



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104007149 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201310062015. 6

(22) 申请日 2013. 02. 27

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

(72) 发明人 张波 周杨韬 马秀良

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 许宗富 周秀梅

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006. 01)

G01N 23/22(2006. 01)

G01N 1/32(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005092933 A1, 2005. 05. 05,

US 5124645 A, 1992. 06. 23,

JP H09199069 A, 1997. 07. 31,

CN 102353580 A, 2012. 02. 15,

CN 101275895 A, 2008. 10. 01,

WO 2012018827 A2, 2012. 02. 09,

JP 2002319365 A, 2002. 10. 31,

CN 102262996 A, 2011. 11. 30,

审查员 周洁

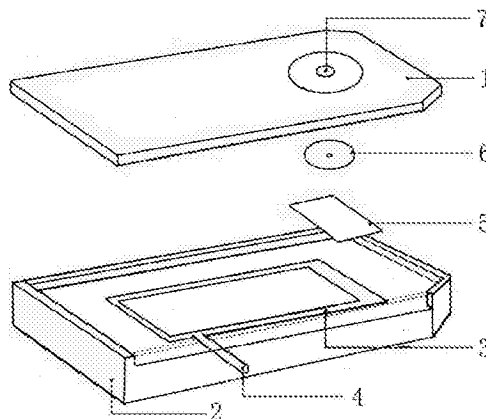
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种研究材料腐蚀电化学行为的装置及其原位 TEM 方法

(57) 摘要

本发明公开了一种研究材料腐蚀电化学行为的装置及其原位 TEM 方法,属于腐蚀电化学行为研究领域。该装置包括上部塑料外壳、下部塑料外壳、铂片和铝导线;上部塑料外壳上开有直径 2mm 的孔,下部塑料外壳的上表面上嵌有铂片,铂片连接铝导线的一端,铝导线的另一端延伸至下部塑料外壳外部;所述铂片上依次放置垫片、TEM 样品和上部塑料外壳,TEM 样品通过上部塑料外壳上的孔与装置外的电解液接触。利用该装置将 TEM 样品封装成电极,然后在电解液中进行电化学曲线的测试并得到电化学信息,测试后的样品进行 TEM 观察表征。该方法能够实现在小尺度下原位研究电化学腐蚀过程中的结构演变,从而实现电化学信息和其结构演变的对应观察。



1. 一种研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,其特征在于:该方法是利用研究材料腐蚀电化学行为的装置进行,该装置用于对 TEM 样品的电化学曲线的测试,包括上部塑料外壳、下部塑料外壳、环状铂片和铝导线;其中:上部塑料外壳上开有直径 2mm 的孔,下部塑料外壳的上表面上嵌有环状铂片,环状铂片连接铝导线的一端,铝导线的另一端伸到下部塑料外壳外部;所述环状铂片上依次放置垫片、TEM 样品和上部塑料外壳,TEM 样品通过垫片、环状铂片和铝导线的依次接触实现与装置外部的导通,TEM 样品通过上部塑料外壳上的孔与装置外的电解液接触;

利用所述装置研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,包括如下步骤:

(1) 将待测试材料制备成直径为 3mm 的 TEM 样品,然后采用所述装置将 TEM 样品封装成电极;

(2) 将封装好的 TEM 样品置于电解液中进行电化学曲线的测试并得到电化学信息;

(3) 对经过电化学曲线测试后的样品进行 TEM 观察表征。

2. 根据权利要求 1 所述的研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,其特征在于:所述垫片是将与 TEM 样品相同的材料制成片状并抛光而成。

3. 根据权利要求 1 所述的研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,其特征在于:该装置的缝隙处用生料带包覆后,再用松香和石蜡的混合熔体对该装置进行封装,以防止电解液的渗入。

4. 根据权利要求 1 所述的研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,其特征在于:步骤 (3) 之前先将进行电化学曲线的测试后的样品从所述装置上取出,放入无水乙醇中浸泡去除样品表面在封装时残留的石蜡后,晾干后再进行 5min 的等离子清洗,然后进行 TEM 观察。

一种研究材料腐蚀电化学行为的装置及其原位 TEM 方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种腐蚀电化学行为的研究方法技术领域,具体涉及一种研究材料腐蚀电化学行为的装置及其原位(外环境、阳极极化)TEM 方法。

