

Cl⁻作用下 AerMet100 钢在盐雾环境中的 微区电化学行为

钱昂, 杨晓华, 金平, 谭晓明, 王德

(海军航空大学 青岛校区, 山东 青岛 266041)

摘要: **目的** 对 Cl⁻作用下 AerMet100 钢在盐雾环境中的腐蚀和微区电化学行为进行研究。**方法** 通过开展盐雾腐蚀试验, 对 AerMet100 钢的腐蚀形貌和腐蚀产物进行研究分析。盐雾试验不同时间后, 通过 SKP 测试, 得到试样的表面电位分布, 通过 Gauss 拟合, 对试样表面扫描开尔文电位的分布和变化情况进行分析。**结果** AerMet100 钢在盐雾腐蚀试验过程中的腐蚀行为从点蚀开始, 逐渐发展为均匀腐蚀。腐蚀产物分为内外两层, 外层疏松, 内层致密。由于腐蚀反应过程中生成大量铁的氧化物及羟基氧化物, 因此, 内外层腐蚀产物中含有大量的 Fe、O 元素; 内外锈层中均含有少量的 Cl 元素, 表明 Cl⁻参与了腐蚀反应过程; 内外锈层中 Cr、Co、Ni 等合金元素的存在, 使得锈层具有离子选择性、致密性, 加速了锈层的产生。未腐蚀的试样表面电位分布比较均匀, 集中程度较高, 即电位差较小, 总体电位差为 152 mV, 有少量表面活性点随机分布, 此时试样表面阴极和阳极分布不规则。盐雾试验 3 天后, 试样表面电位正移, 分布趋于分散, 电位差增大, 总体电位差为 270 mV, 产生较为明显的阴极区和阳极区, 由于吸附在试样表面活性点附近的 Cl⁻破坏了表面的氧化膜, 腐蚀情况逐渐发生。盐雾试验 6 天后, 试样表面电位进一步升高, 分布更为分散, 电位差略有减小, 总体电位差为 180 mV, 由于腐蚀产物层的不断扩展, 试样表面已经分为明显的较大面积的阴极区和阳极区。**结论** Cl⁻的侵蚀作用破坏了基体表面的氧化膜, 使得 AerMet100 钢的腐蚀在夹杂物处发生。腐蚀产物能够阻碍 Cl⁻的渗透, 对基体具有保护作用。

关键词: AerMet100 钢; 盐雾试验; 微区电化学测试; 腐蚀形貌; 腐蚀产物; 扫描开尔文探针

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.015

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0088-07

Micro-zone Electrochemical Behavior of AerMet100 Steel in Salt Spray Environment under Cl⁻

QIAN Ang, YANG Xiao-hua, JIN Ping, TAN Xiao-ming, WANG De
(Naval Aviation University (Qingdao Campus), Qingdao 266041, China)

ABSTRACT: Objective To research on the corrosion and micro-zone electrochemical behavior of AerMet100 steel under Cl⁻ action in salt spray environment. **Methods** The corrosion morphology and corrosion products of AerMet100 steel were researched and analyzed through salt spray corrosion test. After the salt spray test of different duration, the potential distribution of the sample surface was obtained through the SKP test; the distribution of Kelvin potential on the sample surface was scanned and its changes were analyzed by Gauss fitting. **Results** The corrosion behavior of AerMet100 steel in salt spray corrosion test started from pitting corrosion and gradually developed to uniform corrosion; the corrosion products of AerMet100 steel were di-

