综述

镁及其合金腐蚀析氢的研究现状

王新印,周亚茹,张鉴清,曹发和

(浙江大学 化学系,杭州 310027)

摘要:综述目前镁及其合金腐蚀过程中析氢的研究现状,阐述镁合金腐蚀过程中的析氢特点,并对 已有解释镁合金析氢负差数效应的理论及存在的问题进行了总结,同时还概括了氢气对镁合金腐 蚀的影响,回顾了传统测量氢气的方法及存在的问题,重点介绍了扫描电化学显微镜微区定量收 集氢气的新方法,以及应用扫描电化学显微镜研究纯镁腐蚀过程中微区析氢行为。 关键词:镁合金;腐蚀;析氢;负差数效应;扫描电化学显微镜 DOI:10.7643/issn.1672-9242.2015.04.025 中图分类号:TJ04;TG172 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2015)04-0129-08

Research Status of Hydrogen Evolution during Magnesium Alloy' s Corrosion Process

WANG Xin-yin, ZHOU Ya-ru, ZHANG Jian-qing, CAO Fa-he (Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT: The research status of hydrogen evolution during magnesium alloy' s corrosion process and the feature of hydrogen evolution were reviewed. In addition, we also summarized those theories for Negative Difference Effect (NDE) during magnesium corrosion and discussed the corresponding shortcomings. The effects of hydrogen on magnesium' s corrosion behavior were generalized. Moreover, the classical method to measure the hydrogen evolution were reviewed and its disadvantages were pointed out. Finally, the Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) was introduced as a new method to detect the hydrogen, as well as our work on hydrogen evolution and spatial distribution based on SECM.

KEY WORDS: magnesium alloy; corrosion; hydrogen evolution; negative difference effect; SECM

镁及其合金由于具有密度小、比强度大的优点, 在汽车、航天等工业有很强的应用前景。由于镁合金

的耐腐蚀性能较差,限制了其广泛应用¹¹。镁合金腐 蚀过程机理的研究和旨在提高镁合金耐蚀性能的研

收稿日期: 2015-03-17; 修订日期: 2015-04-23

Received: 2015–03–17; **Revised:** 2015–04–23

基金项目:国家自然科学基金项目(51171172,51131005)和中央高校基本科研业务费专项资金资助(请补充项目编号)。

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171172 and 51131005) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

作者简介: 王新印(1989—),男,福建人,硕士研究生,主要研究方向为微区腐蚀电化学。

Biography: WANG Xin-yin(1989—), Male, from Fujian, Master graduate student, Research focus: corrosion electrochemistry based on SECM.

通讯作者:曹发和(1979—),男,安徽人,副教授,博士生导师,主要研究方向为电化学,腐蚀与防护。

Corresponding author: CAO Fa-he(1979—), Male, from Anhui, Associate professor, Research focus: Electrochemistry, corrosion and protection.

究仍是当前腐蚀领域研究热点之一。

与所有的腐蚀体系一样,镁合金的腐蚀也可分为 阳极反应和阴极反应,阳极反应为:Mg→Mg²⁺+2e⁻,阴 极反应可分为析氢反应:2H₂O+2e⁻→H₂+2OH⁻和吸氧 反应: O₂+4e⁻+2H₂O→4OH⁻。由于Mg与Mg²⁺之间的标 准电极电位较负(E^oMg²⁺/Mg=-2.37 V)^[2],在大多数情 况下,镁电极的电极电位都远负于析氢反应的平衡电 极电位,析氢反应以很快的速率发生。虽然由于溶液 中02的存在,能一定程度参与镁合金腐蚀的阴极过 程,但受极限扩散控制,对总阴极行为的影响十分有 限。Baril³¹利用旋转电极研究了纯镁在 0.1 mol/L Na₂SO₄水溶液中的极化曲线,发现在不同转速下,纯镁 的阴极极化曲线可以很好地重叠,说明析氢反应是纯 镁的主要阴极反应。因为吸氧反应是受扩散控制的 反应,不同电极转速下其扩散速率不同,如果吸氧反 应是纯镁的主要阴极反应,在电极转速改变时,其阴 极电流应该有较大变化。因此在研究镁及其合金的 腐蚀过程中,一般无需考虑O2的还原反应^[4]。

镁及其合金腐蚀析氢过程主要分为以下三个步骤^[5]。

1)H⁺放电而成为吸附在镁合金表面上的氢原子, H⁺+e→H_{ads},这一步称为氢离子放电反应,在电化学文 献中也称之为Volmer反应。

2)形成吸附在镁合金表面上的氢分子,这一步反应,可以按两种不同的方式进行:①由两个吸附在镁合金表面上的氢原子进行化学反应而复合成一个氢分子。2Hads→H2.ads,这个反应称为化学脱附反应,在电化学文献中也称之为Tafel反应。②由一个氢离子同一个吸附在镁合金表面上的氢原子进行电化学反应而形成一个氢分子。H⁺+Hads+e→H2.ads,这个反应叫电化学脱附反应,在电化学文献中也成为Heyrovsky反应。

3)表面吸附氢分子脱附,离开镁合金表面。如果 许多氢分子聚集在一起,则可以看到明显的气泡。

目前针对镁合金析氢的研究,大多是基于排液集 气法收集不同镁合金在不同条件下的产氢量,进而用 产氢量来判断镁合金的腐蚀情况^[6—13]。目前的研究存 在两个主要的问题。

