

深度轧制技术制备的纳米晶金属板材 腐蚀性能研究进展

王胜刚^{1,2}, 孙淼^{1,2}, 龙康², 张志东^{1,2}

(1. 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 概述了目前已提出的几种纳米晶金属材料制备技术和不同纳米晶金属材料腐蚀研究进展。介绍了深度轧制技术制备纳米晶金属板材, 阐述了该技术制备的纳米晶金属板材(工业纯铁、304 不锈钢和工业纯铝)腐蚀性能研究进展。与相应的普通金属材料相比, 深度轧制技术制备的这三种纳米晶金属材料在不同腐蚀环境(溶液、熔盐 and 高温气体)中耐腐蚀性能(局部腐蚀和均匀腐蚀)提高。大量纳米晶及其相应普通金属材料的腐蚀实验结果表明, 传统的材料微观结构参量(成分及其分布、晶粒尺寸、位错密度和残余应力等)不是腐蚀性能的本征参量。提出了从金属材料价电子结构和氧化膜电子结构角度理解金属材料腐蚀性能及其相关腐蚀机理, 并在现有工作基础上提出金属材料电化学腐蚀本征参量的概念。

关键词: 深度轧制技术; 纳米晶金属板材; 电化学腐蚀; 价电子结构; 氧化膜电子结构

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)03-0081-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.014

Research Progress in Corrosion Performance of Bulk Nanocrystalline Metal Materials Prepared by Severe Rolling Technique

WANG Sheng-gang^{1,2}, SUN Miao^{1,2}, LONG Kang², ZHANG Zhi-dong^{1,2}

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Shenyang 110016, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The research progresses in the production techniques of nanocrystalline metal materials and the corrosion properties of different nanocrystalline metal materials were overviewed in this paper. The severe rolling technique for producing bulk nanocrystalline metal materials and the corrosion properties of bulk nanocrystalline metal materials (ingot iron, 304 stainless steel and pure Al) prepared by this technique were introduced in this paper. The corrosion resistances (localized corrosion and uniform corrosion) of bulk nanocrystalline metal materials (ingot iron, 304 stainless steel and pure Al) prepared by severe rolling technique were enhanced in comparison with their conventional polycrystalline counterparts in different corrosive environments (solutions, molten salts and gas at high temperature). According to the massive experimental results of electrochemical corrosion about nanocrystalline metal materials and their conventional polycrystalline counterparts, the conventional parameters for material microstructures (com-

收稿日期: 2014-10-11; 修订日期: 2014-11-18

Received: 2014-10-11; Revised: 2014-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(51171199)

Fund: Supported by the National Natural Sciences Foundation of China (51171199)

作者简介: 王胜刚(1970—), 男, 研究员, 主要研究方向为纳米晶金属材料制备及其相关性能。

Biography: WANG Sheng-gang (1970—), Male, Professor, Research focus: the production technique for bulk nanocrystalline metal materials and their properties.

position and distribution of elements, grain size, dislocation density and residual stress et al.) are not the intrinsic parameters for electrochemical corrosion of metal materials. In addition, the authors proposed to understand the corrosion properties and corrosion mechanisms of metal materials from the view of valence electrons configurations of metal materials and the electronic structures of oxide film. Besides, on the basis of the present results about electrochemical corrosion of bulk nanocrystalline metal materials, the authors proposed the concept of intrinsic parameters for electrochemical corrosion of metal materials.

KEY WORDS: severe rolling technique; bulk nanocrystalline metal plates; electrochemical corrosion; valence electrons configuration; the electronic structures of oxide film

20世纪80年代以来,人们提出了很多纳米晶金属材料制备技术,开展了纳米晶金属材料相关性能及其机理的基础研究和相关领域的应用研究^[1]。目前,纳米晶金属材料制备技术主要有机械合金化^[2]、气相沉积及固化法^[3]、非晶晶化法^[4]、电解沉积^[5]、严重塑性形变法^[6]、反复折皱-压直法^[7]、磁控溅射^[8-9]和表面纳米化技术^[10]等,其中,文献[4],[7],[10]为国内学者提出。除了这些制备技术之外,还有其他类似的制备技术,此处就不一一列出了。金属材料在服役过程中,腐蚀问题几乎不可避免,因此人们对纳米晶金属材料的腐蚀开展了大量研究工作。人们发现,与相应的普通金属材料相比,有的纳米晶金属材料耐腐蚀性能恶化,如Ni^[11]、Ni-P合金^[12]、Cu^[13]、低碳钢^[8]和Co-Cu合金^[14]等;有的纳米晶金属材料耐腐蚀性能提高,如磁控溅射制备的304不锈钢薄膜^[15]和W-Ta薄膜^[9]、深度轧制技术制备的纳米晶工业纯铝^[16]、工业纯铁^[17-19]和304不锈钢^[20-22]等。人们习惯于从传统的材料微观结构参量(成分及其分布、晶粒尺寸、位错和残余应力等)角度,利用电化学方法,结合氧化膜结构(导电性、厚度和致密性),对纳米晶金属材料耐腐蚀性能的提高或者恶化提出不同的解释或理论,但这些解释和理论往往只是针对具体的纳米晶金属材料 and 腐蚀体系提出,对所有纳米晶金属材料的腐蚀不具有普适性。虽然纳米晶金属材料的研究已经有30多年,但是其基础研究和相关应用进展缓慢。从基础研究角度来讲,人们发现纳米晶金属材料很多性能没有规律性,如腐蚀性能,有的纳米材料的耐腐蚀性能提高,有的耐腐蚀性能恶化。人们对纳米晶金属材料腐蚀的机理性认识,目前还没有形成大多数学者都能够接受的观点。从纳米晶金属材料产业化应用角度来讲,目前的制备技术多为实验室技术,纳米晶金属材料大尺寸和产业化制备方面遇到困难,限制了纳米晶金属材料的产业化应用。