vided into two layers: loose outer layer and dense inner layer; due to the formation of large amounts of iron oxides and hydroxyl oxides during the corrosion reaction, the inner and outer corrosion products contained a large number of Fe and O elements. Both the inner and outer rust layers contained a small amount of Cl^- , indicating that Cl^- participated in the corrosion reaction process. The presence of alloying elements such as Cr, Co and Ni in the inner and outer rust layers made the rust layer ion-selective and dense, and accelerated the generation of the rust layer. The potential distribution on the un-corroded sample surface was relatively uniform and highly concentrated, which meant that the potential difference was small. The overall potential difference was 152 mV; and a small amount of surface active points were randomly distributed. At this time, the cathode and anode distribution of the sample surface were irregular. After 3 days of the salt spray test, the potential of the sample surface was positively shifted; the distribution tended to be dispersed; the potential difference was increased; and the overall potential difference was 270 mV, resulting in obvious cathode area and anode area. Corrosion occurred gradually because the Cl^- adsorbed near the surface activity point of the sample destroyed the oxide film on the surface. After 6 days of salt spray test, the potential of the sample surface was further increased; the distribution was more dispersed; the potential difference was slightly reduced; and the overall potential difference was 180 mV. Due to the continuous expansion of the corrosion product layer, the sample surface was significantly divided into larger cathode and anode areas. **Conclusion** The corrosiveness of Cl^- destroys the oxide film on the surface of the matrix, causing the corrosion of AerMet100 steel at the inclusions. Corrosion products can hinder the penetration of Cl^- and have a protective effect on the matrix.

KEY WORDS: AerMet100 steel; salt spray experiment; micro-zone electrochemical test; corrosion morphology; corrosion products; scanning Kelvin probe

近年来,随着各国航空工业的发展,对高强度钢材的使用日渐增多。AerMet100 新型超高强度钢因具有良好的疲劳性能和耐腐蚀性等优点,被日渐广泛地应用于飞机重要结构部件。飞机实际所处的环境复杂、恶劣,发生腐蚀损伤的情况十分普遍。特别是在沿海地区服役的飞机,湿热海洋大气环境中的 Cl^- 在飞机金属材料表面沉积,具有很强的腐蚀性,容易导致飞机的结构部件发生腐蚀失效^[1]。

由于高强度钢材材料的投入使用逐渐增多,各国对其腐蚀问题高度关注,国内外学者也进行了诸多研究。郭明晓等^[2]通过模拟海洋大气环境,对碳钢在该环境下的腐蚀行为进行了研究,结果表明:碳钢的腐蚀产物出现疏松的外层和相对致密的内层结构,腐蚀产物的分层现象可能与腐蚀介质中的 Cl^- 浓度有关。黄涛等^[3]对高强度耐候钢在 NaCl 溶液中的腐蚀产物层特性和对腐蚀反应的影响进行了研究,结果表明:其腐蚀产物层为双层结构,外部是较为疏松的红色腐蚀产物,内部是非常致密的黑色腐蚀产物,腐蚀产物层的存在阻碍了腐蚀介质向钢材基体的渗透,延缓了腐蚀反应进程。Park J 等^[4]对 DP、TRIP 和 TWIP 三种高强度钢材料在 NaCl 溶液中的腐蚀产生机制进行了研究,结果表明:三种钢的初期腐蚀行为均表现为点蚀,且均在第二相粒子等夹杂物处发生,其腐蚀反应速率主要与基体中的夹杂物含量有关。Montoya P 等^[5]采用周期浸润加速腐蚀试验研究了溶液中 Cl^- 对耐候钢腐蚀反应进程的影响,结果表明:腐蚀初期,由于 Cl^- 的侵蚀作用,腐蚀反应较快,后期由于耐候

钢表面形成的致密锈层,延缓了 Cl^- 向金属基体的渗透,腐蚀反应速率明显降低。于美等^[6]对 23Co14Ni12Cr3Mo 超高强度钢在模拟海水环境中的腐蚀行为进行了研究,结果表明:其腐蚀产物可分为外锈层 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和内锈层 $\alpha\text{-FeOOH}$, 腐蚀产物的堆积对超高强度钢基体起到一定的保护作用,可减缓腐蚀的发生。HU Y B 等^[7]研究了酸性溶液中 Cl^- 对 AerMet100 钢电化学行为的影响,结果表明:随着 Cl^- 的加入,其在试样表面的吸附阻碍了钝化膜的形成;随着 Cl^- 浓度的增加,在相同电位下的腐蚀电流密度增加,加速了 AerMet100 钢的腐蚀。

