纯铁的腐蚀产物对纯铁腐蚀行为的影响及其机理研究

张心宇[1]，王立达[1]，孙　文[1]，贺永鹏[2]，舒向泉[2]，刘贵昌[1]
（1. 大连理工大学化工学院，辽宁 大连　116024；2. 山东京博石油化工有限公司，山东 滨州　256500）

［摘　要］ 为探究纯铁腐蚀产物对其腐蚀行为的影响机理，采用扫描振动电极技术（SVET）考察了 Fe_3O_4、β-FeOOH和 γ-FeOOH 对纯铁腐蚀行为的影响，并从腐蚀产物的半导体性质入手，采用扫描开尔文探针（SKP），Mott-Schottky 曲线以及氧还原反应极化曲线，研究了产生该影响的机理。结果表明：这 3 种腐蚀产物均会促进纯铁的腐蚀，其对纯铁腐蚀的促进作用按照 β-FeOOH、Fe_3O_4、γ-FeOOH 的顺序依次减弱。腐蚀产物对纯铁的腐蚀促进作用取决于 2 个方面：腐蚀产物的功函数与纯铁的功函数的相对大小以及腐蚀产物的氧还原反应活性。当腐蚀产物的功函数大于铁的功函数时，电子倾向于从金属传递至腐蚀产物，促进了纯铁腐蚀过程的阳极反应。腐蚀产物的氧还原反应活性越高，越有利于电子的消耗，促进了腐蚀过程的阴极反应。

［关键词］ 铁；腐蚀产物；半导体性质；腐蚀机理；腐蚀促进作用；功函数；氧还原反应活性
［中图分类号］ TG172　　［文献标识码］ A　　［文章编号］ 1001-1560(2021)07-0030-07
DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2021.07.005

Effect of Corrosion Products of Pure Iron on the Corrosion Behavior of Pure Iron and Its Mechanism

ZHANG Xin-yu[1], WANG Li-da[1], SUN Wen[1], HE Yong-peng[2], SHU Xiang-quan[2], LIU Gui-chang[1]
(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract: In order to explore the effect mechanisms of corrosion products of pure iron on its corrosion behaviors, the effects of Fe_3O_4, β-FeOOH and γ-FeOOH on the corrosion behavior of pure iron were investigated using scanning vibration electrode technique (SVET). Based on the semiconducting properties of the corrosion products, the mechanism of this effect was studied by scanning Kelvin probe (SKP), Mott-Schottky curve and oxygen reduction reaction polarization curve. Results showed that all three corrosion products could promote pure iron corrosion, and the promotion effect of three corrosion products on pure iron corrosion weakened in order of β-FeOOH, Fe_3O_4, and γ-FeOOH. The corrosion-promotion effect of corrosion products on pure iron depended on two factors: the relative magnitude of the work function of corrosion product and the work function of pure iron, and the oxygen reduction reaction activity of the corrosion product. When the work function of corrosion product was higher than that of pure iron, electrons were inclined to transfer from metal to corrosion product, accelerating the anodic reaction of pure iron corrosion process. In addition, the higher the oxygen reduction reaction activity of the corrosion product, the more favorable to the electron consumption, promoting the cathodic reaction of corrosion process.

Key words: iron; corrosion products; semiconductor properties; corrosion mechanism; corrosion-promotion effect; work function; oxygen reduction reaction activity

0 前　言

钢铁材料作为最常见的结构材料被广泛应用各种工业领域。然而在应用过程中，钢铁腐蚀问题因对经济造成的巨大损失而颇受关注。由于锈层下钢铁的腐蚀是钢铁最主要、持续时间最长的腐蚀形态，因此，探究钢铁腐蚀产物对钢铁腐蚀行为的影响对于理解腐蚀机理至关重要。

目前，对于钢铁腐蚀产物的研究主要集中在钢铁的锈层成分[1,2]、带锈钢铁阴阳极的反应[3-6]、钢铁腐蚀产物的电化学还原性[7-9]、离子选择透过性[10,11]和导电性[8,9,12]这 5 个方面。然而，针对钢铁腐蚀产物的半导体性质对钢铁腐蚀行为的影响研究却鲜有报道。由此，本工作选取 3 种具有半导体性质的腐蚀产物 Fe_3O_4、β-FeOOH 和 γ-FeOOH，从其半导体特性入手，研究了腐蚀产物对钢铁腐蚀过程的影响及机理。

［收稿日期］ 2021-01-20
［基金项目］ 国家自然科学基金（21978036，51671047）资助
［通信作者］ 王立达，副教授，研究方向为金属腐蚀与防护，E-mail：ldwang@dlut.edu.cn

