

# 金属镁在腐蚀介质中界面结构特征 与负差数效应关系研究<sup>\*</sup>

李 瑛 宋光铃 林海潮 曹楚南

(中科院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘 要** 利用扫描隧道显微镜, 在微观尺度观察腐蚀界面形貌特征. 发现  $\text{pH}=11$  的  $1 \text{ mol/L NaCl}$  水溶液中, 金属镁表面形成块状氧化物, 但微观尺度上氧化膜厚度不均, 阳极化后块状氧化物尺度变小, 保护作用降低, 导致镁金属溶解出现负差数效应. 金属镁在  $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  和  $1 \text{ mol/L NaCl}$  两种介质中都产生负差数效应, 但氧化膜结构不同, 负差数效应强弱有别.

**关键词** 高纯镁 负差数效应 界面形貌 STM

**学科分类号** TG174.1

铝或镁金属在含  $\text{Cl}^-$  腐蚀介质中会出现负差数效应, 即在外加阳极电流或电位的条件下, 随阳极极化电位或电流的增加, 材料的“自腐蚀电流密度”反而增加<sup>[1]</sup>. 负差数效应产生原因不能以简单的动力学过程加以解释. 腐蚀界曾提出过以下几种机制: 第一、金属的阳极极化使金属的表面状况同极化前相比有了剧烈的改变, 而这种改变又恰好能使金属的自腐蚀速度剧烈增加, 这时就出现了负差数效应<sup>[2~4]</sup>; 第二、某些金属在一定的条件下阳极极化时, 除了阳极溶解外, 还同时有未溶解的金属微小晶粒或粉尘粒子脱落, 在这种情况下, 如果依靠称量试样的重量来测定腐蚀速度, 就会得到过大的自腐蚀速度数值, 从而出现负差数效应<sup>[5~6]</sup>; 第三、有些金属在一些腐蚀介质中阳极溶解的直接产物是低价离子, 然而溶于腐蚀介质中的低价离子可通过化学反应的途径被氧化为更高价数的最终产物, 在这种情况下, 如果按形成最终产物的价数来应用法拉第定律以外测阳极电流密度计算金属阳极溶解速度, 就会得出金属的实际失重结果远大于按法拉第定律计算所得的失重结果, 从而得到表观上看起来是负的差数效应<sup>[7~11]</sup>.

上述几种机制曾在一定范围内就铝、镁金属的负差数效应进行过合理的解释. Song Guangling<sup>[13]</sup>等人详细研究了纯镁金属在不同  $\text{pH}$  值的  $1 \text{ mol/L NaCl}$  水溶液中的电化学反应, 发现在  $1 \text{ mol/L NaCl}$  水溶液中, 在外加电流从  $-0.4 \text{ mA/cm}^2$  开始向阳极极化的过程中, 金属镁存在负差数效应. 提出了负差数效应的“部分保护膜机制”.

以前的研究工作表明, 金属镁在不同腐蚀介质中或不同电极条件下, 腐蚀界面的结构、状态等特性直接影响它的电化学腐蚀规律, 导致其出现负差数效应, 并决定了负差数效应的大

• 国家自然科学基金和百人计划资助项目

收到初稿: 1998-04-16, 收到修改稿: 1998-06-24

小.因此,本文从腐蚀界面性质入手,定量表征金属镁腐蚀界面特性,从微观角度研究镁出现负差数效应的原因.

## 1 实验方法

实验选择纯度为 99.96% 的高纯镁,杂质成分(质量分数,  $10^{-6}$ )为: Fe 240, Al 140, Ni < 10, Cu < 10, Mn 10, Ca 20, P 30, Ba 10.

实验前材料依次用金相砂纸打磨至 1000<sup>#</sup>,蒸馏水冲洗,丙酮除油,风干.

腐蚀介质分别为 NaCl 水溶液和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液,二次蒸馏水配制,化学试剂为分析纯.利用 NaOH 调节溶液的 pH 值至指定值.

利用集气实验和原子发射光谱分别测量不同电极条件时析氢量和镁溶解量.将试样放入盛有 450 mL 腐蚀液的集气瓶中,同时施加电流或电位至指定时间,收集阴极析氢气体.而后,取出试样,将 20 mL 98% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液加入腐蚀介质中,使白色腐蚀产物溶解后,将溶液稀释至 1000 mL,利用原子发射光谱测量镁溶解量.

