

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181122001

静水压对 X80 表面铈转化膜腐蚀行为的影响

屈少鹏¹, 李超¹, 董丽华¹, 尹衍升¹, 杨丽景²

(1. 上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海 201306; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201)

摘要: 铈转化膜作为一种环境友好的转化膜, 有利提高材料的耐腐蚀性能。采用电化学沉积方法在 X80 表面制备了铈转化膜, 研究了其在 0.1 和 20 MPa 静水压 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。通过高温高压在线电化学测试反应釜对开路电位、交流阻抗、线性极化电阻、极化曲线等进行测试, 利用扫描电镜、能谱仪及接触角测试仪对腐蚀前后的表面形貌、元素及表面亲水性进行分析。结果表明, X80 表面铈转化膜显著提高 X80 在浅海 0.1 MPa 静水压中的腐蚀电化学性质, 但在深海 20 MPa 静水压中 X80 表面铈转化膜的开路电位、线性极化电阻、交流阻抗明显降低, 且腐蚀电流密度明显增加; X80 表面铈转化膜在深海 20 MPa 静水压中腐蚀后表面膜存在大量的裂纹, 而在浅海 0.1 MPa 静水压中腐蚀后表面无明显缺陷; X80 表面铈转化膜腐蚀前表面表现出亲水性, 而腐蚀后表面接触角明显增大, 表现为疏水性。

关键词: X80; 铈转化膜; 静水压; 深海; 腐蚀

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0095-08

Influence of Hydrostatic Pressure on Corrosion Behavior of Cerium Conversion Coating on X80

QU Shaopeng¹, LI Chao¹, DONG Lihua¹, YIN Yansheng¹, YANG Lijing²

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, China Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Cerium conversion coating as an environmentally friendly conversion film can improve the corrosion resistance of materials. Cerium conversion coating was prepared on X80 by electrochemical deposition, and the corrosion behavior of the coating on X80 in 0.1 MPa and 20 MPa hydrostatic pressure 3.5% NaCl solution was studied. Open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and polarization curve were carried out by high temperature and high pressure online electrochemical testing autoclave. Scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy and contact angle meter were used to analyze the topography, elements and hydrophilicity of the surface before and after corrosion. Results show that the cerium conversion coating can significantly improve the electrochemical properties of X80 in shallow sea with a hydrostatic pressure of 0.1 MPa, while open circuit potential, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy of cerium conversion coating on X80 obviously decline and corrosion current density increases in deep sea with a hydrostatic pressure of 20 MPa. Cerium conversion coating on X80 has much cracks after corrosion in deep sea with a hydrostatic pressure of 20 MPa, while no obvious defects is found in shallow sea with a hydrostatic pressure of 0.1 MPa. Cerium conversion coating shows hydrophilicity before corrosion, while contact angle increases after corrosion, showing hydrophobicity.

Keywords: X80; cerium conversion coating; hydrostatic pressure; deep sea; corrosion

收稿日期: 2019-03-01; 修回日期: 2019-09-22

通信作者: 屈少鹏 (1987—), 男 (汉), 讲师, 博士; 研究方向: 金属材料及其腐蚀与防护; E-mail: spqu@shmtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51701115); 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放基金 (2016K04)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51701115) and Foundation of Key Laboratory of Marine Materials and Applied Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences (2016K04)

引用格式: 屈少鹏, 李超, 董丽华, 等. 静水压对 X80 表面铈转化膜腐蚀行为的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 95-102.

QU S P, LI C, DONG L H, et al. Influence of hydrostatic pressure on corrosion behavior of cerium conversion coating on X80[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 95-102.

0 引言

深海蕴藏着大量人类所需的资源,开发和利用深海资源已经成为各国研究的一个重点方向。X80 具有冲击韧性高,可焊接性好,屈服强度高优点,是美国石油学会的标准推荐的一种可应用于深海环境的高强钢^[1],这为深海油气资源输送提供了必要的材料基础。深海环境具有高的静水压等特点,促使金属材料在深海环境中服役时需要有更好的耐腐蚀性能^[2]。因此,提高 X80 耐腐蚀性能对于其在深海环境中服役寿命及服役安全性的提升具有重要意义。

利用化学转化处理方法在金属材料表面制备转化膜是一种常用的表面处理方法^[3]。研究表明,利用铬酸盐在金属表面制备铬转化膜可有效提高其耐腐蚀性能^[4]。然而铬酸盐中 Cr^{6+} 有毒且易于致癌^[5],较大的限制了其应用与发展。在无铬化学转化膜研究中,稀土转化膜具有较好的环境友好性,尤其是铈转化膜能够较大的提高金属材料的耐腐蚀性能,被认为是一种可以替代铬转化膜的环境友好的化学转化膜^[6-8]。铈转化膜的防蚀机理主要体现在两个方面:一方面铈转化膜往往具有优异的致密性,可以有效地阻碍腐蚀介质与金属表面的直接接触^[6];另一方面铈转化膜主要由铈的氧化物组成,其在腐蚀过程中可以在一定程度上抑制腐蚀反应的阴极过程^[7]。制备铈转化膜的方法主要有溶胶凝胶法、浸镀法、电化学沉积法等^[9-11],其中电化学沉积法可以适用于结构复杂的金属件表面转化膜的制备,而且可以较好的控制转化膜的厚度。

