

耐热钢 12Cr1MoV 在 NaHCO_3 溶液中 早期腐蚀行为的电化学噪声研究

Study of Early Corrosion Behavior for 12Cr1MoV

Heat-resistant Steel in Solution with NaHCO_3

by Electrochemical Noise

田志强¹, 孔小东¹, 吴 港¹, 王源升²

(1 海军工程大学 化学与材料系, 武汉 430033;

2 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610041)

TIAN Zhi-qiang¹, KONG Xiao-dong¹, WU Gang¹, WANG Yuan-sheng²

(1 Department of Chemistry and Material, Naval University of Engineering,

Wuhan 430033, China; 2 State Key Laboratory of Polymer Materials

Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

摘要: 运用电化学手段测试和分析耐热钢 12Cr1MoV 在含不同浓度 Cl^- 的 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液体系中的早期腐蚀行为。电化学噪声测量技术记录 12Cr1MoV 在不同介质条件下早期腐蚀过程的噪声图谱, 通过腐蚀形貌观察和极化曲线、微观分析等手段验证电化学噪声分析结果。结果显示, 12Cr1MoV 基体与 HCO_3^- 反应形成腐蚀产物膜。 Cl^- 的加入破坏钝化膜, 形成电化学噪声点蚀特征峰, HCO_3^- 的作用使亚稳态点蚀得到修复。随着 Cl^- 浓度增大, 亚稳态点蚀噪声峰波动幅度变大, 形核率 λ 增大, 点蚀诱导期缩短。极化曲线测试结果、腐蚀形貌观察、微观分析结果和电化学噪声分析结果有良好的一致性。

关键词: 12Cr1MoV; 耐蚀性; 电化学噪声

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)08-0008-06

Abstract: The early corrosion behavior for 12Cr1MoV heat-resistant steel in distilled water contained 0.5 mol/L NaHCO_3 and Cl^- of different concentration was investigated by electrochemical methods. The noise spectra of 12Cr1MoV in different corrosion condition were recorded by electrochemical noise (EN) technique, and the conclusions were proved by appearance of corrosion observation, polarization tests and microcosm analysis. The results showed that the corrosion products film formed by the action between substrate surface and HCO_3^- , the passive film was destroyed with the addition of Cl^- , typical potential spectra of pitting occurred, and then the metastable pitting was fixed by HCO_3^- . The initiation rate (λ) of metastable pits increased, the period of pits initiation condensed with Cl^- concentration increasing. The conclusions of polarization tests, appearance of corrosion observation and microcosm analysis agreed well with the conclusions of EN analysis.

Key words: 12Cr1MoV; corrosion resistance; electrochemical noise

12Cr1MoV 是一种较好的珠光体耐热钢, 这类钢含合金元素少, 工艺性好。虽然在长期的使用过程中, 珠光体容易球化和石墨化, 钢的蠕变和持久强度会显著降低, 但是 Cr, Mo 等元素的加入可以抑制球化和石墨化倾向, 同时提高其抗氧化性和高温强度^[1]。一直以来, 12Cr1MoV 被广泛用于制造船舶锅炉的相关构件, 为了减缓 12Cr1MoV 的腐蚀, 通常调节锅炉水为碱性。另外, 海洋大气和海水中的 Cl^- 会对

12Cr1MoV 造成严重腐蚀。

电化学噪声技术能够监测金属电极电化学动力系统演化过程中的电学状态参量随时间发生的随机波动^[2]。自 1968 年 Iverson^[3] 发现这种电极电位和电流的波动现象以来, 电化学噪声技术作为一种原位无损的监测手段, 被广泛用于腐蚀机理的研究等方面。研究表明, Cl^- 浓度对材料的腐蚀有很大的影响, 王志武^[4]等的研究定量地确定了黄铜的腐蚀速度与 Cl^- 浓

