

光照对高强度低合金钢大气腐蚀的影响研究

许凤玲, 侯健, 郑纪勇, 张金伟, 王利, 孙智勇, 蔺存国, 孙明先

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛分部, 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 目的 针对高湿热高光照地带的金属材料腐蚀严重问题, 研究高强度低合金钢在模拟海洋大气环境下的光照对腐蚀的影响规律。方法 采用电化学及光电化学方法分析腐蚀产物的光电效应。结果 光照降低了高强度低合金钢阻抗, 加速了高强度低合金钢大气腐蚀速率。结论 高强度低合金钢在光照下的腐蚀产物具有半导体性质, 其光生电子和光生空穴参与了高强度低合金钢基体的电化学反应过程。

关键词: 高强度低合金钢; 大气腐蚀; 光电化学

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.003

中图分类号: TJ04; TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0013-04

Influences of Illumination on Atmospheric Corrosion of High Intensity Low-alloy Steel

XU Feng-ling, HOU Jian, ZHENG Ji-yong, ZHANG Jin-wei, WANG Li, SUN Zhi-yong,
LIN Cun-guo, SUN Ming-xian

(State key laboratory for marine corrosion and protection, Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute,
Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate effects of illumination on the NaCl-induced atmospheric corrosion of high intensity low-alloy steel in simulated marine atmosphere environment based on serious corrosion of metal materials in warm area of high humid and high radiation. **Methods** Photoelectric effect of corrosion products was analyzed by electrochemical and photo-electrochemical methods. **Results** Illumination decreased the impedance of high intensity low-alloy steel and accelerated its atmospheric corrosion. **Conclusion** Corrosion products of high intensity low-alloy steel exposed in illumination had semiconductor properties. Their light-generated electron and light-generated holes are involved in the electrochemical reaction of high intensity low-alloy steel substrate.

KEY WORDS: high intensity low-alloy steel; atmosphere corrosion; SEM

热带海洋气候区, 具有常年高温、高湿、高盐雾和高日照强度的特点, 是苛刻的海洋大气腐蚀环境。迄今为止, 大多室内模拟试验研究都忽略或弱化了日光对腐蚀的影响, 缺乏日光辐射对金属材料腐蚀规律的影响及腐蚀机理的深入研究^[1]。大部分大气腐蚀的产物都是锌、铜、铁的各种氧化物, 这些腐蚀产物都具有光伏效应。当外界合适波长的光辐射到其表面时, 这种光伏效应会激发电子从价带进入导带, 从而

在价带形成空穴, 而这些空穴和产生的电子会影响阴阳极反应从而影响大气腐蚀^[2-3]。

文中主要针对高湿热高光照地带的金属材料腐蚀严重问题, 研究了高强度低合金钢在模拟海洋大气环境下的光照对腐蚀的影响规律。采用交流阻抗技术分析了金属表面腐蚀产物膜的变化过程, 采用光电化学技术分析腐蚀产物的光电效应, 从而分析海洋大气环境下高强度低合金钢腐蚀的变化过程及规律, 为其

腐蚀防护方法的建立奠定基础。

1 实验过程

1.1 试样准备

试样尺寸为 10 mm×50 mm×1 mm, 进行水磨砂纸打磨至 3000#, 后用 1 μm 金相抛光膏进行抛光。依次用丙酮、乙醇超声清洗, 干燥后放干燥器内。24 h 后取出试样进行称量, 精确到 1 μg, 随后采用 NaCl 乙醇饱和溶液进行沉积 (两面都要沉积)。待乙醇挥发完全后称量, 称量后分别放置于有光照和黑暗的大气腐蚀试验箱内, 实验装置如图 1 所示。采用饱和硫酸钾溶液保证暴露箱内相对湿度为 97%, 采用 400~760 nm 波段的 led 可见光照射。暴露箱放置于恒温箱内, 保证温度恒定在 25 ℃。气体流量计控制气体流量为 30 mL/min。

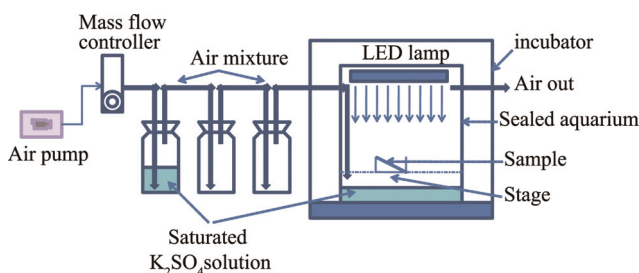


图 1 大气腐蚀暴露实验装置

1.2 质量损失分析

不同时间取出的试样干燥后称量, 将称量完的试样酸洗除去腐蚀产物后, 干燥称量。分析试样质量的变化情况。酸洗液: 100 mL 36% 盐酸, 4 g 六次甲基胺, 100 mL 去离子水。