从现有的关于 AerMet100 等高强度钢材材料的腐蚀性能研究来看,主要是采用周期浸润加速腐蚀试验、盐雾腐蚀试验、常规电化学测试等宏观试验手段进行研究,将试样表面的腐蚀信息平均化,从而失去局部腐蚀信息。扫描开尔文探针技术可原位探测体系的微区变化信息,具有不干扰测定体系、较高的灵敏度和分辨率等特点,有助于更好地理解试样表面腐蚀情况的发生和发展。此外,现有的研究大多集中在对试样宏观腐蚀行为和腐蚀形貌的分析,缺少对腐蚀产物具体成分及其对腐蚀性能影响的分析,而腐蚀产物中的微量合金元素对锈层稳定性、致密性等均具有一定的影响,从而进一步影响材料的腐蚀性能。因此,文中采用盐雾腐蚀试验,结合微区电化学技术,对 Cl^- 作用下 AerMet100 钢在盐雾环境中的腐蚀机制和微区电化学行为进行研究,为其在海洋环境下的安全使用提供一定的理论参考。

1 试验

1.1 材料

采用的试验材料为新型超高强度钢 AerMet100 (23Co14Ni12Cr3Mo), 该材料具有良好的强度、断裂韧性和耐腐蚀性。化学成分见表 1。

表 1 AerMet100 钢化学成分 %

C	Ni	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe
0.23	11.73	13.85	3.13	1.25	0.10	0.10	Bal

材料热处理工艺: 879 °C/1 h 固溶处理 1 h, 空冷至 94 °C 保持 3 h, -70 °C 深冷 1.5 h, 升至室温后, 在 484 °C 时效处理 4.5 h, 而后冷却至室温。材料力学性能参数见表 2。材料的金相组织如图 1 所示, 其主要成分为针状马氏体。材料的显微晶粒形貌如图 2 所示, 主要由等轴状晶粒构成。

表 2 AerMet100 钢力学性能

$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ_s	Ψ	K_{IC}
1755 MPa	1970 MPa	13%	65%	120 MPa·m ^{1/2}

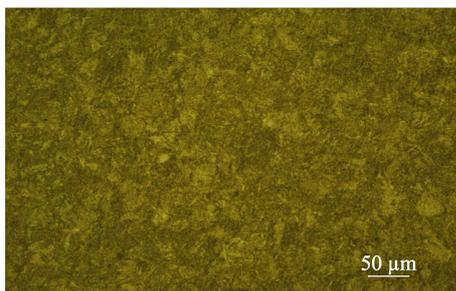


图 1 金相组织

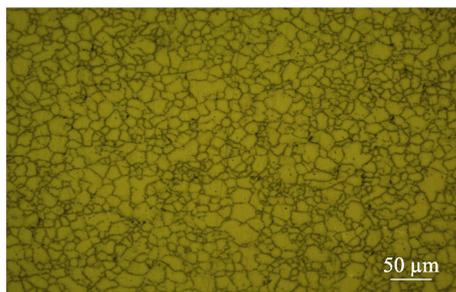


图 2 晶粒度

1.2 盐雾腐蚀试验

采用 DCTC-1200P 盐雾试验箱 (见图 3) 进行连续盐雾试验。试样共 4 组, 每组 4 个试样, 具体尺寸为 50 mm×20 mm×5 mm。实验条件: 温度为(40±1) °C, pH=4±0.5, 5% NaCl 溶液。盐雾试验过程中, 分别在 3、6、9、12 天后取出试样, 进行腐蚀情况记录和扫描开尔文探针测试。



图 3 DCTC-1200P 盐雾试验箱

1.3 微区电化学测试

对盐雾试验后的试样进行微区电化学测试, 获得试样表面的电位分布情况。测试设备为 PARM370 扫描开尔文探针测试系统 (见图 4), 采用平面扫描模式, 扫描步长为 100 μm, 探针振幅为 25 μm, 探针与试样表面距离为 100 μm。