度的关系。Magaino^[5]等在研究 304 不锈钢在含有 NaClO 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为时发现突然下降和缓慢上升的电位噪声对应于电极表面的孔蚀过程。董泽华^[6]等通过测量 16Mn 钢在 $0.1\text{mol/L Cl}^- + 0.5\text{mol/L HCO}_3^-$ 溶液中的电化学噪声时发现亚稳态蚀点的形核速率 λ 较小,在点蚀从亚稳态转变为稳态的过程中 λ 急剧增加,电流噪声峰宽度也开始增加,但电位峰宽度却开始减小。本工作旨在运用电化学噪声技术研究 12Cr1MoV 在碱性条件下早期腐蚀过程中钝化膜的生成和破坏机理,以及 Cl^- 浓度对其耐蚀性能的影响。

1 实验材料与方法

实验材料选用船用锅炉钢 12Cr1MoV,其化学成分(质量分数/%)为:0.12 C,1.02 Cr,0.31 Mo,0.23 V,余量为 Fe。制成的两个工作电极面积和形状相同,两工作电极试样用环氧树脂密封,暴露到溶液中的有效工作面积为 1cm^2 。工作面用水砂纸逐级打磨至 1500#,丙酮除油,蒸馏水清洗,放在干燥器中备用。实验所用的溶液均使用分析纯和去离子水配置得到,电化学噪声测量时两工作电极距离为 2.0cm。

电化学噪声实验和动电位测试均采用传统的三电

极体系,采用饱和甘汞电极作为参比电极,动电位测试时 Pt 电极作为辅助电极。为减小环境带来的干扰,电化学测试均在恒温 20°C 下进行,并用屏蔽网罩住实验设备。电化学噪声测试采样频率为 5Hz,动电位扫描速率为 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$;用 Leica 显微镜观察腐蚀形貌;采用 QUANTA200 扫描电子显微镜对第二相进行观察并拍照;并且利用 EDS 确定第二相的成分,加速电压为 20kV。

2 实验结果

2.1 电化学噪声监测

在测量电化学噪声之前,试样置于 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中预钝化 1h。用滴定管将高浓度的 NaCl 溶液缓慢加入其中, Cl^- 浓度达到实验设计所需。图 1~4 分别为 Cl^- 浓度为 0.3%,1%,2%和 3% 时的电化学噪声图谱及其电位噪声波动峰的局部放大图。由图 1 可知,试样置于 Cl^- 浓度为 0.3%的 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中时,在 2000s 之后出现一个电位波动峰,随后噪声信号比较平稳,电位从 -108mV 缓慢负移至 -112mV 后趋于稳定。图 1(b)为图 1(a)中电位波动峰的局部放大图,噪声峰表现为明显的急剧下降和缓慢上升,电位迅速下降 7mV ,电流波动幅度为 40nA 。

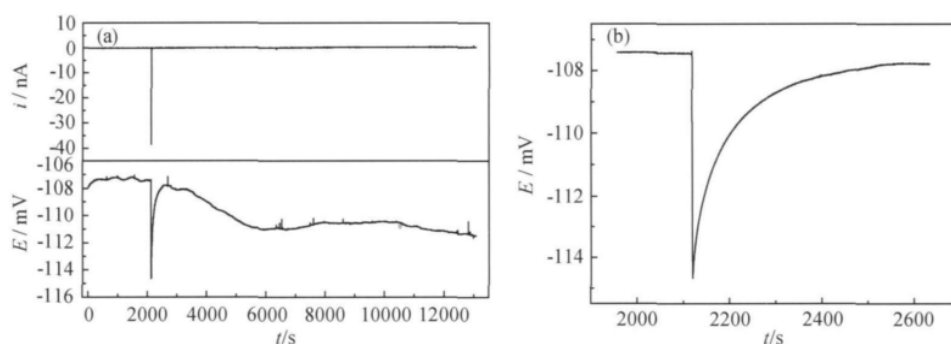


图 1 Cl^- 浓度为 0.3% 时 12Cr1MoV 钢电化学噪声图 (a) 全图谱; (b) 电位局部放大图谱

Fig. 1 EN spectra of 12Cr1MoV with 0.3% Cl^- (a) full spectra; (b) local enlargement spectra