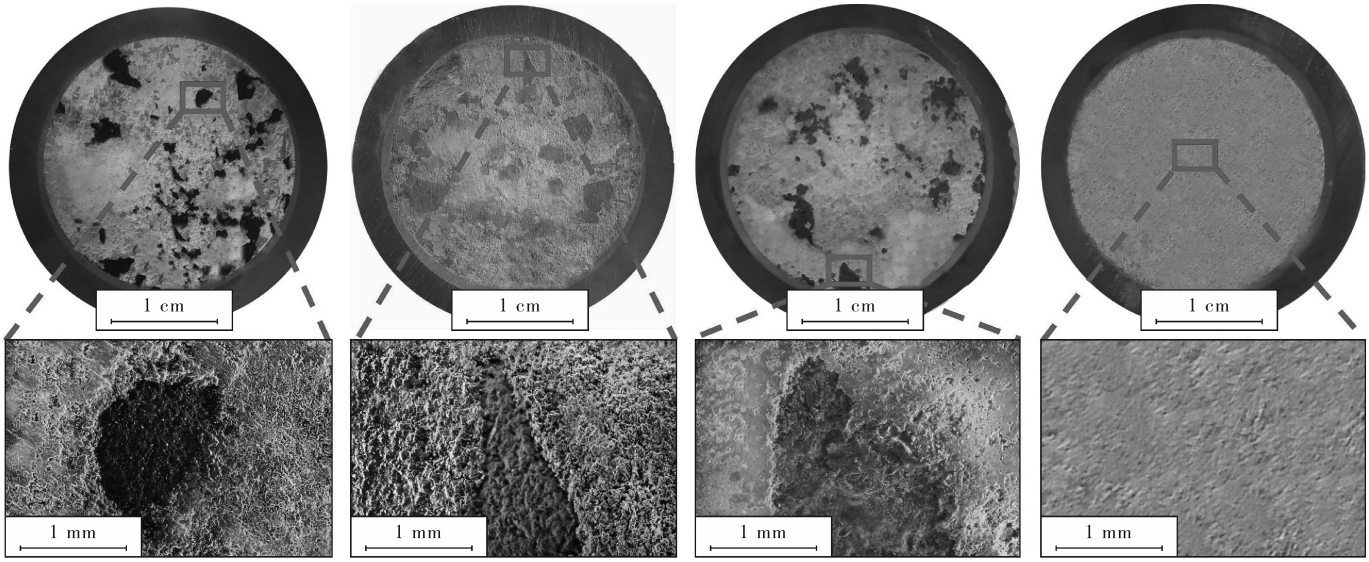
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 试 验

1.1 不同腐蚀产物的合成及电极的制备

试验中使用的黑色 Fe_3O_4 由天津科密欧试剂有限公司提供，β-FeOOH 和 γ-FeOOH 在实验室制备。β-FeOOH的制备主要基于 Tanaka 等[13]提出的制备方法，具体操作步骤如下：将 500 mL 0.1 mol/L $FeCl_3$水溶液在 85 ℃水浴锅中静置 24 h 即可得到黄棕色β-FeOOH沉淀。γ-FeOOH 的制备主要基于 Schwertmann 等[14]提出的制备方法，具体操作步骤如下：在 35 ℃水浴条件下，向 500 mL 0.2 mol/L $FeSO_4$水溶液中以 5 L/min的速率鼓入空气将 Fe^{2+} 氧化 Fe^{3+}。在此过程中，通过向溶液中滴加 1 mol/L NaOH 水溶液将其 pH 值维持在 6.7~6.9 之间。经过约 3 h，Fe^{2+}被完全氧化，得到γ-FeOOH沉淀，悬浊液最终变为橙色。将以上方法制备的 β-FeOOH 和 γ-FeOOH 沉淀分别离心收集后，用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次，然后在 50 ℃真空条件下干燥。

Fe/腐蚀产物复合电极制备时使用的铁粉由上海国药集团化学试剂有限公司提供，分析纯，质量分数为 99%，平均粒径为 75 μm。电极制备过程如下：向 0.25 g 腐蚀产物中滴加少量去离子水使其保持润湿状态，再将其不均匀混合到 2.5 g 铁粉中，使腐蚀产物集中分布在铁粉中的某些区域。然后对该混合物施加 10 MPa 的压力并保持 2 min，使腐蚀产物与铁粉紧密地结合成一个整体，制备得到厚度 1~2 mm、直径 25 mm 的复合电极。在 40 ℃下将复合电极在真空干燥箱中烘干后，用环氧树脂封样，只保留一个用于测试的面，然后转移至真空干燥器中储存，备用。腐蚀产物在复合电极暴露面上呈区域性不均匀分布，如图 1 所示。其中，对照用纯铁电极为取 2.5 g 铁粉制备的相同尺寸的电极。



（a）Fe/Fe_3O_4　（b）Fe/β-FeOOH　（c）Fe/γ-FeOOH　（d）纯铁电极

图 1　复合电极和纯铁电极的整体图及其对应局部放大

1.2 铁粉及腐蚀产物测试表征

采用 X 射线衍射仪（XRD，Empyrean）分析铁粉和不同腐蚀产物的晶体结构，入射源为 Cu Kα（λ = 0.154 18 nm），扫描范围为 10° ~ 80°，扫描速率为 3 (°)/min。采用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR，Nicolet 6700），KBr 压片，测试不同腐蚀产物的红外光谱，分析基团组成进一步确认腐蚀产物成分，测试波数范围为 400~1 600 cm^{-1}。

