

• 研究论文 •

不同晶粒度螺纹钢的电化学行为及其钝化膜的 Mott-Schottky 研究

罗 检 王 毅 蒋继波 钟庆东* 朱振宇 张 磊

(上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室 上海 200072)

摘要 利用交流阻抗谱和极化曲线研究比较了四组不同晶粒尺寸的螺纹钢在模拟海水液(3.5% NaCl)中短期电化学腐蚀行为;利用硼酸缓冲液中钝化膜的 Mott-Schottky 理论比较了各试样在不同阳极极化电位下的钝化膜的优劣性. 结果表明,在 14 d 的模拟海水短期浸泡期间,细晶粒螺纹钢在后期表现出较大阻抗值和较小的自腐蚀电流密度,耐蚀性能优于粗晶粒试样. 在硼酸缓冲液中形成的钝化膜表现出典型的 n 型半导体性能,公共钝化区间为 $-0.15 \sim 0.8$ V. 在选取的 $-0.1, 0.2, 0.5$ V 三个不同极化电位下,细晶粒螺纹钢在硼酸缓冲液中的钝化膜稳定性、耐蚀性弱于粗晶粒螺纹钢. 在 0.5 V 的外加电压下试样钝化膜的内层膜消失,钝化膜的施主浓度最低,膜最为致密、稳定.

关键词 耐腐蚀;晶粒尺寸;螺纹钢;Mott-Schottky

Electrochemistry Behavior of Rebars with Different Grain Size and Mott-Schottky Research of Passive Films

Luo, Jian Wang, Yi Jiang, Jibo Zhong, Qingdong*

Zhu, Zhenyu Zhang, Lei

(Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing of Shanghai, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract The effect of grain size on the electrochemistry behavior of rebars in 3.5% NaCl solution were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. The Mott-Schottky curves at different potentials were employed to compared the passive film formed on the rebars with different grain size. The results showed that fine-grained rebars had larger impedance value and less corrosion current density than coarse-grained rebars after immersed 14 d, and the corrosion resistance of fine-grained rebar was better. The passive film formed in borate buffer solution behaved like a classical n-type semiconductor, and the passive ranges of the rebars were all between -0.15 and 0.8 V. The stability and corrosion resistance of the passive film formed on fine-grained rebars were worse than those of coarse-grained rebars at the potential of $-0.1, 0.2$ and 0.5 V. The subcoat of the film vanished at the potential of 0.5 V. The donor densities was minimum, and the film was most compact and stable.

Keywords corrosion resisting; grain size; rebar; Mott-Schottky

热轧带肋钢筋(螺纹钢)是建筑行业中使用量最大的建材之一,随着我国基础设施建设规模的不断扩大,钢筋需求量不断增加,同时对于稀有金属资源的资源需求

日趋扩张,导致微合金元素价格上涨,钢材生产成本大幅度提高. 因此,提高钢材使用寿命,降低资源成本,对建设资源节约型、环境友好型社会具有重要意义.

* E-mail: qdzhong@shu.edu.cn; Tel.: 013391312191

Received November 8, 2011; revised March 5, 2012; accepted March 6, 2012.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50571059, 50615024), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (No. NCET-07-0536) and the Program for Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (No. IRT0739).

国家自然科学基金(Nos. 50571059, 50615024)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-07-0536)及教育部创新团队计划(No. IRT0739)资助项目.

晶粒细化作为唯一能同时提高钢铁材料的强度和韧性的技术手段,在钢铁生产过程中得到了充分的利用.但是晶粒大小与钢的耐腐蚀性之间的关系并没有得到一个较好的结论^[1].研究者们通过表面研磨技术(SMAT)或者等通道转角挤压技术(ECAP)制备了不同晶粒尺寸试样,结果表明,对于钢、有色金属及合金来说,晶粒细化对部分材料可以起到提高耐蚀性作用^[2~7],而对部分材料的耐蚀性却有相反效果^[8~12].Kalmykov等^[13]使用周浸加速腐蚀方法研究了晶粒尺寸对碳钢在3% NaCl溶液中腐蚀速度的影响,其结果表明晶粒尺寸为15.8 μm 的试样的腐蚀速度要小于晶粒尺寸为68.0 μm 的试样.Schino等^[14]发现细晶粒钢局部腐蚀较弱,但是晶粒细化后其全面腐蚀却较容易发生.而Afshari等^[15]的研究表明,当Fe的晶粒由微晶态转变为纳米晶态时,其耐碱性腐蚀性能得到了极大提高.但是,目前关于晶粒大小对各种材料的耐腐蚀性能的影响机理,并没有一个统一的、获得大家一致认同的理论体系.

为了比较不同晶粒度的HRB500钢在模拟海水环境下的耐蚀性,本研究通过热处理获得了晶粒度梯度分布的四组HRB500螺纹钢.利用电化学阻抗谱、极化曲线、Mott-Schottky曲线、锈层微观分析等方法比较了各组样品在不同时间段的耐蚀性以及在不同pH=9.8的硼酸介质中钝化膜的优劣性,并分析探讨了其影响机理.