目前关于铈转化在深海环境中的研究报道较少,为研究铈转化膜在深海高静水压环境中的耐腐蚀性能及失效机理,文中利用电化学沉积法在 X80 表面制备了铈转化膜,研究其在 0.1 MPa 和 20 MPa 静水压的 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为,从而揭示静水压对 X80 表面铈转化膜腐蚀行为的影响。

1 试验

1.1 试样材料

试验所用材料为 X80 管线钢,其化学成分(质量分数,%)为:0.047 C, 1.75 Mn, 0.20 Si, 0.008 P, 0.001 S, 0.21 Ni, 0.24 Cr, 0.17 Cu, 0.052 Nb, 0.014 Ti, 0.12 Mo, 0.026 Al, Fe 余量。利用电火花线切割机切取尺寸为 10 mm×

10 mm×3 mm 的试样,并利用 SiC 砂纸逐级打磨试样各个表面至 800 号砂纸。依次用丙酮、酒精、去离子水对打磨后的试样进行清洗后吹干,保存在干燥的干燥皿中。

1.2 铈转化膜制备

采用电化学沉积方法制备铈转化膜^[8-10]。利用铜导电胶将上述 X80 样品与铜导线导通,并用 704 硅橡胶将上述试样四周、铜导线及其连接处密封,仅露出一个 10 mm×10 mm 的表面作为工作电极暴露于铈转化处理溶液中;铈转化处理溶液为 0.3 mol/L 的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 无水乙醇溶液^[8]。利用 ivium 多通道电化学工作站的恒电流模块在工作电极表面进行铈转化膜制备,辅助电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极。沉积时间 300 s,电流密度 -2.4 mA/cm^2 (阳极电流为正),制备的铈转化膜厚度约 0.61 μm 。制备结束后,将工作电极在去离子水、酒精中依次清洗并吹干,后将 X80 铈转化膜试样与铜导线等分离待用。

1.3 电化学测试

文中的电化学测试均是在高温高压在线电化学测试反应釜中测得的^[12],电化学信号采用三电极体系由 ivium 多通道电化学工作站进行监测。上述制备的 X80 铈转化膜试样为工作电极、Pt 黑电极为辅助电极、Ag/AgCl 电极为参比电极。试验时,利用 704 硅橡胶对 X80 铈转化膜试样非测试面进行密封,仅露出带有铈转化膜的 10 mm×10 mm 的表面。试验溶液为 3.5% NaCl 溶液,温度为室温。通过向釜体内注入试验溶液控制釜体内的静水压分别为 0.1 和 20 MPa,以模拟浅海及深海不同静水压的腐蚀环境。

电化学测试时,利用电化学工作站对测试样品的开路电位进行 30 min 的跟踪以待腐蚀体系达到稳定状态;后以 30 min 测得的开路电位 (E_{ocp}) 作为电化学交流阻抗谱测试的电位进行交流阻抗测试,交流激励信号幅值为 10 mV,测试频率为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$,试验数据利用 ZSimpWin 软件进行拟合分析;依次测试线性极化电阻及动电位极化曲线,线性极化电阻的测试范围为 $E_{\text{ocp}}-10 \text{ mV} \sim E_{\text{ocp}}+10 \text{ mV}$,极化曲线的测试范围为 $E_{\text{ocp}}-0.25 \text{ V} \sim E_{\text{ocp}}+0.5 \text{ V}$,测试方向均从阴极向阳极扫描,扫描速率为 0.3 mV/s。整个电化学腐蚀测试时间约 1.5 h。

试验还对 X80 未经铈转化膜处理的试样在 0.1 MPa 静水压中的电化学性质进行了测试。电化学测试后, 取出电化学腐蚀后的测试试样并利用去离子水及酒精对其进行清洗并吹干。

1.4 表面截面分析

利用 Al-K α X-射线光电子能谱对制备的试样表面进行分析, 测试数据以外源碳 C 1s 结合能取 284.8 eV 进行校准, 数据结果利用 XPS peak 软件进行分峰处理。利用扫描电镜、能谱仪对腐蚀前后测试试样的表面截面形貌、化学元素进行观察和分析。利用接触角测试仪对腐蚀前后测试试样表面的亲水性进行表征, 测试液滴为 3.5% NaCl 溶液, 液滴体积为 3 μ L, 静置时间为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱结果分析