图 4 扫描开尔文探针测试系统

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌与腐蚀产物分析

采用 KH-7700 数字显微镜对盐雾试验不同时间后试样表面的腐蚀产物形貌进行拍摄和记录, 如图 5 所示。可以看出, 盐雾试验 3 天的试样表现为点蚀; 盐雾试验 6 天时, 试样表面的腐蚀产物层逐渐扩展, 形成疏松状的红棕色腐蚀产物层, 同时在其内侧伴有黑色腐蚀产物生成; 盐雾试验 9 天时, 试样表面已经完全被腐蚀产物覆盖, 外层是较易脱落的红棕色腐蚀产物, 内层是致密的黑色腐蚀产物 (图中箭头所示); 盐雾试验 12 天时, 腐蚀产物层厚度进一步增加, 出现明显的分层, 干燥后有片状的腐蚀产物剥落。

去除腐蚀产物后的腐蚀形貌如图 6 所示。可以看出, 盐雾试验 3 天后, 试样表面出现了少量面积较小的腐蚀坑, 腐蚀坑的分布较为分散, 相互独立, 试样表面的加工痕迹线清晰可见; 盐雾试验 6 天后, 随着腐蚀损伤的加重, 试样表面的颜色进一步加深, 腐蚀坑数量明显增多且面积较大, 相互连通; 盐雾试验 9 天后, 试样表面大部分区域分布着直径和深度较大的

