

# 金属腐蚀与防护机理研究中的现代 电化学新方法

林昌健 田昭武

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室)

**[摘要]** 本文探讨了现代电化学技术在金属腐蚀与防护研究中的地位和学术意义,介绍了几种重要的现代电化学研究方法的发展、达到的水平及其在金属腐蚀与防护基础研究中的应用,并介绍了我们的研究进展与成果。

随着我国国民经济的发展和科学技术的进步,材料腐蚀的严重危害性越来越受到广泛的重视和共识。国家科委和国家自然科学基金会先后组织了两次有关重大项目的研究,在金属腐蚀与防护的基础研究中的若干科学前沿课题取得了重大进展,为我国腐蚀与防护科学研究赶超世界先进水平打下了很好的基础。我们在国家自然科学基金资助下,探讨了现代电化学技术在金属腐蚀与防护研究中的地位和学术意义。本文介绍了有关课题的进展和成果,几种重要的现代电化学研究方法的发展建立、达到的水平及其在金属腐蚀与防护基础研究中的应用。

## 一、课题意义

在绝大多数环境条件下,金属的腐蚀本质是一种电化学传荷过程。这意味着,金属腐蚀与防护的研究离不开电化学技术,腐蚀科学的发展在很大程度上依赖于电化学科学研究的进展和应用。传统电化学研究方法,包括稳态法、暂态法及交流阻抗技术等<sup>[1]</sup>是以整个电极为研究对象,以电信号为激励和检测手段,因此只能获得整个电极体系的宏观信息,该信息往往是间接、统计平均和非微观的。单纯的电化学研究方法已难以对许多复杂的腐蚀体系进行直接的、微观的或微区的深入研究。传统电化学技术已面临着新的挑战 and 突破。

当今,各种微区电化学技术、现场(in situ)电化学光谱技术、准现场或非现场(ex situ)能谱技术以及计算机技术等已在金属腐蚀研究中广泛应用,金属/溶液界面研究已深入到微区和分子的水平<sup>[2,3]</sup>,新一代的电化学研究方法开始在金属腐蚀与防护机理的深入研究中发挥重要作用。电化学新技术还在不断地发展,其理论和实验方法也在不断完善。已有的新技术已提供了许多有关金属腐蚀机理前所未有的宝贵研究信息和见解。显然,这些电化学新技术的发展和应用,对于深入研究金属的腐蚀机理,推进腐蚀科学的进展将产生深远的影响。

由此,我们必须瞄准国际上腐蚀电化学研究方法的最高水准和发展趋势,在对传统电化学方法进行深入研究、创新和应用的同时,还应该特别注重发展建立若干微区的和微观的研究方法及测量系统。这对于在微区和分子水平上研究腐蚀机制是不可缺少的,并将为我国深入开展金属腐蚀和防护机理的研究提供新一代强有力的研究方法。

本文于1992年8月5日收到。

## 二、课题进展

### 1. 微区电位和电流密度分布测量系统<sup>[4-6]</sup>

扫描微电极测量金属表面微区电位和电流密度分布是研究金属局部腐蚀的一种直接而有效的电化学方法,可测得金属/溶液界面电化学不均一性、钝化膜局部破坏的敏感位置和局部腐蚀阴阳极区电化学行为等重要信息。我们的工作是在全面评述了目前国际上利用扫描微电极测定金属表面电位分布的各种方法利弊基础上,从理论上分析了基本原理和技术关键,并结合运用了各种现代技术,对扫描微电极测量的仪器方法进行了系列研究。

主要工作有:(1)研制了内外径小到数微米,内阻较低,电化学性能良好的 Ag/AgCl 微参比电极;(2)设计制造了高精度、高稳定并具有两种扫描方式的自动扫描机械装置;(3)研制了自动同步扫描的控制电路和驱动电路;(4)与计算机联接,配合所设计的软件控制实验过程、数据采集及实验结果的显示记录,实现了金属表面微区电位分布测量的自动化。与国外其它方法比较,具有测量微区信号灵敏度和分辨率高,抗干扰能力强,测量效率高,各种电位分布图形直观清晰等特点。