图 1 为 X80 铈转化膜中 Ce 元素 XPS 分析的窄谱结果。由图 1 可知, 文中制得的铈转化膜中的铈元素是以氧化物的形式存在的, 包括 CeO (898.6 eV)、Ce₂O₃ (885.6 eV)、CeO₂ (882.2 eV), 故制得的 X80 铈转化膜是由铈的氧化物构成的。

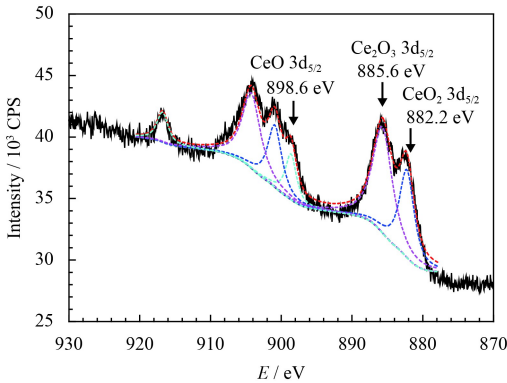


图 1 X80 铈转化膜试样的 Ce 元素窄谱结果

Fig.1 Ce element narrow spectrum results of X80 cerium conversion coating

2.2 电化学测试结果分析

图 2 为不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的开路电位 (虚线为 X80 未经铈转化膜处理试样的测试结果)。由图 2 可知, 随着静水压的增大, X80 表面铈转化膜的开路电位明显降低, 增加了材料的热力学不稳定性, 使得其耐腐蚀倾向降低; X80 表面铈转化膜可以明显提高 X80 的开路电位, 提高材料的耐腐蚀倾向。X80

表面铈转化膜在 20 MPa 静水压下, 其开路电位随着腐蚀时间的增加有较明显的负移, 而在 0.1 MPa 静水压条件下, 其开路电位相对稳定。这说明在高静水压环境下, X80 表面铈转化膜随着时间的增加, 其耐腐蚀倾向会进一步降低。

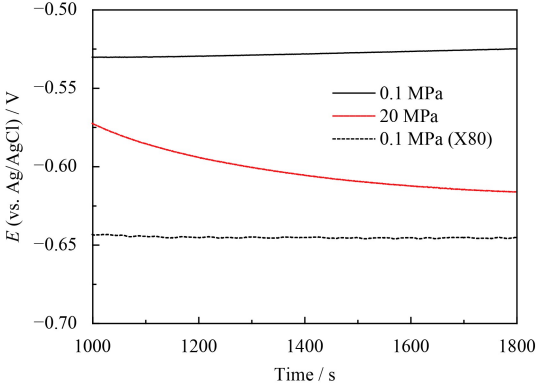


图 2 不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的开路电位

Fig.2 Open circuit potential of cerium conversion coating on X80 in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

图 3 为不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的交流阻抗 Bode 图。由图 3(a) 可知, X80 铈转化膜试样在模拟浅海 0.1 MPa 下的电化学阻抗值比其在模拟深海 20 MPa 下的电化学阻抗值高出一个数量级, 表明随着静水压的增加, X80 表面铈转化膜的耐腐蚀性能急剧下降。由图 3(b) 可知, X80 铈转化膜试样在 0.1 MPa 静水压下的高频区表现出高频容抗现象, 而其在 20 MPa 静水压下并没有这种现象, 表明静水压会改变 X80 铈转化膜试样在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀过程的机理。

为了揭示 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀过程的机理, 对图 3 的交流阻抗 Bode 图进一步利用模拟等效电路进行分析。X80 铈转化膜试样是单层膜试样类型, 因此可以利用 R(Q(R(QR))) 模拟等效电路进行分析^[13], 考虑到其在 0.1 MPa 静水压中高频区的高频容抗现象, 因此分析其在 0.1 MPa 静水压中的等效电路还需要加上 (QR) 部分, 故在 0.1 MPa 静水压中的等效电路为 R(QR)(Q(R(QR))), 在 20 MPa 静水压中的等效电路为 R(Q(R(QR)))。

模拟等效电路图如图 4 所示, 模拟的 Bode 图如图 3 中实线所示。模拟等效电路中, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为传质电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_1 为