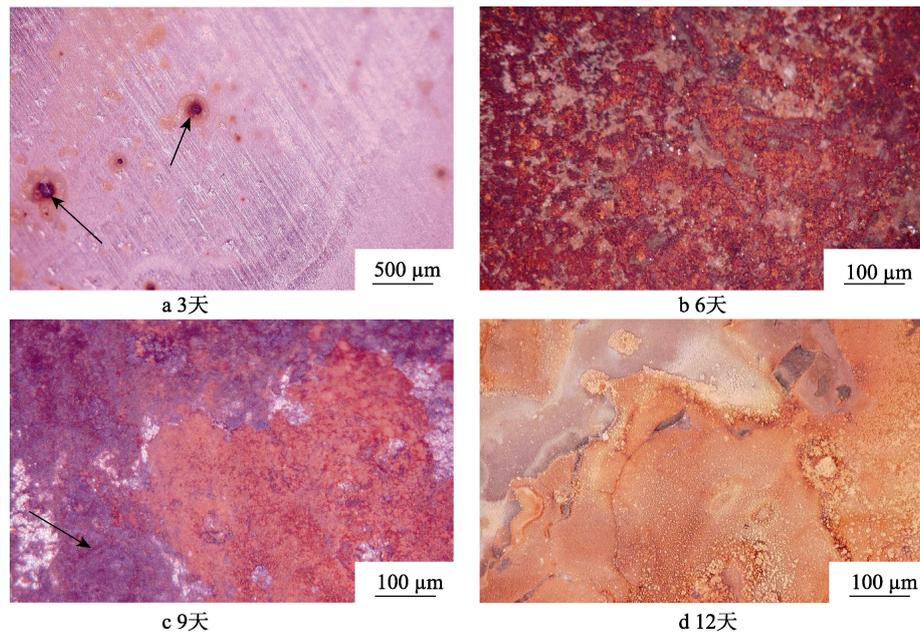


图 5 盐雾试验不同时间后的腐蚀产物形貌

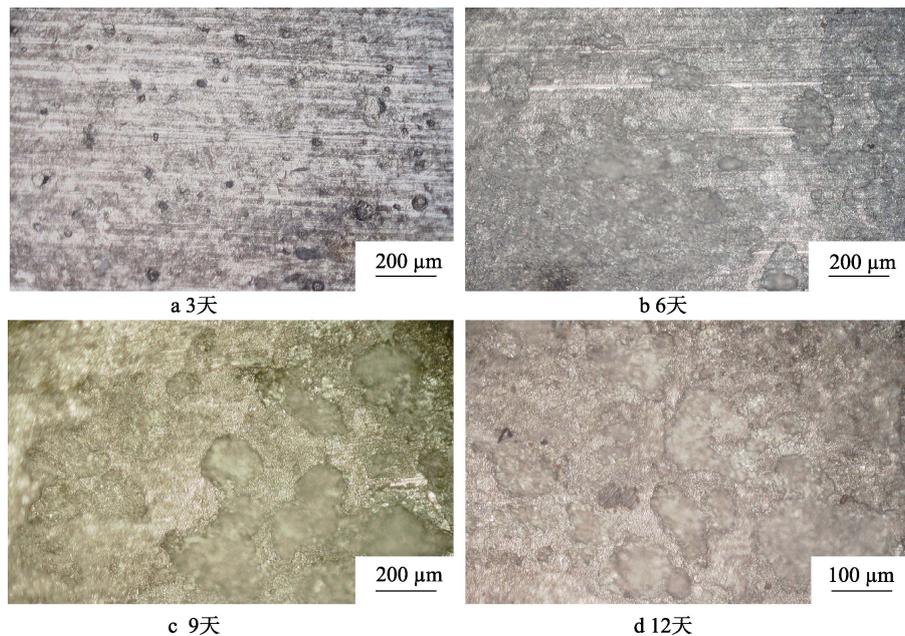


图 6 去除腐蚀产物后的腐蚀形貌

腐蚀坑, 试样表面的加工痕迹线基本消失, 表现出均匀腐蚀的特征; 盐雾试验 12 天后, 腐蚀坑已经覆盖整个观测区域。综上所述, AerMet100 钢的腐蚀行为由点蚀开始, 逐步发展为均匀腐蚀。

分别刮下外层和内层腐蚀产物并烘干, 而后进行 EDS 分析, 结果见图 7 和表 3、表 4。可以看出, 内外层腐蚀产物中均含有大量的 Fe、O 元素, 这是因为盐雾环境使得腐蚀性液膜在 AerMet100 钢表面积聚, 阳极进行铁溶解反应, 阴极发生氧还原反应, 最终形成铁的氧化物及羟基氧化物^[8]。在盐雾环境中, AerMet100 钢表面积聚含有大量 Cl^- 的腐蚀性液膜, 由于 Cl^- 对钢具有较强的侵蚀性^[9], 造成 AerMet100

钢表面氧化膜的破裂, 使其成为阳极区域而腐蚀, 所以 AerMet100 钢内外层腐蚀产物中均含有少量的 Cl 元素。同时可以看出, 外锈层中的 Cl 元素明显多于内锈层, 说明大量的 Cl^- 被外锈层所阻挡。另外, AerMet100 钢的内外层腐蚀产物中还含有少量 Cr、Co、Ni 等合金元素, 这些元素对腐蚀产物层的形成和特性具有一定的影响。Cr 元素使 $\alpha\text{-FeOOH}$ 锈层具有阳离子选择性, 阻止 Cl^- 向 AerMet100 钢基体的渗透^[10]。Co 元素可与 FeOOH 结合, 少量以 CoOOH 形式存在于 FeOOH 中, 提高了腐蚀产物层的电化学阻抗, 可阻碍 Cl^- 的渗透^[10]。Ni 元素的存在, 使得 AerMet100 钢的自腐蚀电位正向移动, 对内层腐蚀产

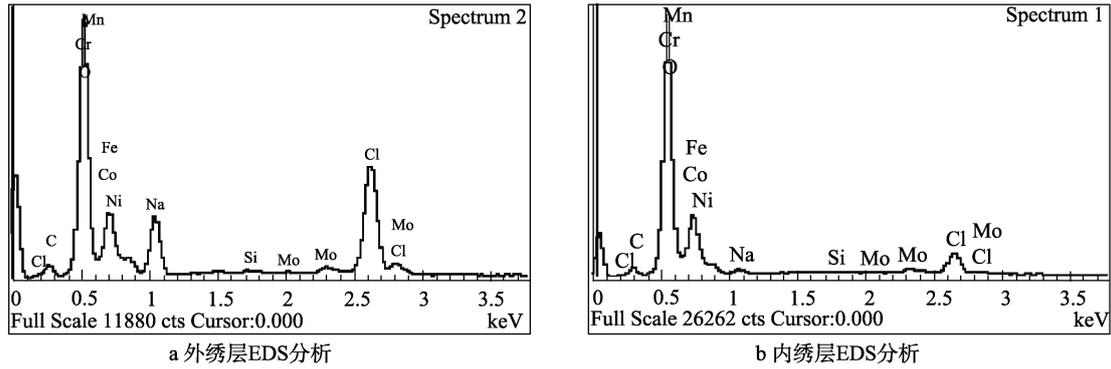


图7 腐蚀产物层的EDS分析

表3 外锈层EDS分析中各元素含量

%

Element	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Total
质量分数	8.14	32.82	6.67	0.10	7.82	0.92	0.12	31.91	6.12	4.39	1.00	100.00
原子数分数	16.85	50.99	7.21	0.09	5.48	0.44	0.06	14.20	2.58	1.86	0.26	100.00

