

2024-T351 铝合金在酸性 NaCl 溶液中 SCC 行为的电化学噪声检测

生海¹,董超芳¹,杨志炜²,肖葵¹,崔中雨¹,李晓刚¹

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心教育部腐蚀与防护重点实验室,北京 100083
2. 中国石油新疆油田分公司油气储运公司,新疆克拉玛依 834000

摘要 采用电化学噪声技术对 2024-T351 铝合金在酸性 NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂过程进行检测,并通过对电流噪声信号进行时域和频域分析,研究裂纹尖端腐蚀行为以及裂纹萌生和扩展过程的电化学噪声特征,并得出裂纹扩展的判断依据。结果表明,在浸泡初期,电流噪声时频谱中的振幅较小,能量主要集中于高频段,表明电极表面主要发生了膜破裂-再钝化等快反应过程,裂纹处于萌生阶段。随着浸泡时间的增加,电流噪声中出现特征峰。此时,低频段能量逐渐增加,表明裂纹进入扩展阶段。通过对电流噪声信号进行小波分解,可以区分应力腐蚀开裂过程中裂纹萌生和扩展的不同阶段。

关键词 2024-T351 铝合金;应力腐蚀开裂;电化学噪声;慢应变速率拉伸

中图分类号 TG174.3,O646.6

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.10.001

Electrochemical Noise Detection for SCC Behavior for 2024-T351 Aluminium Alloy in Acid NaCl Solution

SHENG Hai¹, DONG Chaofang¹, YANG Zhiwei², XIAO Kui¹, CUI Zhongyu¹, LI Xiaogang¹

1. Key Laboratory of Corrosion and Protection, Ministry of Education of China, Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China
2. Oil and Gas Storage and Transportation Company, PetroChina Xinjiang Oil Company, Karamay 834000, Xinjiang Uygur Autonomous Region, China

Abstract The stress corrosion cracking (SCC) behavior of 2024-T351 aluminium alloy in acid NaCl solution was studied by using the electrochemical noise technique. The electrochemical noise signal was recorded during the immersion test of the Wedge Opening Loading (WOL) specimen in the Zero Resistance Ammeter (ZRA) mode. The characteristic parameters were analyzed in time and frequency domains, respectively. The results indicate that SCC process of AA2024-T351 is not continuous. The current noise could be used to analyze the nucleation and propagation processes of SCC. During the nucleation period of SCC, the transient peaks could be observed, which was characterized by the small fluctuation amplitude of the current noise. This implies that the alternating film rupture and re-passivation process is dominant on the specimen surface. With the immersion time increasing, the characteristic peaks are observed. It is indicated that the crack propagation occurs. Meanwhile, the amplitude of the characteristic peaks increases and the periodic character could also be observed. The wavelet decomposition provides a strong tool to distinguish the nucleation and propagation processes of SCC according to the different current energy distribution.

Keywords 2024-T351 aluminium alloy; stress corrosion cracking; electrochemical noise; slow strain rate testing

0 前言

电化学噪声 (Electrochemical Noise, EN) 测量技术通过检

测腐蚀体系中电位或电流的自发性波动研究电极表面的腐蚀过程和腐蚀机制^[1]。这是一种原位、无损、无干扰的电极检

收稿日期: 2012-03-07;修回日期: 2012-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51131005); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (FRF-BR-10-037B)

作者简介: 生海, 博士研究生, 研究方向为腐蚀与防护, 电子信箱: shenghai_ustb@yahoo.cn; 李晓刚 (通信作者), 教授, 研究方向为材料腐蚀防护系统工程, 电子信箱: lixiaogang99@263.net

测方法,是现今电化学测试研究领域的前沿^[2]。近年来,电化学噪声技术被广泛应用在材料腐蚀与防护领域的研究工作中^[3-5]。Roberge^[6]对 2024-T3 铝合金薄板在 3%NaCl 溶液中发生自腐蚀过程的电化学噪声信号进行检测,并对不同的信号分析技术进行研究。Breslin 等^[7]采用电化学噪声技术对纯铝在酸性溶液中的点蚀行为进行研究。结果表明,对电流信号的频域分析结果与相同条件下的电化学阻抗谱分析结果相一致,噪声电阻与波特图中频率为零时的阻抗值之间具有较好的对应关系。Sánchez-Amaya 等^[8]利用电化学噪声技术和金相分析方法研究了不同热处理制度对 AA2024 和 AA7075 铝合金晶间腐蚀敏感性的影响。结果表明,噪声电阻可作为区别不同晶间腐蚀敏感性的有效参数。但由于高强铝合金在腐蚀性介质中具有较强的活性和局部腐蚀特征,因此特征电量和特征频率这两个参数不适用于评价铝合金晶间腐蚀的敏感性。可见,对腐蚀体系中的电化学噪声信号进行收集、处理和分析,有助于研究和认识腐蚀反应的进行过程和机制。但目前,电化学噪声技术在应力腐蚀开裂过程中的研究工作尚处于起步阶段^[9]。采用电化学噪声技术对应力腐蚀开裂

