

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0284-04

硫酸钠溶液中 2024-T3 铝合金孔蚀过程的电化学噪声特征^①

张 昭, 张鉴清, 王建明, 曹楚南

(浙江大学 化学系, 杭州 310027)

[摘 要] 高强度航空铝合金结构材料 2024-T3 在 3.0% (质量分数) Na_2SO_4 溶液中发生局部腐蚀的过程中, 电位噪声的谱功率密度 (SPD) 曲线都具有相同的特征, 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 -20 dBV/decade , 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。孔蚀时的 Hurst 指数 (H) 小于非孔蚀期的 Hurst 指数, 而孔蚀时的系统分维 (D) 则大于非孔蚀期的系统分维。

[关键词] 2024-T3 铝合金; 孔蚀; 电化学噪声

[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 (Electrochemical noise, 简称 EN)。一般而言, 电化学系统中的噪声可以分为 3 种类型, 即热效应噪声、散粒效应噪声和闪烁噪声^[1, 2]。其中前两者主要影响谱功率密度 (Spectral power density, 简称 SPD) 曲线中的白噪声水平 (P_w); 而闪烁噪声具有 $1/f^\alpha$ 的特征, 被认为是钝性金属表面膜层的破坏与修复的必然结果^[3, 4], 它主要影响 SPD 曲线的倾斜部分。

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。对电化学噪声数据的分析处理不仅有助于腐蚀电极过程的机理研究, 而且可用于腐蚀系统的远距离无损在线监测^[5, 6]。因此, 金属腐蚀科学工作者已开始关注电化学噪声的研究, 并已发现了一些有意义的事实。Uruchurtu 等采用电化学噪声技术检测了纯铝在几种不同条件下的孔蚀规律, 认为 SPD 曲线上倾斜部分的斜率小于 -20 dBV/decade 时纯铝发生孔蚀现象, 大于 -20 dBV/decade 时则发生均匀腐蚀^[7, 8]。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^[9]。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待进一步研究, 并且迄今为止仍未建立完整的电化学噪声体系。

本文作者采用电化学噪声技术, 并结合金相显微技术, 研究了 3.0% (质量分数) Na_2SO_4 溶液中高强度航空结构材料 2024-T3 铝合金孔蚀过程的规律, 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 2024-T3 (UNS A92024) 作为研究电极, 其化学组成见表 1。实验前, 除研究电极的一个圆截面留作工作面以外 ($S = 6.269 \text{ cm}^2$), 其余部分均用环氧树脂密封。工作面依次经 500[#] ~ 2000[#] 砂纸打磨, 乔绒抛光, 丙酮除油, 去离子水清洗, 然后在空气中自然干燥。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。实验溶液 (1.5 L, 3.0% Na_2SO_4) 采用去离子水和分析纯无水 Na_2SO_4 配制而成。

实验系统置于屏蔽箱中, 以避免受功频的干扰。孤立的腐蚀金属电极的电位随机波动噪声经低频噪声 ($< 0.5 \text{ dBV}$) 前置放大器 (PARC113) 放大 1000 倍后输入 CF-500 型 FFT 分析仪 (输入为 0.1 V 时, 本底噪声低于 -80 dBV), 连续同时测量和贮

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50071054); 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (G1999065001)

[收稿日期] 2000-07-19; [修订日期] 2000-10-31

[作者简介] 张 昭 (1969-), 男, 博士。

表 1 铝合金 2024-T3 的化学组成

Table 1 Nominal composition of aluminum alloy 2024-T3(%, mass fraction)

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Al
4.24	1.26	0.65	0.15	0.06	0.08	0.031	< 0.01	Balance

存腐蚀电极的噪声电压谱和谱噪声功率密度 SPD 曲线。CF-500 型 FFT 分析仪可以同时贮存 14 条 SPD 曲线和 14 条电位—时间曲线, 测量结果经 CX-446 函数记录仪打印输出。