1.3 腐蚀电化学测试

不同时间取出的试样干燥后, 连接导线硅胶封装凝固, 保留光照面 1 cm², 进行交流阻抗、Mott-Schottky 曲线、光致 OCP 测试。电化学实验前电极在溶液中稳定 1 h。

电化学测试溶液为 5.2% NaCl 溶液。普通三电极电池, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂铌丝为对电极。先进行阻抗测试, 频率为 100 kHz~10 mHz, 相对于开路电位 5 mV 的正弦波振幅。Mott-Schottky 曲线的测试, 测试频率为 1000 Hz, 测试电位相对于开路电位正负 200 mV。光致开路电位的测试, 光源采用 300 W 氙灯, 光密度为 320 mW/cm², 光源通过一个石英玻璃窗口照射到试样表面。电池采用双池电解池, 中间用 Nafion 117 膜隔开。光源交替照射到试样表面, 考察光照对开路电位的影响。

2 结果与讨论

2.1 质量损失分析

对分别在暗态和光照条件下的试样进行了质量损失分析, 结果见图 2。可以看出, 光照下的腐蚀质量损失与暗态下比较, 光照因素对腐蚀的影响是逐渐增加的, 2 周后光照的影响逐渐变强, 3 周时光照下的腐蚀质量损失是暗态的 5 倍, 4 周时已经达到了 6 倍多。由此可以看出, 在高湿度薄液膜大气腐蚀中, 光照在腐蚀过程中起到了加速作用。

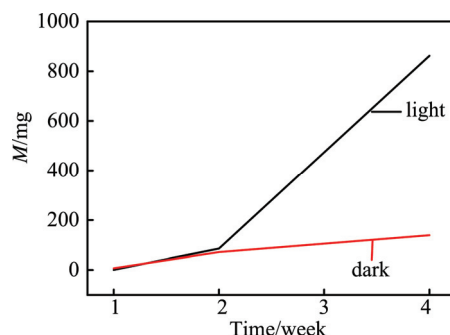


图 2 暴露不同时间试样质量损失曲线

2.2 电化学分析

采用电化学交流阻抗技术对不同时期的腐蚀试样进行了分析, 结果见图 3。从阻抗图可以看出, 整个暴露过程中, 试样表面电化学过程主要是电荷传递过程和扩散两个步骤的控制。从低频阻抗值来看, 在前两周光照对于阻抗值的影响不大, 在第四周, 光照情况下的阻抗值明显降低。同时对比第四周的试样, 进行了光照与暗态下的阻抗测试, 结果显示, 无论是暴露在光照还是暗态下的试样, 光照都使得阻抗值降低, 光照加速了电子传递过程, 使得腐蚀速率增加。在光照条件下暴露的试样即使在暗态下的阻抗值也仍然比暗态条件下暴露的试样在光照下的阻抗值低, 说明在光照条件下, 暴露的试样表面腐蚀产物更加有利于电化学腐蚀反应的进行。

Mott-Schottky 测试方法是应用最广的研究金属表面钝化膜半导体特性的原位测试技术。本研究对暴露 4 周后的试样进行了 Mott-Schottky 测试, 结果如图 4 所示。

根据公式^[4]:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_q} \left(E - E_b - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

式中: C_{sc} 为空间电荷层电容; N_q 为载流子浓度; ϵ 为半导体介电常数; ϵ_0 为真空介电常数 (8.85×10^{-14} F/cm); E 为电极电位; E_b 为半导体的平带电位; k 为 Boltzmann 常数 ($k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K); q 为基本电荷