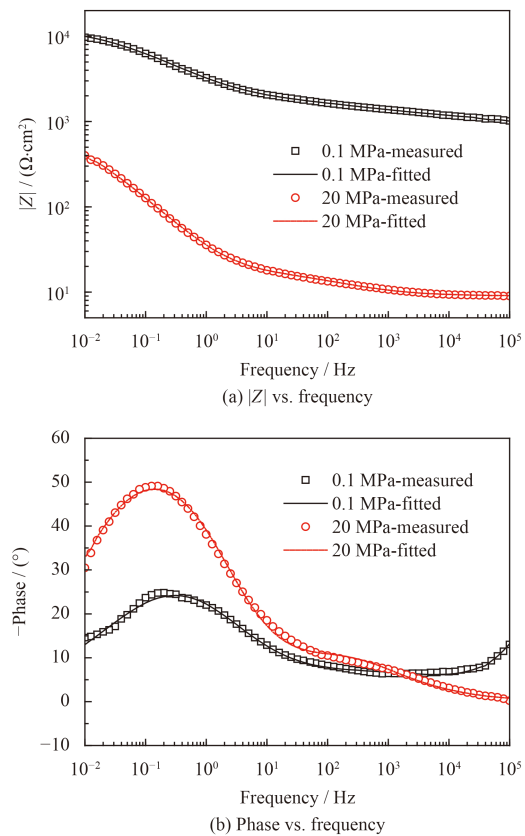


图 3 不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的 Bode 图

Fig.3 Bode plot of cerium conversion coating on X80 in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

铈转化膜电阻， Q_1 为铈转化膜电容， R_2 为高频容抗电阻， Q_2 为高频容抗电容。

表 1 为利用图 4 所示的模拟等效电路对图 3 中 Bode 图拟合后的分析结果。由表 1 可知，X80 表面铈转化膜电阻 R_1 在静水压 0.1 MPa 时可达 $1.09 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，是其传质电阻 R_{ct} 的近 10 倍，这说明在浅海静水压 0.1 MPa 环境下，铈转化膜可以大大提高材料腐蚀过程的电化学阻抗，提高其耐腐蚀性能；然而，在静水压 20 MPa 时，X80 表面铈转化膜的电阻 R_1 不到 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，这说明在深

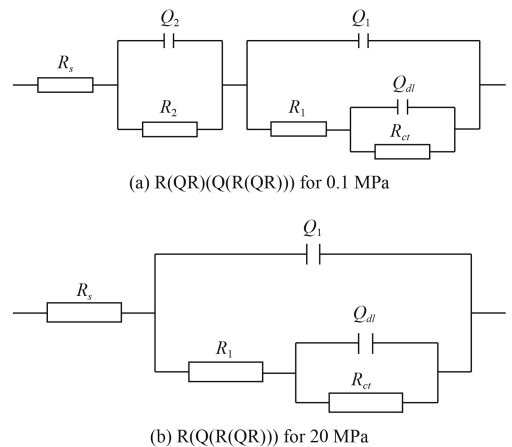


图 4 X80 表面铈转化膜在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗的模拟等效电路

Fig.4 Equivalent circuit for electrochemical impedance spectroscopy results of cerium conversion coating on X80 in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

海静水压 20 MPa 环境下，铈转化膜对于金属基体的腐蚀几乎没有保护作用。因而，静水压的增大会大大降低 X80 表面铈转化膜对金属基体的保护作用，降低了 X80 表面铈转化膜的耐腐蚀性能。传质电阻 R_{ct} 亦随着静水压的增加而有所降低，这与相关的文献报道结果一致^[14-15]。铈转化膜电容 Q_1 与双电层电容 Q_{dl} 随着静水压的增加，提高了一个数量级，这说明静水压的增加提高了 X80 与铈转化膜界面及铈转化膜与溶液界面处的电荷密度，这也直接证实了静水压的增加降低了 X80 表面铈转化膜的耐腐蚀性能。

图 5 为不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的线性极化测试结果。由图 5 的数据经计算^[16]，可得 X80 铈转化膜试样在浅海 0.1 MPa 和深海 20 MPa 静水压中的线性极化电阻 R_p 分别为 $10\,038$ 和 $581 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，因此，可知 X80 铈转化膜试样的自腐蚀电流密度随着静水压的增大而增大，即静水压的增加会降低 X80 铈转化膜的耐腐蚀性能。

表 1 X80 表面铈转化膜在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗的拟合结果

Table 1 Electrochemical impedance spectroscopy fitting results of cerium conversion coating on X80 in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

Hydrostatic pressure	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_2			Q_1			Q_{dl}			$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_0/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2)$	n		
0.1 MPa	8.57	2.56E-5	0.219	1729	0.187E-3	0.518	1.09E4	0.164E-3	0.799	1107	
20 MPa	9.00				2.62E-3	0.582	9.12	8.11E-3	0.712	761	

Note: Y_0 -capacitance, n -the deviation parameter ($0 \leq n \leq 1$)

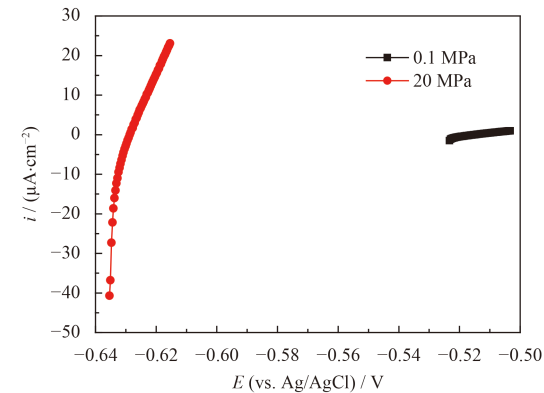


图 5 不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的线性极化结果

Fig.5 Linear polarizations of cerium conversion coating on X80 under different hydrostatic pressures in 3.5% NaCl solutions