每次 EN 测试后, 采用 400 倍金相显微镜检查试样表面, 寻求噪声波动与试样表面变化的关系。

2 实验结果与讨论

图 1(a) 为腐蚀金属电极电位随机波动的时域曲线。其中 A 区为系统的背底噪声水平, 其时域谱为一条连续平坦的曲线, 表明系统噪声对电极孔蚀噪声测量的影响可以忽略不计。图示结果表明, 孔蚀之前, 随着 2024-T3 铝合金在 Na₂SO₄ 溶液中浸泡时间的延长, 其电极电位波动的幅值依次增大, 这可能是由于侵蚀性粒子(如 SO₄²⁻, O₂ 等)在铝合金表面发生前置反应的结果(如吸附与解吸、铝合金表面的水化等)^[10]。图 1(b) 中的 B, C, D 3 条 SPD 曲线分别对应于图 1(a) 中 B, C, D 3 个时间段的电位噪声, 其中相应于图 1(a) 中 A 区电位噪声的 SPD 曲线没有画出, 这是因为系统背底噪声低于 -80 dB_V 的缘故。从图 1(b) 可以看出: 在孔蚀诱导期, 随着孔蚀的临近, 频域谱中 SPD 曲线的白噪声水平升高, 截止频率增大, 曲线倾斜部分的斜率小于 -20 dB_V/decade, 且趋于增大(除曲线 B 的噪声水平很低而发生奇异外)。

图 2 为孔蚀时腐蚀电极的电位噪声的时域谱与

频域谱曲线。从图 2(a) 可以看出: 腐蚀金属电极发生孔蚀时, 电极电位突然快速负移至某一极大值, 然后按某种指数规律逐渐正移, 前者表明电极表面孔核的形成, 后者表明电极表面钝化膜的修复。一般而言, 孔蚀主要起源于腐蚀金属电极电位较电极表面形成钝化膜时的平衡电位更负, 以至于破坏的表面钝化膜不能及时修复而造成的。由于腐蚀介质中含有的 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 等活性粒子极易在电极/溶液界面上发生选择性吸附, 以及腐蚀基体本身含有的杂质相之间的平衡电位存在着差别, 从而加剧了腐蚀金属电极表面性状的差异性, 促进了钝性金属表面膜的局部开裂。因此, 当腐蚀电极处于上述情况下, 孔蚀现象更易于发生。孔核形成时产生了阳极电流, 其中的一部分以无用功的形式耗散了, 另一部分用于孔核处钝化膜的修补, 正是由于腐蚀金属电极表面膜的破坏与修复, 引起了腐蚀金属电极电位的波动, 从而导致了“闪烁”噪声的产生。比较图 1(b) 与图 2(b) 中的 SPD 曲线可以看出: 孔蚀发生时, 白噪声水平明显升高, 截止频率明显增大, SPD 曲线中倾斜部分的斜率明显变正(即绝对值变小)。同时, 图 2(b) 中的 SPD 曲线与频率轴的夹角 θ(接近 20°) 明显小于非孔蚀时 SPD 曲线与频率轴之间的夹角。这说明在孔蚀期, 1/f^α 噪声的频率指数 α 值明显小于非孔蚀时的 α 值。根据分维布朗运动模型^[4], 此时随机离散的电位时间序列的 Hurst 指数 H、频率指数 α 及分维 D 之间存在下列关系:

$$H = (\alpha - 1) / 2, \quad D = 2 - H \quad (0 < H < 1)$$

因此, 孔蚀时的 Hurst 指数小于非孔蚀期的 Hurst 指数, 而孔蚀时系统的分维 D 则明显大于非孔蚀时系统的分维。这说明可以根据孔蚀过程中 SPD 曲线与频率轴之间的夹角的大小来反演出腐蚀金属