在研制成功 WF-I, WF-II, WF-III 型微区电位分布测量系统的基础上,又研制了 WF-IV 型微区电位分布测量系统。WF-IV 型是积多年研制和使用经验,并结合了计算机技术的新成果。新型系统与 286 计算机联机并建立了新软件系统,使功能更全,适用性更强,性能更高,图象显示数据存储等进一步改善。微区电位分布测量系统通过专家鉴定,评为国内首创,达国际先进水平,并已推广到全国高校、中国科学院及大型企业的研究所用于科学研究,对促进国内腐蚀科学微区电化学研究作出一定贡献。

应用所建立的微区电位分布测量系列仪器,研究了金属材料不同形式的局部腐蚀行为,取得的重要进展有:跟踪检测了不锈钢局部腐蚀的发生发展的过程,观测到表面蚀点间相互竞争保护的消长行为;着重研究了不锈钢点腐蚀发生的早期过程,获得重要新信息,提出“不稳定微点腐蚀”的新概念;当不锈钢发生应力腐蚀开裂、晶间腐蚀及缝隙腐蚀时,测得表面各种不同形式的电位和电流密度分布图;研究了在外力作用下表面电位的前驱效应及应力腐蚀开裂的早期过程;考察了不锈钢焊缝选择性腐蚀的电化学行为;研究了缓蚀剂在金属表面的局部吸附及缓蚀机理等。

### 2. 金属/溶液界面二维方向离子浓度分布测量方法<sup>[7]</sup>

Cl<sup>-</sup> 离子是导致金属局部腐蚀最为重要的环境因素,在局部腐蚀的发生发展过程,扮演着极为重要的角色。考察并澄清 Cl<sup>-</sup> 在界面的微区化学行为是研究金属局部腐蚀最为关键的课题之一。当前已提出的各种有关点腐蚀发生机理模型,均首先试图解释 Cl<sup>-</sup> 在金属/溶液界面的特殊作用。现场直接测得 Cl<sup>-</sup> 在金属/溶液界面微区分布,对于深入认识点腐蚀发生过程的机理至关重要。目前国内外尚无任何方法可在腐蚀现场测量金属/溶液界面二维方向 Cl<sup>-</sup> 浓度分布。

我们发展了具有微米分辨率的固膜和液膜微 Cl<sup>-</sup> 复合电极作为扫描微传感器,并配合改型的微区电位分布测量系统,考察了这两种微复合电极作为传感器现场测量金属腐蚀体系表面二维方向微区 Cl<sup>-</sup> 浓度分布的可行性。结果表明,研制的复合微 Cl<sup>-</sup> 电极可敏感检测金属/溶

液界面  $\text{Cl}^-$  浓度分布,从而有可在腐蚀现场测得金属/溶液界面  $\text{Cl}^-$  浓度的二维分布,观测  $\text{Cl}^-$  在界面的局部吸附、局部累积及其对金属钝性的局部破坏的微区动态行为,克服了非现场探针技术测量金属表面  $\text{Cl}^-$  分布的诸多误差,为局部腐蚀机理的研究提供了强有力的直接手段。

利用复合微  $\text{Cl}^-$  电极并配合微区电位分布测量系统,研究了 18/8 不锈钢在发生点蚀过程中,  $\text{Cl}^-$  在金属/溶液界面的微区行为。结果发现,在电场作用下,  $\text{Cl}^-$  向阳极区迁移累积,造成金属/溶液界面微区  $\text{Cl}^-$  浓度的不均匀分布。由于金属相表面固有的或动态的不均一性和缺陷的存在,使得表面电位分布呈不均一分布,可促使  $\text{Cl}^-$  在局部位置累积,可能形成  $\text{Cl}^-$  岛,这是诱导点蚀发生的重要原因之一。此外,  $\text{Cl}^-$  还在点腐蚀活性区域累积,也是维持点蚀的继续发展不可缺少的条件。我们首先在腐蚀现场获得有关  $\text{Cl}^-$  局部累积的直接实验信息,这对于认识局部腐蚀的发生发展机理很有帮助。