1) 氢对镁合金腐蚀的影响还不够明确,虽然已有 一些关于氢对镁合金腐蚀影响的研究,但其提出的机 理还难以得到实验上的证实。Zhang^[14-15]在研究氢对 镁及镁合金腐蚀产物层的影响时,关于氢原子在镁/腐 蚀产物层界面发生何种反应时,分别提出了氢原子被 还原成氢化镁及氢原子被氧化成氢离子两种机理,但 进一步的实验证实比较困难。

2)目前收集的氢气在空间上是整个镁合金表面 所产生的氢气,在时间上是某一段时间所产生的氢 气。在镁合金表面的局部不同区域,析氢的量有明显 的差异¹¹⁶,且析氢也与浸泡时间密切相关,所以要更好 地理解镁合金的析氢过程,局部、实时地研究镁合金 的析氢很有必要。

1 镁合金析氢特点

1.1 镁合金析氢分为腐蚀点析氢和钝化膜析氢

Thomas^[17]和Weber^[13]根据自己的实验结果,认为镁 合金的析氢应分为腐蚀点析氢和钝化膜析氢,实验过 程中收集到的氢气是两者的总和。其中腐蚀点的析 氢量与镁的溶解量成正比(对纯镁,该比例系数约为 0.5, 而对 AZ91 镁合金, 该比例系数约为 0.3^[17]), 而钝化 膜的析氢量在极化过程中可以认为恒定不变。在镁 合金阳极极化过程中,腐蚀活性点的析氢是氢气的主 要来源18。虽然钝化膜的析氢量在一次极化过程中可 以认为恒定不变,但未反应的钝化膜上的析氢量与腐 蚀再钝化膜上的析氢量则有所不同,这种差异可以从 镁合金的极化曲线中看出。先对镁合金从阴极极化 电位开始扫描,至一定的阳极极化电位后回扫,比较 正扫和回扫时的阴极极化曲线,可以看到回扫时的阴 极电流(阴极极化时的电流反映了析氢量)大于正扫 时的电流。正扫时的氢气来自未反应的钝化膜,而回 扫时的氢气则来自腐蚀再钝化膜(因为正扫时的阳极 极化产生了腐蚀点),实验结果说明腐蚀再钝化膜上 的析氡速度大于未反应钝化膜上。

1.2 负差数效应

镁合金析氢过程的主要特点为存在负差数效应^[19] (Negative Difference Effect,NDE),即在阳极极化下,镁 合金析氢速率随着电位的升高而增加。这不符合传 统的电极过程动力学理论,因为析氢反应是还原反 应,理论上其反应速率应随电位的正移而减小。

为了解释镁合金的负差数效应,很多学者提出了 自己的理论,这方面的研究较多。较早的有由Petty^[7] 等提出的Mg⁺机理、Makar^[20]等提出的第二相粒子脱落 机理、Song^{110]}等提出的MgH₂机理、Tunold^[21]等提出的钝 化膜机理,这些机理都存在各自的不足:Mg⁺机理无直 接实验证据;第二相粒子脱落机理无法解释纯镁的负 差数效应;MgH₂机理中生成MgH₂是还原反应;钝化膜 机理无法解释镁合金在酸性溶液中的负差数效应。 在这些机理中,Mg⁺机理经过Song课题组的发展成为 其中影响力最大的一种理论^[12-25]。其认为Mg失去2 个电子变成Mg²⁺的过程必须先经过失去1个电子变成 Mg⁺的中间步骤,并且其定义了镁溶解的表观价态。 根据对以往数据的计算,发现表观价态的数值范围大 多为1~2,其认为这是Mg⁺存在的又一证据。King^[26]曾 对Song课题组利用阻抗谱中的电荷转移电阻计算镁 及其合金溶解表观价态的方法表示质疑,King认为应 该通过阻抗谱中频率趋于0时的极化电阻来计算。对 此,Song课题组采用极化电阻对先前的数据重新进行 了计算,结果表明镁及其合金溶解过程的表观价态依 然小于2^[27],所以其坚持认为Mg⁺机理的正确性。即便 如此,与其他机理类似,Mg⁺机理依然不能使人完全信 服,所以最近两年又有三种新的机理提出。

1)部分电子外电路消耗机理。此机理由Bender¹²⁸ 等提出,该机理认为Mg溶解生成Mg²⁺过程中产生的电 子并没有全部回到恒电位仪被记录,而是部分被溶液 中的水所消耗。水得到电子后生成了氢气,阳极极化 电位越高,Mg溶解产生的电子越多,水得到的电子所 产生的氢气也就越多。此机理也存在实验证据不足 的问题。

2) 析氢交换电流 *i*。增大机理。此机理由 Frankel¹²⁹ 等提出,该机理认为镁及其合金阳极溶解过程会产生 高活性析氢表面,这些表面的析氢交换电流 *i*。大于溶 解前的镁。根据 Tafel 关系式 *i*=*i*。× 10^(E₀ - E)/_b (其中 *E*。为析氢反应平衡电位; *E* 为施加电位; *b* 为 Tafel 斜 率)可知,析氢速率与析氢交换电流成正比,这样随着 阳极极化电位的升高, *i*。逐渐增大,析氢速率也逐渐增 大。此机理关于镁合金表面 pH 在阳极极化过程中减 小的假设遭到了 Cao¹⁹的质疑。