1 实验方法

1.1 材料制备

实验用HRB500钢化学成分见表1,余量为Fe.将

钢筋加工为直径为11.2 mm(面积为1 cm^2),厚度10 mm的圆柱样,分别采用(a) 750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温3 h的不完全退火;(b) 850 $^{\circ}\text{C}$ 下保温3 h的常规退火;(c) 850与720 $^{\circ}\text{C}$ 各保温3 h的等温球化退火;(d) 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保温3 h的均匀化退火热处理后得到四组化学成分相同、晶粒度不同的样品.

表1 螺纹钢试样的化学成分(%)

Table 1 Chemical compositions of the rebars tested (%)									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	C _{ep}
0.24	0.71	1.55	0.035	0.030	0.012	0.016	0.004	0.02	0.46

将样品一面作为工作面,逐级打磨至1000号水磨砂纸,去离子水清洗后,用金刚石研磨膏抛光成镜面,在丙酮中超声清洗出表面残留物,吹干后用4%硝酸酒精溶液浸蚀10~20 s,金相显微镜下观察晶粒尺寸,GB/T 6394-2002晶粒面积法计算晶粒尺寸.其金相显微照片见图1(图1中a~d分别对应试样1~4),基体组织均为多边形铁素体和珠光体,其中白亮色组织为铁素体,黑色组织为珠光体且大多分布于晶界处^[16].

1.2 电化学测试

将浸泡后的工作面逐步打磨至1000号水磨砂纸,非工作面上焊接长10 cm的塑料皮包覆的铜导线,试样外部包覆 Φ 15 mm $\times$ 15 mm的PVC工程塑料管,使圆柱试样工作面与PVC一截面同心、共面.在PVC管和圆柱试样之间灌注加入固化剂的环氧树脂,待其凝固后重新打磨至光亮.去离子水清洗后在丙酮中超声清洗去除表面残余物,制成实验所用裸露工作电极.

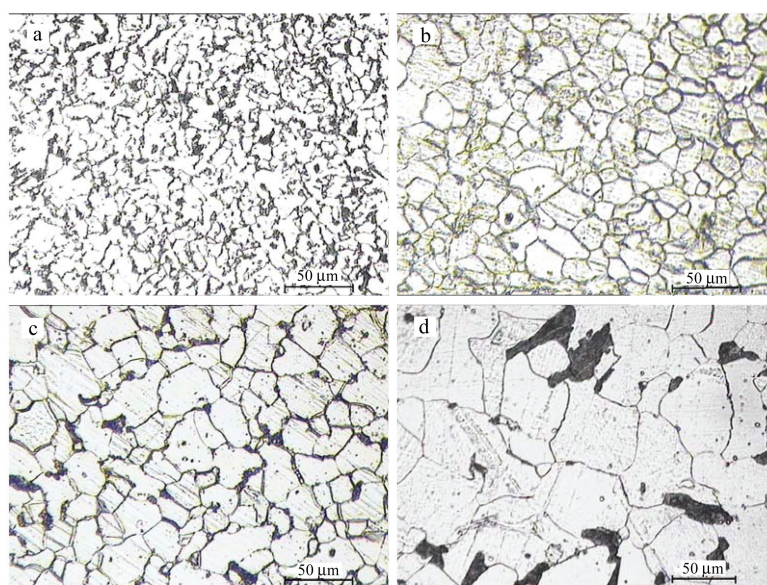


图1 四种不同晶粒尺寸螺纹钢金相图

Figure 1 The OM images showing the different grain size of the rebars tested

(a) 8 μm , (b) 15 μm , (c) 20 μm , (d) 37 μm

使用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华公司)在三电极体系中室温(25 ± 2) °C 下进行电化学测试, 工作电极为上述制备的螺纹钢裸电极, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极、饱和甘汞电极(SCE). 本文所测电位均相对于饱和甘汞电极(SCE).

模拟海水溶液为 3.5% NaCl 溶液, 工作电极浸泡 1 h 待自腐蚀电位稳定后再进行电化学性能测试. 开路电位(OCP)测试时间 1800 s; 电化学阻抗(EIS)扫描频率为 $10^5 \sim 0.01$ Hz, 振幅 5 mV, 于自腐蚀电位下进行; 极化曲线(Tafel)开始电位 -0.4 V, 终止电位 -1.4 V, 扫描速度 5 mV/s. OCP, EIS 均在浸泡 1 h, 1, 3, 5, 9, 14 d 后分别测试, Tafel 在浸泡 14 d 后测试.

配置硼酸缓冲液: 0.05 mol/L $H_3BO_3 + 0.075$ mol/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pH 值 9.8. 试样打磨抛光后于 $-0.1, 0.2, 0.5$ V 外加电压下预钝化 1200 s, Mott-Schottky 曲线的电位测试范围为 $-0.5 \sim 1.0$ V, 测试频率 1 kHz.

1.3 表面分析

SEM 观察试样微观腐蚀形貌, 加速电压为 15 kV, 工作距离 16.1 mm.