图 6 为不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的动电位极化曲线测试结果 (虚线为 X80 未经铈转化膜处理试样的测试结果)。由图 6 可得 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电化学参数, 如表 2 所示。X80 铈转化膜试样的自腐蚀电位 E_{corr} 对静水压的改变不敏感, 且高于未经铈转化膜处理的 X80 试样在 0.1 MPa 静水压环境下的自腐蚀电位; 随着静水压的增加, X80 铈转化膜的阴极极化略有变化, 表明静水压会影响其腐蚀的阴极反应速率, 静水压的增加会提高阴极反应速率; 随着静水压的增加, 其阳极极化电阻 (斜率) 急剧降低, 表明在高的静水压下, X80 铈转化膜的保护稳定性急剧降低, 大大增加了其腐蚀速率。通过对比 X80 铈转化膜试样和未经铈转化膜处理的 X80 试样在

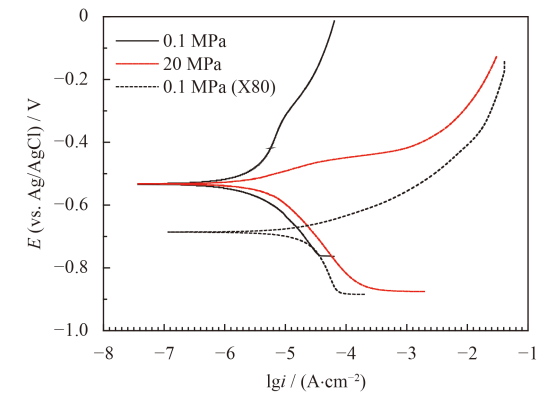


图 6 不同静水压 3.5% NaCl 溶液中 X80 铈转化膜试样的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of cerium conversion coating on X80 under different hydrostatic pressures in 3.5% NaCl solutions

0.1 MPa 静水压下的结果可知, 铈转化膜对其腐蚀过程的阴极反应影响不明显, 但会明显提高阳极极化电阻。因此, X80 表面铈转化膜显著提高 X80 在浅海 0.1 MPa 静水压中的耐腐蚀性, 但随着静水压的增加, X80 铈转化膜的耐腐蚀性能会明显降低。

表 2 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of cerium conversion coating on X80 in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

Hydrostatic pressure	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2)$
0.1 MPa	-0.533	3.85
20 MPa	-0.532	7.27
0.1 MPa (X80)*	-0.686	25.9

*: X80 without cerium conversion coating

2.3 表面截面分析

图 7 为 X80 铈转化膜试样经不同静水压 3.5% NaCl 溶液电化学腐蚀前后的表面截面形貌。

由图 7 可知, 制得的 X80 表面铈转化膜较致密且无裂纹缺陷; 腐蚀后 X80 表面铈转化膜的厚度明显增加, 约为原始厚度的 10 倍多; X80 表面铈转化膜在深海 20 MPa 静水压中腐蚀后表面膜存在大量的裂纹, 而在浅海 0.1 MPa 静水压中腐蚀后表面膜无明显缺陷。因此, 静水压的增加会导致 X80 铈转化膜的破裂。由于 X80 铈转化膜的破裂, 腐蚀介质可以穿过铈转化膜直接接触基体金属使腐蚀发生, 因而 X80 铈转化膜在 20 MPa 静水压下的保护性比其在 0.1 MPa 静水压下的保护性大大降低, 这是表 1 中 X80 表面铈转化膜电阻 R_1 在 20 MPa 静水压中大大降低的主要原因。

由于 X80 铈转化膜的破裂, 其在阳极极化中的电阻极化^[17-19]效应大大降低, 这是图 6 中 X80 铈转化膜试样在 20 MPa 静水压下阳极极化电阻 (斜率) 急剧降低的主要原因, 同时也是表 2 中 X80 铈转化膜在 20 MPa 静水压中自腐蚀电流密度增加的原因之一。

表 3 为图 7 中表面元素含量的定量能谱分析结果。由表 3 可知, X80 铈转化膜在 20 MPa 静水压下腐蚀后其表面的 Fe、O 元素明显较其在 0.1 MPa 静水压下的更多; Cl 元素随静水压的增加也有稍许增加的趋势。这表明随着静水压的增加, X80 铈转化膜试样腐蚀后表面铁的氧化物或