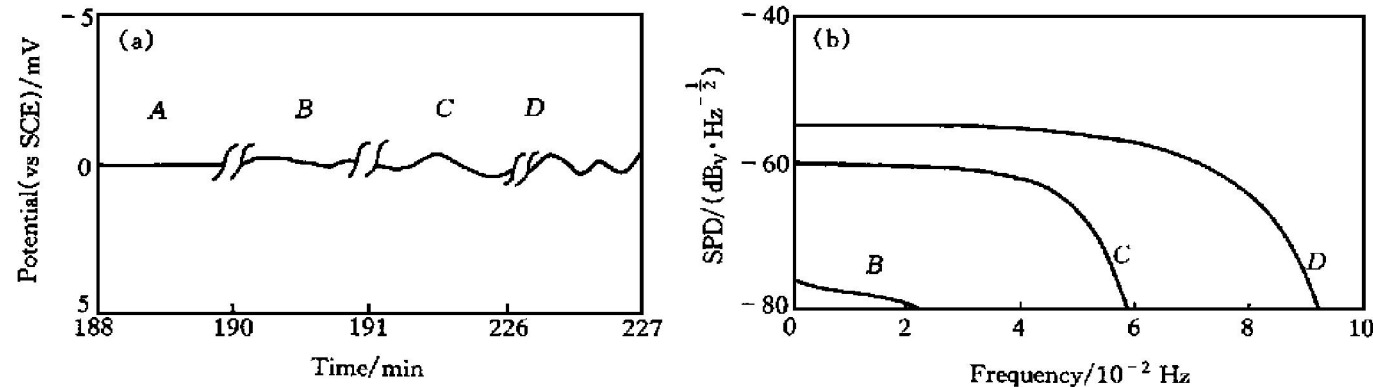


图 1 孔蚀诱导期铝合金 2024-T3 的电位噪声曲线(a) 及电位噪声的谱功率密度曲线(b)

Fig. 1 Potential—time records (a) and SPD plots (b) of 2024-T3 aluminum alloy during induced duration of pitting corrosion

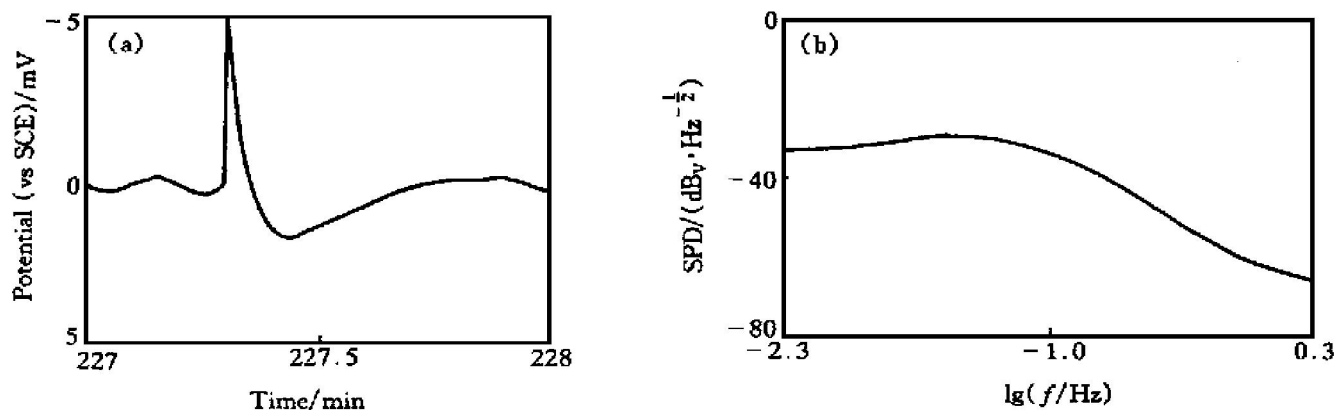


图 2 孔蚀时铝合金 2024-T3 的时域谱曲线(a)和频域谱曲线(b)

Fig. 2 EN plot (a) and SPD plot (b) of aluminum alloy 2024-T3 during pitting corrosion

电极的腐蚀信息。

孔核形成后,一旦一些孔核发展成为稳定的蚀孔或进一步与邻近的蚀孔合并成大的蚀斑或蚀坑后,金属的阳极溶解主要集中在孔内活化表面上进行,此时,受到它们阴极保护的其余表面上流过钝化膜的阳极溶解电流下降;另一方面,如果通过钝化膜的阳极电流增大至能完全修复局部破裂的钝化膜,此时也将导致阳极电流下降。上述两种情况均能导致 SPD 曲线的白噪声水平(P_w)、截止频率(f_c)及其倾斜部分的斜率(k)的变化方向恰好与孔蚀诱导期各自的变化方向相反。图 3 描述了孔蚀前后上述 3 种参量的变化情况(时间为 180 min 和 227 min 时分别发生了孔蚀现象),并且说明:可以根据上述三个参数(P_w , f_c , k)值的大小来评估腐蚀电极发生孔蚀的情况。

