

热腐蚀中的微电池过程^①

穆道彬 何业东 朱日彰

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘 要

热腐蚀中存在的微电池过程, 主要由热腐蚀过程中金属及合金表面形成的不同氧化物、硫化物及氧化膜中的不均匀性及缺陷等因素引起。提出了预氧化金属及合金试样在熔盐中的电位模型, 实验结果基本与理论模型相一致。通过热腐蚀微电池模型, 可以解释一些热腐蚀现象。

关键词: 微电池 热腐蚀 氧化膜

在已提出的热腐蚀模型中, 被广泛接受的是融溶模型。Bornstein 和 DeCrescente^[1-3]首先提出了保护性氧化膜溶于 Na_2SO_4 中 Na_2O 的热腐蚀机理; Goebel 等人^[4]把这种模型扩展到酸性融溶。Rapp 和 Goto^[5]进一步发展了此模型, 提出了维持热腐蚀持续发展的准则。即当

$$[d(\text{氧化物溶解度})/dx]_{x=0} < 0$$

时, 氧化物在氧化膜/熔盐界面溶解, 且溶解的离子沿盐膜中的浓度梯度迁移到溶解度低的位置, 并沉积出来。

虽然融溶模型已提出多年, 但一些热腐蚀现象还不能得到满意的解释。在热腐蚀中形成的熔盐是离子导体, 因此, 电化学过程在热腐蚀中的作用是很重要的。Stringer^[6]建议考虑局部电池的作用。何业东、朱日彰^[7-8]提出了热腐蚀的微电池模型。由于热腐蚀过程中, 合金及金属表面上形成不同的氧化物、硫化物以及形成的氧化膜的不均匀性和存在的缺陷等, 因此在热腐蚀过程中存在微电池过程。

1 实验方法

模拟热腐蚀中形成不同氧化物及同一氧化物具有不同厚度的情况, 测试了预氧化金属及

合金样品在熔盐 Na_2SO_4 中的电位。实验装置如图1所示。

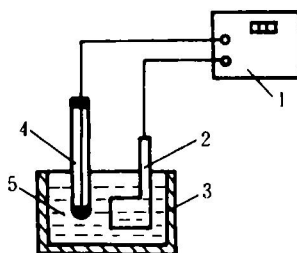


图1 测试预氧化样品在熔盐中电位的实验装置

1—高阻电位计; 2—试样; 3—氧化铝坩埚;
4—参比电极; 5—熔盐 Na_2SO_4

样品包括 Ni、Ni-Cr、Ni-Al。其中 Ni-Al 样品是通过 Ni 渗铝获得, 经150#、400#、600#水砂纸打磨, 用丙酮棉清洗表面, 一端焊上 Ni-Cr 丝 ($d = 1.5 \text{ mm}$) 作引线, 在 900°C 空气炉中预氧化。样品成份和预氧化时间见表1。

表1 样品成份及预氧化时间

样品	成份 (wt.-%)	预氧化时间 /min							
Ni	99.9%	0	10	30	60	120	180		
		240	300	420	600	1200			
NiCr	20%Cr	0	10	30	60	120	180		
		300	600	1200					
NiAl	51%Al	0	15	30	60	80	120		
		180	240	360	540	960			

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993年9月8日; 修回日期: 1993年12月31日

参比电极选用的是 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 10 mol. % - Na_2SO_4 。温度用热电偶控制在 900°C ，用高阻电位计测量 900°C 熔盐中样品与参比电极之间的电位差，测试时焊点不浸入熔盐中，记录样品浸入熔盐中 2 min 时的测量值。

通过 Ni 样品表面涂覆混合盐膜的热腐蚀增重实验，用微电池模型解释了热腐蚀加速现象。盐膜由 Na_2SO_4 、NiO 粉和 Na_2CrO_4 粉(摩尔百分含量分别为 0、20%、30%、50%)混合物组成。样品表面如上述方法处理后，均匀涂覆上混合盐膜，在 900°C 空气炉中热腐蚀共 9 h，记录重量变化情况。