1.3 电化学测试

使用扫描振动电极技术（SVET，M470）就 4 种电极中腐蚀产物对铁腐蚀行为的影响进行测试。将复合电极作为工作电极，测试面水平暴露在 0.05 mol/L NaCl 水溶液中，扫描探针为直径 50 μm 的 Pt-Ir 微电极。扫描探针在工作电极上方沿垂直方向振动，振幅为 30 μm，探针与测试面之间的距离为 100 μm。选用面扫描方式，扫速为 50 μm/s，扫描区域如图 1 所示，面积为 3 mm×2 mm，每行 61 个点，共 41 行。

使用扫描开尔文探针（SKP，M470）测试铁及不同腐蚀产物的功函数。取 0.1 mL 50 mg/mL 的腐蚀产物乙醇分散液均匀涂布在铁（尺寸为 1 cm×1 cm）表面，在 40 ℃下干燥后，对 4 种电极所得腐蚀产物膜层进行 SKP 测试。开尔文探针为直径 500 μm 的金属钨电极。该探针的振幅为 30 μm，与测试样品之间的距离为 100

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

μm。测试过程中选用面扫描方式,扫描面积为 2 mm × 2 mm,步长为 100 μm。

使用 CHI750E 型电化学工作站测试不同腐蚀产物在 0.05 mol/L NaCl 水溶液中的 Mott-Schottky 曲线,判断其半导体类型[15]。Mott-Schottky 曲线测试频率为 1 000 Hz,测试电位范围为 0.5~-0.4 V(vs SCE),外加正弦波扰动的振幅为 10 mV。采用三电极体系,其中铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,工作电极为导电面均匀沉积了腐蚀产物(沉积量为 5 mg/cm^2)的 FTO 导电玻璃(有效尺寸为 1 cm×1 cm)。工作电极制备步骤如下:导电玻璃的导电面保留 1 cm×1 cm 的区域用于沉降腐蚀产物,其他区域用绝缘胶带封住。接下来取 0.1 mL 50 mg/mL 的腐蚀产物分散液(分散液中水和乙醇的体积比为 1∶1),均匀且完整地涂覆在洁净的 FTO 导电玻璃导电面上,40 ℃烘干后,撕下绝缘胶带,转移至 120 ℃烘箱中恒温干燥 2 h,以提高腐蚀产物和 FTO 导电玻璃的结合力。随后,用导电银胶将铜导线连接在裸露的 FTO 导电玻璃的导电区域。待导电银胶干燥后,将未涂覆腐蚀产物区域用环氧树脂密封,以确保测试过程中只有腐蚀产物薄膜与测试溶液接触。

使用 CHI750E 型电化学工作站测试不同腐蚀产物的氧还原反应活性。采用三电极体系,其中铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,工作电极为腐蚀产物负载量为 0.5 mg/cm^{2}的旋转圆盘玻碳电极(直径 5 mm)。工作电极制作步骤如下:首先用 50 nm Al_2O_3抛光粉将玻碳电极打磨抛光至光亮洁净,并用丙酮超声清洗,吹干。其次,配制 10 mg/mL 腐蚀产物分散液。由于 Nafion 有一定黏度,同时具备优良的导电性,因此,选择 5%(质量分数)Nafion 溶液将腐蚀产物粉末固定在玻碳电极表面。使用去离子水和乙醇稀释 5% Nafion 溶液,并通过调整去离子水和乙醇的比例改善腐蚀产物分散性和溶液表面张力,从而使腐蚀产物膜层均匀且完整地涂覆在玻碳电极表面。经试验,当分散液中 $V_{水}$∶$V_{乙醇}$∶$V_{5\%\ Nafion}$=12∶12∶1 时,能够得到较好的电极涂层,因此,以此体积比配制腐蚀产物分散液。最后,取 10 μL 上述腐蚀产物分散液,分 2 次滴涂在玻碳电极表面,在空气中自然干燥即可。测试溶液为 O_2饱和的 0.05 mol/L NaCl 水溶液,测试温度为 25 ℃,旋转圆盘电极转速为 1 200 r/min,测试过程中的电位扫速为 10 mV/s,电位范围为 0.2~-0.6 V(vs SCE)。

使用 CHI750E 型电化学工作站测试纯铁在 0.05 mol/L NaCl 水溶液中的开路电位,以确定不同腐蚀产物氧还原反应活性比较的电位区间。采用三电极体系进行测试,其中铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,工作电极为纯铁电极。