STM 测试系统为美国 TopoMetrix 公司生产的 TMX2000 扫描探针显微镜测试系统,利用随机软件进行形貌分析,所获图象经调平(leveling)、过滤(filter)处理后,由激光打印机输出.测试时隧道偏压为 100 mV,初始点设为 10 nA, PID 参数设为 1, 1, 0. 1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 高纯镁在 1 mol/L NaCl 水溶液中负差数效应的大小及腐蚀界面形貌特征

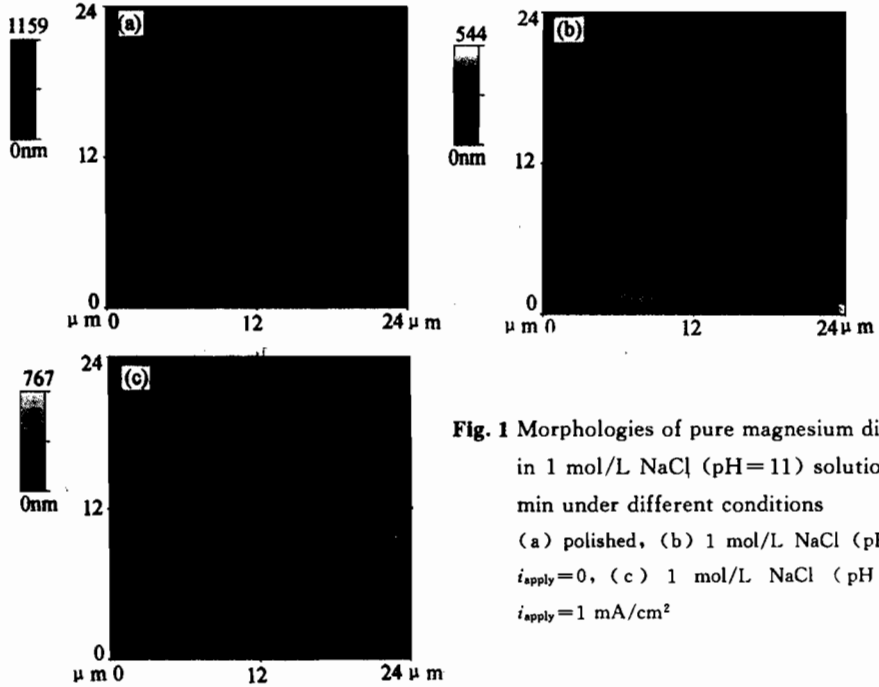
在 1 mol/L NaCl (pH=11) 水溶液中,当阳极极化电流高于  $-0.4 \text{ mA/cm}^2$  时,高纯镁金属将出现负差数效应.表 1 给出不同极化电位下金属镁的溶解速度和阴极析氢速度<sup>[13]</sup>.

从表 1 的实验数据可以看出,高纯镁在 1 mol/L NaCl (pH=11) 腐蚀介质中出现负差数效应.在阳极极化电流为  $1 \text{ mA/cm}^2$  时,“自腐蚀电流密度”就大于无外加阳极电流时的自腐蚀电流密度;当阳极极化电流密度增至  $30 \text{ mA/cm}^2$  时,自腐蚀电流密度是未加阳极化电流时的近 14 倍.可以看出,高纯镁在此种腐蚀介质中出现很强的负差数效应.

Table 1 Mg dissolution rate and hydrogen evolution rate in 1 mol/L NaCl (pH=11) solution.

$i_{\text{apply}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	-1	0	1	30
gas evolution/nmol · s <sup>-1</sup>	5	12	18	160
Mg dissolution/nmol · s <sup>-1</sup>	—	12	20	180

图 1 给出不同条件下高纯镁在 1 mol/L NaCl (pH=11) 水溶液中的 STM 界面形貌特征.从图 1 可以看出,在三种不同处理条件下,金属镁表面都存在一层氧化膜,但氧化膜的形貌、结构截然不同.金属镁的活性很高,即使在抛光过程中,表面也可生成氧化膜,抛光后的金属镁表面分布着众多的细小的孔洞(见图 1a).在 1 mol/L NaCl (pH=11) 水溶液中,未加极化电流时,形成的表面膜由块状氧化物组成,氧化物大小为  $4 \sim 5 \mu\text{m}$ ,覆盖了金属镁基底的大部分面积.氧化物间存在一定的孔隙,只起到部分保护作用(见图 1b).施加  $1 \text{ mA/cm}^2$  的阳极极化电流时,腐蚀界面上仍由块状氧化物组成,块状氧化物本身出现孔隙(见图 1c).利用 STM 随机软件分析腐蚀界面的相关参量,结果列于表 2.