2 结果与讨论

预氧化 Ni、Ni-Cr、Ni-Al 样品在熔盐中的电位随预氧化时间变化曲线如图 2 所示。

由图可见，虽然曲线有些波动，但总的趋势为：Ni-Cr 样品的电位相对最正，Ni-Al 样品的电位最负，Ni、Ni-Cr 样品的电位随预氧化时间延长而向正的方向发展；Ni-Al 样品的电位随预氧化时间延长而向负的方向发展；最后，经长时间预氧化都趋于某一常数。

热腐蚀初期，在合金表面形成各种氧化物或硫化物；而且在膜中存在不均匀性及缺陷。从实验结果看出，覆盖不同氧化物的样品或不同厚度的同一氧化膜的样品在 Na_2SO_4 熔盐中

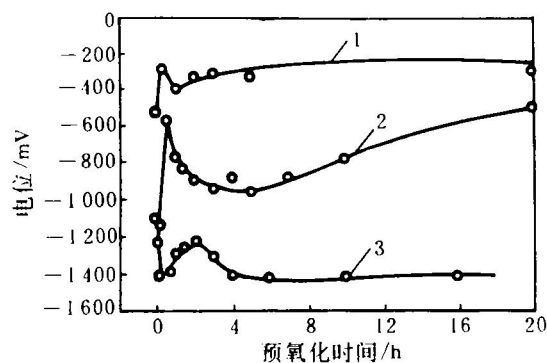


图2 预氧化样品在 Na_2SO_4 熔盐中(900°C)的电位与预氧化时间关系曲线

1—Ni-Cr; 2—Ni; 3—Ni-Al

的电位是不同的。这样，在热腐蚀过程中尤其在初期，金属及合金表面就可以形成微电池过程。

根据氧化理论，形成厚氧化膜时，金属氧化是一电化学过程^[9]。热腐蚀中存在同样的电化学过程：金属/氧化膜界面发生阳极反应， $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne$ ；在氧化膜/熔盐界面发生阴极反应， $\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$ 。离子和电子在氧化膜中的传输构成闭合回路，电池的等效电路见图 3，其中 R_i 、 R_e 分别为氧化膜中离子和电子传输的阻抗； R_{P1} 、 R_{P2} 为两界面反应极化阻抗。

理想情况下，氧化电池的电动势可通过热力学数据计算，即 $E_{\text{MO}}^0 = -\Delta G_{\text{MO}}^0/nF$ 。其中 ΔG_{MO}^0 为生成 MO 的吉布斯自由能； E_{MO}^0 是电池的平衡电动势，即电池内部电流 i 为零时的电池电动势。但在实际情况中，阴极、阳极界面总会发生一定程度的极化，示意图见图 4。

在测量熔盐中预氧化样品的电位时，若考虑熔盐/氧化膜界面及金属/氧化膜界面的反应极化阻力时，其测量等效电路如图 5 所示。

这里， E 是样品与参比电极之间的电位差，

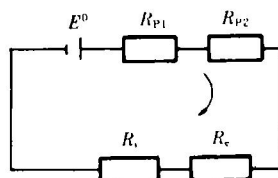


图3 电池模型的等效电路

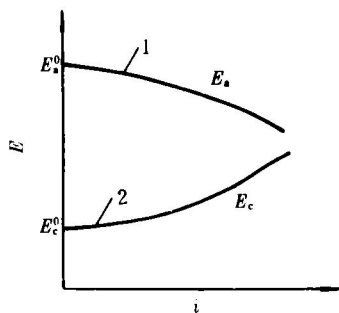


图4 界面的极化曲线示意图

1—金属/氧化膜界面阳极极化曲线；
2—氧化膜/熔盐界面阴极极化曲线

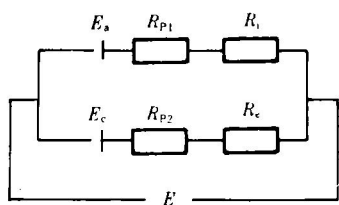


图5 测试熔盐中样品与参比电极之间的电位差时的等效电路

即样品的电极电位; E_a 是金属/氧化膜界面反应与参比电极之间的电位差; E_c 是氧化膜/熔盐界面反应与参比电极之间的电位差。据图5可得:

$$\begin{aligned} E &= E_a + iR_{P1} + iR_i \\ &= E_a - iR_{P2} - iR_e \end{aligned} \quad (1)$$