图 2(a)和 2(c)是 Cl^- 浓度为 1% 时持续监测得到的电化学噪声图谱。图 2(a)为第一个 12h 内的噪声图谱,随着浸泡时间的延长,电位噪声的波动幅度不断增大,从 6mV 左右增大至 100mV 以上。持续监测噪声,浸泡约 17000s 左右,电位出现一个幅度达到 200mV 的波动之后电位没有回复到原来水平,如图 2(c)所示。图 2(b)和 2(d)分别为图 2(a)和 2(c)中电位噪声峰的局部放大图。相比于图 1(b),图 2(b)中电位波动幅度较大,波动峰保持急剧下降缓慢上升的特征;图 2(d)中,电位波动幅度减小,而且波动峰没有明

显特征。

图 3(a)为 Cl^- 浓度增大到 2% 时的噪声图谱,从电位波动局部放大图 3(b)中可以看到,噪声信号波动幅度进一步增大。当浸泡至 24000s 时,电位剧烈减小约 200mV 之后不能回复到原来水平,电位噪声峰特征改变。图 4(a)为 Cl^- 浓度为 3% 时的电化学噪声图谱,电位迅速下降至 -300mV ,然后缓慢负移至 -450mV 之后趋于稳定,表面出现宏观蚀点。从电位波动图谱的局部图谱(图 4(b))看到电位波动更加平缓。

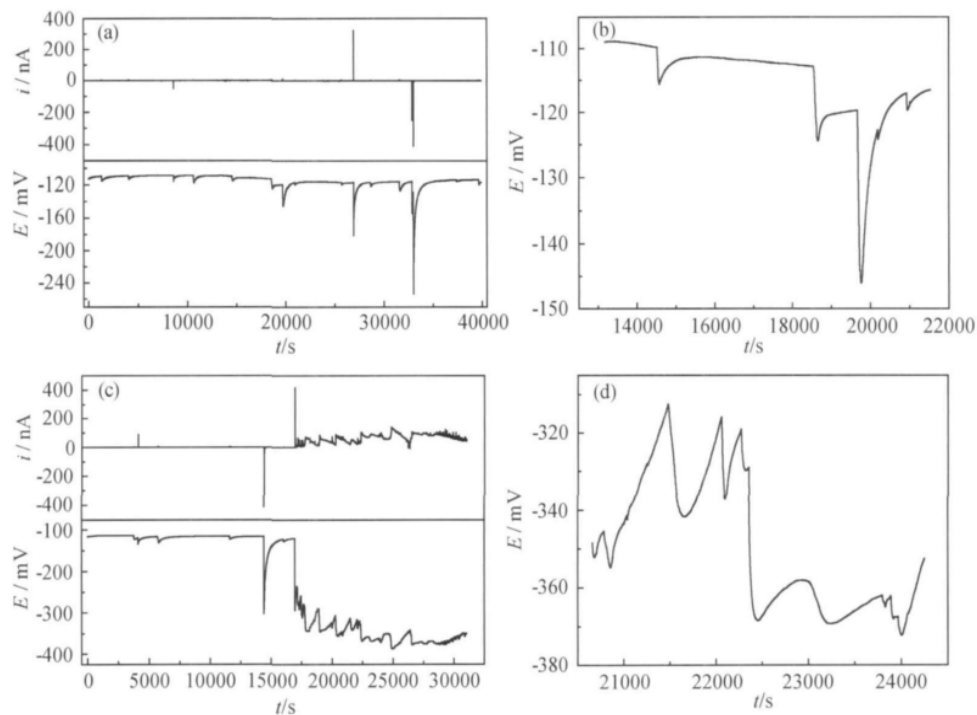


图 2 Cl^- 浓度为 1% 时 12Cr1MoV 钢电化学噪声图

(a) 0~12h 图谱; (b) 0~12h 电位局部放大图谱; (c) 12~22h 图谱; (d) 12~22h 电位局部放大图谱

Fig. 2 EN spectra of 12Cr1MoV with 1% Cl^-

(a) spectra of 0-12h; (b) local enlargement spectra of 0-12h; (c) spectra of 12-22h; (d) local enlargement spectra of 12-22h

