

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0245-05

LC4 铝合金在氯化钠溶液中的孔蚀特征^①

曹发和¹, 程英亮¹, 张 昭¹, 张鉴清^{1, 2}, 王建明¹, 曹楚南^{1, 2}

(1. 浙江大学 化学系, 杭州 310027; 2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

[摘 要] LC4 铝合金在 2.0% NaCl 溶液中发生局部腐蚀的过程中, 电位噪声的谱功率密度 (SPD) 曲线具有相同的特征, 即在极低频下为白噪声, 随着频率的升高逐渐转化为 $1/f^\alpha$ 噪声, 相应于一个噪声信号波, 有一个腐蚀孔出现。在孔蚀诱导期, 白噪声水平升高, 截止频率增大, SPD 曲线的倾斜段直线斜率小于 $-25\text{dB}_v/\text{Hz}$, 且趋于增大。孔蚀发生后, 上述 3 个参量则各自朝着上述方向的逆方向变化。实验发现, 孔蚀参数 S_E 和 S_G 可以正确的表征孔蚀的发生、发展及材料的均匀腐蚀。阻抗测量结果表明: 孔电阻在刚开始浸泡时较大, 随后减少渐趋于平稳, 最后孔电阻又升高。这是因为随着浸泡时间的增加, 孔面积渐渐增大, 浸泡 650 00 min 时, 孔电阻有所上升, 可能是由于母孔内子孔的形成所致。产物电阻逐渐稳定上升, 表明腐蚀产物逐渐增多。

[关键词] LC4 铝合金; 孔蚀; 电化学噪声; 电化学阻抗谱; 等效电路

[中图分类号] O 646; TG 174.3

[文献标识码] A

在金属腐蚀过程中, 其本身的电化学状态变量 (如电极电位、外测电流密度) 的随机非平稳波动现象被定义为电化学噪声^[1]。电化学噪声主要分为热噪声、散粒噪声和闪烁噪声^[2~5]。热噪声和散粒噪声均为高斯型白噪声, 它们主要影响噪声频域谱的谱功率密度 (Spectral power density, SPD) 曲线地水平部分。闪烁噪声又称为 $1/f^\alpha$ 噪声, 主要影响 SPD 曲线的高频部分。电化学噪声的测量可以在恒电位极化条件下或在腐蚀电极的自腐蚀电位下进行, 测量时可以采用同种电极系统或异种电极系统。在腐蚀电极的自腐蚀电位下进行测量时, 其相对于其它传统的技术 (如低能电子衍射法 (LEED) 和俄歇电子能谱法 (AES)) 具有明显的优点。首先, 它是一种原位无损的监测技术, 在测量过程中无须施加可能改变腐蚀电极腐蚀状况的外界扰动; 其次, 它无须预先建立被测体系的电极过程模型; 第三, 它无须满足阻抗的 3 个基本条件; 最后, 检测设备简单, 且可以实现远距离检测。采用快速傅立叶变换^[6, 7] (FFT) 或最大熵值法^[8, 9] (MEM) 技术可以将 EN 的时域曲线转换为频域曲线, 即 SPD 曲线。Hladky 和 Dawson 在研究 Cu, Al 和低碳钢 (Fe) 在海水中的孔蚀情况时, 以及 Urchutu 等采用电化学噪声技术^[10, 11] 研究纯铝在几种不同条件下的孔蚀规律时, 指出可以用 SPD 曲线上的倾斜部分的斜率来判断材料发生孔蚀还是均匀腐蚀。曹楚南和林海潮

研究了几种不同牌号的钢铁及纯铝在含有 Cl^- 离子的中性介质中及硫酸体系中孔蚀过程的电化学噪声特征, 发现了 Cl^- 离子浓度与 SPD 曲线上截止频率 (f_c) 的关系, 认为可以利用电化学噪声先期预测孔蚀发生的倾向^[4]。然而, 由于 EN 信号的随机性和非平稳性的特点, 以及目前积累的 EN 数据尚不丰富, EN 信号与腐蚀金属电极的腐蚀现象的关系仍有待于进一步研究, 并且迄今为止尚未建立完整的电化学噪声体系。