笔者在学习和研究其他纳米晶金属材料制备技术的基础上,结合产业化工艺过程,提出了深度轧制技术制备纳米晶金属板材^[17-18,23],包括纳米晶工业

纯铁、304不锈钢、工业纯铝和1Cr13不锈钢板材,该制备技术能够在钢铁加工企业实现产业化生产;开展了这些纳米晶金属板材和相应普通金属材料的力学、磁学、热力学、摩擦磨损和腐蚀等方面性能的研究。在腐蚀方面,开展了以上4种纳米晶金属材料及其相应普通金属材料在不同环境或介质中的电化学腐蚀、热腐蚀和高温氧化性能及其机理研究,结合公开发表的其他纳米晶金属材料腐蚀研究结果,从金属材料价电子结构和氧化膜电子结构的角度,解释了由深度轧制技术制备的纳米晶金属板材的腐蚀性能及其腐蚀机理,并在这些腐蚀研究工作的基础上,提出了金属材料腐蚀本征参量的概念。由于篇幅所限,文中只概述纳米晶工业纯铁、304不锈钢和工业纯铝板材及其相应普通金属材料腐蚀性能及腐蚀机理方面的研究进展。

1 纳米晶金属材料及其微观结构表征和相关腐蚀实验

1.1 纳米晶金属材料成分及晶粒尺寸

纳米晶和普通工业纯铁成分(以质量分数计,下同)为:C 0.015%,Si 0.01%,Mn 0.04%,S 0.014%,P 0.0035%,Fe 余量。纳米晶和普通工业纯铝的成分为:Fe 0.5%,Si 0.45%,Cu 0.2%,Mn 0.05%,Mg 0.05%,Al 余量。纳米晶和普通304不锈钢的成分为:C<0.051%,Si 0.42%,Mn 1.37%,P 0.033%,S 0.004%,Ni 8.39%,Cr 18.29%,Fe 余量。

利用透射电子显微镜观察,纳米晶工业纯铁、工业纯铝和304不锈钢晶粒尺寸分别为50~89 nm^[17],130 nm^[24]和150 nm^[24],且为等轴晶(在轧制面上观察)。

1.2 腐蚀实验及其相关表征

笔者在金属材料腐蚀性能及其机理研究过程中,除了采用传统的腐蚀样品制备方法以及电化学方法,如动电位极化、阻抗谱技术、溶液浸泡实验和热重分析系统,得到材料腐蚀性能相关参量(如腐蚀电位、腐

蚀电流密度、钝化电位、钝化电流密度、高温氧化、热腐蚀过程中的质量动态变化和腐蚀速度等),采用扫描电子显微镜表征腐蚀表面形貌特征、局部腐蚀,采用 X-ray 光电子能谱等方法^[25]表征氧化膜成分外,还利用紫外光电子能谱技术研究金属材料价电子结构。与多数研究者利用 X-ray 光电子能谱表征氧化膜结构信息不同,笔者利用该技术研究的是金属腐蚀表面氧化膜电子结构(离子和原子的原子数分数、结合能和氧化膜价带)沿氧化膜纵向(氧化膜厚度方向)的分布规律。由于篇幅的限制,纳米晶工业纯铁、304 不锈钢、工业纯铝三种不同纳米晶金属板材及其相应普通金属材料的样品制备和实验方法请详见相应文献,这里不再重复。

2 纳米晶金属材料的腐蚀性能

2.1 纳米晶和普通 304 不锈钢板材腐蚀性能

图 1 为室温下,纳米晶 304 不锈钢(BN-SS304)和普通 304 不锈钢(CP-SS304)板材分别在 0.01,0.05,0.1 mol/L HCl + 0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的动电位极化曲线。从图 1 可以看出,纳米晶 304 不锈钢板材的腐蚀电流密度和钝化电流密度均小于普通 304 不锈钢,钝化电位高于普通 304 不锈钢。与普通 304 不锈钢相比,纳米晶 304 不锈钢板材腐蚀表面在这三种腐蚀溶液中形成的氧化膜化学稳定性提高。根据上述研究结果,与普通 304 不锈钢相比,纳米晶 304 不锈钢板材的耐腐蚀性能提高。另外,室温下,纳米晶和普通 304 不锈钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中浸泡 30 天,前者的腐蚀速度小于后者^[26],前者表面形成了致密氧化膜,腐蚀表面几乎无点蚀,而后者表面发生了严重点蚀,如图 2 所示。