3) 电催化机理。在"析氢交换电流 is 增大机理" 提出后,以 Birbilis 为代表的学者采用多种方法对其 进行验证。并在"析氢交换电流 is 增大机理"的基础 上,提出了更为详细的镁及其合金阳极极化下析氢 机理,可将其称为"电催化机理"。其主要思想为:镁 及其合金在阳极极化过程中,会裸露出不同于本体 镁的表面,这些表面随阳极极化时间的增加和阳极 极化程度的提高而增加,这些表面对析氢反应有很 强的催化作用。

Taheri^[30], Curioni^[31]和 Williams^[18]都通过摄像的方法记录了镁及其合金阳极极化过程中表面状态的变化,发现镁及其合金在阳极极化前表面覆盖着一层白

色的钝化膜。随着阳极极化的进行,镁及其合金表面 逐渐出现黑色的腐蚀区,这些黑色区域为析氢反应的 主要发生地。Taheri^{30]}采用能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析了纯镁阳极极化后黑色区的 成分,发现其含铁量明显提高。Taheri认为相对于镁, 铁更适于析氢反应的发生,所以在铁上的快速析氢导 致了负差数效应的发生。

Williams^[32]采用扫描振动电极技术(Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET)研究了镁合金阳 极极化过程中电极表面的电流分布,实验结果发现, 随着阳极极化时间的增加,镁合金表面阴极电流面积 逐渐增加,这从析氢面积的变化方面说明了阳极极化 对析氢反应的催化作用。Birbilis^[33]采用往镁合金中掺 砷的方法研究了镁合金表面元素对析氢反应的影响, 结果发现,由于砷表面不适于析氢反应的进行,导致 掺砷镁合金的析氢速率小于未掺砷镁合金,这也证明 了镁合金的表面元素对析氢有较大的影响。

为了证明镁合金阳极极化对析氢反应的催化作用,Birbilis^[34]又开展了三个实验。

1)先对镁合金进行阳极极化,再测量阴极极化下
 镁合金的析氢电流。实验结果发现,阳极极化电流越大,随后的阴极析氢电流也越大。

2)比较纯镁、含 550 μg/g铁的镁及在 10 mA/cm² 电流密度下阳极极化 2 min 的纯镁三者的极化曲线。 实验结果发现,含 550 μg/g铁的镁和预阳极极化纯镁 的腐蚀电位正于纯镁,且它们的阴极极化电流大于纯 镁。其实验结果如图1所示。





Fig.1 Tafel curves of High purity Mg, pure Mg conditioned for 2 min at 10 mA/cm² and Mg-550 μg/g Fe

3) 在弱阳极极化下,测量镁合金的电流-时间曲
 线。发现随着时间的延长,电流从阳极电流变成阴极
 电流,即出现"极性反转"现象。

以上三个实验都说明了镁合金的阳极极化过程

确实对析氢反应可能有催化作用。

析氢交换电流 i。增大机理和电催化机理存在的最 大问题是无法证明在大的阳极极化下,镁合金的实际 电位(外电路极化电位 - 溶液电位降)是否负于析氢 反应的平衡电位。

2 氢对镁及其合金腐蚀的影响

镁及其合金在腐蚀过程中产生的氢会进而影响 镁合金的腐蚀过程。本小节主要阐述镁及其合金腐 蚀过程产生的氢对镁及其合金自腐蚀、阳极极化腐 蚀、腐蚀产物层及应力腐蚀的影响。

2.1 氢对镁及其合金自腐蚀、阳极极化腐蚀、 腐蚀产物层的影响

Atrens为了解释部分镁合金溶解表观价态计算结 果小于1的情况(Mg⁺机理只能解释其值小于2),采用 了镁合金的自腐蚀(Self-corrosion)模型^[24],如图2所 示。镁合金腐蚀过程中产生的氢气覆盖于镁合金表 面,这样氢气覆盖下的镁合金就与外界溶液隔绝。其 自发地发生阳极电流等于阴极电流的腐蚀反应,由于 阴、阳极电流相等,导致这些区域的腐蚀情况不能通 过外电流的电化学工作站记录,进而使得镁合金溶解 表观价态的计算结果小于1。





Fig.2 Schematic of the influence of hydrogen in magnesium' s self corrosion

氢气对镁及其合金阳极极化腐蚀的影响则主要 通过增大溶液电阻实现,阳极极化过程中真正施加在 镁合金上的电位等于电化学工作站所测电位减去溶 液电位降。由于氢气能极大提高溶液电阻,这使得阳 极极化过程中镁合金的腐蚀得到了一定的遏制。 Frankel^[29]通过估算认为纯镁在 0.1 mol/L NaCl 溶液中 7.5 V 阳极极化时的溶液电位降达到了 6 V。

Zhang^{II4]}基于 Mott-Schottky 理论研究了氢对纯镁

腐蚀产物层的影响。其通过观察不同氢气浓度下纯 镁的耐腐蚀性能发现,腐蚀初期纯镁的耐腐蚀性能随 氢气浓度的增加而增加,当氢气浓度达到一定值后, 纯镁的耐腐蚀性能随氢气浓度的增加而减小,即存在 最适氢气浓度。Li¹¹⁹研究了氢对镁合金AZ91D腐蚀产 物层的影响,实验结果发现无论有无氢气,AZ91D的 腐蚀产物层都是P型半导体,充氢气后AZ91D的抗腐 蚀性好于未充氢气时。其认为氢原子在β相与腐蚀 产物层间失去电子转化成氢离子,这样就减少了腐蚀 产物层的空穴浓度,使AZ91D的抗腐蚀性提高。