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 方法对被测体系的扰动小, 且能获得较多的信息, 已广泛应用于电极过程动力学的机理研究^[12]。通过对电化学阻抗谱特征的分析, 可以建立合适的电极腐蚀过程 EIS 谱图的物理模型, 并用 Boukamp 分析软件对测试结果进行解析。

本文作者采用电化学噪声技术和电化学阻抗谱法, 并结合金相显微技术, 研究了超硬航空铝合金结构材料 LC4 在 2.0% (质量分数) NaCl 溶液中孔蚀过程的规律, 为进一步研究大气环境中薄液膜下该种材料的孔蚀特征奠定了一定的基础。

1 实验方法

实验采用市售柱型航空铝合金结构材料 LC4 作为研究电极, 其化学组成见表 1。实验前, 除研

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G19990650); 国家自然科学基金资助项目 (50071054)

[收稿日期] 2001-05-28; [修订日期] 2001-07-25

[作者简介] 曹发和 (1979-), 男, 博士。

究电极的一个圆截面留作工作面以外(18.857 4 mm²),其余部分均用环氧树脂密封。工作面依次经 500[#] ~ 2 000[#] 砂纸打磨,乔绒抛光,丙酮除油和有机物,去离子水清洗,然后在空气中自然干燥。实验溶液(1.5 L, 2.0% NaCl)采用去离子水和分析纯无水 NaCl 配制而成。用 NaOH 溶液调 pH 值到 7.00,备用。

表 1 铝合金 LC4 的化学组成(质量分数, %)

Table 1 Nominal composition of aluminum alloy LC4(mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al
6.05	2.30	1.70	0.40	0.175	< 0.50	< 0.50	Balance

1.1 电化学噪声

实验系统置于屏蔽箱中,以避免受功频的干扰。采用异种双电极系统测量铝电极的自腐蚀电位^[13, 14],参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。孤立的腐蚀金属电极的电位随机波动噪声经低频噪声(0.5dB_v)前置放大器(PARC113)放大1 000倍后输入CF-500型FFT分析仪(输入为0.1 V时,本底噪声-80dB_v),连续同时测量和贮存腐蚀电极的电压谱和谱噪声功率密度SPD曲线。CF-500型FFT分析仪是日本小野株式会社出品的双通道快速傅立叶变换分析仪,能同时贮存14条SPD曲线和14条电位-时间曲线,测量结果由CX-446 X-Y记录仪打印输出。实验装置如图1所示。

1.2 电化学阻抗谱法

实验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为Pt电极^[15]。在电极自腐蚀电位的情况下,采用电化学工作站(CHI600A)对体系进行阻抗测量。每一个阻抗重复测量5次,以确定被测体系的稳定性。阻抗测量在室温敞开的条件下进行,测量频率范围为10⁵~10⁻² Hz,其中高频段10⁵~5 Hz由锁相技术完成,低频部分由FFT技术完成,测量信号为幅值5 mV的正弦波。研究电

极和电解液采用上述实验方法制备。

每次测量结束后,用光学金相显微镜观察样品表面以确定表面形态的变化情况。

2 结果和讨论

2.1 电化学噪声分析

图2所示为腐蚀金属电极电位随时间的随机波动曲线,即时域谱。*a*部分为电极浸泡115 min后,刚刚出现频域谱时的电压波动曲线,此时,电压波动非常不明显。*b*部分为在孔蚀发生之前的时域谱,即在“闪烁”噪声出现之前的电极电位波动。结果表明,孔蚀发生之前,随着LC4铝合金在NaCl溶液中浸泡时间的增加,电极电位波动的幅值增大。其可能的原因是溶液中浸蚀性粒子(如Cl⁻, O₂等)在铝合金表面发生前置反应。*c*部分为发生孔蚀时的时域谱。此时,电极电位突然快速负移到一个极大值,然后按一定的指数规律逐渐正移,前者说明电极表面孔核的形成,后者则表面电极表面钝化膜的修复。*d*部分则为发生均匀腐蚀时的时域谱,由图可知,均匀腐蚀时,整个时域谱上电极电位都有微小的波动。