由图3可有:

$$i = \frac{E_{MO} - iR_{P2} - iP_{P1}}{R_i + R_e} \quad (2)$$

$$iR_i = \frac{R_i}{R_i + R_e} (E_{MO} - iR_{P2} - iP_{P1}) \quad (3)$$

$$\text{并且 } R_i = Y/\sigma st_i; R_e = Y/\sigma st_e \quad (4)$$

$$t_i + t_e = 1 \quad (5)$$

其中 Y 是氧化膜厚度; S 是样品面积; σ 是氧化膜电导率; t_i 、 t_e 分别是离子电子的迁移数。把(4)、(5)式代入(3)式得:

$$iR_i = t_e (E_{MO} - iR_{P1} - iP_{P2}) \quad (6)$$

$$\text{同理可得 } iR_e = t_i (E_{MO} - iR_{P1} - iP_{P2}) \quad (7)$$

把(6)、(7)式代入(1)式得:

$$\begin{aligned} E &= E_a + iR_{P1} + t_e (E_{MO} - iR_{P1} - iP_{P2}) \\ &\quad - iR_{P1} - iP_{P2} \end{aligned} \quad (8)$$

$$E = E_c - iR_{P2} - t_i (E_{MO} - iR_{P1} - iP_{P2}) \quad (9)$$

化简(8)、(9)式得:

$$E = E_a + t_e E_{MO} + it_i R_{P1} - it_e R_{P2} \quad (10)$$

$$E = E_c - t_i E_{MO} + it_i R_{P1} - it_e R_{P2} \quad (11)$$

从(10)、(11)式可看出, 所测电位由氧化物的种类(与 ΔG_{MO} 或 E_{MO} 相关)、膜中的迁移特征(t_i 和 t_e)及界面反应极化阻力决定。高温下界面的反应阻力较小^[10], 若忽略, 则(10)、(11)式变为:

$$E = E_a + t_e E_{MO} \quad (12)$$

$$E = E_c - t_i E_{MO} \quad (13)$$

当氧化膜趋于无限厚时, $i \rightarrow 0$, $E_{MO} \rightarrow E_{MO}^0$, $E_c \rightarrow E_c^0$, $E_a \rightarrow E_a^0$, 则有

$$E = E_a^0 + t_e E_{MO}^0 = E_c^0 - t_i E_{MO}^0 \quad (14)$$

这里 E_a^0 和 E_c^0 分别是阳极、阴极反应的平衡电位。考虑两种极限情况:

(1) 氧化物主要是离子导电($t_e \approx 0$), 若忽略界面反应极化阻力, 根据方程(10), 所测电位应等于金属/氧化膜界面的电位, 随膜增厚或预氧化时间延长而向负的方向发展; 当膜趋于无限厚时, 趋于某一常数。

(2) 氧化物主要是电子导电($t_i \approx 0$), 若不考虑界面反应极化阻力, 根据方程(11), 所测电位等于氧化膜/熔盐界面的电位, 随膜增厚或预氧化时间延长而向正的方向发展; 当膜趋于无限厚时, 趋于某一常数。

实验条件下, NiO 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 分别在 Ni 、 Ni-Cr 、 Ni-Al 样品表面形成。 NiO 、 Cr_2O_3 是电子导体^[11], 即 $t_e > t_i$; 因此, 据方程(11), 所测预氧化 Ni 、 Ni-Cr 样品在熔盐中的电位应随预氧化时间延长或膜增厚而向正的方向发展, 最后趋于某一常值。