2 结果与讨论

2.1 不同腐蚀产物及铁粉的表征

图 2 是不同腐蚀产物粉末及铁粉的 XRD 谱。从图可见,图 2a 中的衍射峰与 Fe_3O_4标准卡片 JPCDS No. 19-0629 中的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面的特征衍射峰吻合得很好,表明所使用的材料为纯度较高的 Fe_3O_4。图 2b 中的衍射峰与β-FeOOH 标准卡片 JPCDS No. 34-1266 中的(110)、(200)、(310)、(400)、(211)、(301)、(411)、(600)和(521)晶面的特征衍射峰吻合,且衍射峰峰形尖锐,无杂质衍射峰,表明制备出的是 β-FeOOH,且结晶度和纯度都很高。图 2c 中的衍射峰对应于 γ-FeOOH 标准卡片 JPCDS No. 08-0098 中的(020)、(120)、(031)、(200)、(151)和(231)晶面的特征衍射峰,表明制备出的是 γ-FeOOH且纯度较高。图 2d 中 2θ= 44.68°,65.03°处的衍射峰为铁的特征衍射峰,分别对应于α-Fe标准卡片 JPCDS No. 06-0696 中的(110)和(200)晶面,并且无杂质衍射峰,表明所使用的铁粉纯度较高。

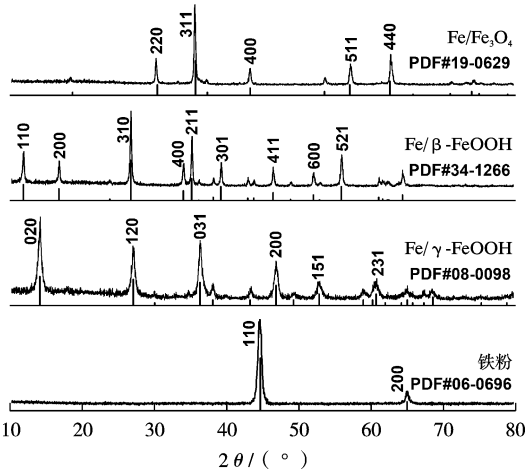


图 2 不同腐蚀产物粉末及铁粉的 XRD 谱

图 3 是不同腐蚀产物的 FT-IR 光谱。其中位于 578 cm^{-1}处的吸收峰是 Fe_3O_4的振动峰,对应于 Fe-O/Fe-O-Fe 键的振动[16, 17]。位于 847,691,652 cm^{-1}的吸收峰归属于 β-FeOOH 的特征吸收峰,对应于 O-H…Cl 氢键和 Fe-O 键的振动[15, 16, 18]。位于 1 158,1 024,740,463 cm^{-1}处的吸收峰是 γ-FeOOH 的特征吸收峰,其中位于 1 158,1 024,740 cm^{-1}的吸收峰是 O-H 键的

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

弯曲振动峰[15, 18]。

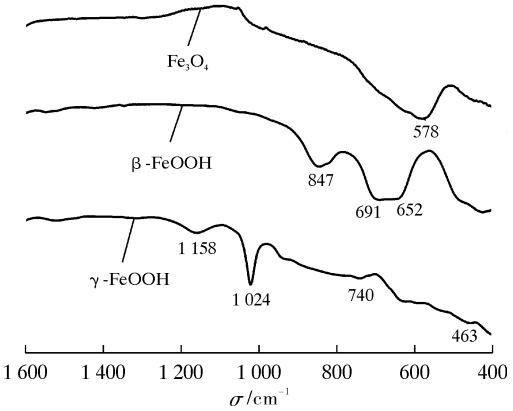
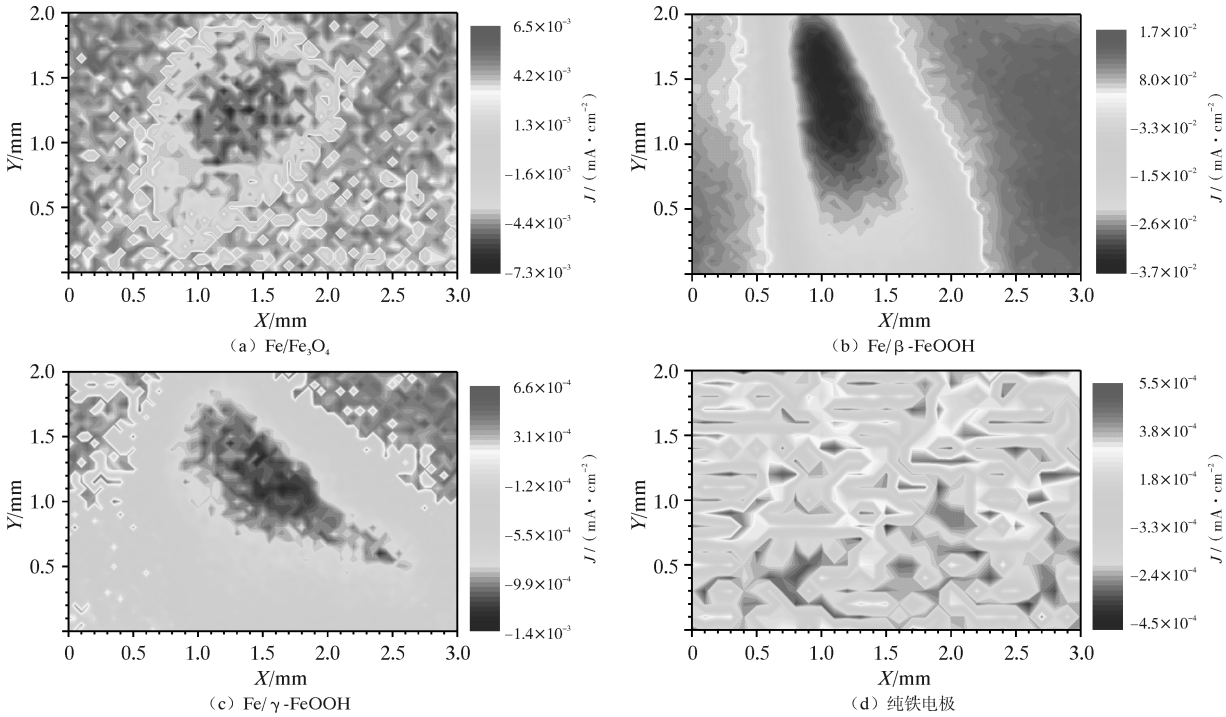