图3为上述的时域谱经过FFT转换后得到的频域谱。由图可知,在孔蚀诱导期,随着孔蚀的临近,谱功率密度(SPD)曲线的低频白噪声水平逐渐升高,截止频率增大,高频线性部分的斜率 k 大于-20dB/Hz,且趋于增大。孔蚀发生时,白噪声水平、截止频率和高频线性部分的斜率都趋于极大值。均匀腐蚀时,上述三者都有所回落。

一般而言,孔蚀主要是由于腐蚀金属的电极电位较电极表面形成钝化膜时的平衡电位负时,被破坏的表面钝化膜不能及时修复而造成的。本实验中,溶液中的浸蚀性粒子Cl⁻容易在电极/表面界面上发生选择性吸附,促进了钝性金属表面膜的局部开裂。同时,孔核形成时产生了阳极电流,也促进了钝化膜的修复。正是由于钝化膜的破坏和修

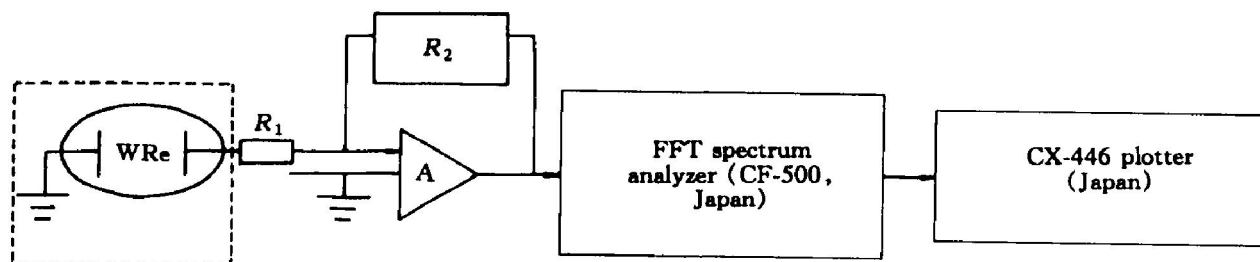


图1 噪声实验装置图

Fig. 1 Schematic of EN experiment

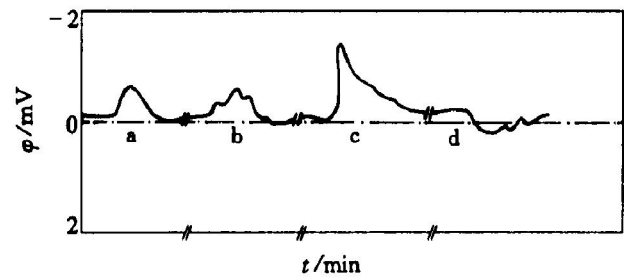


图 2 LC4 铝合金的时域谱曲线

Fig. 2 Potential-time records during test of LC4
a—115 min; b—354 min; c—3 008 min; d—3 357 min

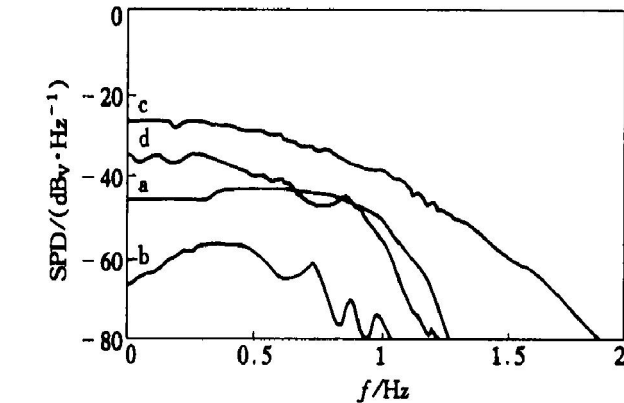


图 3 LC4 铝合金的频域谱曲线

Fig. 3 SPD curves corresponding to Fig. 2

复, 造成了时域谱上的电位波动。实验同时发现, 孔核的形成具有随机性和离散性。

孔蚀过程中, SPD 曲线的 3 个特征参数(白噪声水平 W , 截止频率 f_c 和 高频线性部分的斜率 k) 不能单独正确的表征孔蚀的强度和趋势。浙江大学张鉴清课题组基于因次分析法的原理, 推出两个参数 S_E 和 S_G :