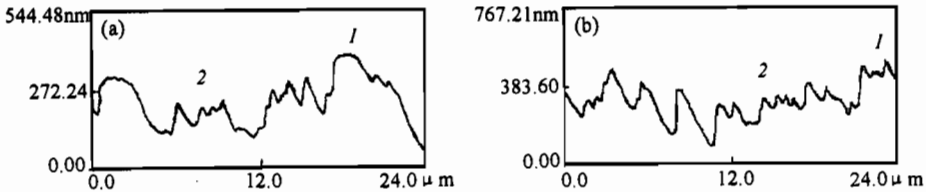


**Fig. 1** Morphologies of pure magnesium dissolved in 1 mol/L NaCl (pH=11) solution for 5 min under different conditions  
 (a) polished, (b) 1 mol/L NaCl (pH = 11)  $i_{\text{apply}}=0$ , (c) 1 mol/L NaCl (pH = 11)  $i_{\text{apply}}=1 \text{ mA/cm}^2$

定量分析表明,阳极极化后,腐蚀界面的粗糙度和实际面积(real area)增加,说明阳极极化后腐蚀界面氧化膜的覆盖度降低.对比表 1 的电化学测量结果可知,上述氧化膜结构状态的改变的确导致了阳极电流的增加.对图 1(b)和图 1(c)表面进行线扫描分析,结果如图 2 所示.

**Table 2** Parameters of pure Mg corrosion interface with different treatments

	polished	$i=0$	$i=1 \text{ mA/cm}^2$
relative height/nm	1159	544	767
RMS/nm	145.7	75.9	103.8
real area/ $\mu\text{m}^2$	690.8	600.5	645.0



**Fig. 2** Linear scanning results from Fig. 1(b) and 1(c)

- (a)  $i_{\text{apply}}=0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $R_a=63.12 \text{ nm}$ ,  $R_p=161.59 \text{ nm}$ ,  $R_{pm}=99.75 \text{ nm}$ ,  $R_t=328.41 \text{ nm}$ ,  $R_{tm}=203.86 \text{ nm}$ ,
- (b)  $i_{\text{apply}}=1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $R_a=66.50 \text{ nm}$ ,  $R_p=194.28 \text{ nm}$ ,  $R_{pm}=109.50 \text{ nm}$ ,  $R_t=411.79 \text{ nm}$ ,  $R_{tm}=223.27 \text{ nm}$

从线扫描结果可以看出,极化前腐蚀界面存在两种结构,如图 2(a)所示.图中数字 1 处代表氧化物的断面形貌特征,氧化物平坦,厚度在 100 nm 左右;数字 2 处为没有氧化物覆盖的基

体断面形貌,腐蚀后表面粗糙不平.阳极极化后,也出现两种断面形貌结构特征,如图 2(b)所示.数字 2 处的形貌特征与极化前的特征一致,是裸金属的基底特征;数字 1 处的特征与图 2(a)中数字 1 处有相似的轮廓尺度,是极化前的块状氧化物,但其表面已不再平坦,出现了孔隙,说明阳极极化后氧化物的结构发生了改变.

## 2.2 高纯镁负差数效应产生机制分析

图 3 给出阳极化后氧化膜微观尺度结构特征.