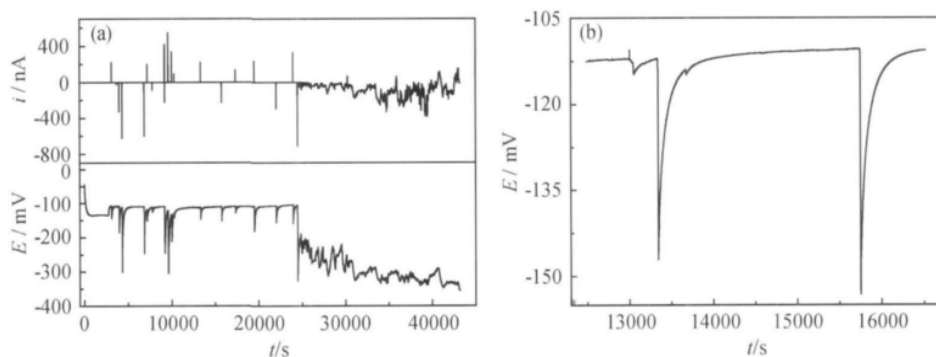


图 3 Cl^- 浓度为 2% 时 12Cr1MoV 钢电化学噪声图 (a) 全图谱; (b) 电位局部放大图谱

Fig. 3 EN spectra of 12Cr1MoV with 2% Cl^- (a) full spectra; (b) local enlargement spectra

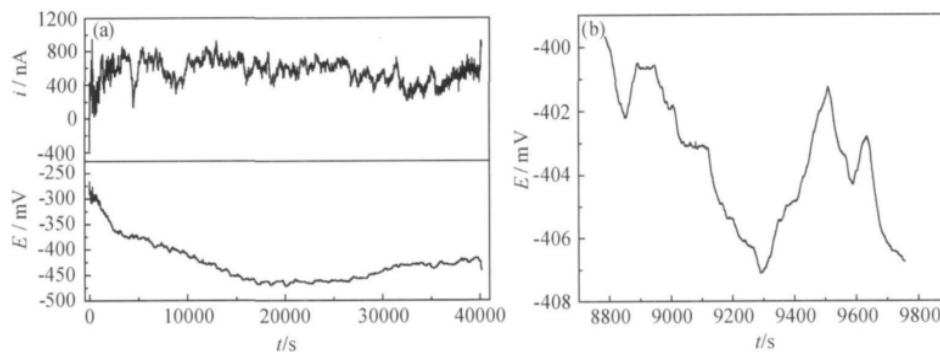


图 4 Cl^- 浓度为 3% 时 12Cr1MoV 钢电化学噪声图 (a) 全图谱; (b) 电位局部放大图谱

Fig. 4 EN spectra of 12Cr1MoV with 3% Cl^- (a) full spectra; (b) local enlargement spectra