2.2 氢对镁及其合金应力腐蚀的影响

氢对镁及其合金应力腐蚀的影响主要表现为氢 脆现象,是由吸附在金属表面上的氢原子渗入金属引 起的。氢气分子较大,无法直接进入金属,所以氢进 入金属是主要通过氢原子的形式[35-36]。氢原子渗入金 属后,视金属材料的不同,或是引起金属表面显现氢 鼓泡,或是引起金属材料变脆以致发生脆性断裂³⁷¹。 氢鼓泡的形成是由于溶入金属的氢原子在金属中表 面层附件缺陷的内表面上复合成氢气分子,缺陷内 积累起来的氢气压力使金属表面层变形。镁及其合 金内氢原子的浓度与其在溶液中的浸泡时间有关。 浸泡时间越长,镁及其合金内氢原子浓度越高[38]。氢 原子在破裂处尖端的吸附及表面层金属原子对氢原 子的捕获,减弱了金属键强度,导致金属晶面发生位 错^[39]。金属的微观结构,如捕获氢原子点的分布、氢原 子扩散路径等对氢原子在金属中的扩散有很大的影 响。氢原子在晶界或相界的扩散速度是氢原子在金 属基质扩散速度的2~4倍[40-41]。结合氢原子的捕获点 可分为可逆和不可逆两种情况,其依据是氢原子离开 这些捕获点所需的能量大小[42]。不可逆捕获点与氢原 子结合后,很难再释放氢原子,这些点的均匀分布可 以增加金属的抗氢脆性能,因为这些捕获点阻止了氢 原子到达金属开裂初始位置[43]。

Chen^[44]利用慢应变速率测试(Slow Strain Rate Test,SSRT)研究了氢气对AZ91镁合金应力腐蚀的影 响,实验结果发现进入AZ91的氢原子以MgH₂的形式 存在于AZ91的β相中。氢气分子形成时的局部高压 与MgH₂造成的压力膨胀引起了AZ91的应力开裂腐 蚀。实验结果说明了氢原子进入镁合金后,会使镁合 金的抗应力腐蚀性能下降。Song^[45]基于氢原子诱导晶 面破裂模型,计算了氢原子进入AZ31镁合金后,AZ31 应力腐蚀的变化。实验结果表明,随着AZ31中氢原子 浓度的提高,AZ31的抗应力腐蚀性能下降。Winzer^[46] 对比了氢气对 AZ91, AZ31, AM30 三种镁合金抗应力 腐蚀的影响,实验结果发现抗应力腐蚀性能: AM30> AZ31>AZ91。据此 Winzer 认为氢原子在三种合金中 的扩散速度是不同的。镁合金中锌含量越多,氢原子 扩散速度越快,氢气对镁合金的抗应力腐蚀性能影响 越严重。Shi⁴⁷¹研究了 MgsZn镁合金的应力腐蚀开裂, 发现其开裂截面表现出晶内碎裂的特征,其认为这是 由于氢气强化了 MgsZn镁合金的局部可塑性,进而导 致了 MgsZn 的开裂。

3 测量氢气的方法

要研究镁及其合金腐蚀过程中产生的氢气及其 对腐蚀过程、腐蚀产物的影响,首先需要准确测量镁 及其合金腐蚀过程中的析氢速率。

3.1 倒置漏斗排液法

目前测量氢气大多采用倒置漏斗排液法,即采用 倒置的漏斗和滴定管来收集氢气,如图3所示^[29]。





Fig.3 Schematic of the setup for hydrogen gas collection by inverted funnel method

实验前将溶液装到滴定管的零刻度线,实验过程 中产生的氢气将滴定管中的溶液排出,实验结束后滴 定管上的刻度数即为产生的氢气体积,再通过气体状 态方程*pV=nRT*将氢气体积换算成氢气物质的量。在 将氢气体积换算成氢气物质的量时,一般要先对单位 摩尔的氢气体积进行校正,其校正公式为¹⁷:

$$V_{\rm mol} {=} V_{\rm mol}^0 \quad \times \frac{T}{T_0} \ \times (\frac{P^0}{P^0 - \rho g h \ + p_{\rm H,0}})$$

式中: V_{mol}^{0} 为25 °C(298.15 K)下,1 mol氢气的体积;T为实验进行时的绝对温度; T_{0} 为298.15 K; P^{0} 为298.15 K下的大气压; ρ 为溶液的密度;g为重力加速度(9.8 m²/s);h为实验过程中溶液在滴定管中的平均高度; $p_{H,0}$ 为溶液产生的水蒸气压力。

使用倒置漏斗排液法收集氢气需要注意几个问题^[48]:应该用玻璃仪器收集氢气,因为氢气在塑料中有较强的渗透能力,如果使用塑料仪器,将造成氢气收 集量偏少;注意大气压的变化对测量氢气体积的影 响;基底与烧杯接触的那一面一定要密封好,防止其 与溶液接触,否则测得的产氢量将偏多。

虽然倒置漏斗法具有装置简单的优点,但也有难 以解决的缺点:只能得到一个时间段的平均析氢速 率,而无法得到实时的析氢速率;产氢量少时,测量误 差大甚至无法测量⁴⁸⁻⁴⁹;收集装置不严密,容易造成氢 气的泄露;体系温度的变化会导致溶液溶解O₂和N₂量 的变化,溶液在释放或吸收O₂,N₂的过程中会导致氢 气体积测量的误差,例如温度升高,溶液将释放O₂和 N₂,造成测得的氢气量偏多。