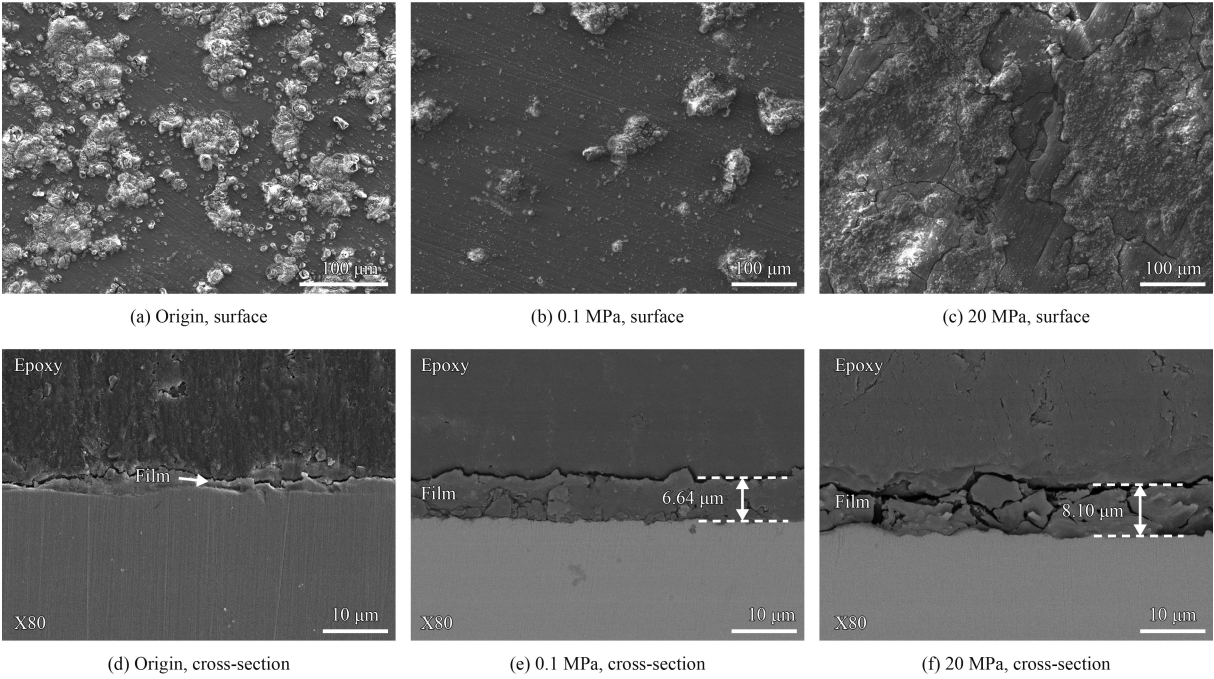


图 7 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀前后的表面、截面形貌

Fig.7 Surface and cross-section topographies of cerium conversion coatings on X80 before and after corrosion in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

氢氧化物的含量会增多，即其腐蚀程度随着静水压的增加而增加。由于溶液中 Cl 离子的存在对于铈转化膜会有一定的破坏作用：一方面会增加膜层的电导性^[20]，另一方面会诱导膜层的破裂^[21]。因而随着静水压的增加，X80 铈转化膜的保护性能会有降低的趋势。这些与上述电化学测试的结果是一致的。

通过对比表 3 中 X80 铈转化膜试样腐蚀前表面的元素含量与其在 0.1 MPa 静水压下腐蚀后表面的元素含量可知，表面 O、Fe、Cl、Ce 等元素含量在 0.1 MPa 静水压下腐蚀前后的改变较小，故 X80 表面铈转化膜在浅海 0.1 MPa 静水压下有非常优异的耐腐蚀性能。

图 8 为 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀前后的表面接触角测试结果。由

图 8 可知，腐蚀前 X80 表面铈转化膜的接触角约为 44°，其在 0.1 MPa 和 20 MPa 静水压下腐蚀后表面的接触角分别为 126°和 141°。因此，X80 铈转化膜腐蚀前表面表现出亲水性，而腐蚀后表面接触角明显增大，表现为疏水性；随着静水压的增加，腐蚀后表面的接触角随之增加。

一般地，接触角会随固液表面张力的增加而增加^[22-24]，故可通过图 8 的测试结果对固液界面液体的浸润性有所判断。影响材料浸润性的两大关键因素分别是表面能量及表面粗糙程度^[25]，故导致铈转化膜腐蚀后接触角增加的主要原因为腐蚀产物的产生；导致铈转化膜腐蚀后接触角随静水压增加而增加的原因不仅与腐蚀产物有关还与其破裂引起表面粗糙度的增加有关。

然而值得注意的是，图 8 的测试是在常温常

表 3 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后表面的能谱分析结果

Table 3 Energy disperse spectroscopy results of the surface of cerium conversion coating on X80 after corrosion in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

Hydrostatic pressure	O	Cl	Ce	Fe
Origin	14.97±2.29	1.30±0.50	46.54±15.70	23.37±13.70
0.1 MPa	19.12±1.35	1.60±0.81	42.72±8.32	24.42±4.46
20 MPa	28.01±1.25	1.91±0.60	25.53±5.43	50.62±13.97

Note: ‘Origin’ means the surface of cerium conversion coating on X80 before corrosion.