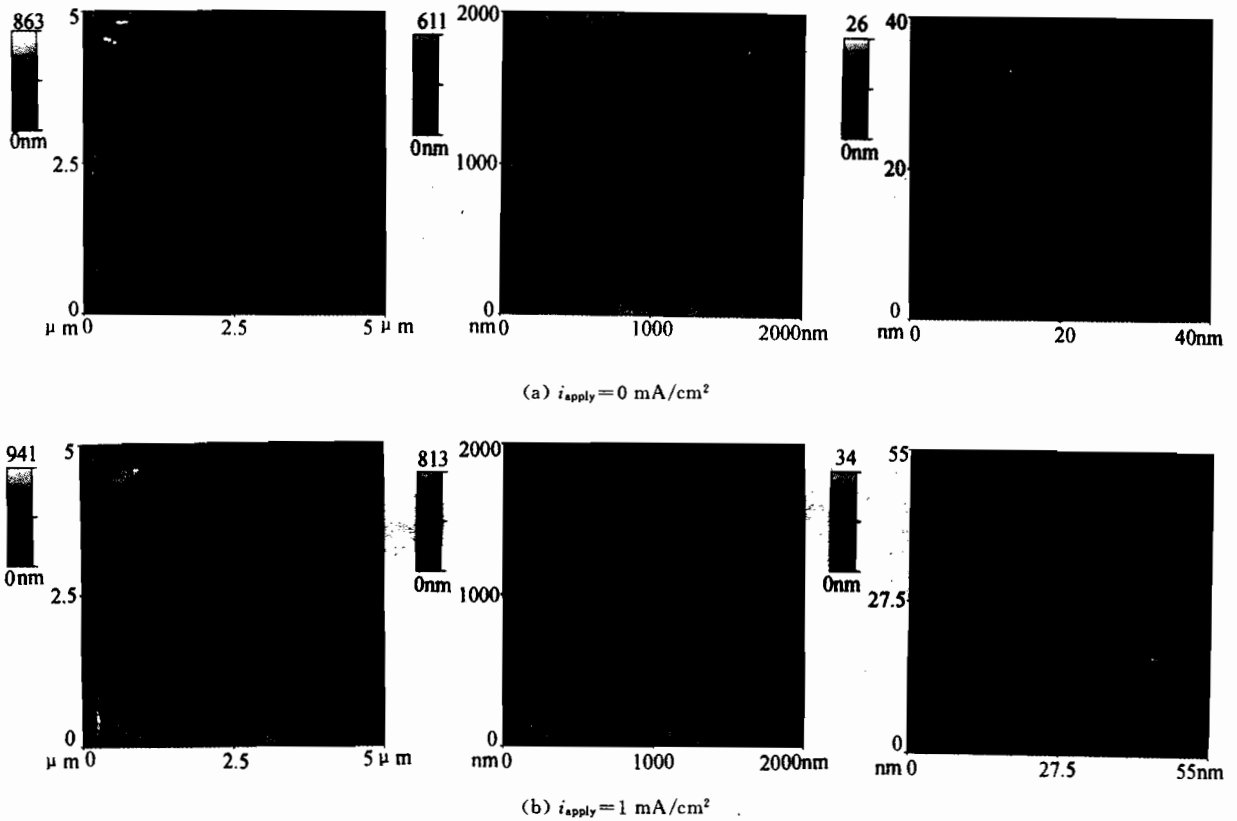


Fig. 3 Microscale morphologies of pure magnesium surface with different treatments

未加极化电流时,高纯镁腐蚀界面上的块状氧化物膜,在微米尺度上比较平坦、致密(见图 3a— $2\mu\text{m}$ , I).基体处结构疏松(图 3a— $2\mu\text{m}$ , II).在原子尺度观察氧化物膜可以发现,氧化物膜上存在着细而深的孔隙,且厚度不很均匀(见图 3a— $40\text{nm}$ ).

施加阳极极化电流后,在原子尺度上观察,氧化膜由尺度更小的块状氧化物组成,各小块之间出现了缝隙.与未加极化电流时相比,氧化膜上的孔隙直径有所增加(见图 3b— $40\text{nm}$ ).上述观察结果表明,阳极极化改变了氧化膜结构.氧化膜的块状结构由  $5\mu\text{m}$ ,变成  $10\text{nm}$  左右,完整度下降,保护作用降低,导致阳极“自腐蚀电流密度”增加,出现负差数效应.

综上所述,镁金属在  $1\text{ mol/L NaCl}$  水溶液中出现负差数效应.由于外加阳极电位或电流改变了氧化膜的结构,块状结构尺度由未加极化电流的  $5\mu\text{m}$ ,变成了  $10\text{nm}$  左右,基底覆盖度降低,保护作用减小,最终导致金属镁自腐蚀速度加剧,出现负差数效应.实验表明,文献<sup>[13]</sup>中

提出的部分保护膜机制基本正确,但阳极极化后,氧化膜并没有脱落,而是结构发生改变.因此,上述镁负差数效应产生机制仍为“部分保护膜机制”.