3.2 扫描电化学显微镜(SECM)

由于倒置漏斗法存在的问题,利用新的方法检测 镁及其合金腐蚀过程中产生的氢气显得很有必要。 如Lebouil⁵⁰¹和Curioni³¹¹分别采用高速摄像图像分析算 法和流体静力原理测量镁合金腐蚀过程中的氢气,但 这两种方法都存在装置较复杂的问题。相比前两种 方法,利用SECM检测镁及其合金腐蚀过程中的氢无 论在原理上还是在装置上都要简单得多。SECM是美 国德州大学奥斯汀分校的Allen Bard教授于1989年提 出的一种基于电化学原理的成像技术^[51],在异相界面 电子转移动力学研究方面具有重要的应用。SECM主 要的操作模式有反馈模式(Feedback Mode)和产生--收 集模式(Generation-Collection Mode)。测量镁及其合 金腐蚀过程中的析氢速率,可以采用产生--收集模 式。产生--收集模式又可分为基底产生-探针收集和 探针产生-基底收集两种模式。

利用SECM的基底产生-探针收集模式研究了纯 镁在不同NaCl浓度、不同Na₂SO₄浓度及不同极化电位 下的析氢情况^[52]。其实验原理如图4所示,基底纯镁 产生的氢气扩散到探针后被探针氧化成H^{*},探针氧化 电流的大小反映了溶液中氢气的浓度。实验过程中 的探针为直径10μm的Pt电极,探针、基底间的距离 为10μm。将探针电位设为0V(相对于3mol/LAg/ AgCl参比电极,下同),在此电位下,氢气在探针上的 氧化反应受扩散控制。通过固定点收集、线扫描、面 扫描定量研究了纯镁在各条件下的微区析氢,得到了 较好的实验结果。纯镁在0.1mol/LNa₂SO₄溶液中浸 泡0.5h的面扫描结果如图5所示,可以清楚地发现纯 镁在腐蚀过程中存在析氢的活性点。其他学者也在 利用 SECM 研究镁合金析氢方面做了一些工作, Tefashe^[53]利用 SECM 研究了 AM50 镁合金在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的析氢,发现 AM50 表面析氢活性点随浸 泡时间的增加而变大,每个析氢活性点的产氢量在 浸泡时间小于 1 h时,随浸泡时间的增加而增加;在 浸泡时间大于 1 h时,则随浸泡时间的增加而减少。 Jamali^[54-55]利用 SECM 研究了 AZ31 镁合金在生物流体 中的析氢情况,并研究了镁及其合金腐蚀过程中释放 的 Mg²⁺和 OH⁻对探针氧化氢气的影响。Dauphin^[56]利用 SECM 研究了 AM50 镁合金在 1 mmol/L Ru(NH3)6Cl3+ 0.016% NaCl(质量分数)溶液中的析氢行为。实验结 果发现,在腐蚀的初始阶段,AM50 的活性析氢位置在 Al₈Mn₅; 而在腐蚀后期,AM50 的活性析氢位置则在 β-Mg₁₇Al₁₂₀





Fig.4 Detection of hydrogen by SECM substrate generation-tip collection mode



图 5 纯镁在 0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中浸泡 0.5 h 的表面析氢分布 Fig.5 Distribution of pure magnesium's hydrogen evolution in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution 0.5 h.

虽然基底产生-探针收集模式能反映镁及其合金 表面的氢气分布,但由于收集效率的问题,基底产生-探针收集模式无法得到镁及其合金的实时析氢总 量。为了能实时、高效地收集镁合金腐蚀过程中产生 的氢,可以采用SECM探针产生-基底收集模式。具体

做法为将镁及其合金做成直径300μm左右的探针, 将其作为氢气产生电极,基底采用直径2mm的Pt电 极作为氢气收集电极。两电极间距离的确定可以采 用做逼近曲线的办法,在探针上施加一个足够负的电 位,使探针上发生的反应主要为析氢反应,而镁的溶 解可以忽略。基底氧化氢气的电位设为0V,使基底 发生的氢气氧化反应受扩散控制。探针逐渐向基底 逼近,当探针电流与基底电流相等时,说明探针上产 生的氢气已全部被基底收集,此时两电极间的距离即 为探针产生-基底收集的合适距离。在确定基底、探 针间的合适距离后,要测量镁及其合金在不同极化电 位下的析氢速率,只需对镁及其合金进行动电位扫描 (Linear Sweep Voltammetry, LSV),基底电极电位依然 设置为0V。同时记录探针电流和基底电流,探针电 流反映了镁合金腐蚀过程中的净电流,基底电流则反 映了镁合金腐蚀过程中的析氢电流,这样就可以准确 方便地得到不同极化电位下镁及其合金的析氢速 率。笔者认为可以通过对探针进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV) 扫描的方法验证电催化机理的正确 性,即观察探针电位从较正值回扫时,探针的析氢速 率变化。因为根据电催化机理,镁及其合金在从较大 的阳极极化到稍小的阳极极化过程中,其表面的析氢 活性点依然是处在增加过程中。那镁及其合金的析 氢速率应该随着电位变负而增加,而如果是其他机理 (如Mg⁺机理),则从较大的阳极极化电位到稍小的阳 极极化电位,镁及其合金的析氢速率应该减少。 Leonard^[57]用SECM的探针产生-基底收集模式研究了 金属 Mn 在酸性溶液中的析氢,得到了较理想的实验 结果。由于镁及其合金的熔点较低,在将其做成微探 针的过程中有可能发生融化或氧化,所以成功制备镁 及其合金的微探针将是实验的关键步骤。