背景技术

[0002] 电化学极化曲线测试技术是研究材料腐蚀电化学行为的一种常用手段。通过观察与极化曲线特征位置相对应的腐蚀形貌,可以获知对应于电化学曲线的某些特征发生了怎样的腐蚀过程。以奥氏体不锈钢为例,当溶液中含有侵蚀性阴离子时,其呈现典型的钝化-点蚀特征的极化曲线,曲线上的活化区、活化-钝化过渡区、钝化区及稳定点蚀区所对应的电化学过程已为广泛熟知。然而,点蚀形核及亚稳态点蚀过程发生在稳定点蚀之前,故反映在电化学极化曲线上应和曲线的钝化区相重合,反映这两个阶段的信息叠加于钝化区之上,由于分析手段空间分辨率的限制,点蚀形核(MnS 夹杂的溶解)及亚稳态点蚀所对应的极化曲线的特征由于缺乏小尺度的直接的实验证据尚存在争议。透射电镜(TEM)的多种分析手段在小尺度结构表征方面的优势显而易见,能同时得到结构、成分和形貌的信息,在研究腐蚀过程中的结构演变问题方面的优势是 AFM、STM 等分析手段无法匹敌的。

[0003] 综上所述,迫切需要一种原位(外环境、阳极极化)TEM 研究方法对该类问题进行研究。

发明内容

[0004] 针对目前对应于点蚀初期的小尺度表征方面的研究现状,本发明设计了原位(外环境、阳极极化)TEM 研究方法对该类问题进行研究。自行设计了固定装置实现了对 TEM 样品的电化学曲线的测试,利用 HAADF-STEM(高角环形暗场扫描透射)成像技术对对应于电化学曲线上不同特征点的 TEM 样品进行观察,实现了在小尺度下研究对应于电化学信息特征点的结构演变。本研究工作所设计的原位 TEM 研究方法,展示了传统的电化学测试技术结合高空间分辨的结构分析在研究点蚀初期相关问题中的优势,为电化学测试方法的发展提供了新的思路。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种研究材料腐蚀电化学行为的装置,该装置用于对 TEM 样品的电化学曲线的测试,包括上部塑料外壳、下部塑料外壳、环状铂片和铝导线;其中:上部塑料外壳上开有直径 2mm 的孔,下部塑料外壳的上表面上嵌有环状铂片,环状铂片连接铝导线的一端,铝导线的另一端延伸至下部塑料外壳外部。所述环状铂片上依次放置垫片、TEM 样品和上部塑料外壳,TEM 样品通过垫片、环状铂片和铝导线的依次接触实现与装置外部的导通,TEM 样品通过上部塑料外壳上的孔与装置外的电解液接触,从而实现将 TEM 样品制作成传统电化学装置中的工作电极。

[0007] 所述 TEM 样品(透射电镜样品)直径为 3mm,所述垫片是将与 TEM 样品相同的材料制成片状并抛光而成;垫片的作用是为了防止电解液通过 TEM 样品中间离子减薄所致的小

孔与装置内部的铂片相接触。

[0008] 该装置的缝隙处(包括上部塑料外壳上的孔与 TEM 样品接触处及该装置其他缝隙处)用生料带包覆后,再用松香和石蜡的混合熔体封装,以防止电解液的渗入。

[0009] 采用上述装置研究材料腐蚀电化学行为的原位 TEM 方法,该方法包括如下步骤:

[0010] (1)将待测试材料制备成直径为 3mm 的 TEM 样品,然后采用所述装置将 TEM 样品封装成电极(工作电极);

[0011] (2)将封装好的 TEM 样品置于电解液中进行电化学曲线的测试并得到电化学信息;

[0012] (3)对经过电化学曲线测试后的样品进行 TEM 观察表征。

[0013] 步骤(3)之前先将进行电化学曲线的测试后的样品从所述装置上取出,放入无水乙醇中浸泡去除样品表面在封闭时残留的石蜡后,充分晾干,再进行 5min 的等离子清洗,然后进行 TEM 观察。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] 能够实现在小尺度下原位研究电化学腐蚀过程中的结构演变:传统电化学测试是在工作面积相对较大的块体材料上进行,虽然可以得到电化学信息,但是腐蚀后的块体样品难于制备成 TEM 样品,或者在块体样品上所取的 TEM 样品对应的区域并不能保证是电化学信息特征点的贡献位置,所以不能确保结构分析和电化学信息的对应。本发明涉及的方法是首先将块体样品制备成 TEM 样品,然后对直径仅为 $\Phi 3\text{mm}$ 的 TEM 样品进行极化曲线的测试得到电化学信息,极化后的样品可直接进行 TEM 观察表征,且电化学测试的工作面积很小,保证了我们 TEM 观察区域的结构演变能最大程度反映电化学信息的特征,从而实现电化学信息和其结构演变的对应观察。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明研究材料腐蚀电化学行为的装置的结构示意图。

