
金属钝化膜击破机制研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1947.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科学院金属研究所固体原子像研究部研究员马秀良、副研究员张波和博士王静等人组成的介质条件下材料电子显微学研究小组在原子尺度下直接获得金属表面超薄钝化膜的剖面显微图像，并揭示了氯离子击破钝化膜的作用机制。7月2日，英国《自然-通讯》(Nature Communications)在线发表了该项研究成果。9月7日，美国《科学》(Science)周刊在相关专栏以Tracking corroding chloride为题对该成果进行了推介，认为“利用透射电子显微技术对氯离子传输的直接观测加深了对金属腐蚀过程的理解”。

金属表面几个纳米厚的钝化膜赋予其优良的抗均匀腐蚀能力，然而，在抗均匀腐蚀的同时，金属的局部点状腐蚀(即“点蚀”)却难以避免。点蚀的发生起始于材料表面，最终向材料表面以下的纵深方向迅速扩展。因此，点蚀破坏具有极大的隐蔽性和突发性，特别是在石油、化工、核电等领域，点蚀容易造成金属管壁穿孔，使大量油、气泄漏，甚至造成火灾、爆炸等灾难性事故。

点蚀的发生起始于钝化膜的局部破损，是材料科学与工程领域中的经典问题之一。由于钝化膜非常薄(3~5nm)，对其结构的直接观测极具挑战性，探究氯离子导致的结构演变则更为困难。自上世纪六十年代开始至今，材料科学家普遍采用表面谱学等间接的实验手段研究氯离子击破钝化膜的机制，并因此提出了多种模型和假说，但尚无定论。其争论的核心问题是氯离子在钝化膜中的存在位置及作用方式。

金属所固体原子像研究部界面结构研究团队长期致力于材料基础科学问题的电子显微学研究，经过多年的学术积累，在解决上述基础科学难题方面近来取得突破。他们利用像差校正透射电子显微技术证实，钝化膜由极其微小的具有尖晶石结构的纳米晶和非晶组成;基于定量电子显微学分析并结合相应的理论计算，发现氯离子沿着纳米晶和非晶之间的特殊“晶界”并以贯穿通道为路径，传输至钝化膜与金属之间的界面。到达界面处的氯离子造成基体一侧的晶格膨胀、界面的起伏以及膜一侧的疏松化，并在界面处引入了拉应力。起伏界面的凸起在应力的作用下最终成为钝化膜发生破裂的起始位置。这一研究成果为揭示氯离子与金属钝化膜的交互作用机制提供了直接的实验证据，为修正和完善数十年来基于模型和假说所建立起来的钝化膜击破理论提供了原子尺度的结构信息。

该项研究得到国家自然科学基金、中科院前沿科学重点研究项目以及金属所创新基金重点项目等资助。

文章链接

《科学》推介链接

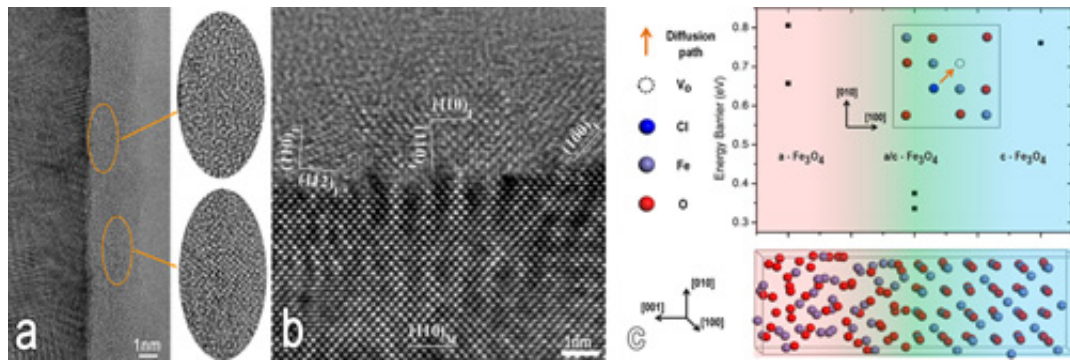


图1 钝化膜中晶体/非晶界面作为氯离子在膜中的传输通道。(a)沿基体[001]晶带轴的TEM高分辨像显示钝化膜主要为非晶态，其中包含有一些纳米晶；(b)界面处TEM高分辨像的局部放大图；(c)氯离子在钝化膜中的晶体、非晶及二者界面处进行扩散所需能量的第一原理计算。