图3　不同腐蚀产物的FT-IR光谱

结合图2和图3可知,本试验中使用的3种腐蚀产物确实为Fe_3O_4、β-FeOOH和γ-FeOOH。

2.2　不同腐蚀产物对铁腐蚀的影响

图4是Fe/腐蚀产物复合电极以及纯铁电极的SVET测试结果。由测试结果可知,在复合电极中电流的正负值分布与Fe/腐蚀产物的分布一致。腐蚀产物集中分布区域的电流值为负值,是阴极电流,对应于腐蚀过程中的阴极反应区域。腐蚀产物周围的Fe分布区域的电流为正值,是阳极电流,对应于腐蚀过程中的阳极反应区域。这表明当金属铁与这3种腐蚀产物偶接时,金属铁作为阳极,腐蚀产物作为阴极,即Fe_3O_4、β-FeOOH和γ-FeOOH这3种腐蚀产物均能促进金属铁的腐蚀。而在未加入腐蚀产物的纯铁电极中,电流正负值呈随机分布。此外,阴阳极区的电流密度范围越大,腐蚀产物对金属铁腐蚀行为的影响越大。同时,阳极区的电流密度越大,表明腐蚀产物对金属铁腐蚀的促进程度越大。由图4可得,Fe/Fe_3O_4、Fe/β-FeOOH和Fe/γ-FeOOH复合电极以及纯铁电极阴阳极区的电流密度范围分别是$-7.3\times10^{-3}\sim6.5\times10^{-3}$,$-3.7\times10^{-2}\sim1.7\times10^{-2}$,$-1.4\times10^{-3}\sim6.6\times10^{-4}$,$-4.5\times10^{-4}\sim5.5\times10^{-4}$ mA/cm^2。通过比较以上数据可得,纯铁电极阴阳极区的电流密度范围最小,对比说明这3种腐蚀产物均能促进铁的腐蚀。同时,3种腐蚀产物对金属铁腐蚀的促进程度大小依次为:β-FeOOH>Fe_3O_4>γ-FeOOH。



(a) Fe/Fe_3O_4　(b) Fe/β-FeOOH　(c) Fe/γ-FeOOH　(d) 纯铁电极

图4　4种电极的SVET测试结果

2.3　纯铁和不同腐蚀产物的功函数及腐蚀产物的半导体类型

由以上试验结果可知,3种腐蚀产物的存在促进了铁的腐蚀。铁的腐蚀过程就是铁的电子传递和消耗的过程。就铁的电子传递过程而言,铁的功函数与腐蚀产物的功函数的相对大小以及腐蚀产物的半导体类型决定了铁与腐蚀产物之间的电子传递行为。SKP是一种间接测试功函数的测试手段,它可以测试样品与探针之间的接触电位差($\Delta\phi$),结合公式(1)计算得到样品的功函数[19]:

$$WF = e\Delta\varphi + WF_0 \tag{1}$$

其中WF和WF_0分别是测试样品和钨探针的功函数,WF_0= 4.55 eV[20]。

图5是铁和不同腐蚀产物的SKP测试结果。为确

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

保 SKP 数据的可靠性,对 SKP 测试结果按公式(2)进行 Gauss 拟合[21]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{\frac{\pi}{2}}}\exp t\left[-\frac{2(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right] \quad (2)$$