纳米晶和普通 304 不锈钢在人工口腔唾液中浸泡 63 天后,前者的 Ni,Cr 原子溶出浓度分别为后者的 1/5 和 1/8^[20],这说明前者作为口腔医用材料更优。在 0.05 mol/L H₂SO₄+0.2 mol/L NaCl 溶液中,与磁控溅射制备的纳米晶 304 不锈钢薄膜和普通 304 不锈钢相比,深度轧制的纳米晶 304 不锈钢板材腐蚀电位正移了约 100 mV,钝化电流密度和起钝电流密度均降低了 2 个数量级。深度轧制技术制备的纳米晶 304 不锈钢板材易钝化,与其他两种 304 不锈钢相比,其氧化膜化学稳定性提高^[22]。在 0.05 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中,深度轧制的纳米晶 304

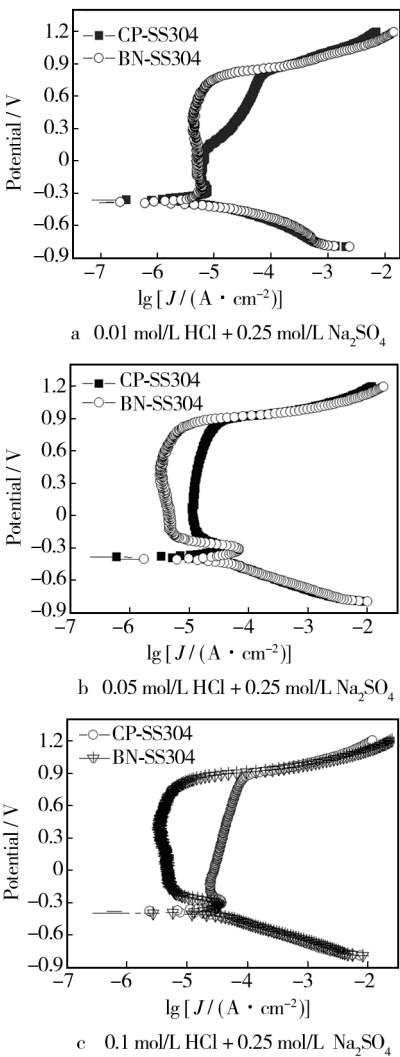


图 1 普通和纳米晶 304 不锈钢在 HCl+Na₂SO₄ 溶液中的动电位极化曲线
Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of CP-SS304 and BN-SS304 in HCl+Na₂SO₄ solution

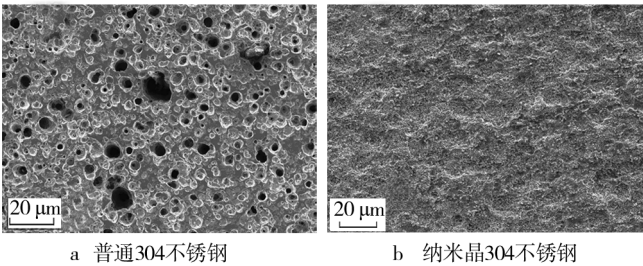


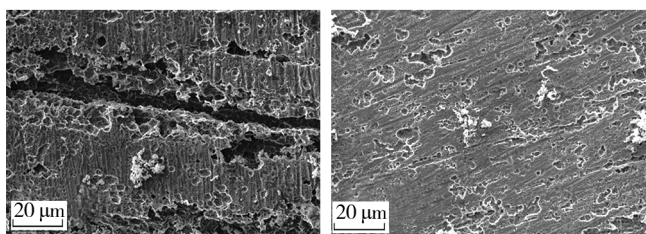
图 2 普通和纳米晶 304 不锈钢在 HCl 溶液中浸泡后的表面腐蚀形貌
Fig. 2 The surface corrosion morphology of CP-SS304 (a) and BN-SS304 (b) after 30 days' immersion test in 0.5 mol/L HCl solution at room temperature

不锈钢板材的钝化电流密度和钝化膜载流子密度均

小于普通 304 不锈钢,腐蚀电位比普通 304 不锈钢正移 89 mV,钝化膜化学稳定性提高,耐腐蚀性能比普通 304 不锈钢提高^[21]。以上实验结果表明,与普通 304 不锈钢相比,深度轧制技术制备的纳米晶 304 不锈钢板材在上述腐蚀环境中,腐蚀表面生成了致密的氧化膜,耐腐蚀性能(均匀腐蚀和局部腐蚀)提高。