图 5(a) 为实验介质中含 $0.3\% \text{Cl}^-$ 时, 连续监测噪声 48h 之后的试样表面形貌, 观察可知, 试样表面暗淡

但没有发现明显的蚀点。图 5(b) 为实验介质中含 $1\% \text{Cl}^-$ 时, 噪声电位下降 200mV 不能回复之后试样的表

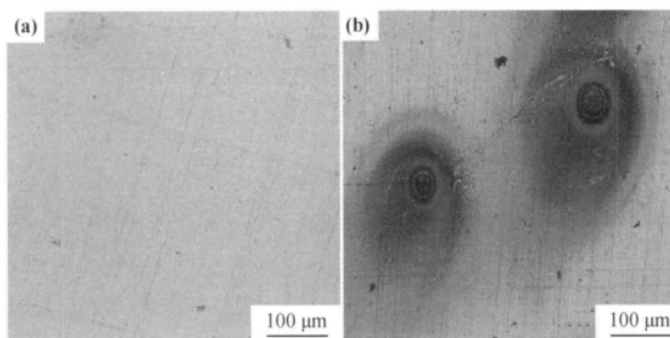


图 5 12Cr1MoV 的腐蚀形貌图 (a) 实验介质含 $0.3\% \text{Cl}^-$; (b) 实验介质含 $1\% \text{Cl}^-$

Fig. 5 Corrosion appearance of 12Cr1MoV (a) with $0.3\% \text{Cl}^-$; (b) with $1\% \text{Cl}^-$

面形貌, 可以看到表面有蚀坑出现。

2.2 极化曲线测试和微观分析

测试 12Cr1MoV 在不同 Cl^- 浓度的 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中的极化曲线, 结果如图 6 所示。可以看到, 当扫描电位为 -450mV 左右时, 动电位扫描曲线中出现一个氧化峰, 这表明极化过程中金属表面有中间产物的产生。随着 Cl^- 浓度的增大 12Cr1MoV 点蚀电位负移, 耐点蚀能力变差, 点蚀倾向性增强。

图 7 为 12Cr1MoV 钢的夹杂和第二相的形貌及其能谱图。可以看到, 12Cr1MoV 钢的夹杂以细小球状复合硫氧化物为主, 第二相主要为合金碳化物, 沿晶界析出。碳钢表面氧化皮的不连续性或表面存在硫化

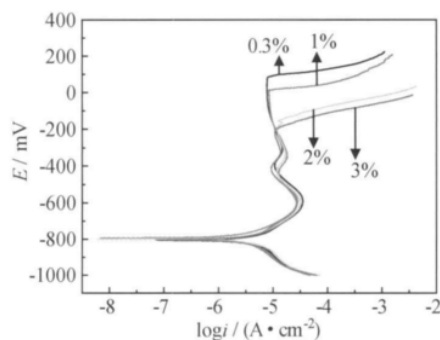


图 6 12Cr1MoV 钢在含不同 Cl^- 浓度的 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of 12Cr1MoV in solution of 0.5mol/L NaHCO_3 with different concentration of Cl^-