### 3. UV/V 现场光谱电化学联用测量系统<sup>[8,9]</sup>

传统电化学测量的电参数是电流、电位、电量等,这些参量只能反映体系大量电子的宏观行为。金属腐蚀电化学界面许多重要信息,如表面离子、原子或分子组成、浓度、运动状态、几何结构、电荷分布、价电子能级结构等,均可通过测量在光和电场扰动下的光学和电学响应而获得。电化学调制紫外可见反射光谱、光电流谱和光阻抗谱属紫外可见区的现场光谱电化学方法,可提供多方面重要的微观信息,但它们各有优缺点。如调制光谱可提供界面结构,表面氧化、钝化、吸附等分子水平的信息,且灵敏度高、响应快、测量简易,但谱图的解释比较困难;光电流谱可提供表面钝化膜电子能级结构、光电性质等信息,但表面光作用的量子效率难以准确计算;光阻抗谱对于研究钝化膜能带深能级结构和表面态具有特殊的能力。

我们的研究综合了电化学调制紫外可见反射光谱、光电流谱和光阻抗谱不同谱学方法的优点,它们处于相近频段光谱,测量系统的许多重要部分均可共用。基于这一思想,设计建立了联用测量系统,使它们相互结合,互为补充,获得多方面可靠的分子水平相关参数,以利于数据的相互关联和解释。联用系统具有多种现场光谱电化学测量功能,可更有效地研究电极界面和表面现象,如金属的钝性、腐蚀与缓蚀过程的吸附以及钝化膜的破坏等。

该测量系统由微机控制,设计组装了计算机接口控制电路和电位、电流控制电路,具有较为丰富的控制及数据处理软件。系统可进行光波长扫描和光子能量扫描,控电位和控电流测量,并具有基底电流补偿和电流程控放大的功能,可测量电极电流的微小变化。数据处理软件有:基于线性近似理论公式的电化学调制反射光谱的处理软件,部分光电流谱理论公式软件,电化学交流阻抗数据分析软件,谱图分析软件等。多种谱学技术综合使用的联用光谱,在国际上是一种创新。

应用该系统对金属电极的钝化,氧的吸附,表面化学修饰电极等进行了研究,已获得不少重要的研究信息。

### 4. 激光扫描微探针光电流谱测量系统<sup>[10,11]</sup>

70年代以来,半导体光电化学理论迅速发展,日臻完善,光电流谱已成为一种崭新的电化学技术。光电流谱技术有可能提供有关钝化膜厚度,能带结构,电子导电性,晶体结构,膜的消长,膜的局部破坏以及表面物理化学处理或缓蚀剂对膜性能的影响等<sup>[8]</sup>重要信息。一般的光电

流谱光源束斑较大且不能扫描,只能测量被研究系统的平均光电行为。激光扫描微探针光电流谱是利用激光聚焦扫描和图象处理系统,给出具有二维空间分辨的微区光电流图谱,除了可获得上述诸多重要信息外,还可用于研究金属钝化膜/溶液界面的不均一性、钝化膜的物理或化学缺陷分布及其与钝化膜局部破坏的关系,并可考察局部腐蚀的早期过程机理,是现场表征钝化膜微区光电性质的最新研究技术。

激光扫描微探针光电流谱测量系统是由氩离子激光器、高精度 X-Y 二维扫描控制装置、高性能光路聚焦系统、微电流检测器、计算机接口电路及 286 微机系统等组成。系统微区空间分辨率可低至  $1\mu\text{m}$ ,具有灵敏度高、适应性强、图象处理直观清晰、自动化程度高等特点。测量系统的总体性能和功能均达到国际先进水平。

利用该系统已获得不少有关半导体电极微区光电性质,金属钝化膜的缺陷分布以及光腐蚀过程等重要信息。激光扫描微探针光电流谱对铁和铁基合金钝化膜性质及其局部破坏、局部腐蚀的诱发等研究还正在进行。

### 三、展 望

上述若干新的研究方法和相应测量系统的研制建立,学术水平高,科学意义大。该系统结合了现代计算机软硬件技术、光学、机械自动化、电子学和电化学的新成果,具有明显特色,填补了国内在电化学新研究方法上的诸多空白,达到国际先进水平,有的已处于国际领先地位。这些新方法的建立投入较大,只能在国家科学基金的多方资助下才得以顺利完成。可以预见,新方法的开拓和应用,对于促进我国腐蚀研究深入到微区和分子水平将具有深远的学术意义。