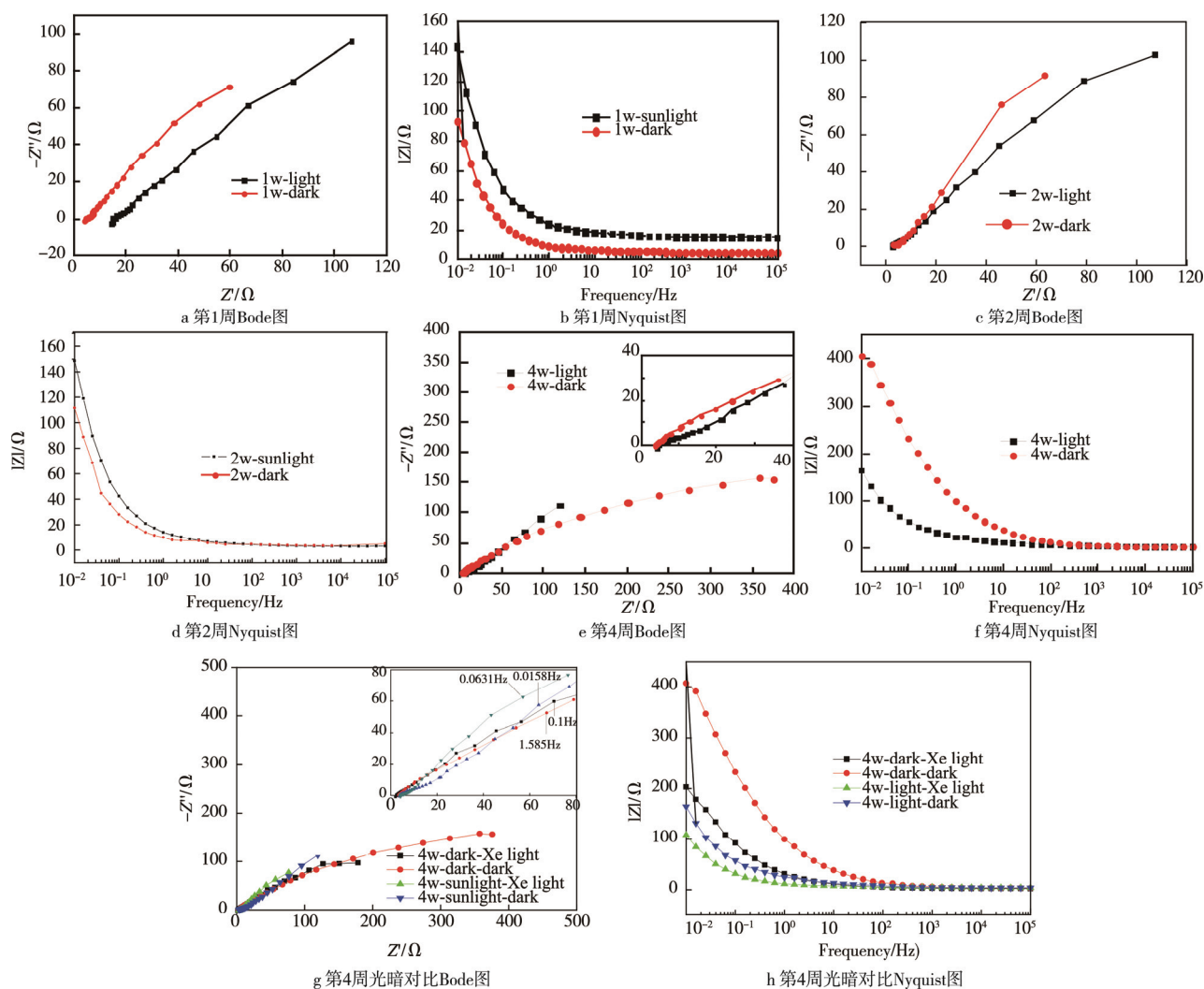


图 3 不同暴露周期下试样的电化学交流阻抗谱

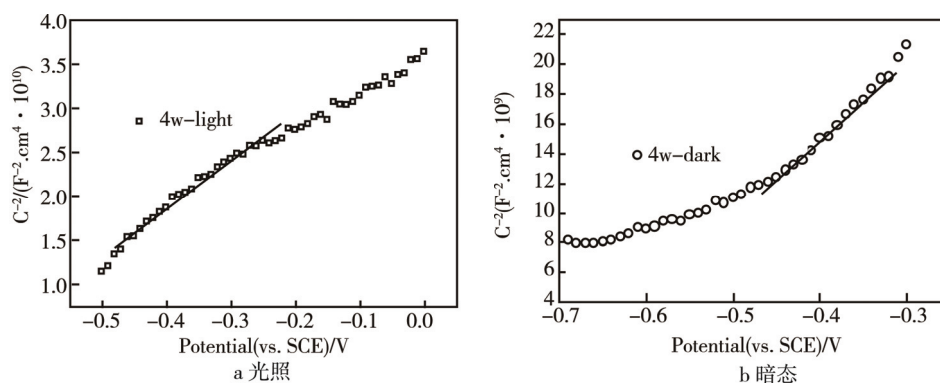


图 4 分别在光照和暗态下暴露四周后试样的 Mott-Schottky 曲线

(电子为 $+e$, 空穴为 $-e$, $e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$); T 为温度, 室温下 kT/q 仅约为 25 mV , 故可忽略。由式 1 可见, C_{sc}^2 与 E 呈线性关系, 即 M-S 图为一 条直线。对 n-型半导体, 直线斜率为正; 对 p-型半导体, 直线斜率为负。根据直线斜率可得到载流子浓度 N_d , 由直线在 电位轴上的截距可求出平带电位 E_{fb} 。由图 4 可以看出, 无论在光照还是在暗态下, 直线斜率均为正, 故