表4 内锈层EDS分析中各元素含量

%

Element	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Total
质量分数	7.25	35.90	1.99	0.03	5.35	4.43	0.01	31.90	5.69	5.74	1.71	100.00
原子数分数	15.27	56.74	2.18	0.03	3.81	2.15	0.00	14.44	2.44	2.47	0.45	100.00

物品粒具有细化作用^[10], 使其更加致密^[11], 可加快内锈层的产生。

2.2 微区电化学测试

盐雾试验不同时间后, 试样表面的扫描开尔文电位分布情况如图8所示。采用 Gauss 分布^[12-13]函数进行曲线拟合, 拟合结果见图9和表5。Gauss 拟合公式为:

$$y=y_0+A \cdot \exp(-0.5 \cdot ((x-x_c)/w)^2) \tag{1}$$

式中: y_0 为纵坐标偏移量; A 为常数; x_c 为电位分布的集中位置; w 为电位分布的集中程度, 该值越小, 则电位分布越集中于 x_c 值。

表5 Gaussian 分布拟合结果

Corrosion time/d	x_c /mV	w
0	-1061.186 3	8.333 7
3	-842.387 49	27.922 38
6	-563.860 57	78.226 92

从图8、图9和表5可以看出, 未腐蚀的试样表面电位较负, 分布比较均匀, 集中程度较高, 电位差较小, 总体电位差为152 mV。表面活性点随机分布, 此时试样表面没有出现明显的阴极和阳极区域^[14-15]。盐雾试验3天后, 试样表面电位正移, 分布趋于分散, 集中程度降低, 电位差增大, 总体电位差为270 mV。试样表面开始出现较为明显的阴极区和阳

极区, 腐蚀情况逐渐发生。这是因为聚集在试样表面活性点区域的 Cl^- 造成了氧化膜的破裂, 使得 AerMet100 钢基体中的 MnS 、 FeS 等夹杂物颗粒暴露在盐雾环境中。受到局部电位差的影响, 夹杂物颗粒可与 AerMet100 钢基体形成腐蚀微电池, 其腐蚀电位高于 AerMet100 钢基体, 从而作为阴极加速 AerMet100 钢的腐蚀^[16-17]。盐雾试验6天后, 试样表面电位进一步升高, 分布更为分散, 电位差略有减小, 总体电位差为180 mV, 试样表面已经分为明显较大面积的阴极区和阳极区, 这主要是因为试样表面的腐蚀产物层不断扩展导致的^[18-19]。

3 结论

1) 盐雾腐蚀试验过程中, AerMet100 钢初期腐蚀行为表现为点蚀, 后期逐步过渡为均匀腐蚀。

2) AerMet100 钢在盐雾试验中的腐蚀产物分为两层, 外部是疏松的红褐色腐蚀产物, 内部是致密的黑色腐蚀产物。能谱分析表明, 腐蚀产物中含有大量的 Fe、O 元素, 少量 Cl 元素的存在表明其参与了腐蚀反应进程, Cr、Co、Ni 等部分合金元素的存在使得锈层具有离子选择性、致密性, 并加快锈层的产生。

