

利用随机方法研究纳米化对纯锌点蚀行为的影响

张磊¹, 孟国哲^{1,2}, 张涛^{1,2}, 邵亚薇^{1,2}, 王福会^{1,2}

1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 腐蚀与防护实验室, 哈尔滨 150001;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要: 选择柠檬酸型镀液, 用脉冲电镀法成功制备纳米锌镀层; 并用电化学法和随机法等研究纳米化对纯锌点蚀行为的影响。结果表明: 纳米锌和铸态锌的点蚀击破电位均服从正态分布; 纳米化增加了纯锌点蚀击破电位对电位扫描速度的敏感性, 使纯锌的点蚀产生类型由 B1 (parallel) 型转为 B2 (series) 型, 并能抑制纯锌的点蚀生长。

关键词: 随机方法; 纳米化; 锌; 点蚀

中图分类号: TG172.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2009)02-0152-03

STUDY OF EFFECT OF NANOCRYSTALLIZATION ON PITTING CORROSION OF ZINC BY STATISTICAL METHOD

ZHANG Lei¹, MENG Guo-zhe^{1,2}, ZHANG Tao^{1,2}, SHAO Ya-wei^{1,2}, WANG Fu-hui^{1,2}

1. Corrosion and Protection Laboratory, College of Material Science and Chemical Engineering,

Harbin Engineering University, Harbin, 150001; 2. State Key Laboratory for Corrosion and

Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016

Abstract: Pulse electrodeposition was used to deposit nanocrystalline (NC) zinc coating on A3 steel from a citric acid bath. The grain size and preferential orientation of grains of the coatings were determined by X-ray diffraction. Pitting corrosion behavior of the NC zinc coating was investigated by using potentiostatic and potentiodynamic polarization methods in 0.5 mol/L NaCl (pH = 12) solution. Pitting corrosion behavior was characterized by pitting potential, pitting initiation time as well as the stable pit growth rate, which was analyzed by statistical method. The results show that a nanocrystalline zinc (21.5 nm) coating has been prepared. The distribution of E_{pit} obeyed the normal probability distribution. Nanocrystallization increased the sensitivity of E_{pit} refer to potential sweep velocity. Nanocrystallization changed the type of the pit generation from B1 (parallel) to B2 (series), accelerated the pit generation and inhibits the stable pit growth rate.

Keywords: statistical method; nanocrystallization; zinc; pitting corrosion

纳米材料因其独特的性状与性能已成为众多研究这关注的热点, 尤其对其腐蚀行为的研究^[1,2]. 金属的点蚀是一种随机过程, 许多研究者已经成功的将随机理论运用到粗晶材料腐蚀行为的研究中^[3]. 本文通过脉冲电镀的方法制得纳米锌镀层, 并通过 X 射线电子衍射标定其晶粒尺寸; 运用随机理论并通过电化学方法研究纳米化对纯锌在 0.5 mol/L NaCl (pH = 12) 溶液中点蚀行为的影响。

1 实验方法

选择纳米锌 (NC zinc) 和粗晶锌 (coarse-zinc, CG zinc) 作为对比试样. 用脉冲电镀法制备纳米锌镀层. 阴极采用 A3 钢

板, 阳极采用纯度为 99.99% 的锌块。

选用柠檬酸型镀液, 具体成分为 (g/L): 20 ~ 40 氯化锌, 180 ~ 240 氯化铵, 30 ~ 50 柠檬酸, 1 ~ 1.5 聚乙二醇, 1 ~ 1.5 硫脲, 表面活性剂适量. 经试验确定脉冲电镀参数: 平均电流密度 0.8 A/dm², 占空比 10%, 脉宽 100 μ s, 室温下电镀 1 h.

XRD 用日本理学公司生产的 Rigaku D/Max-III A 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu-K α ($\lambda = 0.15405$ nm) 射线, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描速度 10°/min, 2 θ 为 30 ~ 90°.