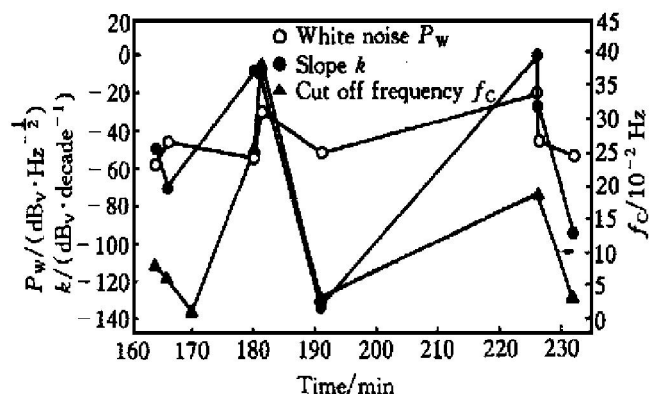


图 3 白噪声水平(P_w)、截止频率(f_c)及 SPD 曲线斜率(k)与时间的关系

Fig. 3 Dependence of P_w , f_c and k on time

3 结论

1) 铝合金 2024-T3 发生孔蚀过程中, 电位噪声的谱功率密度 SPD 曲线都具有相同的特征, 即在极低频下为白噪声, 随着频率的升高逐渐转化为 $1/f$ 噪声。相应于一个噪声信号波, 有一个腐蚀孔

出现。

2) 在孔蚀诱导期, 随着孔蚀的临近, 频域谱中 SPD 曲线的白噪声水平升高, 截止频率增大, 倾斜部分的斜率小于 $-20 \text{ dB}_V/\text{decade}$, 且趋于增大。

3) 孔蚀时的 Hurst 指数小于非孔蚀期的 Hurst 指数, 而孔蚀时的系统分维则大于非孔蚀期的系统分维, 从而可以根据随机离散的电位时间序列的 Hurst 指数(H)和系统分维(D)的大小来推求出腐蚀金属电极的腐蚀信息。

4) 孔蚀发生后, SPD 曲线的白噪声水平、截止频率及其倾斜部分斜率的变化方向恰好与孔蚀诱导期各自的变化方向相反。

致谢

作者衷心感谢中国科学院金属研究所国家腐蚀与防护重点实验室林海潮研究员和史志明副研究员的帮助。

[REFERENCES]

- [1] Bertocci U and Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems [J]. Corrosion, 1995, 51(2): 131 - 144.
- [2] Leod A and Dolecek V. Measurement and analysis of electrochemical noise [J]. Corrosion, 1995, 51(4): 295 - 300.
- [3] LIN Haichao(林海潮) and CAO Chunan(曹楚南). 孔蚀过程中的电化学噪声的研究 [J]. J Chinese Society of Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1986, 6(2): 141- 148.
- [4] Roberge P R. Analysis of spontaneous electrochemical noise for corrosion studies [J]. J Appl Electrochem, 1993, 23: 1223- 1231.
- [5] Xiao H, Han L T, Lee C C, et al. Collection of electrochemical impedance and noise data for polymer-coated

- steel from remote test sites [J]. Corrosion, 1997, 53 (5): 412– 422.
- [6] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, et al. Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction [J]. Corrosion, 1997, 53(11): 860– 867.
- [7] Uruchurtu J C and Dawson J L. Noise analysis of pure aluminum under different pitting corrosions [J]. Corrosion, 1987, 43(1): 19– 25.
- [8] Uruchurtu C J. Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum [J]. Corrosion, 1991, 47 (6): 472– 479.
- [9] CAO Chu-nan(曹楚南), CHANG Xiao-yuan(常晓元) and LIN Hai-chao(林海潮). 孔蚀过程中的电化学噪声特征 [J]. J Chinese Society of Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 1989, 9(1): 21– 28.
- [10] SONG Shi-zhe(宋诗哲) and TANG Zi-long(唐子龙). 工业纯铝在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗分析 [J]. J Chinese Society of Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 1996, 16(2): 127– 132.

Features of electrochemical noise during pitting corrosion of 2024-T3 aluminum alloy in 3.0% Na_2SO_4 solution

ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, WANG Jian-ming, CAO Chu-nan
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] The features of electrochemical noise (EN) of high-strength 2024-T3 aluminum alloy in 3.0% (mass fraction) Na_2SO_4 solution during pitting corrosion have been investigated. The results show that all the EN observed are low frequency noises and the white noise (P_W) which is independent of frequency in the superlow frequency domain and changes to the $1/f$ noise with the increasing of frequency. Each pit on the surface of corroding electrode corresponds to a 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 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 pit or a series pits are formed. When a pit is generating the Hurst index is much smaller than that of before or after a pit is formed. Therefore, it is possible to infer the useful information of a corroding electrode according to the value of Hurst index.

[Key words] 2024-T3 aluminum alloy; pitting corrosion; electrochemical noise

(编辑 吴家泉)