3) 随着腐蚀的进行, 试样表面电位逐渐正移, 且分布较为分散, 出现明显的阴极区和阳极区, 这与腐蚀产物层的不断扩展有关。

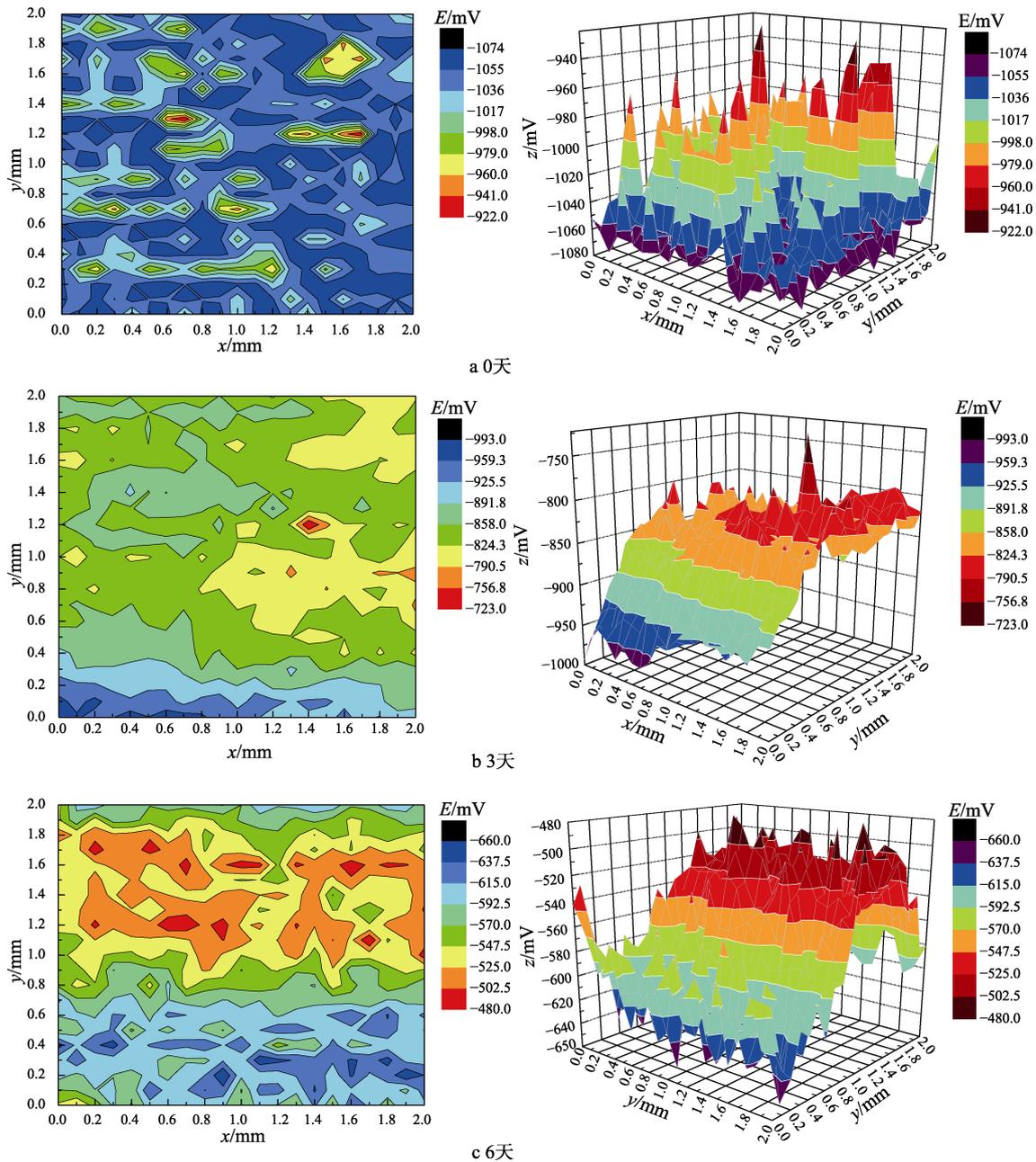


图 8 盐雾试验不同时间后试样表面的 SKP 电位

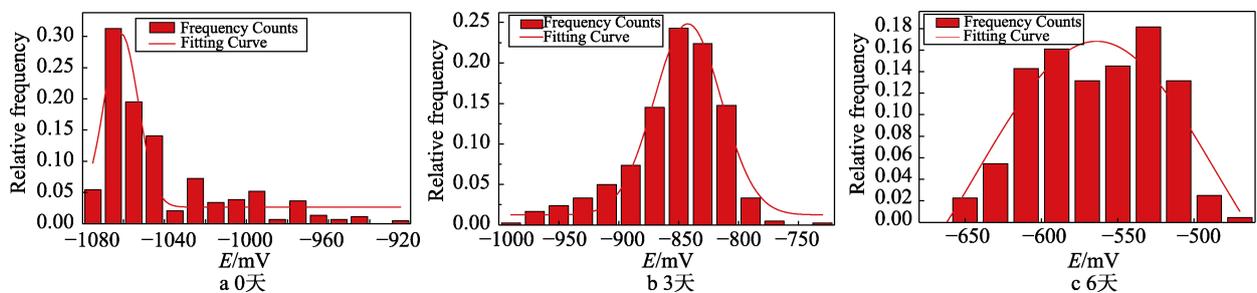


图 9 Gaussian 拟合曲线

参考文献:

[1] 孙敏, 肖葵, 董超芳, 等. 300M 和 Cr9 钢在酸性介质中

的电化学性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 449-454.

[2] 郭明晓, 潘晨, 王振尧, 等. 碳钢在模拟海洋工业大气环境中初期腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(1):

- 65-74.
- [3] 黄涛, 陈小平, 王向东, 等. 高强耐候钢在NaCl溶液中的腐蚀锈层特征和耐腐蚀性研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(20): 45-51.
- [4] PARK J, LEE S M, KANG M W, et al. Pitting Corrosion Behavior in Advanced High Strength Steels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 205-210.
- [5] MONTOYA P, DIAZ I, GRANIZO N, et al. An Study on Accelerated Corrosion Testing of Weathering Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142: 220-228.
- [6] 于美, 董宇, 王瑞阳, 等. 23Co14Ni12Cr3Mo 超高强钢在模拟海水环境中的腐蚀行为[J]. 材料工程, 2012(1): 42-50.
- [7] HU Y B, DONG C F, SUN M, et al. Effects of Solution pH and Cl^- on Electrochemical Behavior of an Aermet 100 Ultra-high Strength Steel in Acidic Environments[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 4159-4165.
- [8] MA Y T, LI Y, WANG F H. Corrosion of Low Carbon Steel in Atmospheric Environments of Different Chloride Content[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997-1006.
- [9] 周文, 兰伟, 赵帅, 等. 42CrMo 钢在氯离子溶液中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 216-219.
- [10] 杨景红, 刘清友, 王向东, 等. 耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 367-370.