$$S_E = f_c^2 \cdot k^{1/2} \tag{1}$$

$$S_G = W \cdot f_c^{-1} \cdot k^{-1} \tag{2}$$

表 2 列出了 NaCl 溶液中 LC4 铝合金腐蚀过程中 k , f_c , S_E , S_G 随时间的变化关系。由表 2 可知, LC4 点蚀时(曲线 c), 其 f_c 达到极大值。点蚀前和点蚀后, f_c 都较小。点蚀时的 k 达到极小值, 与文献吻合。点蚀发生时, S_E 达到极大值而 S_G 达到极小值。点蚀前和点蚀后, 两者都朝着相反的方向变化。由此, 我们可用 S_E 和 S_G 来判断点蚀的发生。

2.2 电化学阻抗分析

根据对 LC4 腐蚀过程和对阻抗的复平面图, 可提出如下的等效电路(图 4)。图中, R_s 为溶液电阻, C_m 为钝性氧化膜的双电层电容, R_m 为膜电

表 2 LC4 电化学噪声测试过程各参数的变化

Table 2 Parameters acquired during EN test of LC4				
Curve	$k/(dB_V \cdot Hz^{-1})$	f_c/Hz	S_E	S_G
a	- 43.57	0.24	1.59	4.41
b	- 26.2	0.15	0.77	14.02
c	- 20.37	1.9	8.58	0.84
d	- 31.13	0.2	1.12	6.18

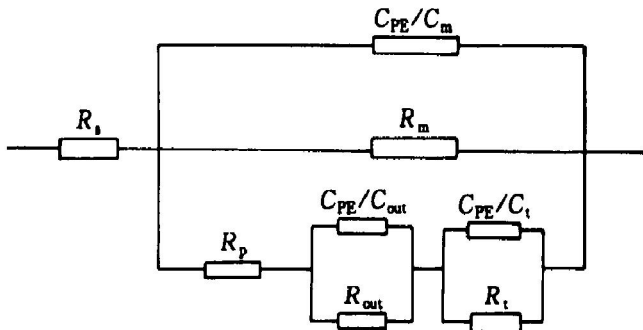


图 4 LC4 铝合金在中性 NaCl 溶液中的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit of LC4 in neutral sodium chloride solution

阻, R_p 为发生腐蚀时膜上形成的孔电阻, C_{out} 为腐蚀产物的双电层电容, R_{out} 为产物电阻, C_t 为反应体系的双电层电容, 而 R_t 为反应电阻。

依此等效电路, 用 Boukamp 软件对阻抗数据进行拟合。用该软件对 LC4 铝合金在 NaCl 溶液中自腐蚀电位下的阻抗特征进行了拟合, 其结果如表 3 所示。为了提高模拟结果的精确性, 我们对所有的电容元件都用恒相位角元件(C_{PE})来替换, 其中

$$C_{PE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \tag{3}$$

式中 当 $n = 0$ 时, Y_0 就相当于 $1/R$, 即阻抗为 R ; 当 $n = 1$ 时, Y_0 相当于 C , 此时, 阻抗为 $1/(j\omega C)$; 当 $n = -1$ 时, Y_0 相当于 $1/L$, 此时的阻抗为 $j\omega L$; 当 $n = 0.5$ 时, 即为 Warburg 阻抗。

图 5 和图 6 分别为浸泡 5 775 和 65 000 min 后的阻抗复平面图(解析结果见表 3)。两阻抗谱图的特征基本相似。浸泡 65 000 min 后, 阻抗的实部和虚部的数值都增加了许多, 且圆弧的半径增大。

由表 3 可知, 在浸泡的最初几天里, 钝性氧化膜的双电层电容逐渐减小, 浸泡的后期, 其双电层电容又有所回升, 而与此对应的弥散系数 n_m 的变化为先增大, 后减小。而孔电阻在刚开始浸泡时较大, 随后减少渐趋于平稳, 最后孔电阻又升高。上述结果表明, 开始时孔的面积很小, 随着浸泡时间

