机制。

(1)早期点蚀萌生后在表面形成刺穿的金属残余盖,蚀坑内部的腐蚀条件由于这种蚀孔的封闭性,容易产生底部含有金属盐膜的状态(或者盐溶液浓度 C 大于饱和盐浓度的75%)。

(2)当点蚀发展到一定程度,可能会发生花边盖的脱落成为开口点蚀,而没有达到临界尺寸的开口点蚀是不稳定的。

(3)半球型点蚀生长为阳极扩散控制,靠近点蚀口附近的金属表面由于扩散距离短容易再钝化。同理,界面的离子浓度要低于底部的离子浓度。

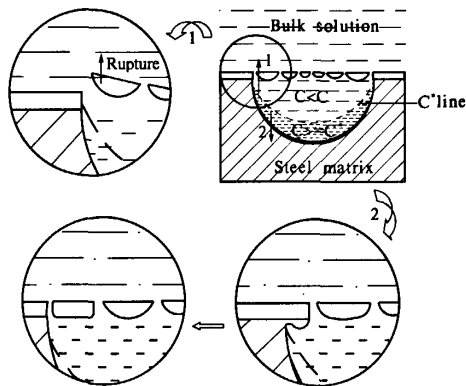


图5 点蚀花边盖的脱落机制
Fig. 5 Schematic illustration of the rupture of pitting lacy cover

图5中的点蚀花边盖脱落机制中,在残余金内部,属盖点蚀溶液的浓度梯度分布应该存在一条临界线 C^* 。点蚀内表面低于临界线的位置发生侵蚀,高于临界线的位置钝化。由于点蚀发展都是

向碟型发展,一旦达到点蚀临界尺寸,低于CPT温度的条件下点蚀内的金属盐溶液临界线 C^* 上升,点蚀口的钝化区域缩小而不足以维持点蚀花边盖,最后造成花边盖的脱落。而温度高于CPT,较高离子扩散速率,使得点蚀口的钝化区域维持,而在点较蚀口更低的部位进行底切,然后在点蚀坑外周刺穿金属表面形成新的一圈小孔。如此过程反复就产生了实际观察的多孔花边盖状点蚀形貌。

电位对于不锈钢点蚀的发展过程中一般只对点蚀坑内的电极反应速率有贡献。因此在低于CPT的温度,只在过钝化电位发生过钝化腐蚀,这种情况下由于阳极电位高于过钝化电位,点蚀在完全开口的情况下也能进行。这是因为在高电位下阳极反应产生的离子足以平衡扩散离子。

2.4 超声极化曲线

动电位极化曲线评价点蚀过程中金属总体表面电流密度(i_s)高于 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位称点蚀电位($E_{b,10}$),电位回扫时点蚀电流降低到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位称再钝化电位($E_{rp,10}$)。标准电解池中的极化曲线评价出的两个电位之间有几百mV的差异,见图6(a), $E_{b,10} = (415 \pm 10) \text{ mV}$, $E_{rp,10} = (125 \pm 20) \text{ mV}$ 。这种差异可以解释为点蚀花边盖阻碍点蚀坑内部的溶液扩散稀释,使得点蚀在较 $E_{b,10}$ 更低的电位下也能维持内部的溶液条件。超声波可以将前期产生的花边快速去除,因此就能获得和在低于CPT情况下的过钝化点蚀电位回扫特征一致的曲线——过钝化点蚀的电位和再钝化电位重合。图6(b)即是在我们新设计的超声波电解池中进行动电位回扫曲线,电解池结构详见文献[8]。试验结果证明开启超声波可以在1s之内去除点蚀坑表面的花边盖。因而电位回扫过程中多次开启超声波,花边脱落成开口点蚀在电位回扫过点蚀电位之后就立即钝化。

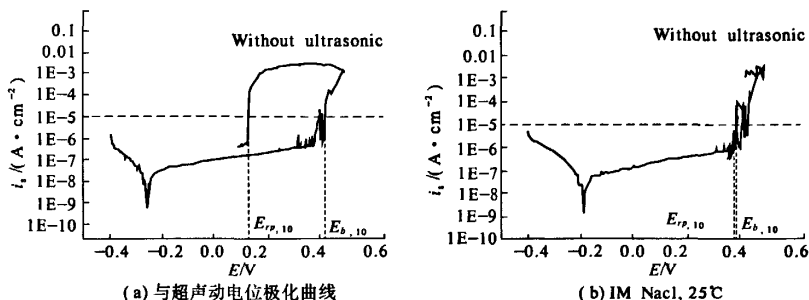


图6 标准动电位极化曲线
Fig. 6 Typical cyclic potentiodynamic polarization curves

3 结论

不锈钢在含氯离子的溶液中常萌生表面呈多孔花边盖状(lacy cover)蚀孔,而在花边盖的下面隐藏着蚀坑内表面不断侵蚀.根据稳态扩散方程,点蚀稳态生长条件可以用点蚀孔内表面阳极电流密度与点蚀深度之积(点蚀稳定积 i_a)来描述.根据点蚀动力学和点蚀形貌分析提出了点蚀花边盖脱落模型,解释CPT超声波电解池中的动电位极化曲线结果证实了点蚀花边盖对点蚀稳定的作用.

参考文献:

- [1] FRANKEL G S, STOCKERT L, HUNKELER F, et al. Metastable pitting of stainless steel [J]. Corros., 1987, 43: 429 - 436.
- [2] MOAYED M H, NEWMAN R C. The relationship between pit chemistry and pit geometry near the critical pitting temperature[J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(8): B330 - B335.
- [3] MOAYED M H, NEWMAN R C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature[J]. Corros. Sci., 2006, 48: 1004 - 1018.
- [4] RYAN M P, WILLIAMS D E, CHATER R J, et al. Why stainless steel corrodes[J]. Nature, 2002, 415(14): 770 - 774.
- [5] ERNST P, NEWMAN R C. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics[J]. Corros. Sci. 2002, 44: 927 - 941.
- [6] ERNST P, NEWMAN R C. Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition[J]. Corros. Sci. 2002, 44: 943 - 954.
- [7] SUTER T, WEBB E G, BOHNI H. Pit initiation on stainless steels in 1 M NaCl with and without mechanical Stress [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(5): B174 - B185.
- [8] FRANKEL G S. PITTING Corrosion of metals[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(6): 2186 - 2198.
- [9] PISTORIUS P C, BURSTEIN G T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability [J]. Phil. Trans. R. Soc. London, 1992, 341: 531 - 559.
- [10] GAUDET G T, MO W T, TESTER T A, et al. Mass transfer and electrochemical kinetic interactions in localized pitting corrosion [J]. AIChE J., 1986; 32: 949 - 958.

The Relationship between the Rupture of Pitting Cover and Stability Transition on Stainless Steel

SUN Dao-ming, JIANG Yi-ming, GAO Juan, XIANG Qiu-wei, GONG Jia, LI Jin

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Concerning pitting corrosion on the stainless steel, a lacy cover is produced in chloride solution, and under which the aggressive pitting anolyte undercuts the inner pits wall. The metastable and stable pitting current transients were recorded on small 316 SS working electrode by electrochemical potentiostatic measurements. Therefore, the pit stability product is the product of anodic current density and depth, i_a , which for an open cavity can be calculated for the evaluation of pitting stability. Analysis of the diffusion yields a critical value of i_a , below which the pit is metastable and repassivates finally, and above which the pit could develop stably. The results, which are determined by ultrasonic cyclic potentiodynamic polarization measurements, provides an experimental evidence for the effect of lacy cover on the pitting stability.

Key words: stainless steel; pitting corrosion; ultrasonic