[0017] 图 2 为对比例 1 中 316F 不锈钢块体样品及实施例 1 中 TEM 样品在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线。

[0018] 图 3 (b ~ i)为图 2 中 TEM 样品动电位极化曲线对应的 HAADF-STEM 形貌照片;图中所示标尺为 200nm。

[0019] 图 4 为实施例 2 中 316F 不锈钢 TEM 样品在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线。

[0020] 图 5 (b~f)为图 4 中 TEM 样品动电位极化曲线对应的 HAADF-STEM 形貌照片;图中所示标尺为 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0021] 图中:1- 上部塑料外壳;2- 下部塑料外壳;3- 环状铂片;4- 铝导线;5- 垫片;6-TEM 样品;7- 孔。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图及实施例详述本发明。

[0023] 如图 1 所示,本发明研究材料腐蚀电化学行为的装置可实现对 TEM 样品的极化曲线的测试。该装置包括上部塑料外壳 1、下部塑料外壳 2、环状铂片 3 和铝导线 4;其中:上

部塑料外壳 1 上开有直径 2mm 的孔 7, 下部塑料外壳 2 的上表面上嵌有环状铂片 3, 环状铂片 3 通过连接铝导线 4 实现与外部电解液的导通。待研究材料制备成直径为 3mm 的标准透射电镜样品(TEM 样品) 6, 取同种材料抛光制成大小合适的垫片 5, 所述环状铂片 3 上依次放置垫片 5、TEM 样品 6 和上部塑料外壳 1, TEM 样品 6 通过上部塑料外壳 1 上的孔 7 与装置外的电解液接触, TEM 样品 6 通过垫片 5、环状铂片 3 和铝导线 4 的依次接触实现与外部的导通, 从而实现将 TEM 样品制作成传统电化学装置中的工作电极。

[0024] 该装置上部塑料外壳 1 上的孔 7 与 TEM 样品 6 接触处及该装置其他缝隙处用生料带包覆后, 再用松香和石蜡的混合熔体封装, 以防止电解液的渗入。

[0025] 实施例 1

[0026] 将直径为 10mm 的 316F 冷轧不锈钢钢棒(日本新日铁公司)沿轴向切割成长度为 1cm、厚度约 300 μ m 的薄片, 用粒度为 2000 号的 SiC 砂纸将薄片磨至 120 μ m 左右, 用冲孔器冲成直径为 3mm 的圆片, 将其继续磨至约 30 μ m 后, 经抛光、凹坑、离子减薄制成 TEM 样品, 然后用如图 1 所示的固定装置封装成电极, 即工作电极。配置 0.5mol/L 的 NaCl 溶液, 测试溶液通过恒温水浴保持在 28 $^{\circ}$ C, 将封装好的样品在该溶液中进行动电位极化曲线的测试, 在曲线上尚未出现暂态电流峰时停止测试, 测试结果如图 2 所示。将极化测试后的样品从固定装置上取下, 放入无水乙醇中浸泡以去除样品表面在封装时残留的石蜡, 充分晾干, 再进行 5min 的等离子清洗, 然后进行 TEM 观察, 图 3 (b ~ i) 为 HAADF-STEM 形貌像, 可以看到, 对应于极化曲线中“尚未出现暂态电流峰的钝化区间”, 其中的 MnS 夹杂已经发生轻微的局部溶解, 如图中箭头所示位置。

[0027] 对比例 1

[0028] 将实施例 1 中 316F 冷轧不锈钢钢棒制备成块体材料, 抛光后在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液进行完整的动电位极化曲线的测试, 测试溶液通过恒温水浴保持在 28 $^{\circ}$ C, 测试结果如图 2 所示。