4 结语和展望

相对于其他金属,镁及其合金腐蚀阴极过程— 析氢有其自身的一些特点,特别是负差数效应。为了 更好理解镁及其合金的析氢过程,实时、准确地收集 镁及其合金腐蚀过程中产生的氢气十分必要。传统 集气法对于监测整体腐蚀速率变化具有直观的优点, 但是不具备空间分辨。新兴的SECM技术及其多种模 式的应用能准确收集氢气,实时监测镁及其合金的析 氢速率以及空间三维的氢气分布。有理由相信在镁 及其合金腐蚀研究过程中,SECM将扮演越来越重要 的角色。

参考文献:

[1] 杨小奎,张涛,张世艳,等.环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究[J].装备环境工程,2014,11(1):18—23.

YANG Xiao-kui, ZHANG Tao, ZHANG Shi-yan, et al. Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich EpoxyCoating Provided for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1):18–23.

- [2] BARD A J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements[M]. New York; Marcel Dekker, 1978.
- [3] BARIL G, PBRE N. The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions[J]. Corrosion Science, 2001, 43(3):471-484.
- [4] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.

SONG Guang-ling. Corrosion and Protection of Magnesium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第三版. 北京:化学工业出版 社,2008.
 CAO Chu-nan. Principle of Electrochemistry of Corrosion[M].
 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [6] SONG G, ATRENS A, JOHN D S, et al. The Anodic Dissolution of Magnesium in Chloride and Sulphate Solutions[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10/11):1981—2004.
- [7] PETTY R L, DAVIDSON A W, KLEINBERG J. The Anodic Oxidation of Magnesium Metal: Evidence for the Existence of Unipositive Magnesium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, 76(2): 363—366.
- [8] SONG G, ATRENS A, WU X, et al. Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride[J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769-1791.
- [9] CAO F,SHI Z,HOFSTETTER J,et al. Corrosion of Ultra-highpurity Mg in 3.5% NaCl Solution Saturated with Mg(OH)₂[J]. Corrosion Science, 2013, 75:78–99.
- [10] SONG G, ATRENS A, STJOHN D, et al. The Electrochemical Corrosion of Pure Magnesium in 1 N NaCl[J]. Corrosion Science, 1997, 39(5):855-875.
- [11] EL-TAIB Heakal F, SHEHATA O S, TANTAWY N S, et al. Investigation on the Corrosion and Hydrogen Evolution for AZ91D Magnesium Alloy in Single and Anion-containing Oxalate Solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,37(1):84—94.
- [12] EVARD E, GABIS I, YARTYS V A. Kinetics of Hydrogen Evolution from MgH₂: Experimental Studies, Mechanism and Modelling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010,35(17):9060—9069.
- [13] WEBER C R, KN RNSCHILD G, DICK L F P. The Negative-difference Effect during the Localized Corrosion of Mag-

nesium and of the AZ91HP Alloy[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, 14:584-593.

- [14] ZHANG T, LI Y, WANG F. Roles of β Phase in the Corrosion Process of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2006, 48(5):1249—1264.
- [15] ZHANG T, SHAO Y W, MENG G Z, et al. Effects of Hydrogen on the Corrosion of Pure Magnesium[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3):1323—1328.
- [16] LAMAKA S, SOUTO R M, FERREIRA M G. In Situ Visualization of Local Corrosion by Scanning Ion-selective Electrode Technique (SIET)[J]. Microscopy: Science, Technology, Applications and Education, 2010, 3:2162-2173.
- [17] THOMAZ T R, WEBER C R, PELEGRINI Jr T, et al. The Negative Difference Effect of Magnesium and of the AZ91 Alloy in Chloride and Stannate-containing Solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7):2235-2243.
- [18] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Localized Corrosion of Magnesium in Chloride-containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155(7):C340-C349.
- [19] HAMPEL C A. The Encyclypedia of Electrochemistry[M]. New York: Reinhold, 1964.
- [20] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(2):414-421.
- [21] TUNOLD R, HOLTAN H, BERGE M–B H, et al. The Corrosion of Magnesium in Aqueous Solution Containing Chloride Ions[J]. Corrosion Science, 1977, 17(4):353–365.
- [22] SONG G L. Corrosion Prevention of Magnesium Alloys[M]. UK: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [23] SONG G. Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7 (7):563-586.
- [24] ATRENS A, SONG G L, CAO F, et al. Advances in Mg Corrosion and Research Suggestions[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1(3):177-200.
- [25] JIA J X, ATRENS A, SONG G, et al. Simulation of Galvanic Corrosion of Magnesium Coupled to a Steel Fastener in NaCl Solution[J]. Materials and Corrosion, 2005, 56(7):468–474.
- [26] KING A, BIRBILIS N, SCULLY J. Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study[J]. Electrochimica Acta, 2014, 121:394—406.
- [27] SHI Z, CAO F, SONG G L, et al. Low Apparent Valence of Mg during Corrosion[J]. Corrosion Science, 2014, 88:434–443.
- [28] BENDER S, GOELLNER J, HEYN A, et al. A new Theory for the Negative Difference Effect in Magnesium Corrosion[J]. Materials and Corrosion, 2012, 63(8):707-712.