- [11] 夏妍, 曹发和, 常林荣, 等. 锈层下碳钢和耐候钢的微观和宏观腐蚀电化学行为[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1246-1253.
- [12] 董超芳, 生海, 安英辉, 等. Cl^- 作用下 2A12 铝合金在大气环境中腐蚀初期的微区电化学行为[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(7): 878-884.
- [13] 徐龙娇, 董超芳, 肖葵, 等. Cl^- 作用下碳钢和耐候钢大气初期腐蚀的 Kelvin 探针研究[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(5): 581-587.
- [14] BENAIOUN N E, MAAFA I, FLORENTIN A, et al. Time Dependence of the Natural Passivation Process on AISI 304 in an Alkaline Medium: Atomic Force Microscopy and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy as Additional Tools to Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 646-652.
- [15] LOSIEWICZ B, POPCZYK M, SZKLARSKA M, et al. Application of the Scanning Kelvin Probe Technique for Characterization of Corrosion Interfaces[J]. Solid State Phenomena, 2015, 228: 369-382.
- [16] NAZAROV A, VUCKO F, THIERRY D. Scanning Kelvin Probe for Detection of the Hydrogen Induced by Atmospheric Corrosion of Ultra-high Strength Steel[J]. Electrochimica Acta, 2016, 216: 130-139.
- [17] IANNUZZI M, VASANTH K L, FRANKEL G S. Unusual Correlation between SKPFM and Corrosion of Nickel Aluminum Bronzes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): 488-497.
- [18] FU A Q, CHENG Y F. Characterization of Corrosion of X65 Pipeline Steel under Disbonded Coating by Scanning Kelvin Probe[J]. Corrosion Science, 2009, 51(4): 914.
- [19] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of Atmospheric Rusting[J]. Corrosion Science, 1972, 12(3): 227-246.