由于受杂质的影响, Al_2O_3 是离子导体^[11], 据方程(10), 所测预氧化 Ni-Al 样品在熔盐中的电位应随预氧化时间延长或膜增厚而向负的方向发展, 最后趋于某一常值。

图2中实验结果的总趋势与理论模型相一致。图中曲线的波动, 可能与实验过程中氧化物性质的改变或膜开裂等因素有关。

涂覆混合盐膜的热腐蚀增重实验结果见图6。由图可以看出, 如果混合盐膜中的 Na_2CrO_4 含量较低, 则不能起到抑制热腐蚀的作用, 腐蚀速率加快; 只有当 Na_2CrO_4 的含量足够高时, 才能抑制热腐蚀。

此现象可以用反应式 $2\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}^{2-} + 3/2\text{O}_2$ 来解释。当盐膜中 Na_2CrO_4 的含量足够高时, 可以形成一连续的 Cr_2O_3 膜, 能够起到抑制热腐蚀的作用; 反之, 如果在金属或合金表面形成的 Cr_2O_3 膜不连续, 则在覆盖有 Cr_2O_3 膜与覆盖有 NiO 膜的不同位置之间形成微电池, 加速热腐蚀。

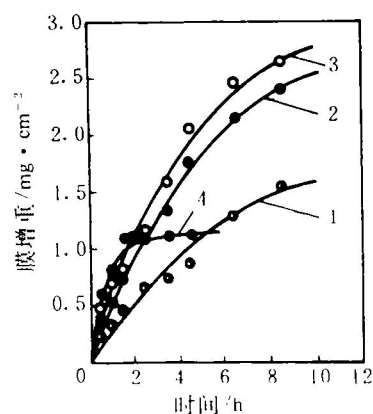


图6 混和盐膜热腐蚀增重曲线
(混合盐膜由 Na_2CrO_4 、 NiO
和 Na_2SO_4 组成)

- 1— Na_2CrO_4 含量为零;
2— Na_2CrO_4 含量为20 mol.-%;
3— Na_2CrO_4 含量为30 mol.-%;
4— Na_2CrO_4 含量为50 mol.-%

3 结 论

(1) 覆盖氧化膜的金属及合金样品在熔盐 Na_2SO_4 中的电位依据样品及氧化膜厚度的不同而不同, 与氧化物的种类、膜中迁移性质和界面反应极化阻力有关; 在热腐蚀过程中, 尤其

在初期, 金属及合金表面形成不同氧化物或硫化物, 且膜中存在不均匀性及缺陷等, 导致热腐蚀过程中存在微电池过程。

(2) 只有当金属及合金表面的 Cr_2O_3 膜连续时, 才能起到抑制热腐蚀的作用; 否则, 会由于形成微电池过程而导致热腐蚀速率加大。

参考文献

- 1 Bornstein N S, DeCrescente M A. Trans AIME, 1969, 245: 1947.
- 2 Bornstein N S, DeCrescente M A. Corrosion, 1970, 26(7): 209.
- 3 Bornstein N S, DeCrescente M A. Met Trans, 1971, 2: 2875.
- 4 Goebel J A *et al.* Met Trans, 1973, 4: 261.
- 5 Rapp R A *et al.* In: Braunstein J, Selman J R (eds), Molten Salts. New Jersey, Pennington: Electrochem Soc, 1981.
- 6 Stringer J. Mat Sci Techn, 1983, 3: 482.
- 7 He Y D, Zhu R Z. In: International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection. Shenyang, 1990.
- 8 He Y D *et al.* In: The 7th Asian Pacific Corrosion Control Conference. Beijing, 1991.
- 9 Hoar T P, Price L E. Trans Faraday Soc, 1938, 34: 867.
- 10 罗德里克 E H (著), 周章久等 (译). 金属半导体接触. 北京: 科学出版社, 1984.
- 11 Kofstad P. High Temperature Corrosion. London and New York: Elsevier Applied Science, 1988.