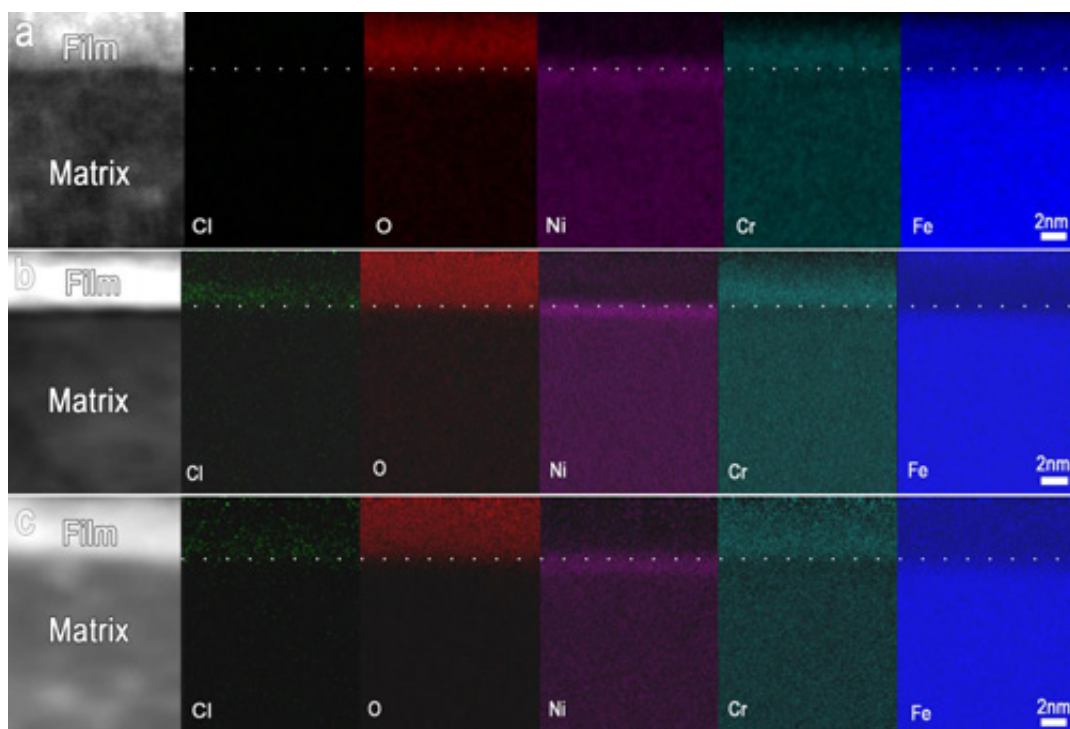


图2 氯离子进入并穿透钝化膜，富集在钝化膜/基体界面处。不同形成条件下钝化膜的元素面分布分析，(a)在0.5 mol L⁻¹H₂SO₄溶液中640 mV / SHE 下恒电位钝化30分钟；(b) 在0.5 mol L⁻¹H₂SO₄+ 0.3 mol L⁻¹NaCl 溶液中640 mV / SHE 下恒电位钝化30分钟；(c) 先在0.5 mol L⁻¹H₂SO₄溶液中640 mV / SHE 下恒电位钝化30分钟，然后向溶液中加入NaCl溶液。

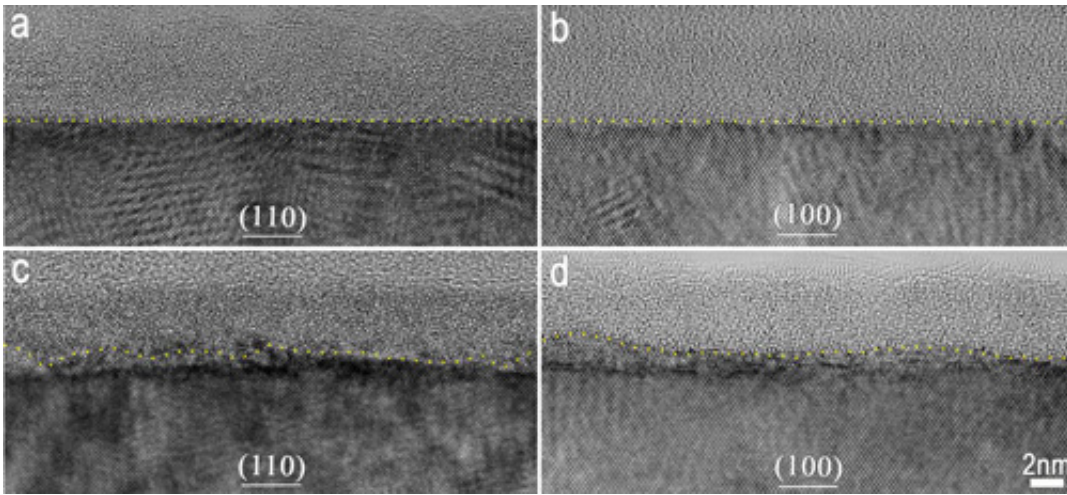


图3 氯离子作用于界面导致基体/钝化膜界面的起伏。(a- b)沿基体[001]及[110]带轴的TEM高分辨像，钝化膜为在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中生长在(110)及(001)面上;(c)沿基体[001]带轴的TEM高分辨像，钝化膜为在0.3 mol L⁻¹NaCl + 0.5 mol L⁻¹H₂SO₄溶液中生长在(110)面上;(d)沿基体[110]带轴的TEM高分辨像，钝化膜为先在0.5 mol L⁻¹H₂SO₄溶液中形成，然后向溶液中加入NaCl溶液。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发