电化学实验采用标准三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 室温下进行实验。

点蚀击破电位 (E_{pit}) 通过测定动电位极化曲线, 分别在 1, 3 和 5 mV/s 的扫描速度下各重复测量 30 次, 腐蚀介质 0.01 mol/L NaOH + 0.5 mol/L NaCl 溶液。

点蚀诱导时间及稳态点蚀成长速度通过恒电位法得出, 极化电位 -850 mV. 钝化介质为 0.01 mol/L NaOH 溶液, 腐蚀介质为 0.01 mol/L NaOH + 0.5 mol/L NaCl 溶液, 每种材

收稿日期: 2008-05-25 初稿

基金项目: 哈尔滨工程大学基础研究项目 ()

作者简介: 张磊 (1983 -), 女, 硕士生, 研究方向为金属腐蚀机理

Tel: 0451 - 82519190 E-mail: sunnybaby19830724@163.com

料各重复测量 30 次。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射图谱确定晶粒尺寸

图 1 为锌镀层的 XRD 图谱。用 Scherrer 公式,根据衍射峰的半峰宽和位置,计算得到镀层晶粒的尺寸为 21.5 nm,因此可以确定锌镀层晶粒尺寸为纳米级,并沿着(110)晶向择优生长。

2.2 点蚀击穿电位的随机分析

根据以往的研究^[3]可知,点蚀坑在空间和时间上都是随机出现的,其稳态时的击穿电位 E_{crit} 与扫描速度的关系为:

$$E_m = (v/\alpha)^{1/2} + E_{crit}$$

式中: E_m 为累计概率 $P = 0.5$ 时的 E_{pit} 值, v 为扫描速度, α 是常数。可以看出, E_m 与 $v^{1/2}$ 成正比,当 v 趋于零时所得的 E_m

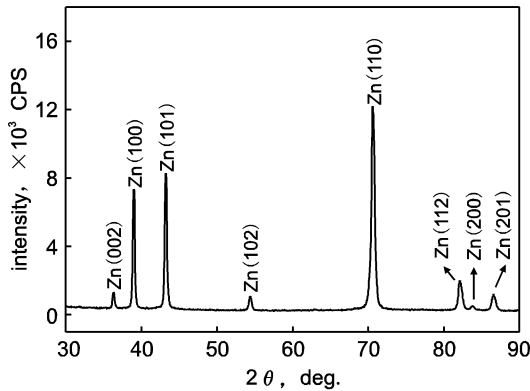


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for NC zinc coating

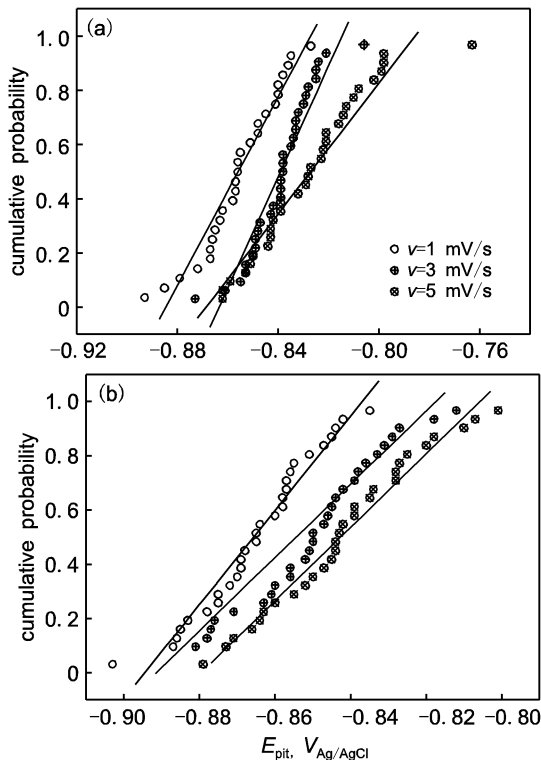


Fig. 2 Distribution of E_{pit} for NC zinc (a) and CG zinc (b) plotted in normal probability

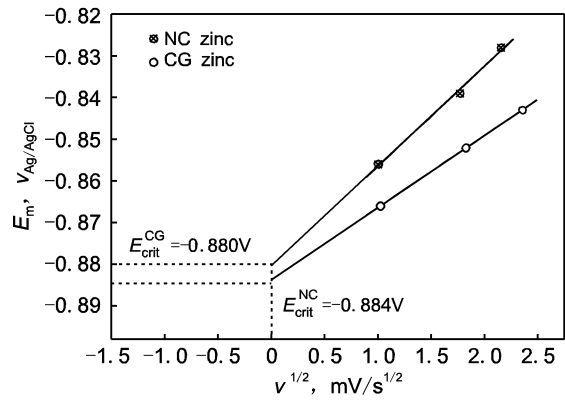


Fig. 3 Relationship between E_m and potential sweep velocity for NC zinc and CG zinc