2 结果与讨论

2.1 开路电位测试

图 2 为四组不同晶粒度螺纹钢的开路电位图. 从图中可以看出, 在浸泡 1 h 后的测试中, 晶粒度最小的螺纹钢试样开路电位最负, 晶粒度最大的电位最正. 分析原因, 是由于在浸泡初期, 晶粒细小的螺纹钢晶界较多, 而在晶界处易于发生腐蚀, 导致开路电位较低, 腐蚀趋向大; 晶粒较大的螺纹钢则由于晶界相对较少, 故开路电位相对较高. 随着浸泡时间的延迟, 四组螺纹钢样品的开路电位逐渐增大, 说明样品表面开始形成腐蚀产物膜, 膜对试样表面起到了一定的保护作用, 导致腐蚀趋

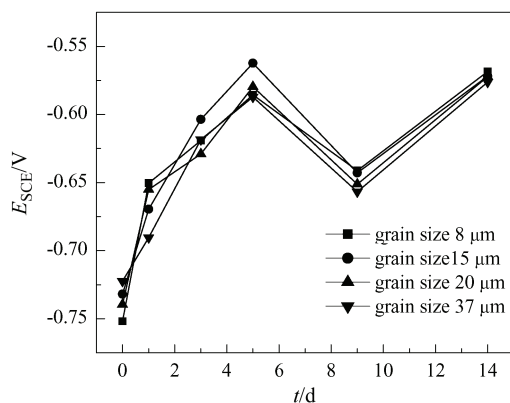


图 2 不同晶粒尺寸螺纹钢电位-时间图

Figure 2 The open circuit potential change with time of different grain size rebars

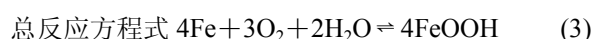
势有所减弱. 但在第 9 d, 电位有所降低, 是由于氯离子穿透表面腐蚀产物膜, 使得膜层破坏. 到浸泡后期, 四组样品的开路电位差距变小, 此时的腐蚀产物膜将内部基体与腐蚀溶液隔离开来, 基体的晶粒度大小对腐蚀影响逐渐减弱.

2.2 交流阻抗谱分析

图 3 为四组试样在不同浸泡时间段的 Nyquist 与 Bode 图. 从图 3a 中可以看出, 四组样品的阻抗值有较大差异且表现出明显的规律. 由于在此阶段, 试样浸泡只 1 h 而未生成有效的腐蚀产物膜, 此时浸泡液直接和试样表面接触, 细晶粒试样由于其晶界多, 发生晶间腐蚀多, 耐腐蚀性能较弱, 从而表现为阻抗值较小, 而晶粒尺寸较大的试样其阻抗值增大, 表现出较好的耐腐蚀性能.

随着浸泡时间的延长, 各晶粒尺寸的试样阻抗值均有明显的增大, 这是由于表面的腐蚀产物膜起到了一定的耐蚀性作用. 从图 3b~3f 中可以看出, 在浸泡 1 d 后, 最细晶粒试样的阻抗最大值约为 500 Ω, 大于其他三组粗晶粒试样, 表现出最好的耐腐蚀性能. 到浸泡第 9 d, 四组试样的阻抗值呈现出明显的单调函数规律, 四组试样的阻抗最大值分别为 755, 570, 563, 206 Ω; 浸泡第 14 d 四组试样的阻抗最大值分别为 1187, 1119, 874, 652 Ω. 此时随着晶粒尺寸的减小, 阻抗值随即增大. 分析原因, 是由于细晶粒表面生成的腐蚀产物膜比粗大晶粒试样的致密和稳定, 从而阻抗值大, 耐蚀性能也好. 在图 3e 的第 9 d 阻抗数据中, 各试样的阻抗值有所降低, 说明了此时氯离子穿透了生成的腐蚀产物膜, 降低了样品的耐蚀性. 随后试样表面继续发生氧化, 被穿透部位重新生成腐蚀产物膜, 阻抗值在第 14 d 达到最大值. 阻抗值的变化情况与开路电位测试变化基本一致. 两者都说明了一个现象, 即裸细晶粒试样由于表面晶界多而易于发生腐蚀, 而当形成腐蚀产物膜后, 膜的致密性与稳定性都好于粗晶粒试样, 表现为较大的阻抗值与较好的耐蚀性能.

对腐蚀 14 d 的阻抗数据做 Bode 图, 见图 3e, 从图中可以发现, 细晶粒试样的阻抗模量和相位角均明显大于粗晶粒试样, 两者都随着晶粒的增大而逐渐减小, 这也再次说明了在自腐蚀电位下, 细晶粒螺纹钢初步形成的腐蚀产物膜稳定性较好. 相角随着频率的增加先增大而后减小, 出现了两个时间常数: 其中高频区时间常数与螺纹钢表面的电荷转移电阻有关; 而低频区时间常数则与螺纹钢表面的氧化还原反应有关. 反应原理为:



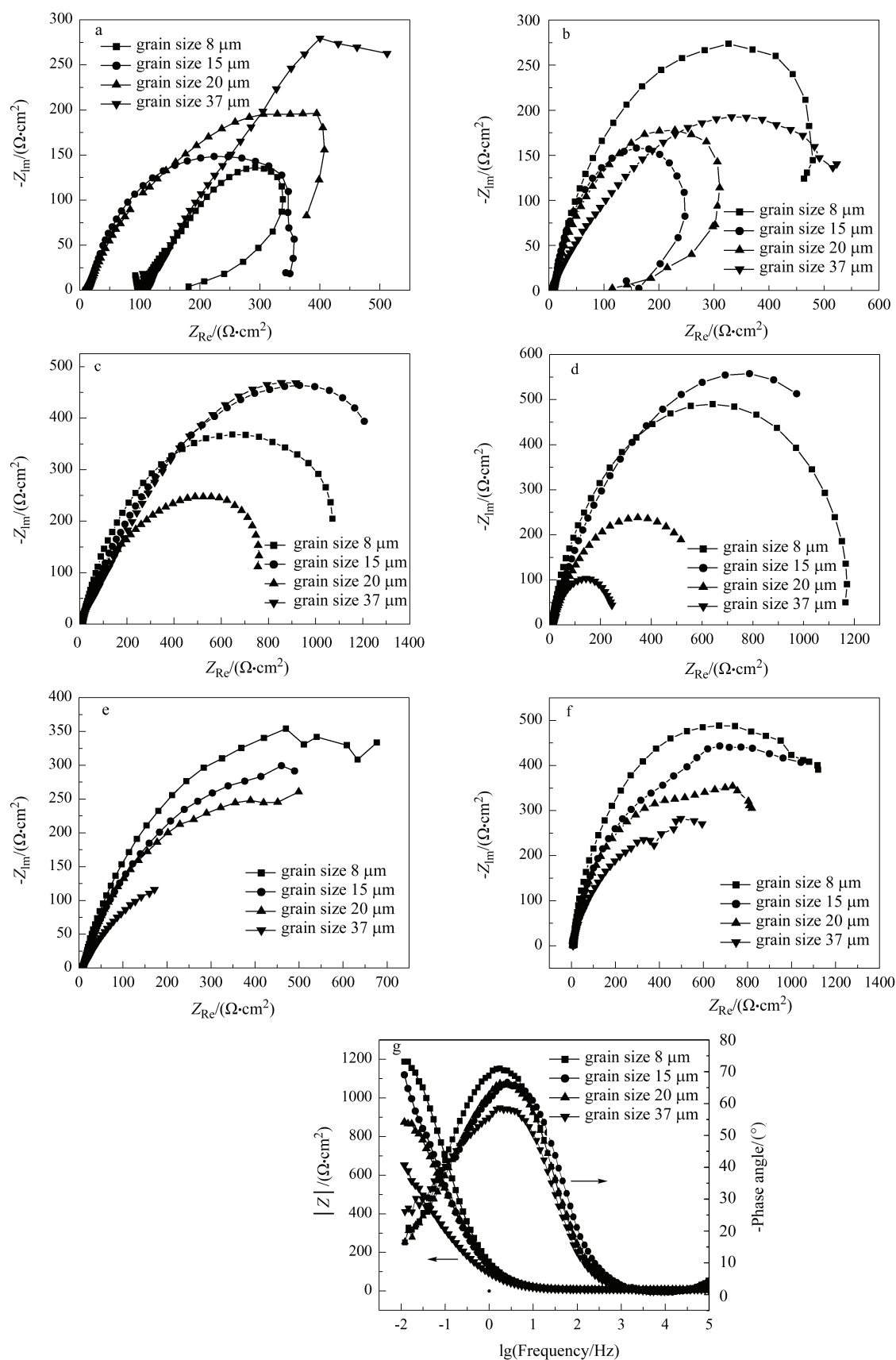


图3 不同晶粒尺寸螺纹钢 Nyquist (a~f)与 Bode (g)图

Figure 3 Nyquist (a~f) and Bode (g) plots of the different grain size rebars after immersed different time

(a) 1 h, (b) 1 d, (c) 3 d, (d) 5 d, (e) 9 d, (f) 14 d

图 4 为浸泡 14 d 天后拟合阻抗谱的等效电路图^[17], 用此电路对阻抗数据进行模拟与实验最为吻合. 电路中各元件的拟合参数见表 2. 其中 R_s 为溶液电阻, CPE1 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE2 为膜层电容, R_f 为膜层电阻, Y_0 为电容的基本导纳, η 是钢筋电极双电层偏离理想电容的弥散系数, 理想电容的 η 为 1.

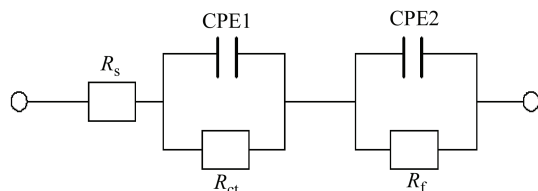


图 4 拟合阻抗谱的等效电路图

Figure 4 Equivalent circuit fitted the impedance spectra

由表 2 可知, 浸泡 14 d 后所测的阻抗谱数据中, 电荷转移电阻 R_{ct} 变化趋势不明显, 最粗晶粒(No. 4)的 R_{ct} 最小, 为 $713.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 膜电阻 R_f 变化趋势明显, R_f 最大为 No. 1 的 $729.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 随着晶粒尺寸的增大而逐渐减小, 最小为 No. 4 的 $187.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 这表明了细晶粒试样的腐蚀产物膜阻抗值较大, 其耐蚀性强于粗晶粒试样腐蚀产物膜.