表 3 拟合结果

Table 3 Result of simulation

Immersion time/min	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_m / (10^{19} \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_m / (10^{-7} \text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_m	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{out} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{out} / (10^{-4} \text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_{out}	$R_i / (10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_i / (10^{-4} \text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_i
67	7.064 2	7.064 2	6.887 5	0.759 83	111.11	8.255 2	2.870 3	0.658 57	0.307 14	9.079 1	0.948 43
5 775	7.462 1	10.004	4.109 2	0.834 13	60.801	13.986	3.641 8	0.743 2	3.508 3	1.644 6	0.928 96
7 160	6.773 0	8.285 0	3.154 2	0.852 78	61.523	14.494	2.516 9	0.781 75	2.450 2	2.066 5	0.925 5
8 655	9.357 8	8.685 0	1.756 5	0.888 87	74.979	25.867	3.189 8	0.712 98	2.093 5	1.748 9	0.920 73
10 060	9.068 7	12.716	1.640 8	0.891 08	84.918	26.957	3.809 8	0.718 18	6.412 6	6.442 4	0.888 55
65 000	32.988	9.091 4	3.190 0	0.731 77	204.23	30.250	4.956 9	0.646 49	5.650 7	3.482 5	0.933 46

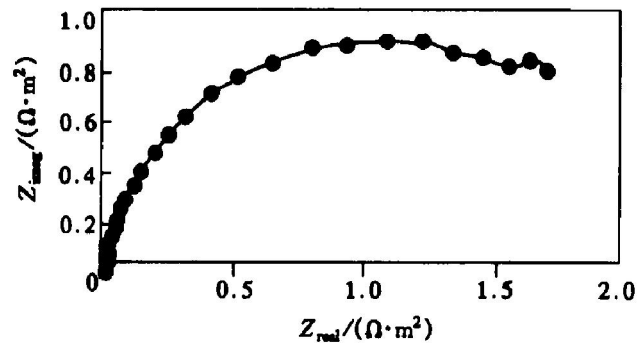


图 5 浸泡 5 775 min 后的 Nyquist 图
Fig. 5 Nyquist plot after immersion
time of 5 775 min

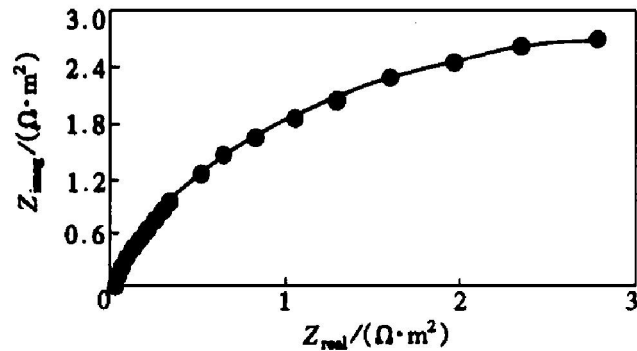


图 6 浸泡 65 000 min 后的 Nyquist 图
Fig. 6 Nyquist plot after immersion
time of 65 000 min

的增加,孔面积渐渐增大,浸泡 45 d 时,孔电阻有所上升,这可能是由于母孔内子孔的形成所致。产物电阻逐渐稳步上升,表明腐蚀产物逐渐增多。反应电阻在浸泡 5~6 d 时,其值达到最小。此时,整个反应较容易进行。

3 结论

1) SPD 曲线上 3 个特征参数:白噪声水平 W ,

截止频率 f_c 和高频线性部分的斜率 k ,不能单独正确的表征孔蚀的强度和趋势。而孔蚀参数 S_E 和 S_G 可以正确地判断孔蚀的强度和趋势。孔蚀时, S_E 大于 5 且 S_G 小于 1,孔蚀前和孔蚀后, S_E 减小而 S_G 增大。

2) EIS 实验中,孔电阻在刚开始浸泡时较大,随后减少渐趋于平稳,最后孔电阻又升高。这可能是由于母孔内子孔的形成所致。产物电阻逐渐稳步上升,表明腐蚀产物逐渐增多。

致谢

本文作者衷心感谢中国科学院金属研究所腐蚀与防护国家重点实验室林海潮研究员,李瑛、史志明和严川伟 3 位副研究员的无私帮助!

[REFERENCES]

[1] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, et al. Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction [J]. Corrosion, 1997, 53(11): 850– 868.