Table 1 Analytical expression of survival probability function for various stochastic models^[4]

model	survival probability function
A1 simple	$P(t) = \exp[-\lambda(t-t_0)]$
birth process	A2 series $P(t) = \exp[-m\lambda(t-t_0)]$
	A3 parallel $P(t) = 1 - [1 - \exp[-\lambda(t-t_0)]]^m$
	A4 combination $P(t) = \sum_i \exp[-\lambda_i(t-t_0)]$
Birth and death process	B1 parallel $P(t) = \mu/(\lambda+\mu) + \lambda/(\lambda+\mu) \exp[-(\lambda+\mu)(t-t_0)]$
	B2 series $P(t) = \exp[-\alpha\lambda(\tau_c) \exp(-\mu\tau_c)]^x$

值即为击穿电位的精确理论值 E_{crit} ,它的大小可以准确的表征材料的点蚀敏感性。

图 2 为两种材料不同扫描速度下的 E_{pit} 累积概率 ($P = i/(1+N), i = 1, 2, 3, \dots, N$) 分布图。纳米锌和铸态锌的 E_{pit} 概率分布均为一直线,表明其击穿电位均呈正态分布。

图 3 是 E_m 和扫描速度 v 之间函数关系图。两种材料的点蚀击穿电位均随扫描速度的增大而增大。纳米锌的 E_{crit} (-0.880 V) 与粗晶锌的 E_{crit} (-0.884 V) 相近,说明纳米化对纯锌的点蚀击穿电位影响很小。而纳米锌所对应的直线斜率(0.024)大于铸态锌(0.017),说明纳米化提高了纯锌点蚀击穿电位对扫描速度的敏感性。

2.3 点蚀诱导时间的随机分析

T Shibata^[4]引入随机理论模型,指出点蚀诱导时间的分布是随机的。并将点蚀的产生分为只有点蚀的随机产生过程(A类)和点蚀随机产生的同时也有点蚀的随机修复(B类)。表 1 中列出了具体随机模型和相应的幸存概率(Survival probability)计算函数。图 4 是与其对应的示意图。

图 5 是恒电位下测得的 $i-t$ 曲线,可见,初始阶段材料处于钝态,当达到某一时间后材料发生点蚀,记录下此时对应的的时间即为材料的点蚀诱导时间。图 6 是两种材料点蚀诱导时间的幸存概率 ($p = 1 - n/(N+1), n = 1, 2, \dots, N$) 分布图,图中纳米锌的点蚀形成速度远快于粗晶锌,说明纳米化促进了点蚀的产生,这是因为纳米化使得锌的晶界总体积增大,表面活性增强,提供给 Cl^- 吸附的缺陷处增多, Cl^- 的侵