2.3 极化曲线分析

图 5 为试样在海水模拟液中浸泡 14 d 后的极化曲线. CHI660C 电化学工作软件分析腐蚀速度, 得到 $8 \mu\text{m}$ 试样的腐蚀电流密度为 $1.488 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 远小于 $37 \mu\text{m}$ 试样的 $7.190 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的腐蚀电流密度. 这就说明了细晶粒螺纹钢此时腐蚀速度慢, 具有较好的耐蚀性能, 与前面的阻抗谱拟合值结论一致, 也与 Kalmykov 等^[13]研究的碳钢在 3% NaCl 结论一致. 同时从图中可以看到, 四组试样并不存在明显的公共钝化区, 这表明螺纹钢试样在模拟海水中不易生成电化学钝化膜或短暂生成后将很快被溶液中大量的 Cl^- 破坏掉.

2.4 表面形貌分析

图 6 为四组试样在模拟海水液中浸泡 14 d 的腐蚀产物膜表面扫描电子显微图片. Gunasekaran 等^[18]指出, 钢

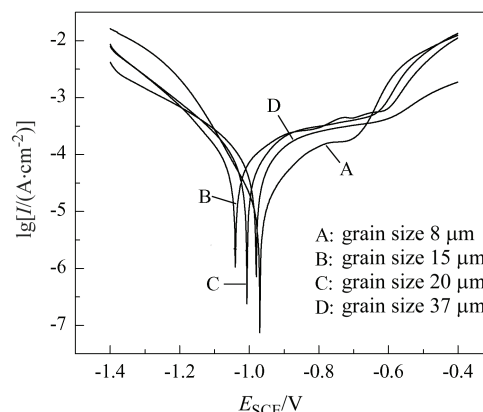


图 5 四种试样在海水模拟液中的 Tafel 图

Figure 5 Influence of grain size on Tafel plots of rebars in 3.5% NaCl solution

在水溶液中的耐蚀性取决于无孔且富集铁的氧化物或氢氧化物膜的形成, 而从图 6 四组图中对比可以看出, 试样 1 表面膜层最为致密, 裂纹也少, 说明其表面腐蚀产物膜生长良好, 可对基体起到好的保护作用; 试样 2 晶粒尺寸有所增大, 腐蚀速率有少量增加, 但完全退火使得试样组织均匀, 表面粗糙度降低, 腐蚀产物粘着量较少, 从而使得腐蚀膜层较薄, 对基体保护作用有所减弱; 试样 3 与试样 4 的腐蚀孔较大, 裂纹较多、较宽, 且沿着锈层表面延伸、交叉, 形成锯齿形的块状物, 这将大大减弱其对基体的保护作用. 分析原因, 可能是由于粗晶粒试样晶界处富集了较多夹杂物, 如 MnS 等^[19], 这些夹杂物往往在与腐蚀液接触后形成点蚀源, 膜局部被破坏区形成阳极, 未破坏区作为阴极, 两者构成腐蚀电池发生电化学反应, 从而使膜表面逐渐产生点蚀坑. 反应机理为氯离子与 Fe^{2+} 结合生成绿锈($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 绿锈又将慢慢转变为铁锈, 释放出 H^+ 与 Cl^- , 使得点蚀坑处反应不断继续, 造成破坏. 作用机理如下:

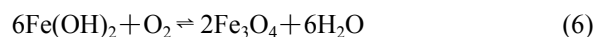
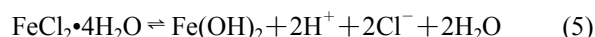
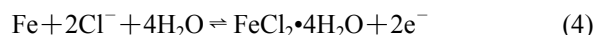


表 2 阻抗谱测试后等效电路中各元件拟合参数^a

Table 2 Fitted values of the parameters used in Figure 4

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Y_0 of CPE1/ $(10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\eta_1})$	η_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Y_0 of CPE2/ $(10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\eta_2})$	η_2	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
No. 1	7.9	16.0	0.89	739.7	78.0	0.87	729.7
No. 2	7.7	54.8	0.85	998.3	21.1	0.87	377.0
No. 3	7.1	16.6	0.83	919.3	44.5	0.85	280.3
No. 4	7.5	79.9	0.79	713.0	30.3	0.84	187.5

^a R_s : solution resistance; CPE1: double layer capacitance; R_{ct} : charge transfer resistance; CPE2: redox capacitance of passive film; R_f : redox resistance of passive film; Y_0 and η : parameters of CPE.