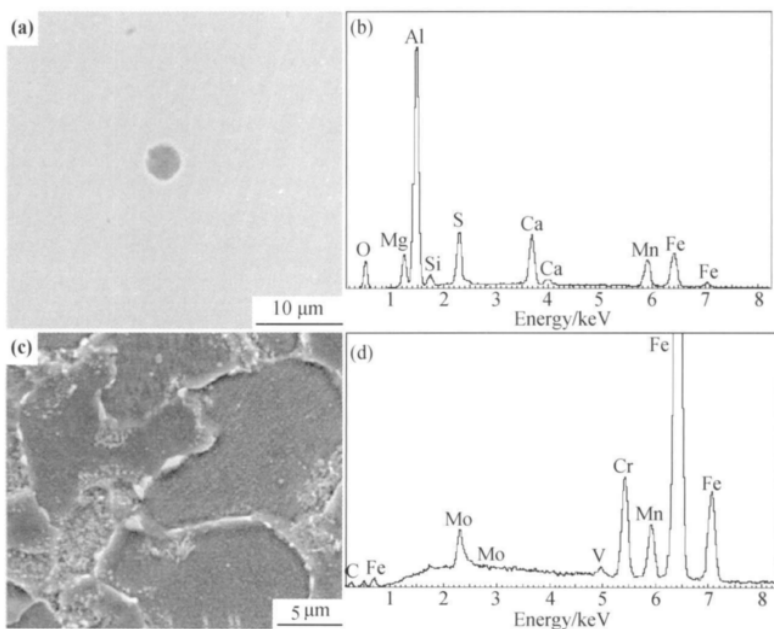


图 7 12Cr1MoV 钢的夹杂和第二相的形貌及其能谱图 (a) 夹杂形貌; (b) 夹杂能谱; (c) 第二相形貌; (d) 第二相能谱

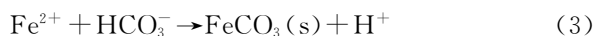
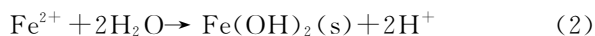
Fig. 7 The appearance and spectrum of inclusions and the second phase of 12Cr1MoV

(a) appearance of inclusions; (b) spectrum of inclusions; (c) appearance of the second phase; (d) spectrum of the second phase

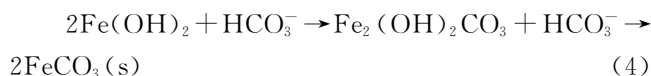
物夹杂,都可能使 12Cr1MoV 形成的钝化膜能量分布不均匀,这就为 Cl^- 的吸附并突破钝化膜提供条件^[9]。硫化物与铁基体之间的相界本来就是金属晶体能量高的区域,所以硫化物夹杂处是最容易腐蚀活化的区域,这就造成了 12Cr1MoV 钢在这些区域诱发点蚀。

3 分析与讨论

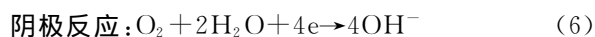
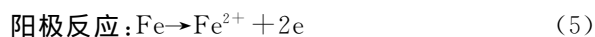
一般认为,电流峰的迅速上升和下降与钝化膜的破裂/修复(即亚稳态蚀点的生长与消失)有关,而电位峰的缓慢回复则是由于钝化膜电容的缓慢放电所致^[10]。研究表明^[11,12],碳钢在 NaHCO_3 体系中钝化过程比较复杂,电极过程包含 Fe 的阳极溶解、生成钝化膜、钝化膜的化学溶解三个过程。碳钢表面成膜的过程如下:



碳钢的腐蚀产物膜中包含不稳定的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和较为稳定的 FeCO_3 。极化实验中的氧化峰可能对应 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 向 FeCO_3 转化过程的中间产物,



而金属的腐蚀反应是一个氧化还原反应,金属浸泡在含有无机盐的离子水溶液中,腐蚀反应分成两个半反应进行:



实验溶液中含 0.5 mol/L NaHCO_3 ,使体系中 OH^- 浓度变大,阴极反应被抑制,所以阳极反应也减缓。另外, OH^- 浓度变大,有利于(2)式和(3)式中腐蚀产物膜的形成。

电化学噪声图谱与腐蚀形貌观察显示,图谱中出现的典型电位“急降缓升”特征峰是由于亚稳态蚀点的生长和消失形成的,而电位剧烈下降而不能回复到原来水平则代表着点蚀的发展。形核率 λ = 形核数 x / 诱导期时间跨度 T ^[7], T 为加入 Cl^- 至电位剧烈下降不能回复到原来水平的时间。由图 1~4 可以看出,随着 Cl^- 浓度增大,点蚀诱导期内形核率增大,点蚀诱导期缩短,更早的进入点蚀的发展期。

在点蚀诱发过程中,有较强吸附性和侵蚀性的 Cl^- 吸附在钝化膜/溶液界面上与 O^{2-} 交换使钝化膜中产生阳离子空位,这种空位穿透钝化膜并累积在金属/钝化膜界面上,一旦这种累积浓度超过某个临界值,钝化膜就会破裂,发生点蚀^[8]。当加入的 Cl^- 浓度