### 2.3 “部分保护膜机制”在其它腐蚀体系中的应用

高纯镁在 1 mol/L NaCl (pH=6) 水溶液和 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=11) 水溶液中侵蚀 5 min 后,腐蚀界面形貌特征见图 4~7.

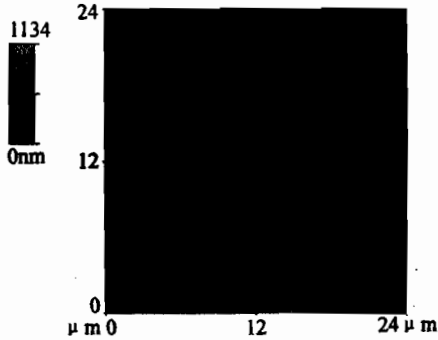


Fig. 4 Morphology of pure magnesium in 1 mol/L NaCl (pH=6) solution

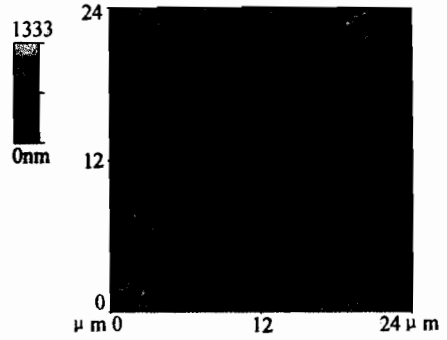


Fig. 5 Morphology of pure magnesium in 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=11) solution

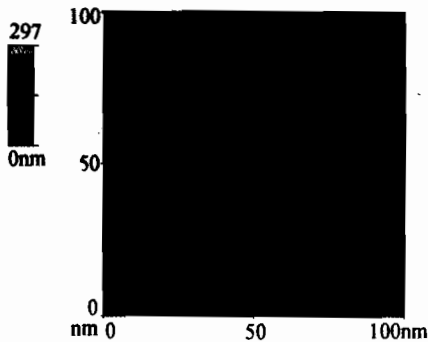


Fig. 6 Morphology of pure magnesium in 1 mol/L NaCl (pH=6) solution

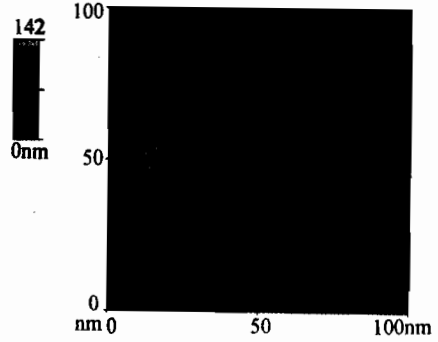


Fig. 7 Morphology of pure magnesium in 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=11) solution

在 1 mol/L NaCl 水溶液中, pH 值为 6 时, 镁表面形成块状氧化物, 但块状氧化物的大小仅是 pH=11 时的 1/2 或 1/3 (见图 1b、图 4), 保护作用降低. 在 100 纳米尺度下观察, 氧化膜基本相连, 但孔隙的数量和直径都比 pH=11 时的大.

在 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=11) 的腐蚀介质中, 在微米尺度下观察, 腐蚀界面处氧化膜的几何形状、尺度不一, 存在一定的缝隙. 氧化膜的覆盖度低 (见图 5). 在纳米尺度下观察, 氧化膜是由纳米级的块状氧化物组成, 但氧化物间存在大的缝隙 (见图 7).

根据腐蚀界面形貌观察, 依据“部分保护膜机制”, 在 pH=6 的氯化钠水溶液中, 高纯镁的负差数效应强度应比 pH=11 时低. 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中, 由于腐蚀界面处氧化膜的覆盖度低,

缝隙多,所以氧化膜的保护作用小,但仍有部分氧化物存在,按“部分保护膜机制”,仍可产生负差数效应.由于溶解机制不同,不能依氧化膜的结构差别比较其与在 1 mol/L NaCl 水溶液中负差数效应的强弱.

表 3、4 给出高纯镁在两种腐蚀体系中阳极化前后析氢速度和镁的溶解速度<sup>[14]</sup>.