其中,μ 是 Gauss 分布的期望,对应于 $\Delta\phi$ 的峰值位置,σ^2是 Gauss 分布的方差,代表数据的离散程度。由表 1 的 σ^2可以看出,这 4 种样品的 $\Delta\phi$ 测量值的离散程度小,说明了测试样品表面均匀且 $\Delta\phi$ 测量值可靠。根据公式(1)和表 1 中的 μ 值,即 $\Delta\phi$ 可计算得到纯铁及 3 种腐蚀产物的功函数,见表 1。

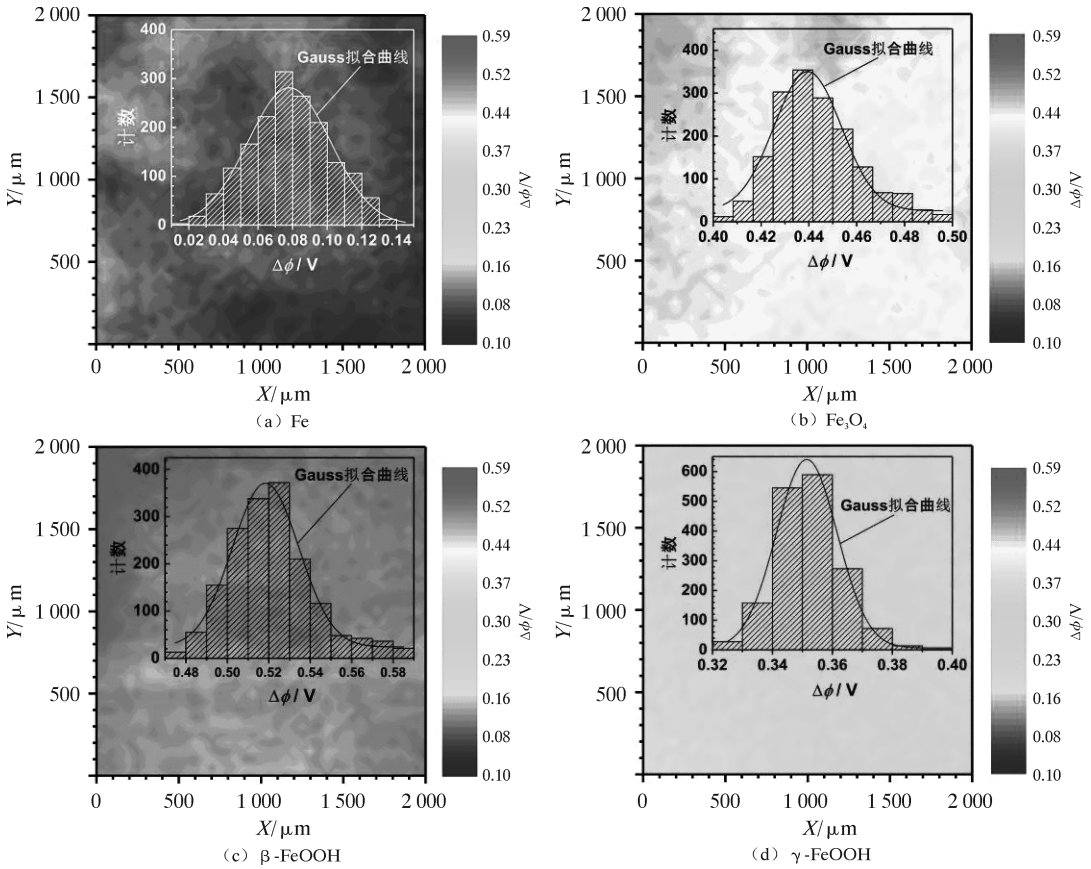


图 5 4 种电极的 SKP 测试结果

表 1 纯铁及三种腐蚀产物的 SKP 测试结果

样品	μ/V	σ^2	功函数/eV
Fe	0.07	$(0.02)^2$	4.62
Fe_3O_4	0.44	$(0.03)^2$	4.99
β-FeOOH	0.52	$(0.03)^2$	5.07
γ-FeOOH	0.35	$(0.02)^2$	4.90

图 6 是不同腐蚀产物的 Mott-Schottky 曲线。由 3 条曲线的斜率均为正值可得,这 3 种腐蚀产物均是 n 型半导体。结合表 1 中 3 种腐蚀产物的功函数均高于铁的功函数的测试结果,可得当金属铁与 3 种 n 型腐蚀产物半导体接触时,腐蚀产物表面是电子势阱,在铁/腐蚀产物界面处会形成 Ohm 接触(n 型反阻挡层),是一个高导电区域。此时电子倾向于由铁传递到腐蚀产物上,直到它们的费米能级相等,这加速了铁腐蚀过程的阳极反应。此外,2 种物质间的功函数差是电子在