此外,电化学现场红外光谱,激光拉曼光谱,特别是电化学现场表面增强拉曼散射光谱,已成为在分子水平上表征金属/溶液界面的电化学过程最为有效的新技术。电化学现场扫描隧道显微镜则可从原子级分辨尺度上表征伴随着电化学过程电极界面的微观形貌。这些新方法的建立及其在电化学科学研究中的应用,已有了令人瞩目的进展<sup>[2,3]</sup>,并开始应用于金属腐蚀与防护基础研究,获得成功,从而可能使腐蚀科学中许多重大课题面临新的突破。

### 参考文献

- [1] 田昭武, 电化学研究方法, 科学出版社(1985)。
- [2] 田昭武等主编, 电化学实验方法进展, 厦门大学出版社(1988)。
- [3] 林仲华等编著, 电化学中的光学方法, 科学出版社(1990)。
- [4] 田昭武, 林昌健, 卓向东, 扫描微电极法测定金属表面微区电位和电流密度分布, 中国腐蚀与防护学报, 2(1982)4。
- [5] 林昌健, 卓向东, 田昭武, WF- I 型微区扫描电位分布测定仪, 厦门大学学报, 24(1985)457。
- [6] 卓向东, 林昌健, 田昭武, 微机控制测定微区腐蚀电位分布, 中国腐蚀与防护学报, 5(1985)277。
- [7] 林昌健, 金属表面微区  $\text{Cl}^-$  浓度分布的现场测量, 腐蚀科学与防护技术(A 辑), 4(1992)35。
- [8] 林昌健, 田昭武, 不锈钢钝化行为的电化学调制光谱研究, 厦门大学学报, 24(1985)50。
- [9] 罗蓬, 博士论文, 厦门大学(1991)。
- [10] 林仲华, 光电流谱技术在金属氧化膜研究中的应用, 材料保护, 23(1990)4。
- [11] Z. G. Lin(林祖贻), J. K. You(尤金跨), C. Zhang(张春), X. D. Zhuo(卓向东), Z. W. Tian(田昭武), In Situ Study on Local Photocurrent Microscopy by Laser Scanning Microprobe Technique, 8th I. P. S., Italy, 1990。

## NEW ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR THE INVESTIGATIONS OF CORROSION AND ITS PROTECTION OF METAL

Lin Changjian      Tian Zhaowu

(State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surface, Xiamen University)

### Abstract

Based on the electrochemical nature of corrosion process of metal in most environments, the electrochemical techniques are so important in the corrosion studies that the progress of corrosion science is largely depended on the developments of electrochemical techniques. However, the measurements of electrical parameters from whole system by traditional electrochemical techniques do not always provide unequivocal identification of the corrosion process. It is necessary to develop the new electrochemical techniques to characterize, at micro location and molecular lever, the corrosion mechanisms of metals. In the paper, the scientific importance of the new electrochemical methods in corrosion studies is emphasized. It is briefly introduced that the developments, achievements and applications of some new electrochemical techniques, which were assisted financially by National Natural Science Foundation, in the corrosion investigations.

---

## 国家自然科学基金今年受理申请逾 17000 项

1993年国家自然科学基金面上项目和重点项目的申请。已于3月15日结束。据统计,共受理面上项目17373项。其中,自由申请项目13548项,占78%;青年科学基金项目2679项,占15.4%;高技术探索项目549项,占3.2%;地区科学基金项目597项,占3.4%。申请总项数比1992年增加31.6%。其中:

数理科学部 1812 项;      化学科学部 1730 项;      生命科学部 6343 项;  
地球科学部 1922 项;      材料与工程科学部 3096 项;      信息科学部 1876 项;  
管理科学组 594 项。

今年还接受了 87 个重点项目的定向申请,共收到申请 268 件。目前,各学科正在紧张地进行初审和同行评议,计划 7—8 月份进行学科评审组评审。

今年在项目评审时,要特别注意遴选属于学科发展前沿、结合我国社会主义现代化建设需要、针对我国自然资源和自然条件特点,以及开拓新兴科学技术领域方面的优秀项目给予资助。要坚决贯彻控制资助规模,提高资助强度的方针。在资助金额上,要切实注意实事求是,拉开档次。要努力为基础研究不断开拓创新提供良好的条件。

(综合计划局供稿)