腐蚀产物膜均为 n-型半导体性质。光照条件下, 平带 电位 E_{fb} 负移, 且斜率变小, 载流子浓度大于暗态下, 铁氧化物的导电性增加, 耐腐蚀性能降低。

FeOOH 是一种 n-型半导体, 其带隙能是 2.6 eV , 最大激发波长为 560 nm , 能够很好地对太阳光响应。FeOOH 的导带电位是 0.58 V (vs.SHE) , 平带电位是 3.18 V (vs.SHE) 。当 FeOOH 受到小于 560 nm 波长

的光照射时,电子会从平带激发到导带,从而在平带形成空穴,导致光电子-空穴对的分离。光生电子的准费米能级接近导带电位 0.58 V,光生空穴的准费米能级接近与平带电位 3.18 V。当光照射时,光生电子和空穴会转移到 FeOOH 表面,由于 n-型半导体光生电子的速率远远高于光生空穴的产生,产生的光电子和空穴会参与界面氧化还原反应。FeOOH 的光生电子准费米能级 (0.58 V) 高于高强度低合金钢的自腐蚀电位 (-0.4 V),因此,光生电子不能转移到高强

度低合金钢表面,而是转移到电解质界面,与溶解氧发生反应。由于光致空穴具有很正的准费米能级,所以有很强的氧化能力。FeOOH 是一种缺氧型半导体,当高强度低合金钢与其接触时,FeOOH 表面的光生空穴会氧化高强度低合金钢中的 Fe 原子,Fe 原子还原为 Fe^{2+} 离子的电位为 -0.441 V,远负于 FeOOH 的能级,光生空穴会夺取电子,导致阳极反应速率的增加,使开路电位正移。如图 5 所示,在交替进行光照时,光照使得电位正移。

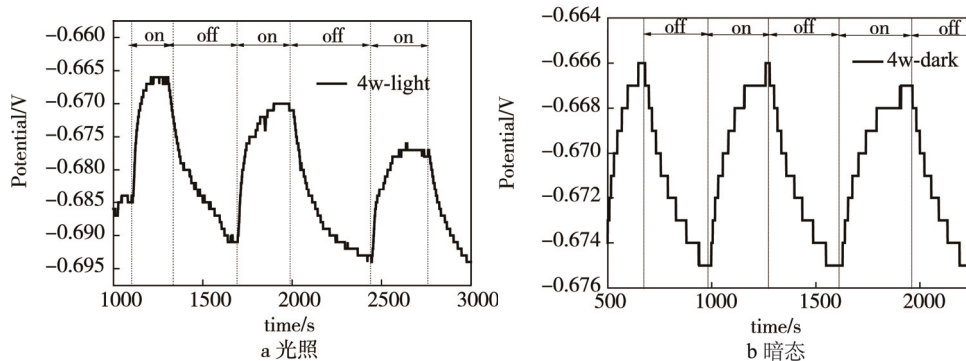


图 5 暴露 4 周的试样在交替光照下的开路电位变化

3 结论

1) 光照降低了高强度低合金钢阻抗,加速了高强度低合金钢大气腐蚀速率。

2) 高强度低合金钢表面腐蚀产物 FeOOH 为 n-型半导体,其光生电子和光生空穴的产生加速了电子从高强度低合金钢基体到 FeOOH 的传递过程。

3) 光致开路电位正移进一步证明了 FeOOH 半导体光生电子和光生空穴参与了高强度低合金钢基体的电化学反应过程。

参考文献:

- [1] SONG L, CHEN Z. The Role of UV Illumination on the NaCl-induced Atmospheric Corrosion of Q235 Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 318—325.
- [2] 尹玲, 陈昌国, 刘渝萍, 等. 不锈钢钝化膜半导体特性的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(21): 62—65.
- [3] 王超, 支玉明, 盛敏奇, 等. AISI304 不锈钢钝化膜在电解质溶液中腐蚀时的半导体性质[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(6): 369—372.
- [4] 张云莲, 史美伦, 陈志源. 钢筋钝化膜半导体性能的 Mott-Schottky 研究[J]. 机械工程材料, 2006, 30(7): 7—10.