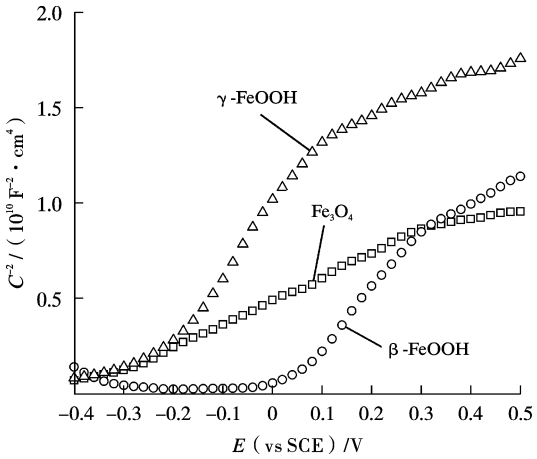


图 6 不同腐蚀产物的 Mott-Schottky 曲线

界面传递的驱动力。2 种物质间的功函数差越大,越有利于电子传递过程。根据表 1 中的功函数值可知,β-FeOOH、Fe_3O_4、γ-FeOOH 这三者与铁的功函数差依次减小,这使得电子从铁传递到腐蚀产物的驱动力依

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

次减小,从而3种腐蚀产物对铁腐蚀的促进作用也依次减弱,这与SVET测试结果一致。

2.4 不同腐蚀产物的氧还原反应活性测试

考虑到金属铁的腐蚀过程中除了铁的电子传递过程,还包括铁的电子消耗过程,因此,腐蚀产物对铁腐蚀的促进作用另一必要条件是由金属铁传递到腐蚀产物上的电子可以在腐蚀产物表面迅速发生阴极反应被消耗。腐蚀产物中积累的电子被腐蚀产物表面的阴极还原反应消耗,使得金属铁的费米能级和腐蚀产物的费米能级不再相等,从而电子可以继续从金属铁传递到腐蚀产物上,这促进了铁腐蚀过程持续不断地发展。当金属铁在0.05 mol/L NaCl溶液中发生腐蚀时,阴极反应主要是溶液中氧气的还原反应。图7是不同腐蚀产物在0.05 mol/L NaCl溶液中的氧还原反应曲线。从不同腐蚀产物的起始电位和氧还原反应电流密度两方面分析腐蚀产物的氧还原反应活性。由图7可得,Fe_3O_4、β-FeOOH、γ-FeOOH的起始电位(取$J=-0.1$ mA/cm^{2}处对应的电位)分别是-0.357,-0.324,-0.459 V。氧还原反应曲线的起始电位越正,表明该物质的氧还原反应活性越高。因此,可以初步判断腐蚀产物的氧还原反应活性按β-FeOOH、Fe_3O_4、γ-FeOOH的顺序依次降低。

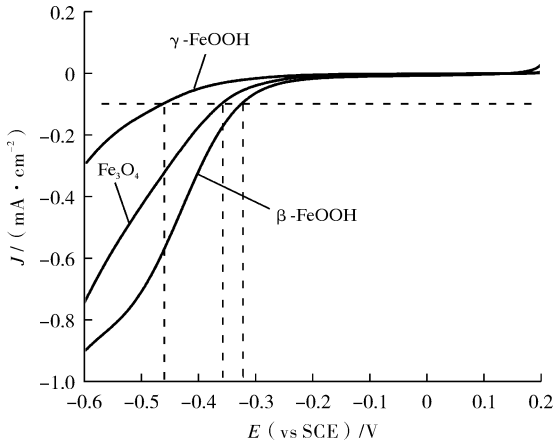


图7 不同腐蚀产物的氧还原反应曲线

图8是铁在0.05 mol/L NaCl溶液中的开路电位。由图8可以看出,铁的开路电位变化范围是-0.57~-0.60 V。因此,通过比较不同腐蚀产物在-0.57~-0.60 V范围内的氧还原电流密度来确定不同腐蚀产物的氧还原反应活性,可得J(β-FeOOH)>J(Fe_3O_4)>J(γ-FeOOH)。相同电位下,氧还原电流密度越大,腐蚀产物的氧还原反应活性越高。因此,腐蚀产物的氧还原反应活性由高到低依次为β-FeOOH、Fe_3O_4、γ-FeOOH,与通过分析不同腐蚀产物的起始电位得到的结果一致。腐蚀产物的氧还原反应活性越高,腐蚀产物表面积累的电子被消耗的速率越快,对铁的腐蚀的促进作用越强。因此,β-FeOOH对铁的腐蚀促进最强,而γ-FeOOH对铁的腐蚀促进作用最弱,这与SVET测试结果一致。

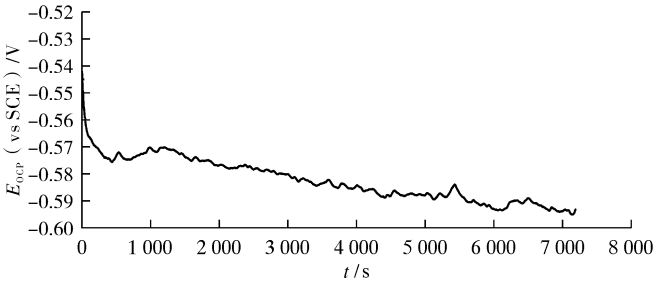


图8 铁在0.05 mol/L NaCl溶液中的开路电位

3 结 论

(1)当Fe_3O_4、β-FeOOH和γ-FeOOH与金属铁接触时,这三者均可以促进铁的腐蚀。腐蚀促进作用按照β-FeOOH、Fe_3O_4、γ-FeOOH的顺序依次减弱。