- [29] FRANKEL G S, SAMANIEGO A, BIRBILIS N. Evolution of Hydrogen at Dissolving Magnesium Surfaces[J]. Corrosion Science, 2013, 70:104-111.
- [30] TAHERI M, KISH J R, BIRBILIS N, et al. Towards a Physical Description for the Origin of Enhanced Catalytic Activity of Corroding Magnesium Surfaces[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116:396-403.
- [31] CURIONI M. The Behaviour of Magnesium during Free Corrosion and Potentiodynamic Polarization Investigated by Real-time Hydrogen Measurement and Optical Imaging[J]. Electrochimica Acta, 2014, 120(0):284-292.
- [32] WILLIAMS G, BIRBILIS N, MCMURRAY H N. The Source of Hydrogen Evolved from a Magnesium Anode[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 36:1—5.
- [33] BIRBILIS N, WILLIAMS G, GUSIEVA K, et al. Poisoning the Corrosion of Magnesium[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34: 295—298.
- [34] BIRBILIS N, KING A D, THOMAS S, et al. Evidence for Enhanced Catalytic Activity of Magnesium Arising from Anodic Dissolution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 132:277–283.
- [35] CARTER T J, CORNISH L A. Hydrogen in Metals[J]. Engineering Failure Analysis, 2001(8):113—121.
- [36] 唐亮,杨蓉,吴勋,等. 某型液体发动机高空环境局部失效 和改进分析[J]. 装备环境工程,2013,10(1):83—85. TANG Liang, YANG Rong, WU Xun, et al. Failure Analysis and Improvement of a Liquid Rocket Engine Subassembly in High Altitude Environment[J]. Equipment Environmental Engineering,2013,10(1):83—85.
- [37] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第三版.北京:化学工业出版 社,2008.
 CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion [M]. 3rd Ed.Beijing; Chemical Industry Press, 2008.
- [38] CHAKRAPANI D, PUGH E. The Transgranular SCC of a Mg-Al Alloy: Crystallographic, Fractographic and Acoustic-emission Studies[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6 (6):1155—1163.
- [39] LYNCH S P. Environmentally Assisted Cracking: Overview of Evidence for an Adsorption-induced Localised-slip Process
 [J]. Acta Metallurgica, 1988, 36(10):2639-2661.
- [40] CHU W Y, HSIAO C M, LI S Q. Hydrogen Induced Delayed Plasticity and Cracking[J]. Scripta Metallurgica, 1979, 13 (11):1063—1068.
- [41] MYERS S, BIRNBAUM H, CORBETT J, et al. Hydrogen Interactions with Defects in Crystalline Solids[J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64(2):559-617.
- [42] PRESSOUYRE G. A Classification of Hydrogen Traps in Steel
 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1979, 10 (10):1571—1573.

- [43] PRESSOUYRE G M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(7): 895—911.
- [44] CHEN J, WANG J, HAN E, et al. Effect of Hydrogen on Stress Corrosion Cracking of Magnesium Alloy in 0.1 M Na₂SO₄ Solution[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 488 (1/2):428-434.
- [45] SONG R G, BLAWERT C, DIETZEL W, et al. A Study on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of AZ31 Magnesium Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 399(1/2): 308-317.
- [46] WINZER N, ATRENS A, DIETZEL W, et al. Characterisation of Stress Corrosion Cracking (SCC) of Mg–Al Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 488(1/2): 339–351.
- [47] SHI Z, HOFSTETTER J, CAO F, et al. Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Ultra-high-purity Mg5Zn[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 330—335.
- [48] KIRKLAND N T, BIRBILIS N, STAIGER M P. Assessing the Corrosion of Biodegradable Magnesium Implants: A Critical Review of Current Methodologies and Their Limitations[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(3):925–936.
- [49] DRAŽIĈ D, POPIĈ J. Corrosion Rates and Negative Difference Effects for Al and Some Al Alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(1):43-50.
- [50] LEBOUIL S, DUBOIN A, MONTI F, et al. A novel Approach to On-line Measurement of Gas Evolution Kinetics: Application to the Negative Difference Effect of Mg in Chloride Solution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 124: 176—182.
- [51] BARD A J, FAN F R F, KWAK J, et al. Scanning Electrochemical Microscopy, Introduction and Principles[J]. Analytical Chemistry, 1989, 61(2):132-138.
- [52] 王新印,夏妍,周亚茹,等. 基于扫描电化学显微镜产生/收 集和反馈模式研究纯镁腐蚀行为[J]. 金属学报,2015, In Press.