为 0.3% 时, Cl^- 对钝化膜的破坏程度较轻,出现如图 1 中对应的波动幅度为 7 mV 的电位噪声峰后由于 HCO_3^- 的作用钝化膜自行修复,电位回复到原来水平。当 Cl^- 浓度提高至 1%,随浸泡时间的延长,吸附在钝化膜/溶液界面的 Cl^- 越来越多,浓度增大,对钝化膜造成的破坏程度逐步增加。这对应着图 2 中随着浸泡时间的延长,电位波动幅度逐渐增大的图谱特征。

本实验中 HCO_3^- 的浓度是一定的,而随着 Cl^- 浓度进一步增大到 2%,电位波动的幅度进一步增大,点蚀诱导期时间跨度 T 缩短。 Cl^- 的作用是破坏钝化膜,而 HCO_3^- 的作用是修复钝化膜,这两种离子在金属表面竞争吸附,组成钝化膜的破坏和修复过程。 HCO_3^- 在不断修复钝化膜过程中不断消耗,当 HCO_3^- 的浓度不足以对破坏的钝化膜进行修复的时候,点蚀就开始发展。

实验开始前,含 0.5 mol/L NaHCO_3 的溶液 pH 值为 8.53,出现宏观蚀点之后的溶液 pH 值为 7.58。图 8 是 Cl^- 浓度为 1% 时,改变溶液的 NaHCO_3 的含量后,点蚀诱导期时间跨度 t 与溶液中 NaHCO_3 浓度 C 的关系曲线。相同 Cl^- 浓度下, NaHCO_3 含量越高,点蚀诱导期时间跨度越长,这证明了点蚀从亚稳态向稳态转变是由于 HCO_3^- 的消耗造成的。

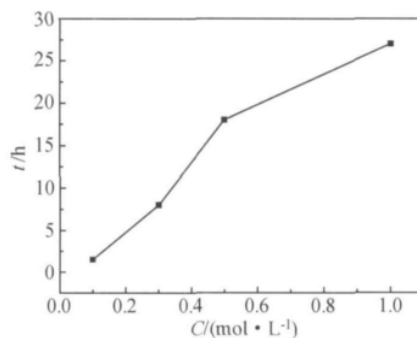


图 8 点蚀诱导期时间跨度 t 与 NaHCO_3 浓度 C 的关系曲线

Fig. 8 The correlation curve between t and C

当蚀点进入稳定生长期后,腐蚀发生部位作为阳极发生氧化反应,与基体其他部分形成大阴极/小阳极,对基体其他区域起到阴极保护作用,抑制了亚稳态形核在其他部位发生。对锈点进行腐蚀形貌观察(图 5(b)),腐蚀从这几个蚀点出发开始向纵深和横向同步扩展。蚀点形成之后,腐蚀产物堆积在蚀孔周围,与基体结合并不紧密,这样在腐蚀产物层和基体之间容易产生闭塞腐蚀电池,这种情况可能导致腐蚀围绕着蚀点向纵深扩展,随着腐蚀的进一步发展,金属基体的腐蚀越来越严重。

4 结论

(1) 电化学噪声图谱能直观反映 12Cr1MoV 在含不同浓度 Cl^- 的 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中的不同腐蚀阶段的电化学噪声特征。点蚀诱导期和点蚀发展期的电位噪声信号特征明显不同。随着 Cl^- 浓度增大, 在点蚀诱导期内电位波动峰幅度增大, 形核率 λ 增大, 点蚀诱导期时间跨度 t 减小。极化实验和微观分析结果能够辅助电化学噪声分析。

(2) 在含不同浓度 Cl^- 的 0.5mol/L NaHCO_3 溶液中, Cl^- 和 HCO_3^- 的竞争吸附造成 12Cr1MoV 腐蚀产物膜的破坏和修复, 这对应于电位噪声信号的突然下降和缓慢上升。而点蚀的发展是由于 HCO_3^- 的消耗造成的。

参考文献

- [1] 戴起勋. 金属材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 155—156.
- [2] BERTOCCI U, HUET F. Noise analysis applied to electrochemical systems[J]. Corrosion, 1995, 51(2): 131—144.
- [3] IVERSION W P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloy[J]. Electrochem Soc, 1968, 115(6): 617—624.
- [4] 王志武, 原素芳. 黄铜腐蚀速度与 Cl^- 浓度的关系[J]. 材料保护, 2004, 37(10): 50—52.
- [5] MAGAINO S I, KAWAGUCHI A, HIRATA A, et al. Spectrum

analysis of corrosion potential fluctuations for localized corrosion of type 304 stainless steel[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(12): 2993—2997.