(2)当金属铁的功函数高于腐蚀产物的功函数时,电子倾向于从金属铁传递至腐蚀产物上,从而促进了腐蚀过程的阳极反应。腐蚀产物的氧还原反应活性使得腐蚀产物上积累的电子被消耗,促进了腐蚀过程中的阴极反应。

(3)随着功函数差以及腐蚀产物氧还原反应活性的增高,腐蚀产物对金属铁腐蚀的促进作用更加明显。

[参 考 文 献]

[1] DILLMANN P, MAZAUDIER F, Hœrlé S. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1 401-1 429.

[2] ZHANG X, YANG S, ZHANG W, et al. Influence of outer rust layers on corrosion of carbon steel and weathering steel during wet-dry cycles[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 165-172.

[3] EVANS U R, TAYLOR C. Mechanism of atmospheric rusting[J]. Corrosion Science, 1972, 12(3): 227-246.

[4] 董 杰,董俊华,韩恩厚,等. 低碳钢带锈电极的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006(6): 414-417.

[5] 夏 妍,曹发和,常林荣,等. 锈层下碳钢和耐候钢的微区和宏观腐蚀电化学行为[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1 246-1 253.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[6] 郭明晓,潘 晨,王振尧,等. 碳钢在模拟海洋工业大气环境中初期腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(1): 65-75.

[7] ANTONY H, LEGRAND L, Maréchal L, et al. Study of lepidocrocite γ-FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 ℃[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(4): 745-753.

[8] LAIR V, ANTONY H, LEGRAND L, et al. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron[J]. Corrosion Science, 2006, 48(8): 2 050-2 063.

[9] OHTSUKA T, KOMATSU T. Enhancement of electric conductivity of the rust layer by adsorption of water[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2 571-2 577.

[10] 张全成,王建军,吴建生,等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2001(2): 193-196.

[11] ZHAO J M, WEI Z, ZUO Y, et al. Effects of some ions on ion-selectivity of ferrous sulfide film[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35(3): 267-271.

[12] CROLET J L, THEVENOT N, NESIC S. Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers[J]. Corrosion, 1998, 54(3): 194-203.

[13] TANAKA H, MISHIMA R, HATANAKA N, et al. Formation of magnetite rust particles by reacting iron powder with artificial α-, β- and γ-FeOOH in aqueous media[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 384-387.

[14] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.

[15] SONG L, CHEN Z, HOU B. The role of the photovoltaic effect of γ-FeOOH and β-FeOOH on the corrosion of 09CuPCrNi weathering steel under visible light[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 191-200.

[16] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

[17] RAMAN A, KUBAN B, RAZVAN A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products[J]. Corrosion Science, 1991, 32(12): 1 295-1 306.

[18] XIAO H, YE W, SONG X, et al. Formation process ofakaganeite in the simulated wet-dry cycles atmospheric environment[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(8): 1 387-1 396.

[19] GRILL C D, KOLLENDER J P, HASSEL A W. Combinatorial Electrodeposition of Cobalt-Copper Material Libraries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(12): D3 069-D3 075.

[20] LIDE D, HAYNES W. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data[M]. Boca Raton, Fla: CRC, 2009.

[21] SUN M, XIAO K, DONG C, et al. Electrochemical and Initial Corrosion Behavior of Ultrahigh Strength Steel by Scanning Kelvin Probe[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(3): 815-822.

[编校:魏兆军]

(上接第8页)

[16] SHEN L, LI Y, ZHAO W, et al. Corrosion Protection of Graphene-Modified Zinc-Rich Epoxy Coatings in Dilute NaCl Solution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 2(1): 180-190.

[17] 郝欢欢, 刘晶冰, 李坤威, 等. 拉曼光谱表征石墨烯结构的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(5): 1-10.

[18] SONG Z, QIAN B. Effect of graphene on the electrochemical protection of zinc-rich coatings[J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(12): 1 854-1 860.

[19] CHENG L, LIU C, HAN D, et al. Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 774: 255-264.

[20] CUBIDES Y, CASTANEDA H. Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions[J]. Corrosion Science, 2016, 109: 145-161.

[21] 孙 波, 徐安桃, 张振楠, 等. 基于EIS特征参数的有机涂层腐蚀行为研究[J]. 军事交通学院学报, 2016, 18(9): 89-94.

[22] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of water permeation dynamics and anti-corrosion mechanism of graphene/zinc coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 481-495.

[23] YAN M, GELLING V J, HINDERLITER B R, et al. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings[J]. Corrosion Science, 2010, 52(8): 2 636-2 642.

[编校:魏兆军]

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net