WANG Xin-yin, XIA Yan, ZHOU Ya-ru, et al. Corrosion Behavior of Puremg Based on Generation/Collection and Feedback Mode of Scanning Electrochemical Microscopy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, In Press

- [53] TEFASHE U M, SNOWDEN M E, DUCHARME P D, et al. Local Flux of Hydrogen from Magnesium Alloy Corrosion Investigated by Scanning Electrochemical Microscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 720-721: 121-127.
- [54] JAMALI S S, MOULTON S E, TALLMAN D E, et al. Applications of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) for Local Characterization of AZ31 Surface during Corrosion in a Buffered Media[J]. Corrosion Science, 2014, 86:93—100.
- [55] JAMALISS, MOULTONSE, TALLMANDE, et al. Evaluat (下转第 141页)

测软件。

2)所开发的专用寿命预测软件,程序运行环境为 Windows操作系统,需要.NET4.0环境支持,数据采用 MicroSoft Access2010,数据库访问与管理采用了ADO. NET技术。

3)软件适用于随机多轴载荷下的疲劳寿命预测 以及高温环境下多轴蠕变-疲劳损伤评估,具有用户 操作界面好,实用性强,数据库可扩展的特点。

4)可结合有限元分析结果或实测应力应变时间 历程对高温结构件危险部位进行损伤与寿命评估。

致谢:感谢中航商用航空发动机有限责任公司的 资助。

参考文献:

- 郭敏骁,封志华,徐伟,等.环境因素与飞机结构寿命[J].环 境装备工程,2004,1(2):73—77.
 GUO Min-xiao, FENG Zhi-hua, XU Wei, JIANG Yun-Chun, et al. Environmental Fractors and the Life of Airplane Structrue[J]. Equipment Environmental Engineering, 2004, 1(2): 73—77.
- [2] 马楠楠,陶春虎,何玉怀,等. 航空发动机叶片多轴疲劳试验研究进展[J]. 航空材料学报,2012,32(6):44—48.
 MA Nan-nan, TAO Chun-hu, HE Yu-huai, et al. Research Progress of Multiaxial Fatigue Test Methods on Blades of Aviation Engine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6):44—48.
- [3] 黄新越,胡本润,陈新文,等. 航空材料的力学行为[M]. 北京. 国防工业出版社,2012.
 HUANG Xin-Yue, HU Ben-run, CHEN Xin-wen, et al. Mechanical Behavior of Aeronautical Materials[M]. Beijing. National Defense Industry Press,2012.
- [4] CHEN Hong, SHANG De-guang. An On-line Algorithm of Fatigue Damage Evaluation under Multiaxial Random Loading
 [J]. Int J Fatigue, 2011, 33(2):250-254.
- [5] CHEN Hong, SHANG De-guang, LIU En-tao. Multiaxial Fatigue Life Prediction Method Based on Path-dependent Cycle Counting under Tension/Torsion Random Loading[J]. Fatigue
- (上接第136页)

ing the Corrosion Behaviour of Magnesium Alloy in Simulated Biological Fluid by Using SECM to Detect Hydrogen Evolution [J]. Electrochimica Acta, 2015, 152:294–301.

.....

[56] DAUPHIN-DUCHARME P, MATTHEW A R, TEFASHE U M, et al. Local Hydrogen Fluxes Correlated to Microstructural Features of a Corroding Sand Cast AM50 Magnesium Alloy [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(12): Fract Engng Mater Struct, 2011, 34(10):782-791.

- [6] 王梦魁. 多维振动环境试验的实践[J]. 环境装备工程, 2005,2(3):22-25.
 WANG Meng-kui. Multi-dimensional Vibation Testing Practice[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(3): 22-25.
- [7] WANG C H, BROWN M W. Life Prediction Techniques for Variable Amplitude Multiaxial Fatigue—Part 1: Theories[J].
 ASME Trans J Engng Mater Tech, 1996, 16(3):367—370.
- [8] WANG C H, BROWN M W. Life Prediction Techniques for Variable Amplitude Multiaxial Fatigue—Part 2: Comparison with Experience Results[J]. ASME Trans J Engng Mater Tech, 1996, 16(3):371—374.
- [9] WANG C H, BROWN M W. On Plastic Deformation and Fatigue under Multiaxial Loading[J]. Nucl Eng Des, 1995, 162 (1):75-84.
- [10] KIM K S, PARK J C, LEE J W. Multiaxial Fatigue under Variable Amplitude Loads[J]. ASME Trans J Engng Mater Tech, 1999,121(3):286-293.
- [11] KIM K S, PARK J C. Shear Strain Based Multiaxial Fatigue Parameters Applied to Variable Amplitude Loading[J]. Int J Fatigue, 1999, 21(5):475-483.
- [12] MOREL F. A Critical Plane Approach for Life Prediction of High Cycle Fatigue under Multiaxial Variable Amplitude Loading[J]. Int J Fatigue, 2000, 22(2):101-119.
- [13] LEE B L, KIM K S, NAM K M. Fatigue Analysis under Variable Amplitude Loading Using an Energy Parameter[J]. Int J Fatigue, 2003, 25(7):621-631.
- [14] SHANG D G, SUN G Q, Deng J, et al. Multiaxial Fatigue Damage Parameter and Life Prediction for Medium-carbon Steel Based on the Critical Plane Approach[J]. Int J Fatigue 2007,29(12):2200-2207.
- [15] LAGNEBERG R, ATTERNO R. The Effect of Combined Lowcycle Fatigue and Creep on the Life of Austenitic Stainless Steels[J]. Metallurgical Trans, 1971(7):1821—1827
- [16] SHANG D G, CHEN J H, SUN G Q, et al. Fatigue Characteristics for GH4169 Superalloy under Uniaxial/Multiaxial Loading at High Temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41 (8):785-790.

С557—С564.

[57] LEONARD K C, BARD A J. The Study of Multireactional Electrochemical Interfaces Via a Tip Generation/Substrate Collection Mode of Scanning Electrochemical Microscopy: the Hydrogen Evolution Reaction for Mn in Acidic Solution[J]. Journal of the American Chemical Socciety, 2013, 135(42): 15890—15896.