压下进行的,与真实腐蚀环境不同,20 MPa 静水压 3.5% NaCl 溶液会引入附加压力。研究表明表面张力会随压力的增加而降低^[26-27],因此,20 MPa 静水压下真实腐蚀过程中的接触角会远小于图 8(c) 中的数值,使得 X80 铈转化膜试样腐蚀时腐蚀溶

液在界面的浸润性随静水压的增加而大大增强。表面接触角降低,溶液在表面的浸润性越好,腐蚀过程中腐蚀介质更容易与表面接触,从而使腐蚀过程中离子的传递更加容易,使得腐蚀过程更加容易。

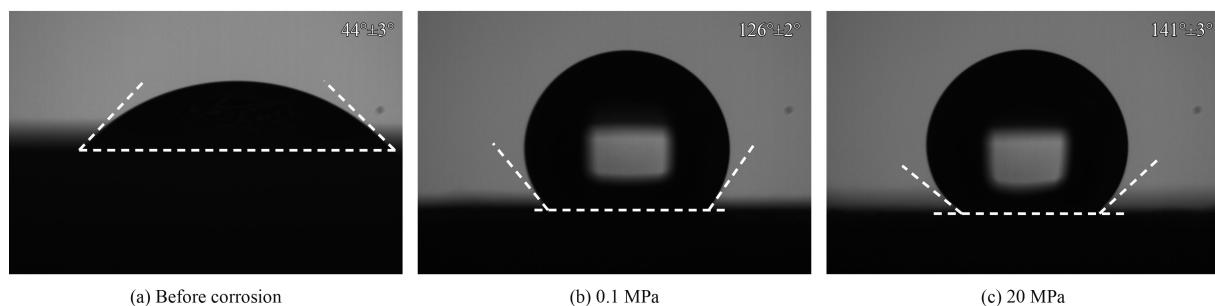


图 8 X80 铈转化膜试样在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀前后的表面接触角

Fig.8 Contact angle of cerium conversion coating on X80 before and after corrosion in 3.5% NaCl solutions under different hydrostatic pressures

由图 8 可知,X80 铈转化膜在 0.1 MPa 静水压下腐蚀后,其表面的浸润性降低,表现为疏水性,因此,X80 铈转化膜试样在 0.1 MPa 静水压下测得的交流阻抗数据在高频区表现出高频容抗现象(图 3)。这表明图 4(a) 中高频容抗电阻 R_2 和高频容抗电容 Q_2 的真实物理意义为由表面疏水性造成的电阻和电容。

3 结 论

(1) 随静水压的增加,X80 表面铈转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位、交流阻抗、线性极化电阻明显降低,自腐蚀电流密度明显增加;在 0.1 MPa 静水压下其对金属基体有很好的保护性。

(2) X80 表面铈转化膜在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后,表面形貌差异明显,20 MPa 静水压中腐蚀后的表面膜存在大量的裂纹,而 0.1 MPa 静水压中腐蚀后表面膜无明显缺陷。

(3) X80 表面铈转化膜腐蚀前表面表现出亲水性,而在不同静水压 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后表面接触角明显增大,表现为疏水性。

(4) X80 表面铈转化膜在深海高静水压环境下,其耐腐蚀性能随静水压增加而明显降低;其与高静水压使得转化膜产生大量裂纹有关。

参考文献

[1] 刘玉,李焰,李强.阴极极化对 X80 管线钢在模拟深海条件下氢脆敏感性的影响[J].金属学报,2013,49(9): 1089-

1097.

LIU Y, LI Y, LI Q. Effect of cathodic polarization on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 pipeline steel in simulated deep sea environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(9): 1089-1097 (in Chinese).

[2] 屈少鹏,尹衍升.深海极端环境服役材料的研究现状与研发趋势[J].材料科学与工程,2019,27(1): 1-8.

QU S, YIN Y. Research status and development trend of service materials in deep sea extreme environment[J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(1): 1-8 (in Chinese).

[3] 钟丽应,曹发和,施彦彦,等. AZ91 镁合金表面铈基稀土转化膜的制备及腐蚀电化学行为[J].金属学报,2008,44(8): 979-985.

ZHONG L, CAO F, SHI Y, et al. Preparation and corrosion electrochemistry behavior of cerium-based chemical conversion coating on AZ91 magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(8): 979-985 (in Chinese).

[4] POMMIERS S, FRAYRET J, CASTETBON A, et al. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 135-146.