2.2 纳米晶和普通工业纯铝的腐蚀性能

图 3 为室温下,纳米晶工业纯铝(BN-Al)和普通工业纯铝(CP-Al)在 0.25 mol/L HCl 溶液中浸泡 9 天后的表面腐蚀形貌。浸泡实验结果表明,纳米晶工业纯铝板材的腐蚀速度约为普通工业纯铝的一半^[16]。从图 3 可看出,纳米晶工业纯铝板材耐局部腐蚀能力提高。图 4 为纳米晶和普通工业纯铝在 0.01 mol/L HCl+0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的动电位极化曲线。与普通工业纯铝板材相比,纳米晶工业纯铝板材的腐蚀电位正移 121 mV,腐蚀电流密度减小 4.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。图 5 为普通和纳米晶工业纯铝在 0.05 mol/L HCl + 0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的腐蚀表面形貌。从图 5



a 普通工业纯铝 b 纳米晶工业纯铝

图 3 普通和纳米晶工业纯铝在 HCl 溶液中浸泡后的表面腐蚀形貌

Fig. 3 The surface corrosion morphology of CP-Al (a) and BN-Al (b) after 9 day's immersion test in 0.25 mol/L HCl solution at room temperature

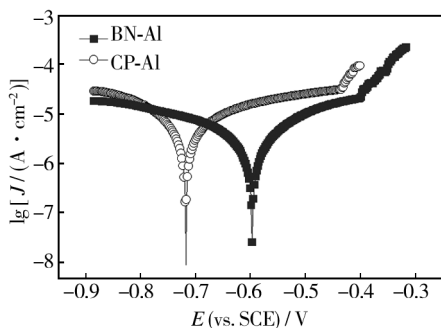
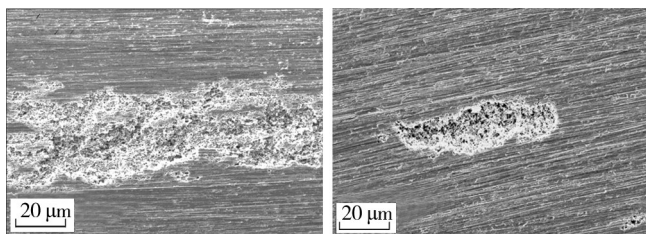


图 4 普通和纳米晶工业纯铝在 HCl+Na₂SO₄ 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of CP-Al and BN-Al in 0.01 mol/L HCl+0.25 mol/L Na₂SO₄ solution



a 普通工业纯铝 b 纳米晶工业纯铝

图 5 普通和纳米晶工业纯铝在 HCl+Na₂SO₄ 溶液中极化后的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of CP-Al (a) and BN-Al (b) after potential-dynamic polarization in 0.05 mol/L HCl + 0.25 mol/L Na₂SO₄ solution

可以看出,纳米晶工业纯铝板材表面局部腐蚀程度低于普通工业纯铝。以上结果表明,与普通工业纯铝相比,在 0.05,0.1 mol/L HCl+0.25 mol/L Na₂SO₄ 两种溶液中,纳米晶工业纯铝板材耐腐蚀性能(均匀腐蚀和局部腐蚀)提高。在 0.01 mol/L HCl+0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中,纳米晶和普通工业纯铝都没有明显的局部腐蚀,但前者的腐蚀速度低于后者^[27]。在有机酸腐蚀方面,与普通工业纯铝相比,纳米晶工业纯铝板材在室温低浓度甲酸溶液中的腐蚀性能提高,主要表现为腐蚀电位提高和腐蚀电流密度降低^[27]。这些实验结果表明,与普通工业纯铝相比,上述不同环境或者介质中,纳米晶工业纯铝耐腐蚀性能提高。

2.3 纳米晶和普通工业纯铁板材腐蚀性能

室温下,纳米晶工业纯铁板材在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀电位比普通工业纯铁正移 114 mV,腐蚀电流密度为普通工业纯铁的 1/2,极化电阻是普通工业纯铁的 2.59 倍。纳米晶工业纯铁板材几乎没有点蚀,而普通工业纯铁具有明显点蚀^[17]。室温 0.05 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的动电位极化测试结果表明,纳米晶工业纯铁板材发生钝化现象,而普通工业纯铁为活性溶解过程。纳米晶工业纯铁板材腐蚀速度为普通工业纯铁的 1/4,腐蚀电流密度为普通工业纯铁的 1/20,极化电阻为普通工业纯铁的 11 倍,腐蚀电位比普通工业纯铁正移 70 mV^[18]。这些实验结果表明,在室温 1 mol/L HCl 溶液和 0.05 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中,纳米晶工业纯铁耐腐蚀性能比普通工业纯铁提高。

在不同浓度(0.1~0.4 mol/L)的盐酸溶液中,与普通工业纯铁相比,纳米晶工业纯铁板材耐腐蚀性能(局部腐蚀和均匀腐蚀)提高^[28]。室温下,0.1 mol/L