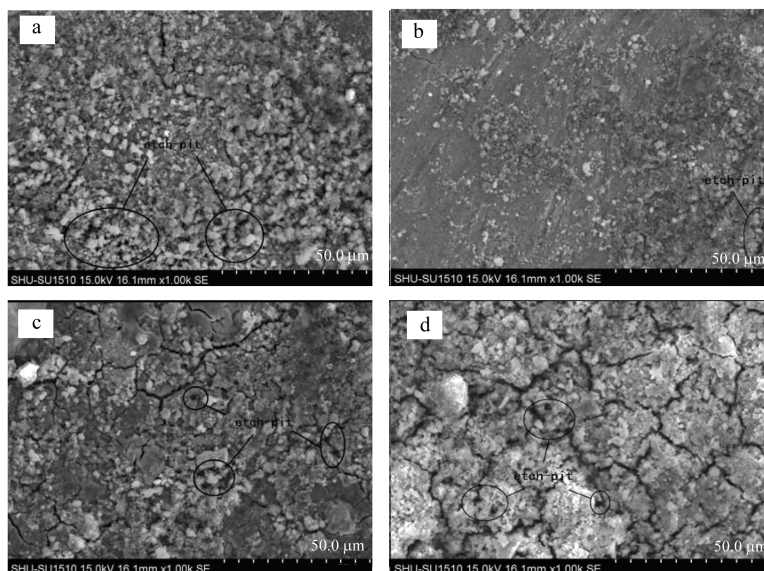


图6 四种晶粒度螺纹钢的 SEM 图

Figure 6 SEM images of samples with different grain size

(a) 8 μm, (b) 15 μm, (c) 20 μm, (d) 37 μm

2.5 硼酸缓冲液中钝化膜的 Mott-Schottky 分析

为了测试晶粒尺寸对螺纹钢在外加电压下所形成电化学钝化膜的优劣性, 将试样重新打磨抛光后, 在硼酸缓冲液中预钝化产生钝化膜, 对其加以测试. 图 7 为四组试样在硼酸缓冲液中的动电位极化曲线图, 从图中可以看出, 四组试样的钝化区大约位于 $-0.15 \sim 0.8$ V. 因为钝化膜晶体结构与钝化外加电位和时间相关^[20], 因此选取公共钝化区的 $-0.1, 0.2, 0.5$ V 做为钢筋的极化电位对钢筋进行 1200 s 表面预钝化处理.

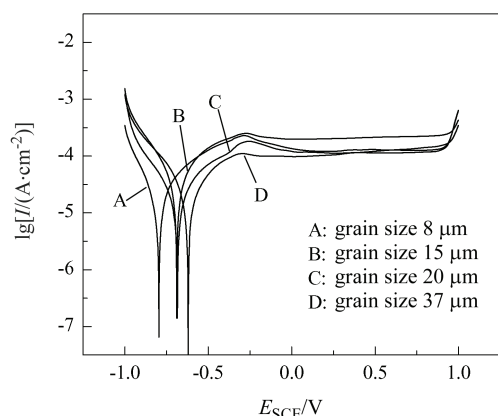


图7 四组试样在硼酸缓冲液中的 Tafel 图

Figure 7 Polarization curves of the four samples in the borate saline buffer solution

由于金属表面钝化膜的半导体特性在损耗状态下符合 Mott-Schottky 关系式, 对于不同类型半导体分别

有:

P 型:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(-U + U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (7)$$

N 型:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{sc}^2} &= \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(\Delta U_{sc} - \frac{kT}{e} \right) \\ &= \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

其中, C_{sc} 代表空间电荷层电容, ϵ 为钝化膜的相对介电常数(铁氧化物的 ϵ 值取 $12^{[21,22]}$), ϵ_0 为真空介电常数 (8.854×10^{-12} F/m), e 为电子电量 (1.602×10^{-19} C), N_D 为施主浓度, U 为外加电位, U_{fb} 为平带电位, k 为波尔兹曼 (Boltzmann) 常数 (1.38066×10^{-23} J/K), T 为热力学温度. 由 Mott-Schottky 分析图的直线段斜率可求出施主浓度 N_D .

由图 8 的 Mott-Schottky 图可以看出, 四组不同晶粒尺寸的螺纹钢试样钝化膜在三种外加电压下曲线斜率为正, 都表现出典型的 n 型半导体性能. 图 8a 与 8b 中曲线具有两个直线段, 分别为低电位的 $-0.35 \sim 0.30$ V 与高电位的 $0.40 \sim 0.75$ V. 这就意味着钝化膜存在 2 个施主浓度: 低电位区对应的以氧空穴和 Fe^{2+} 为主的浅层施主浓度 N_{D1} ; 高电位区对应的以氧空穴和 Fe^{3+} 为主的深层施主浓度 N_{D2} . 而从图 8c 中可以看出, 当外加电压升高到 0.5 V 时, 此时钝化膜的 M-S 曲线上只有一个直

线段, 说明受外加电位控制的内层膜消失了^[23]. 分析原因, 是由于低电位下延缓了 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} ^[24], 而高外加电位使得 Fe^{2+} 大量变成 Fe^{3+} , 导致以氧空穴和 Fe^{2+} 为主的内层膜变薄至消失.