[5] O'BRIEN P, KORTENKAMP A. The chemistry underlying chromate toxicity[J]. Transition Metal Chemistry, 1995, 20(6): 636-642.

[6] WANG C, JIANG F, WANG F. The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 75-89.

[7] EL-TAIB HEAKAL F, SHEHATA O, TANTAWY N. Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium(III) in chloride solution[J]. Corrosion Science, 2012, 56: 86-95.

- [8] STEFANOV P, ATANASOVA G, STOYCHEV D, et al. Electrochemical deposition of CeO₂ on ZrO₂ and Al₂O₃ thin films formed on stainless steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 180-181: 446-449.
- [9] HASANNEJAD H, ALIOFKHAZRAEI M, SHANAGHI A, et al. Nanostructural and electrochemical characteristics of cerium oxide thin films deposited on AA5083-H321 aluminum alloy substrates by dip immersion and sol-gel methods[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4792-4799.
- [10] YANG L, PANG X, FOX-RABINOVICH G, et al. Electrodeposition of cerium oxide films and composites[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206: 1-7.
- [11] ANSARI A, KAUSHIK A, SOLANKI P, et al. Sol-gel derived nanoporous cerium oxide film for application to cholesterol biosensor[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1246-1249.
- [12] 屈少鹏, 程柏璋, 董丽华, 等. 2205 钢在模拟深海热液区中的腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2018, 54(8): 1094-1104.
- QU S P, CHENG B Z, DONG L H, et al. Corroison behavior of 2205 steel in simulated hydrothermal area[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(8): 1094-1104 (in Chinese).
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO C N, ZHANG J Q. Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002(in Chinese).
- [14] YANG Y, ZHANG T, SHAO Y, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo-V high strength steel[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 2697-2706.
- [15] YANG Z, KAN B, LI J, et al. A statistical study on the effect of hydrostatic pressure on metastable pitting corrosion of X70 pipeline steel[J]. *Materials*, 2017, 10: 1307-1320.
- [16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 3 版, 北京: 化学工业出版社, 2008.
- CAO C N. Principles of electrochemistry of corrosion[M]. 3rd Ed., Beijing: Chemical Industry Press, 2008(in Chinese).
- [17] YEUNG A. Electrokinetic flow process in porous media and their applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1994, 2: 309-395.
- [18] HONG T, GOPAL M, JEPSON W. Effect of oil in multiphase flow on corrosion product film in large horizontal pipeline[J]. *Materials and Corrosion*, 2000, 51(6): 439-443.
- [19] 刘明, 薛玉娜, 高婷, 等. CT80 连续油管钢在 60 °C 高矿化水中的电化学腐蚀行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2013, 25(3): 213-218.
- LIU M, XUE Y, GAO T, et al. Electrochemical corrosion behavior of a CT80 coiled tubing steel in 60 °C salinity solution[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2013, 25(3): 213-218 (in Chinese).
- [20] 黄涛, 陈小平, 王向东, 等. 高强耐候钢在 NaCl 溶液中的腐蚀锈层特征和耐腐蚀性研究[J]. *机械工程学报*, 2017, 53(10): 45-53.
- HUANG T, CHEN X P, WANG X D, et al. A study on the rust characteristics and corrosion resistance of high strength weathering steels in NaCl solution[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2017, 53(10): 45-53 (in Chinese).
- [21] 曹公望, 刘雨薇, 张丹丹, 等. Q235 和 Q345 钢在红沿河大气环境中的腐蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2018, 39(1): 24-28.
- CAO G, LIU Y, ZHANG D, et al. Corrosion behavior of Q235 and Q345 carbon steel in Hongyanhe atmosphere[J]. *Corrosion and Protection*, 2018, 39(1): 24-28 (in Chinese).
- [22] ZHU D, LIAO X, DAI P. Theoretical analysis of reactive solid-liquid interfacial energies[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(34): 4517-4524.
- [23] REN Y, ZHOU R, ZHU D, et al. The reactive wetting kinetics of interfacial tension: a reaction-limited model[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(21): 13003-13009.
- [24] 罗晓斌, 朱定一, 乔卫, 等. 高表面能固体的润湿性实验及表面张力计算[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(6): 932-936.
- LUO X, ZHU D, QIAO W, et al. Wettability of high surface energy solid and its surface tension calculation[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2008, 26(6): 932-936 (in Chinese).
- [25] MICHIELSEN S, LEE H. Design of a superhydrophobic surface using woven structures[J]. *Langmuir*, 2007, 23(11): 6004-6010.
- [26] SLOWINSKI Jr. E, GATES E, WARING C The effect of pressure on the surface tensions of liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61(6): 808-810.
- [27] 严继明, 胡日恒. 表面张力与压力的关系[J]. *化学学报*, 1964, 30(1): 1-9.
- YEN C, HU J. Relation between the surface tension and the pressure[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1964, 30(1): 1-9 (in Chinese).