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中添加不同浓度丙烯基硫脲,当浸泡 5 min 后,普通工业纯铁的 Nyquist 谱图上出现感抗弧,而纳米晶工业纯铁板材的 Nyquist 谱图为单阻抗谱;随着浸泡时间延长至 2 h,纳米晶工业纯铁板材的 Nyquist 谱图上出现了 2 个时间常数,普通工业纯铁的阻抗复平面上出现了一圆心下偏的单阻抗谱^[29]。在室温稀硫酸溶液中,硫脲抑制普通工业纯铁析氢反应是通过质子化粒子和占主要的分子吸附实现的,而硫脲对纳米晶工业纯铁板材的缓蚀作用有限^[30]。在室温 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,与在普通工业纯铁表面相比,蛋氨酸更易吸附在纳米晶工业纯铁板材表面,而苯基丙氨酸在纳米晶工业纯铁板材表面不易吸附^[31]。不同物质在纳米晶和普通工业纯铁表面吸附的差异性,以及引起纳米晶和普通工业纯铁表面吸附差异性的机理问题等,有待进一步研究和探讨。

3 纳米晶和普通金属材料价电子结构和氧化膜电子结构表征

虽然 X-ray 光电子能谱能够表征金属材料价电子结构,但普遍认为其精度不够,一般只作定性分析和比较,很少利用 X-Ray 光电子能谱价带结果进行定量分析和计算^[32—35]。人们一般利用紫外光电子能谱表征金属、有机和无机材料的价电子结构(表面功函数、价电子态密度分布及其结合能)^[36—39]。笔者利用 X-ray 光电子能谱研究了纳米晶和普通工业纯铁、纳米晶和普通 304 不锈钢、纳米晶和普通工业纯铝的价电子结构^[16,26,28]。对于固体金属材料而言,由于金属价电子杂化和交互作用,不可能只存在单纯的 4s,3d,3s 和 3p 等电子轨道。在金属固体的原子内部会形成 s-p 和 d-p 杂化轨道,原子之间会形成 s-s 和 s-p 杂化轨道。因此,笔者根据不同金属原子价电子排布和金属材料具有的金属原子成分,对这六种材料的价电子结构进行分峰处理,分峰处理的细节在文献[16],[26],[28]中有详细说明,这里不再赘述。

由于金属材料腐蚀(电化学腐蚀、热腐蚀和高温氧化)的本征过程是金属价电子转移、交换和在氧化膜中运输的过程^[16,26,28],因此金属材料腐蚀与金属表面功函数、价电子态密度分布及其结合能有关,我们重点关注纳米晶和相应的普通金属材料不同价电子峰权重及其结合能。研究发现,本文涉及的 3 种纳米晶金属板材表面功函数大于相应普通金属材料;2 种

纳米晶金属板材(304 不锈钢和工业纯铁)的 4s 价电子(能态最低,与腐蚀有直接关联)权重小于相应普通金属材料;纳米晶工业纯铝板材不同能态价电子权重与普通工业纯铝几乎相同,但不同能态价电子结合能大于普通工业纯铝^[16,26,28]。

此外,金属材料腐蚀性能及其机理不仅与金属材料本身、腐蚀体系和腐蚀环境(环境温度和溶液流动性等)有关,而且与腐蚀表面氧化膜的化学稳定性和致密性有关,而氧化膜的化学稳定性与其电子结构直接相关^[16,40—41]。笔者利用 X-ray 光电子能谱研究了氧化膜的电子结构,包括不同原子和离子的百分含量、结合能,以及氧化膜价带谱在氧化膜截面的分布规律,从电子结构的角度解释了氧化膜的化学稳定性^[16,40—41]。

4 与腐蚀性能有关的材料本征参量

综上所述,与相应的普通金属材料相比,深度轧制技术制备的 3 种纳米晶金属板材在不同腐蚀环境和条件下,耐腐蚀性能均提高,说明深度轧制技术能够提高不同材料在不同腐蚀环境中的耐腐蚀性能。这主要与纳米晶金属板材本身和纳米晶金属板材与腐蚀体系的交互作用有关,其中纳米晶金属板材本身在耐腐蚀方面起到关键作用。传统的金属材料腐蚀研究中,人们习惯于研究材料传统的微观结构参量(成分及其分布、位错密度、晶粒尺寸、马氏体含量、残余应力分布和某元素含量等)对材料腐蚀性能的影响,希望建立传统微观结构参量与材料腐蚀性能之间定量或者定性关系,以便预测腐蚀性能,理解腐蚀机理^[42—43]。传统观点认为,高的晶界体积分数、残余应力、高密度位错均不利于金属材料耐腐蚀性能的提高。然而,从残余应力角度看,一些压力加工能够提高耐腐蚀性能^[44—46],一些压力加工则使耐腐蚀性能降低^[44—45,47—48];从马氏体含量角度看,马氏体含量提高,有的材料耐腐蚀性能提高^[21],有的材料则耐腐蚀性能降低^[49];从材料位错密度角度看,位错密度高可以提高材料的耐腐蚀性能^[50],也可以降低材料的耐腐蚀性能^[8];从晶粒尺寸角度看,有的纳米晶金属材料的耐腐蚀性能提高^[16—22],而有的耐腐蚀性能恶化^[11—14];等等。深度轧制技术制备的纳米晶金属板材,后续没有进行任何热处理,板材内存在严重的残余应力和高密度位错,但是这些纳米晶金属板材的耐腐蚀性能依然提高。大量实验结果表明,金属材料腐