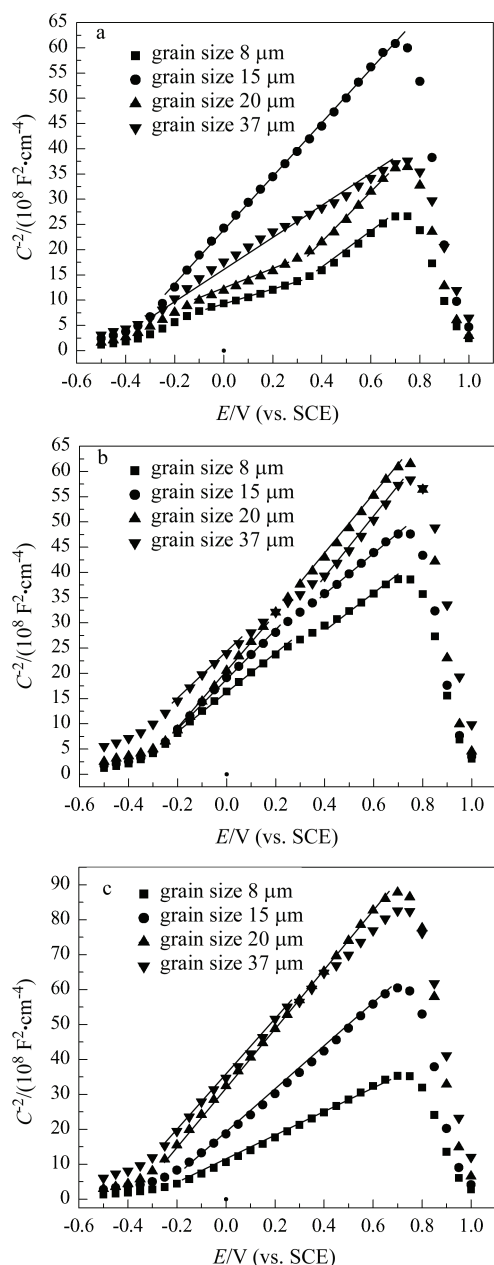


图 8 不同外加电压下各试样在硼酸缓冲液中的 Mott-Schottky 图

Figure 8 Mott-Schottky curves of the four samples under different applied voltage in borate buffer solution

(a) -0.1 V , (b) 0.2 V , (c) 0.5 V

计算不同外加电位下螺纹钢钝化膜的施主浓度和平带电位见表 3. 从表中可以看到, 同一个外加电压下, 细晶粒试样浅层施主浓度 N_{D1} 与深层施主浓度 N_{D2} 都较粗大晶粒试样的要大, 其中试样 1 (晶粒尺寸 $8 \mu\text{m}$) 在

-0.1 V 外加电压下的浅层施主浓度 N_{D1} 达到了 $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这说明了在硼酸缓冲液中细晶粒试样钝化膜形成后并不致密, 膜内氧孔穴多于粗晶粒试样, 使其膜的耐蚀性能较弱. 而分别比较三个外加电压下的施主浓度, 可以看出, 在 0.5 V 的外加电位下, 同试样的施主浓度较外加电压 $-0.1, 0.2 \text{ V}$ 时的都要小, 钝化膜的保护性最强. 这与高极化电位下, 更多腐蚀产物在电极表面富集, 氧化膜缓慢增长而较为致密有关^[25,26].

表 3 不同外加电位下四种螺纹钢钝化膜的施主浓度和平带电位

Table 3 Donor densities and flatband potentials of the passive films on the four samples in the borate saline buffer solution formed at different applied voltage

Polarization voltage/V	Sample	$N_{D1}/10^{19} \text{ cm}^{-3}$	U_{fb1}/V	$N_{D2}/10^{19} \text{ cm}^{-3}$	U_{fb2}/V
-0.1	No. 1	7.5	-0.58	3.3	-0.05
	No. 2	2.1	-0.44	2.2	-0.43
	No. 3	5.7	-0.58	2.4	-0.02
	No. 4	3.3	-0.46	3.7	-0.50
0.2	No. 1	3.3	-0.49	3.4	-0.45
	No. 2	2.5	-0.40	3.0	-0.50
	No. 3	2.1	-0.37	2.0	-0.35
	No. 4	2.5	-0.52	1.9	-0.24
0.5	No. 1			3.4	-0.32
	No. 2			1.9	-0.32
	No. 3			1.4	-0.37
	No. 4			1.5	-0.44

3 结论

(1) 交流阻抗谱与极化曲线都表明, 在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 模拟海水溶液中, 待浸泡 1 h 体系稳定后, 由于各试样未及生成腐蚀产物膜, 此时细晶粒阻抗值小, 容易发生腐蚀; 而在浸泡 1 d 后, 细晶粒试样相对于粗晶粒试样较快生成了致密且稳定的腐蚀产物膜, 使其阻抗值增大, 自腐蚀电流密度减小, 其耐蚀性能优于粗晶粒试样. SEM 显示浸泡 14 d 后细晶粒试样腐蚀产物膜的点蚀坑较少, 腐蚀产物分布致密.

(2) 在选取的硼酸缓冲液 ($\text{pH}=9.8$) 中, 各晶粒尺寸试样公共钝化区为 $-0.15 \sim 0.8 \text{ V}$. 在 $-0.1, 0.2, 0.5 \text{ V}$ 外加电压下做 1200 s 表面预钝化处理, Mott-Schottky 曲线分析发现钝化膜表现为典型 n 半导体性能. 在 $-0.1, 0.2 \text{ V}$ 的外加极化电位下螺纹钢试样钝化膜存在浅层、深层 2 个施主浓度; 在 0.5 V 的阳极极化电位下浅层内膜消失, 形成的钝化膜最为致密、稳定.