**Table 3 Mg dissolution rate and hydrogen evolution rate in 1 mol/L NaCl (pH=6) solution**

$i_{\text{apply}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0	30
$\text{gas}_{\text{evolution}}/\text{nmol} \cdot \text{s}^{-1}$	27	165
$\text{Mg}_{\text{dissolution}}/\text{nmol} \cdot \text{s}^{-1}$	27	185

**Table 4 Mg dissolution rate and hydroge evolution rate in 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=11) solution**

$i_{\text{apply}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0	30
$\text{gas}_{\text{evolution}}/\text{nmol} \cdot \text{s}^{-1}$	13	120
$\text{Mg}_{\text{dissolution}}/\text{nmol} \cdot \text{s}^{-1}$	8	130

外加极化电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup> 时,高纯镁在 3 种腐蚀介质中的“自腐蚀电流密度”与未极化前的比值见表 5. 电化学实验结果表明,高纯镁在 1 mol/L NaCl 水溶液 (pH=6) 和 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (pH=11) 中都

产生负差数效应. 在 1 mol/L NaCl 水溶液中,在 pH=6 时高纯镁的负差数效应小于 pH=11 时的负差数效应. 这一结论与利用部分保护膜机制预测结果相一致,表明“部分保护膜机制”可用于预测镁金属负差数效应.

### 3 结 论

1 镁金属在 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中都出现负差数效应. 由于在阳极化过程中镁金属表面氧化膜结构发生改变,导致金属阳极区有效面积增加所致,出现负差数效应.

2 阳极化过程中氧化膜的破坏是从块状氧化物上的最薄弱点开始,最终使块状氧化物尺度变小,保护作用降低,自腐蚀电流密度增加. 实验中没有观察到氧化膜整体脱落的现象.

3 在不同的腐蚀介质中,金属镁腐蚀界面结构不同. 在 1 mol/L NaCl 溶液中,腐蚀界面上存在块状氧化物;在碱性介质中,块状氧化物的几何尺度比在中性介质中大,氧化物覆盖度高.

### 参考文献

- 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1989
- Perrault G G. in Encyclopedia of electrochemistry of elements, Vol. VII, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1978, 262
- Tunold R, Holtan H, May-britt H-B. Corros. Sci., 1977, 17: 353
- Petrova L M, VKrasnoyarskii V. Protection of Metals., 1987, 23(3): 342
- Maker G L, Kruger J. J. Electrochem. soc., 1990, 137(2): 414
- Maker G L, Kruger J, Joshi A. in advances in Magnesium alloys and composites, International Magnesium Association and Nonferrous Metals committee, The Minertals, Metals and Materials Society, January 26, Phoenix, Arizona, 1988, 105

- 7 Przyluski J, Palka E. *Electrochem. Acta*, 1970,15:853
- 8 Brouillet P, Epelboin I, Froment M. *C. R. Acad. Sci.*, 1970,239,1795
- 9 Petty R L, Davidson A W, Kleinberg J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954,76, 363
- 10 Prrault G G, *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1970,27:47
- 11 Gulbrandsen E, Tafto J, Olsen A. *Corros. Sci.*, 1993,34(9): 1423
- 12 Gulbrandsen E. *Electrochem. Acta*, 1992,37(8):1403
- 13 Song G, Atrens A, Stjohn D, et al. *Corros. Sci.*, 1997,39(5):855
- 14 Song G, Atrens A, Stjohn D, et al. *Corros. Sci.*, 1981,39(10~11),1981

## STUDY ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CORROSION INTERFACE STRUCTURE AND NEGATIVE DIFFERENCE EFFECT FOR PURE MAGNESIUM

LI Ying, SONG Guangling, LIN Haicao, CAO Chu'nian

*(State Key Laboratory for Corrosion and Protection Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)*

**ABSTRACT** The negative difference effect (NDE) phenomenon of magnesium has been studied by electrochemical measurement and STM. After observing the morphology characteristics on magnesium by STM in nanoscale, the new "Partially Protective Film" mechanism is proposed to explain the NDE phenomena. There were many oxide pieces which did not bulk up on the magnesium surface and the magnesium would be dissolved under the defect of oxide pieces when the anodic potential or current were applied on the electrode. It was shown that the possibility and the degree of NDE were decided by the structure of oxide on the magnesium electrode.

**KEY WORDS** pure Mg, interface morphology, negative different effect, STM