蚀性能与上述提到的材料微观结构参量难以建立一致性的变化规律(随着某参量变化,耐腐蚀性能一直增加或者一直减少),因此,这些传统的微观结构参量预测材料耐腐蚀性能在一定范围可能是适用的,如果这些参量超出某个范围,金属材料的耐腐蚀性能变化规律可能发生逆转。

由表面纳米化技术制备的纳米晶金属材料,有的耐腐蚀性能恶化^[8],有的耐腐蚀性能提高^[50]。由等通道角挤压(equal-channel angular pressing)技术制备的纳米晶金属材料,也是有的耐腐蚀性能恶化^[6],有的耐腐蚀性能提高^[51]。这两种方法制备的纳米晶金属材料具有共同的特点:1)晶粒尺寸减小;2)位错密度提高;3)存在明显的残余内应力。实际上,金属材料腐蚀的本征过程是金属价电子转移、交换和输运。虽然上述传统的材料微观结构参量变化能够影响金属价电子转移、交换和输运,但它们与金属表面功函数以及价电子转移、交换和输运不具有一致的相关性,因此,这些传统的微观结构参量不是金属材料腐蚀性能本征参量。功函数是影响材料腐蚀性能的重要参量,已经有研究者研究了功函数对金属材料腐蚀性能的影响^[52—55]。笔者认为,从金属腐蚀本征过程来看,金属表面功函数、价电子态密度分布(权重)及其结合能、氧化膜的电子结构(包括元素成分及其结合能的纵向分布)是金属材料腐蚀性能的本征参量^[16,26,28,40—41,56]。因此,研究传统的金属材料微观结构参量对材料腐蚀性能本征参量的影响,才能正确理解这些传统的金属材料微观结构参量如何影响金属材料腐蚀性能及机理。

5 结语

与相应三种普通金属材料(304 不锈钢、工业纯铁和工业纯铝)相比,深度轧制技术制备的三种纳米晶金属板材在不同腐蚀环境中的耐腐蚀性能(均匀腐蚀和局部腐蚀)提高。虽然金属材料的腐蚀性能及机理与材料传统的微观结构参量(如成分及其分布、晶粒尺寸、晶界及其结构、残余应力分布等)有关,但是无法通过这些传统的微观结构参量理解纳米晶金属材料腐蚀性能的多样性(耐腐蚀性能增强、恶化或者基本不变)。金属材料电化学腐蚀的本征过程是金属原子与溶液中离子的价电子交换、离子的转移和氧化膜中输运过程以及相应的化学反应过程,因此,需要研究影响金属原子与溶液中离子价电子交换、离子的

转移和在氧化膜中输运的有关参量,结合电化学实验结果,才能够从宏观(性能)和微观(机理)两方面理解金属材料的电化学腐蚀。虽然金属电化学腐蚀与其价电子结构密切相关,但是人们一直极少关注这方面工作。笔者认为,如果从金属材料电化学腐蚀的本征参量角度理解其性能及其机理,会有助于从原子尺度理解纳米晶金属材料腐蚀性能的多样性,建立金属材料腐蚀性能与其本征参量的一一对应关系。这种基础性研究工作不仅有利于金属材料电化学腐蚀性能表征及其机理的理解,更有利于预测金属材料的电化学腐蚀性能。

参考文献

- [1] GLEITER H. Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 1989, 33: 223—315.
- [2] KOCH C C. The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: A Review[J]. Nanostructured Materials, 1993, 2: 109—129.
- [3] BIRINGER R, GLEITER H, KLEIN P, et al. Nanocrystalline Materials an Approach to a Novel Solid Structure with Gas-like Disorder[J]. Physics Letters A, 1984, 102: 365—369.
- [4] LU K. Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solid; Nanocrystalline, Structure, and Properties[J]. Materials Science Engineering Report, 1996, 16: 161—221.
- [5] ERB U, EL-SHERIK A M, PALUMBO G, et al. Synthesis, Structure and Properties of Electroplated Nanocrystalline Materials [J]. Nanostructured Materials, 1993, 2: 383—390.
- [6] VALIEV R Z, ISLAMGALIEV R K, ALEXANDROV I V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45: 103—189.
- [7] 魏伟, 陈光. 块体纳米结构金属制备新工艺[J]. 材料导报, 2002, 16(10): 22—24.
WEI Wei, CHEN Guang. A New Technique of Producing Bulk Nanostructured Metals[J]. Materials Review, 2002, 16(10): 22—24.
- [8] LI Y, WANG F H, LIU G. Grain Size on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low-carbon Steel[J]. Corrosion, 2004, 60: 891—896.
- [9] BHATTARAI J, AKIYAMA E, HABAZAK H, et al. The Passivation Behavior of Sputter-deposited W-Ta Alloys in 12M HCl[J]. Corrosion Science, 1998, 40: 757—779.