(3) 结合交流阻抗值和 Mott-Schottky 数值可知, 在

浸泡初期, 不管是自腐蚀条件下生成的腐蚀产物膜, 还是在外加电压下形成的电化学钝化膜, 细晶粒试样都表现出弱的耐腐蚀性能; 而随着浸泡时间的延长, 细晶粒试样比粗晶粒试样生成的腐蚀产物膜较厚、较致密, 起到了较好的保护作用。

References

- 1 Ralston, K. D.; Birbilis, N. *Corrosion* **2010**, *66*, 075005.
- 2 Ralston, K. D.; Birbilis, N.; Davies, C. H. J. *Scr. Mater.* **2010**, *63*, 1201.
- 3 Balyanov, A.; Kutnyakova, J.; Amirkhanova, N. A.; Stolyarov, V. V.; Valiev, R. Z.; Liao, X. Z.; Zhao, Y. H.; Jiang, Y. B.; Xu, H. F.; Lowe, T. C.; Zhu, Y. T. *Scr. Mater.* **2004**, *51*, 225.
- 4 Balakrishnan, A.; Lee, B. C.; Kim, T. N.; Panigrahi, B. B. *Trends Biomater. Artif. Organs* **2008**, *22*, 54.
- 5 Hellmig, R. J.; Janeczek, M.; Hadzima, B.; Gendelman, O. V.; Shapiro, M.; Molodova, X.; Springer, A.; Estrin, Y. *Mater. Trans. JIM* **2008**, *49*, 31.
- 6 Jiang, P.-F.; Wang, B.; Liu, Q.-Y.; Shi, Z. *Iron Steel* **2009**, *44*, 67 (in Chinese).
(姜鹏飞, 汪兵, 刘清友, 施哲, 钢铁, **2009**, *44*, 67.)
- 7 Wang, B.; Liu, Q.-Y.; Jia, S.-J.; Wang, X.-D.; Lu, J.; Dong, H. J. *Chin. Soc. Corros. Prot.* **2007**, *27*, 193 (in Chinese).
(汪兵, 刘清友, 贾书君, 王向东, 卢吉, 董瀚, 中国腐蚀与防护学报, **2007**, *27*, 193.)
- 8 Song, D.; Ma, A.; Jiang, J.; Lin, P.; Yang, D.; Fan, J. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 481.
- 9 Vinogradov, A.; Mimaki, T.; Hashimoto, S.; Valiev, R. *Mater. Sci. Forum* **1999**, *312~314*, 641.
- 10 Kutniy, K. V.; Papirov, I. I.; Tikhonovsky, M. A.; Pikalov, A. I.; Sivtsov, S. V.; Pirozhenko, L. A.; Shokurov, V. S.; Shkuropatenko, V. A. *Materialwiss. Werkstofftech.* **2009**, *40*, 242.
- 11 Schino, A. D.; Kenny, J. M. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 1969.
- 12 Makarov, G. V.; Saltykov, S. N. *Prot. Met.* **2000**, *36*, 75.
- 13 Kalmykov, V. V.; Razdobreev, V. G. *Prot. Met.* **1999**, *35*, 598.
- 14 Schino, A. D.; Barteri, M.; Kenny, J. M. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4725.
- 15 Afshari, V.; Dehghanian, C. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1844.
- 16 Zhang, F.; Pan, J.-S.; Lin, C.-J. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2130.
- 17 Zou, Y.; Wang, J.; Zheng, Y.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2361 (in Chinese).
(邹妍, 王佳, 郑莹莹, 物理化学学报, **2010**, *26*, 2361.)
- 18 Gunasekaran, G.; Chongdar, S.; Gaonkar, S. N.; Kumar, P. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 1953.
- 19 Shi, J.-J.; Sun, W.; Geng, G.-Q. *Acta Metal Sin.* **2011**, *47*, 449 (in Chinese).
(施锦杰, 孙伟, 耿国庆, 金属学报, **2011**, *47*, 449.)
- 20 Deng, H. H.; Nanjo, H.; Qian, P.; Santosa, A.; Ishikawa, I.; Kurata, Y. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4272.
- 21 Sánchez, M.; Gregori, J.; Alonso, M. C.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 47.
- 22 Dean, M. H.; Stimming, U. J. *Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 135.
- 23 Freire, L.; Nóvoa, X. R.; Montemor, M. F.; Carmezim, M. J. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 962.
- 24 Gomes, W. P.; Vanmaekelbergh, D. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 967.
- 25 Sanchez, M.; Gregori, J.; Alonso, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Takenouti, H.; Vicente, F. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7634.
- 26 Zhang, J.-Q. *Electrochemical Measurement Technology*, Chemical Industry Press, Beijing, **2010**, p. 231 (in Chinese).
(张鉴清, 电化学测试技术, 化学工业出版社, 北京, **2010**, p. 231.)

(A1111082 Zhao, C.)