[2] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems [J]. Corrosion, 1995, 51(2): 131– 144.

[3] Leoal A, Dolecek V. Corrosion monitor system based on measurement and analysis of electrochemical noise [J]. Corrosion, 1995, 51(4): 295– 300.

[4] 曹楚南,常晓元),林海潮.孔蚀过程中的电化学噪声特征 [J].中国腐蚀与防护学报,1989,9(1): 21– 28.

CAO Chun-nan, CHANG Xiao-yuan, LIN Hai-chao. J Chinese Society of Corrosion and Protection, 1989, 9 (1): 21– 28.

[5] 王秉钧,孙学军,王少勇,等.现代通信系统原理 [M].天津:天津大学出版社,1999. 34– 38.

WANG Bing-jun, SUN Xue-jun, WANG Shao-yong, et al. Principles of Modern System of Telecommunication [M]. Tianjing: Tianjing University Press, 1999. 34–

- 38.
- [6] Gabrielli C, Keddam M. Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion [J]. *Corrosion*, 1992, 48(10): 794–811.
- [7] Cohen L. 时-频分析: 理论与应用 [M]. 白居宪译. 西安: 西安交通大学出版社, 1998. 3.
Cohen L. *Time-Frequency Analysis: Theory and Application* [M]. BAI Ju-xian transl. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998. 3.
- [8] Searson P C, Dawson J L. Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open circuit conditions [J]. *J Electrochem Soc*, 135(8): 1908–1905.
- [9] Lacoss R T. Data adaptive spectral analysis methods [J]. *Geophysics*, 1971, 36: 661–675.
- [10] Uruchurtu C J. Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum [J]. *Corrosion*, 1991, 47(6): 472–479.
- [11] Uruchurtu J C, Dawson J L. Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions [J]. *Corrosion*, 1987, 43: 19–25.
- [12] ZHANG Z, ZHANG J Q, SHAO H B, et al. Electrochemical studies of pitting corrosion on Al 2024-T3 in sodium chloride solution [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, (Accepted).
- [13] 张 昭, 张鉴清, 王建明, 等. 硫酸钠溶液中 2024-T3 铝合金孔蚀过程的电化学噪声特征 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 284–287.
ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, WANG Jian-ming, et al. Features of electrochemical noise during pitting corrosion of 2024-T3 aluminum alloy in 3.0% Na_2SO_4 solution [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 284–287.
- [14] ZHANG J Q, ZHANG Z, WANG J M, et al. Corrosion monitoring of LY12 in solution chloride with electrochemical noise technique [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 14(2): 91–96.
- [15] 宋诗哲, 唐子龙. 工业纯铝在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗分析 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1996, 16(2): 127–132.
SONG Shi-zhe, TANG Zi-long. An electrochemical impedance analysis on aluminum in 3.5% NaCl solution [J]. *J Chinese Society of corrosion and Protection*, 1996, 16(2): 127–132.

Features of electrochemical noise during pitting corrosion of LC4 aluminum alloy in 2.0% NaCl solution

CAO Fa-he¹, CHENG Ying-liang¹, ZHANG Zhao¹,

ZHANG Jian-qing^{1, 2}, WANG Jian-ming¹, CAO Chu-nan^{1, 2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The features of electrochemical noise (EN) of super-strength LC4 aluminum alloy in 2.0% NaCl solution during pitting corrosion were investigated. The results show that all the ENs observed are low frequency noises and the white noise (P_w) which is independent of frequency in the super low frequency domain and changes to the $1/f^\alpha$ noise with the increasing of frequency. Each pit on the surface of corroding electrode corresponds to sudden jump of electrode potential in time domain. During induced duration of pitting corrosion, the level of white noise and the value of cut-off frequency (f_c) increase with the increase of immersion time, while the absolute value of slope of SPD curve's linear part decreases. On the other hand, the above three parameters change in the opposite direction after a pot or a series pits are formed. Based on the EIS displays of LC4 aluminum alloy at various immersion time, one kinds of equivalent were proposed as their physical models. The relation between impedance characteristics and structure and properties of oxide film were discussed.

[Key words] LC4 aluminum alloy; pitting corrosion; electrochemical noise; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuit

(编辑 袁赛前)