- [10] LU K, LU J. Surface Nanocrystallization (SNC) of Metallic Materials: Presentation of the Concept Behind a New Approach[J]. *Journal of Material Science and Technology*, 1999, 15: 193—197.
- [11] ROFAGHA R, ERB U, OSTANDER D, et al. The Effects of Grain Size and Phosphorus on the Corrosion of Nanocrystalline Ni-P Alloys[J]. *Nanostructured Materials*, 1993, 2: 1—10.
- [12] ROFAGHA R, LANGER R, EL-SHERIK A M, et al. The Corrosion Behavior of Nanocrystalline Nickel[J]. *Scripta Metall*, 1991, 25: 2867—2872.
- [13] VINOGRADOV A, MIMAKI T, HASHIOOTO S, et al. On the Corrosion Behavior of Ultra-fine Grain Copper[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41: 319—326.
- [14] LOPEZ-HIRATA V M, ARCE-ESTRADA E M. Characterization of Co-Cu Mechanical Alloys by Linear Sweep Voltammetry[J]. *Electrochim Acta*, 1997, 42: 61—65.
- [15] INTUTRI R B, SKLARSKASMIALOWSKA Z. Localized Corrosion of Nanocrystalline 304 Type Stainless-steel[J]. *Corrosion*, 1992, 48: 398—403.
- [16] WANG S G, HUANG Y J, HAN H B, et al. The Electrochemical Corrosion Characterization of Bulk Nanocrystalline Aluminium by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 724: 95—102.
- [17] WANG S G, SHEN C B, LONG K, et al. Preparation and Electrochemical Corrosion Behavior of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron in HCl Acid Solution[J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2005, 109: 2499—2503.
- [18] WANG S G, SHEN C B, LONG K, et al. The Electrochemical Corrosion of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron in Acidic Sulfate Solution[J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2006, 110: 377—382.
- [19] SHEN C B, WANG S G, YANG H Y, et al. Corrosion and Corrosion Inhibition by Thiourea of Bulk Nanocrystallized Industrial Pure Iron in Dilute HCl Solution[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 1655—1665.
- [20] NIE F L, WANG S G, WNAG Y B, et al. Comparative Study on Corrosion Resistance and in Vitro Biocompatibility of Bulk Nanocrystalline and Microcrystalline Biomedical 304 Stainless Steel[J]. *Dental Materials*, 2011, 27: 677—683.
- [21] LI N, LI Y, WANG S G, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystallized Bulk 304 Stainless Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52: 760—765.
- [22] PAN C, LIU L, LI Y, et al. Passive Film Growth Mechanism of Nanocrystalline 304 Stainless Steel Prepared by Magnetron Sputtering and Deep Rolling Techniques [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 7740—7748.
- [23] 王胜刚, 龙康, 龙期威. 深度轧制细化工业纯铁晶粒[J]. *金属学报*, 2003, 39(12): 1247—1250.
WANG Sheng-gang, LONG Kang, LONG Qi-wei. Refinement of Pure Iron by Severe Rolling Technique[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(12): 1247—1250.
- [24] WANG S G, HUANG R J, MEI Y, et al. The Linear Thermal Expansion of Bulk Nanocrystalline Al and SS304 at Low Temperature[J]. *Physica B*, 2011, 406: 2758—2762.
- [25] 余锦涛, 郭占成, 冯婷, 等. X 射线光电子能谱在材料表面研究中的应用[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 119—124.
YU Jin-tao, GUO Zhan-cheng, FENG Ting, et al. Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in Material Surface Research[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 119—124.
- [26] WANG S G, SUN M, LONG K. The Enhanced Even and Pitting Corrosion Resistances of Bulk Nanocrystalline Steel in HCl Solution[J]. *Steel Research International*, 2012, 83: 800—807.
- [27] 黄玉洁. 纳米晶纯铝在酸溶液中腐蚀性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
HUANG Yu-jie. The Corrosion Properties of Bulk Nanocrystalline Al in Acidic Solutions[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [28] WANG S G, SUN M, LONG K. The Electrochemical Corrosion of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron in HCl Solutions with Different Concentrations[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 127: 459—464.
- [29] 沈长斌, 杨怀玉, 王胜刚, 等. 稀硫酸中丙烯基硫脲对纳米工业纯铁腐蚀作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(6): 433—436.
SHEN Chang-bin, YANG Huai-yu, WANG Sheng-gang, et al. Corrosive Effect by Allylthiourea of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron in Ambient Diluted Acidic Sulphate Solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(6): 433—436.
- [30] 沈长斌, 杨怀玉, 王胜刚, 等. 在稀硫酸溶液中添加硫脲对纳米晶纯铁腐蚀性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(6): 611—614.
SHEN Chang-bin, YANG Huai-yu, WANG Sheng-gang, et al. Effect of Thiourea on Bulk Nanocrystallized Ingot Iron in Acidic Sulfate Solution[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(6): 611—614.
- [31] OGUZIE E, LI Y, WANG S G, et al. Understanding Corrosion Inhibition Mechanisms—Experimental and Theoretical Approach[J]. *RSC Advances*, 2011, 1: 866—873.
- [32] 郭沁林. X 射线光电子谱[J]. *物理*, 2007, 36(5): 405—410.
GUO Qin-lin. X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. *Physics*, 2007, 36(5): 405—410.