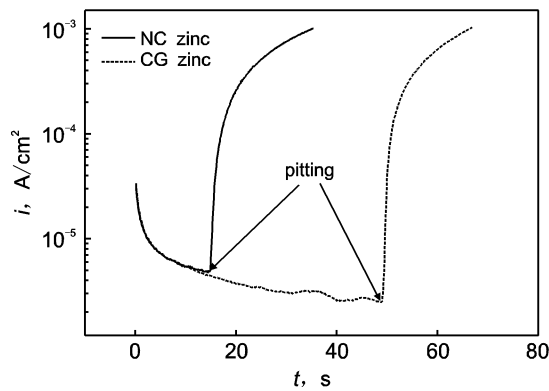


Fig. 4 Schematic of survival probability of pits versus time

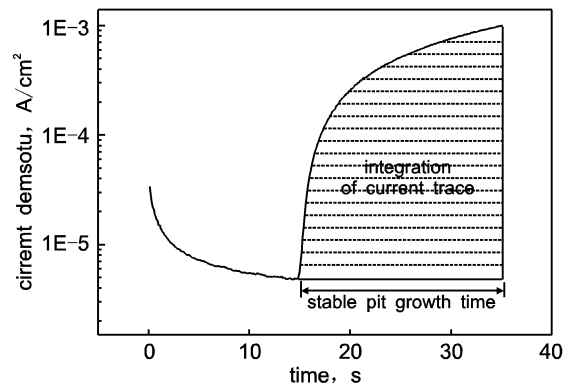


Fig. 7 Survival probability of NC zinc and CG zinc as a function of time

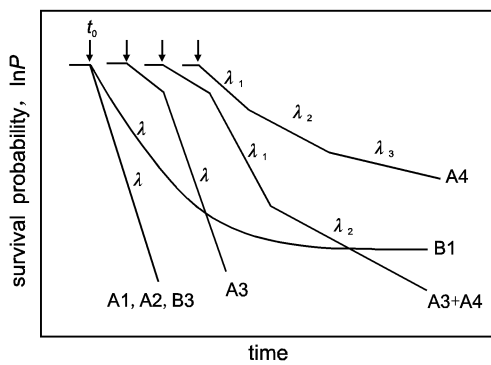


Fig. 5 Various types of $\ln(P)$ -vs-time curves expected from assumed models

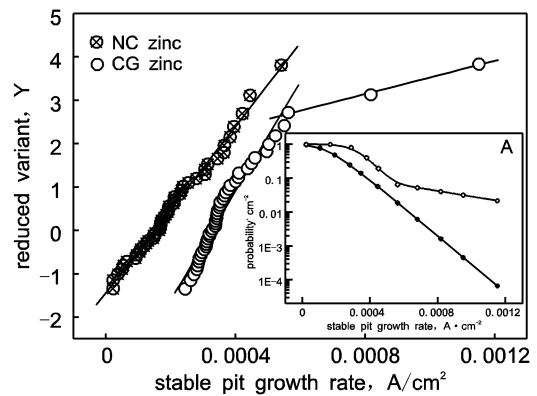


Fig. 8 Schematic of current-time curve

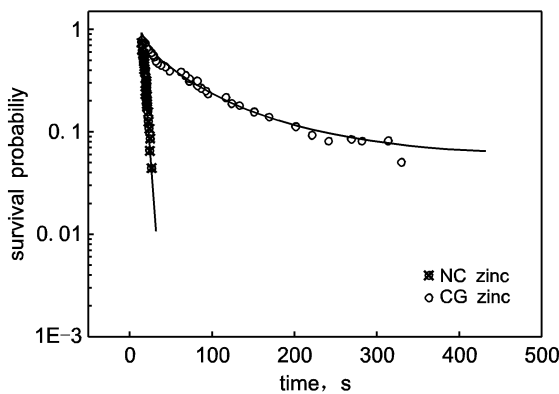


Fig. 6 Schematic of current-time curves for NC zinc and cast zinc

蚀作用加剧与图 4 中曲线比较,可知. 两种材料的点蚀发生均属于 B 类,这可能是溶液中 Cl^- 和 OH^- 竞争吸附的结果. 纳米锌的点蚀产生属于 B2 型,即一处点蚀产生而另一处的点蚀由于再钝化而修复;铸态锌的点蚀产生属于 B1 型,即点蚀的产生和修复在同一处进行.

2.4 稳态点蚀成长速度的随机分析

图 7 是通过恒电位法测得的电流响应曲线示意图,图中阴影部分的面积表示点蚀成长过程中所消耗的电量 Q ,稳态点蚀成长速度 v 可以用 Q/t 表示.

图 8 是两种材料的稳态点蚀成长速度 Gumbel 分布图,

可以看出纳米锌的点蚀成长速度呈一段直线分布,而粗晶锌则呈两段分布. 通过对图中数据进行拟合可以得出两种材料的稳态点蚀成长速度概率分布图(图 8 中 A 图),可以看出在给定某一点蚀成长概率的情况下,铸态锌的点蚀成长速度更快,这进一步说明纳米化抑制纯锌稳态点蚀的成长. 因为点蚀形成的过程中消耗了大量的 Cl^- ,使得金属表面 Cl^- 浓度降低, OH^- 的相对浓度增大,而由于纳米化增加了金属晶界的总体积,表面活性增加,更有利于吸附 OH^- 而形成一层氧化锌保护膜,减缓了稳态点蚀的长大速度.

3 结论

纳米锌和粗晶锌的点蚀击破电位均服从正态分布;纳米化增加了纯锌击破电位对电位扫描速度的敏感性,但对击破电位影响很小;纳米化促进了锌点蚀产生,同时抑制了稳态点蚀的成长.

参考文献:

- [1] 李瑛,王福会. 表面纳米化对金属材料电化学腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2003,24(1):6.
- [2] Youssef K M S, Koch C C, Fedkiw P S. Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition[J]. Corrosion Science,2004,46:51.
- [3] Shibata T. Statistical and stochastic approaches to localized corrosion[J]. Corrosion Science,1996,vol. 52, No. 11:813.
- [4] Shibata T, Takeyama T. Stochastic theory of pitting corrosion[J]. Corrosion,1997,33(7):243.