[0029] 由图 2 结果显示, 实施例 1 中 TEM 样品测试得到的曲线和对比例 1 中块体材料测试得到的曲线几乎相同一致, 说明采用本发明方法得到的电化学信息是可靠的, 从而相对应的 TEM 样品阳极极化后的结构演变也可以反映块体材料中的情况。

[0030] 实施例 2

[0031] 溶液准备及电极封装、后续处理过程与实施例 1 中相同。在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中对 TEM 样品进行动电位极化曲线测试, 在曲线上出现暂态电流峰时停止极化测试(如图 4 所示), 然后进行 TEM 观察, 所得到的 HAADF-STEM 形貌像如图 5 (b~f) 所示。结果显示, 此时 MnS 夹杂发生严重溶解, 且溶解已扩展至不锈钢基体, 形成了 1~2 μ m 大小的蚀坑, 即亚稳态点蚀坑, 说明对应于极化曲线钝化区间所出现的阳极暂态电流峰, 发生的是亚稳态点蚀的过程。而在以往的研究中, 由于观察手段空间分辨率的限制, 暂态电流峰对应的腐蚀过程是夹杂的溶解还是亚稳态点蚀一直是存在争议的。

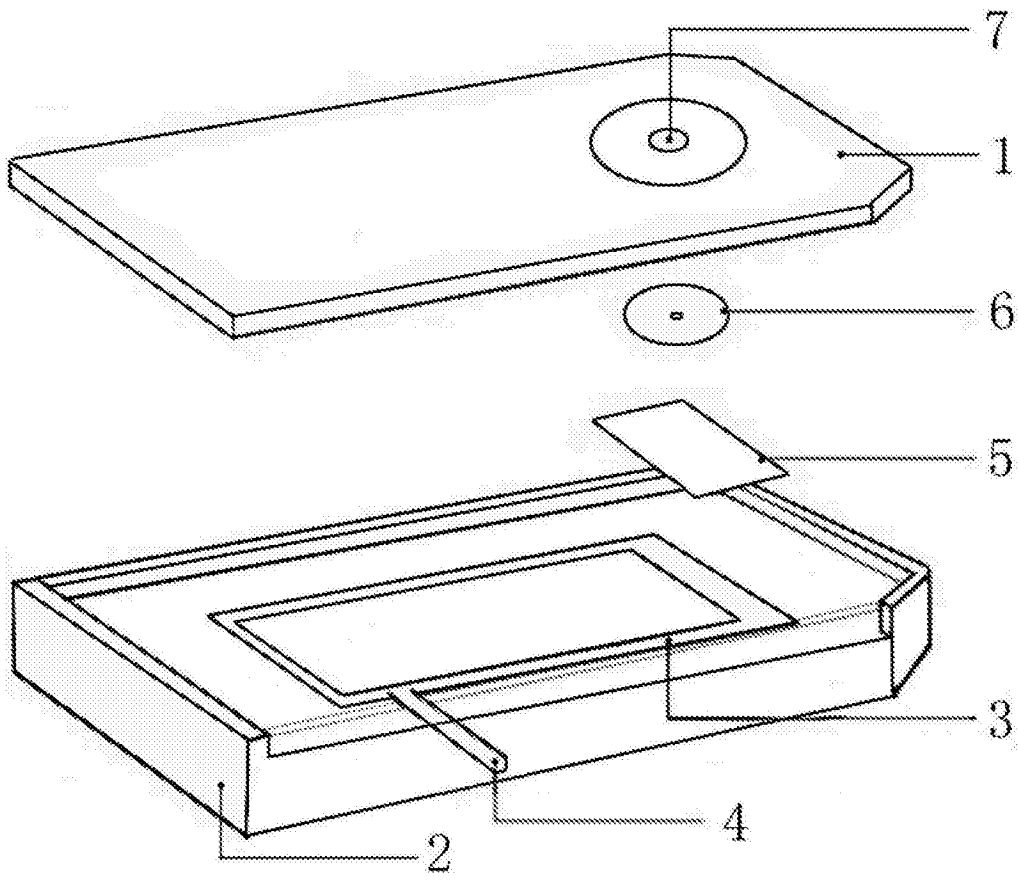


图1

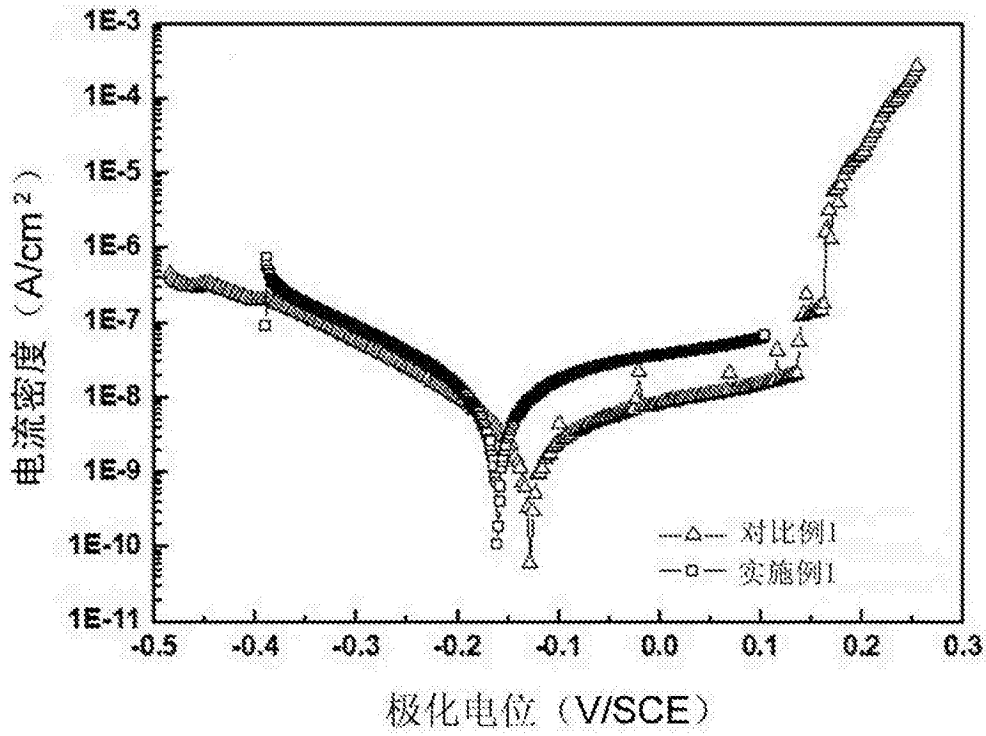


图 2

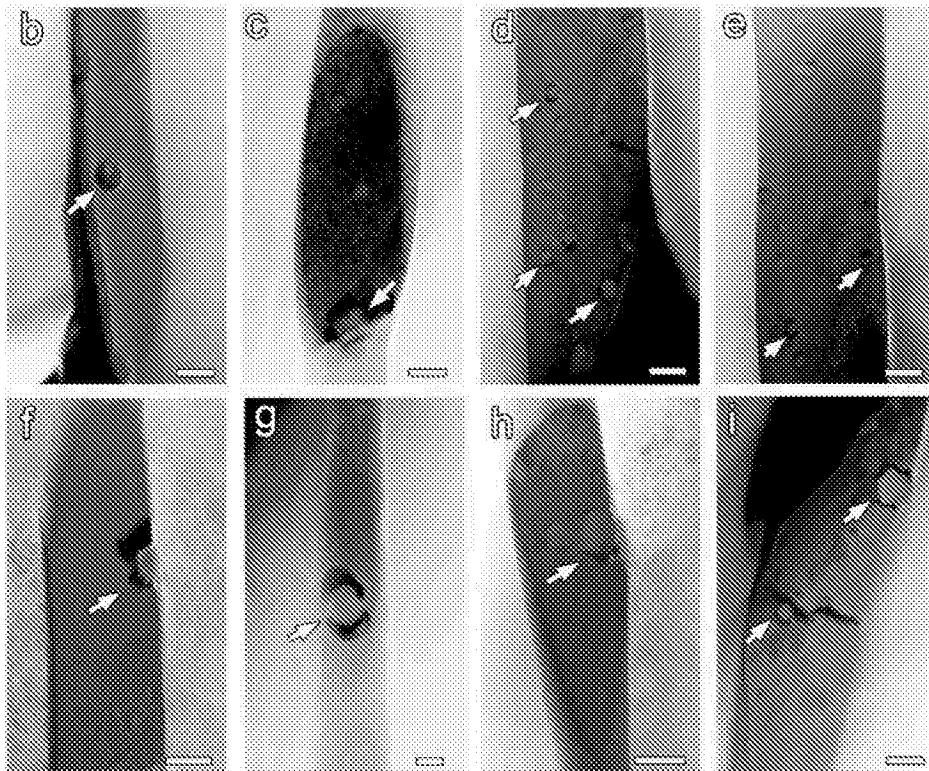


图 3

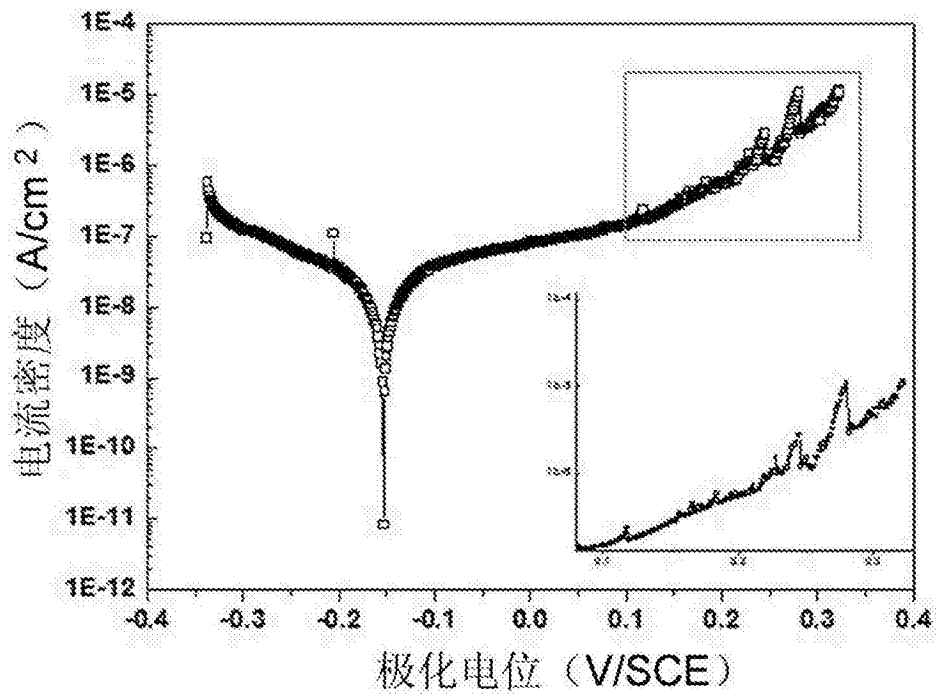


图 4

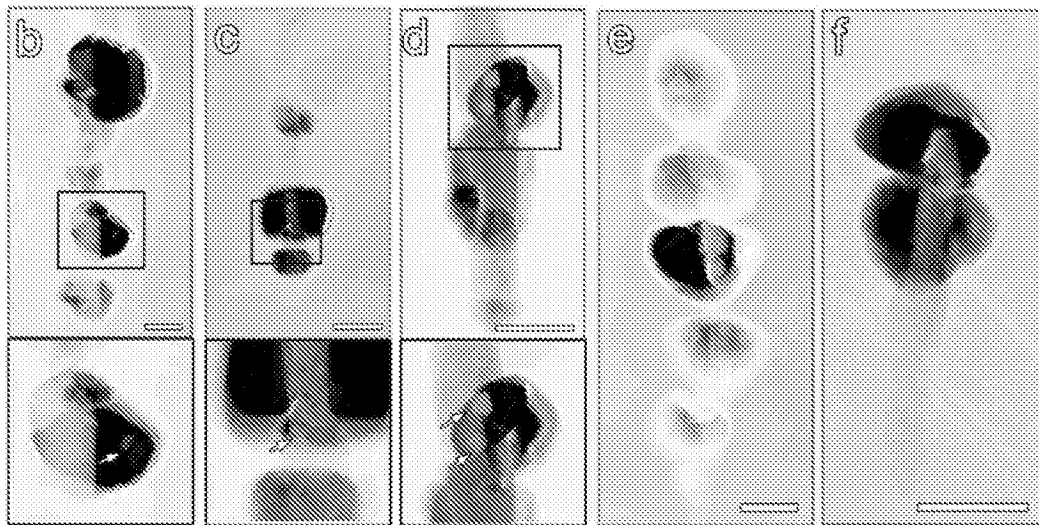


图 5