- [33] FOERCH R, BEAMSON G, BROGGS D. XPS Valence Band Analysis of Plasma Treated Ploymers[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 17: 842—846.
- [34] MATSUURA M, BUTTNER H. XPS Study of the Valence Band Spectrum of Amorphous Fe-B Alloys[J]. Solid State Communications, 1980, 33: 895—897.
- [35] DELHALLE J, RIGA J, DENIS J P, et al. Evidence in the XPS Valence Band of the Fold Structure at the Surface of Polyethylene Lamellae[J]. Chemical Physics Letters, 1993, 210: 21—24.
- [36] 张斌, 孙玉珍, 王文皓. 关于用 UPS 测量功函数[J]. 物理测试, 2007, 25(4): 21—23.
- ZHNAG Bin, SUN Yu-zhen, WANG Wen-hao. Work Function Measurements Using UPS[J]. Physics Examination and Testing, 2007, 25(4): 21—23.
- [37] FUKUDA Y, HONDA F, RABALAIS J W. XPS and UPS Study of the Valence Band Structure and Chemisorption of Ti (0001) [J]. Surface Science, 1980, 91: 165—174.
- [38] KRISCHOK S, STRACKE P, KEMPTER V. Metal (Cu;Pd) Adsorption on MgO: Investigations with MIES and UPS[J]. Applied Physics A, 2006, 82: 167—173.
- [39] 窦卫东, 宋飞, 黄寒, 等. Ag(110) 表面吸附酞菁铜分子的紫外光电子能谱研究[J]. 物理学报, 2008, 57(1): 628—633.
- DOU Wei-dong, SONG Fei, HUANG Han, et al. UPS Study of Electronic States of CuPc/Ag (110) [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(1): 628—633.
- [40] WANG S G, SUN M, LONG K, et al. The Electronic Structure Characterization of Oxide Film on Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 371—377.
- [41] XU S N, WANG S G, HAN H B, et al. XPS and UPS Characterization for Cr and Mn in High-temperature Oxide Films of Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33: 834—837.
- [42] 黄丹, 张晓燕, 吴德凤. 纳米 α - Al_2O_3 添加剂对铝合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 43—47.
- HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng. Effects of Nano α - Al_2O_3 Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 43—47.
- [43] 滕诚信, 左松, 赵琨, 等. 焊接接头表面改性的研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 149—157.
- TENG Cheng-xin, ZUO Song, ZHAO Kun, et al. Progress in Surface Modification of Welded Joints[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 149—157.
- [44] PEGUET L, MAKLEKI B, BAROUX B. Influence of Cold Working on the Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steels [J]. Corrosion Science, 2007, 49: 1933—1948.
- [45] KUMAR B R, SINGH R, MAHATO B, et al. Effect of Texture on Corrosion Behavior of AISI 304L Stainless Steel [J]. Materials Characterization, 2005, 54: 141—147.
- [46] PHADNIS S V, SATPATI A K, MUTHE K P, et al. Comparison of Rolled and Heat Treated SS304 in Chloride Solution Using Electrochemical and XPS Techniques [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 2467—2483.
- [47] HAANAPPEL V A C, STROOSNIJDER M F. Influence of Mechanical Deformation on the Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel Obtained from Cooking Utensils [J]. Corrosion, 2001, 57: 557—565.
- [48] SINIGAGLIA D, VICENTINI B, TACCANI G, et al. A Systemic Application of the Potentiostatic Scratch Method in order to Determine the Pitting Corrosion-resistance of Traditional and Advanced Stainless Alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130: 991—997.
- [49] XU C C, HU G. Effect of Deformation-induced Martensite on the Pit Propagation Behavior of 304 Stainless Steel[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2004, 51: 381—388.
- [50] WANG X Y, LI D Y. Mechanical and Electrochemical Behavior of Nanocrystalline Surface of 304 Stainless Steel[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3939—3947.
- [51] JIANG J H, MA A B, SONG D, et al. Anticorrosion Behavior of Ultrafine-grained Al-26 wt% Si Alloy Fabricated by ECAP [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 7744—7750.
- [52] CHEN C, LI D Y, SHANG C J. Nanocrystallization of Aluminized Surface of Carbon Steel for Enhanced Resistances to Corrosion and Corrosive Wear [J]. Electrochimica Acta, 2009, 55: 118—124.
- [53] TAO S, LI D Y. Nanocrystallization Effect on the Surface Electron Work Function of Copper and Its Corrosion Behaviour [J]. Philosophical Magazine Letters, 2008, 88: 137—144.
- [54] LI W, LI D Y. Influence of Surface Morphology on Corrosion and Electronic Behavior [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 445—452.
- [55] NEUFELD A K, COLE I S, BOND A M, et al. The Initiation Mechanism of Corrosion of Zinc by Sodium Chloride Particle Deposition [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 555—572.
- [56] WANG S G, SUN M, HAN H B, et al. The High-temperature Oxidation of Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel in Air [J]. Corrosion Science, 2013, 72: 64—72.