- [6] DONG Ze-hua, GUO Xing-peng, ZHENG Jia-sheng, et al. Investigation on inhibition of CrO_4^{2-} and MoO_4^{2-} ions on carbon steel pitting corrosion by electrochemical noise analysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(4): 395—400.
- [7] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家荣, 等. 用电化学噪声研究 16Mn 钢的亚稳态孔蚀特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 195—198.
- [8] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 47—50.
- [9] 陈学群, 孔小东, 杨思诚. 硫化物夹杂对低碳钢孔蚀扩展的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 65—73.
- [10] 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(7): 1245—1256.
- [11] 胡刚, 许淳淳, 池琳, 等. $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 浓度对 X70 管线钢钝化行为的影响[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(3): 43—47.
- [12] 李金波, 郑茂盛. Cl^- 对 N80 油套管钢钝化膜半导体性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(11): 1325—1328.

收稿日期: 2010-12-08; 修订日期: 2011-05-24

作者简介: 田志强(1984—), 男, 博士研究生, 从事船用材料的腐蚀与防护研究. 联系地址: 湖北省解放大道 717 号海军工程大学理学院化学与材料系(430033), E-mail: tianzq2009@hotmail.com

(上接第 7 页)

- [2] GUHA S, YANG J, NATH P, et al. Enhancement of open circuit voltage in high-efficiency amorphous-silicon alloy solar-cells [J]. Applied Physics Letters, 1986, 49(4): 218—219.
- [3] HU Z H, LIAO X B, DIAO H W, et al. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(9): 1900—1903.
- [4] KITAO J, HARADA H. Absorption coefficient spectra of mc-Si in the low-energy region 0.4–1.2 eV[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2001, 66(1): 245—251.
- [5] HE Y L, YIN C Z, CHENG G X, et al. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(2): 797—803.
- [6] TAUC J, GRIGOROV R, VANCU A, et al. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Physica Status Solidi, 1966, 15(2): 627—631.
- [7] KIM S K, PARK K C. Effect of H_2 dilution on the growth of low temperature as-deposited poly-Si films using $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ plasma[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(10): 5115—5118.
- [8] KIM W Y, TASAKI H, KONAGAI M, et al. Use of a carbon-

alloyed graded-band-gap layer at the p/i-interface to improve the photocharacteristics of amorphous-silicon alloyed p-i-n solar-cells prepared by photochemical vapor-deposition[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(8): 3071—3076.

- [9] OGAWA S, OKABE M, ITOH T, et al. Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$: H films prepared by hot-wire CVD using SiH_3CH_3 and SiH_4 mixture gas and its application to window layer for silicon thin film solar cells[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(5): 758—760.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB202604); 国家自然科学基金资助项目(60576036); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(1KGX2-YW-383-1)

收稿日期: 2010-12-13; 修订日期: 2011-05-21

作者简介: 刘石勇(1981—), 男, 博士研究生, 从事硅基薄膜太阳能电池 i/p 界面研究. 联系地址: 北京市中国科学院半导体研究所材料科学重点实验室(100083), E-mail: liushiyong@semi.ac.cn

通讯作者: 曾湘波(1964—), 女, 副研究员, 从事低维硅基光伏材料及器件研究. 联系地址: 中国科学院半导体研究所材料科学重点实验室(100083), E-mail: xbzeng@semi.ac.cn