(Stress Corrosion Cracking, SCC)过程的公开报道较少。Liu 等^[10]研究了不同拉伸应力对 AA7075-T76 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中电化学噪声的影响规律。结果表明,随着外加应力的增加,铝合金与溶液界面双电层的形成时间逐渐缩短。但在恒载荷条件下,电位噪声的波动幅度随浸泡时间的增加而降低。

本工作采用电化学噪声技术并结合慢应变速率拉伸 (SSRT) 试验,研究 2024-T351 铝合金在酸性 NaCl 溶液中应力腐蚀开裂过程中电化学噪声的特征和变化规律,并利用时域分析、频域分析以及小波分析等方法分析讨论 2024-T351 铝合金在酸性溶液中应力腐蚀开裂过程的动态特征。

1 试验

1.1 材料与溶液

本工作所用材料为 2024-T351 铝合金,其化学成分(质量分数)如表 1 所示。试验介质为酸性 NaCl 溶液,由分析纯 NaCl 及去离子水(0.054 μ S/cm)配置,浓度 0.6mol/L,并用 5% 盐酸将 pH 值分别调节为 3。实验温度为室温。

表 1 实验用 2024-T351 铝合金化学成分(单位:wt%)

Table 1 Chemical compositions of tested 2024-T351 aluminium alloy (unit: wt%)

Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Ti	Cr	Al
3.8—4.9	1.2—1.8	0.3—0.9	≤0.5	≤0.5	≤0.25	≤0.15	≤0.1	余量

1.2 慢应变速率拉伸试验

慢应变速率拉伸试验在 LETRY WDML-3 型微机控制慢拉伸试验机上进行。拉伸试样根据 GB/T 15970 制备,具体尺寸如图 1 所示。用水砂纸将试样工作面依次打磨至 1000 号,水洗后丙酮除油,经去离子水清洗后吹干存放备用。拉伸试样与夹具连接部分用硅胶密封,只将标距范围内的试样暴露于溶液中。实验前,拉伸试样在(500±20)N 的载荷条件下预拉伸 12h。以 1×10⁻⁶s⁻¹ 的应变速率进行拉伸试验。

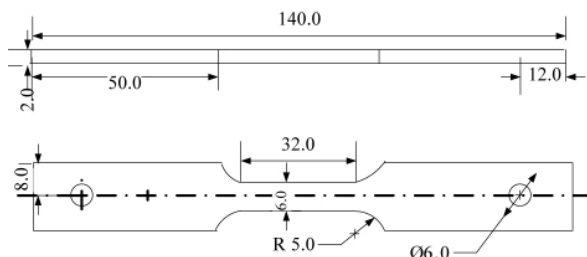


图 1 慢应变速率拉伸试样示意(单位:mm)

Fig. 1 Schematic diagram of SSRT specimens, with all dimensions in mm

1.3 电化学噪声测试

电化学噪声测试使用楔形张开加载(WOL)预裂纹试样,依据 GB 12445.3—1990 制备,各尺寸如图 2 所示,试样厚度为 12mm。用水砂纸将试样工作面依次打磨至 1000 号,水洗后丙酮除油,经去离子水清洗后吹干存放备用。WOL 试样通

过螺栓加载至恒定开口位移。螺栓及其与试样接触部分用硅胶密封,以防止螺栓和试样之间发生电偶腐蚀和缝隙腐蚀。实验前,将 WOL 试样在干燥皿中静置 24h,以便硅胶固化,并消除蠕变的影响。

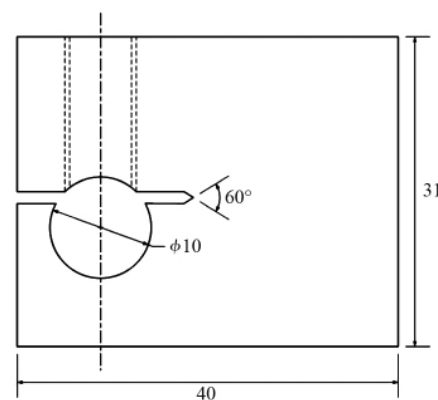


图 2 楔形张开加载预裂纹试样示意(单位:mm)

Fig. 2 Schematic diagram of pre-cracked wedge-open loading specimens, with all dimensions in mm

采用 Princeton 公司的 PARstat2273 电化学工作站进行电化学噪声测量。实验采用三电极体系,其中工作电极为 2024-T351 铝合金 WOL 试样,对电极为同种材料的标准电化学试样,其表面处理过程与 WOL 试样完全相同,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将测试系统置于接地的铜质法拉第笼内以屏蔽外部电磁干扰。采样时间间隔为 0.25s。

2 结果与讨论

2.1 慢应变速率拉伸试验

图3所示为2024-T351铝合金在空气和试验介质中的拉伸曲线。由图可知,试样在酸性NaCl溶液中的抗拉强度和延伸率较其在空气中的明显降低。这说明,2024-T351铝合金在酸性NaCl溶液中对应力腐蚀开裂具有一定的敏感性。

2.2 电化学噪声时域分析

对于电化学噪声信号,在数据处理分析之前要对噪声信号进行预处理,以消除直流漂移的影响。多项式拟合法是一种原理较为简单而且比较容易实现的消除直流漂移的方法^[11]。为保证拟合结果具有实际意义,而且有效的保留低频信号,本文采用5次多项式对测得的电化学噪声信号进行拟合。图4

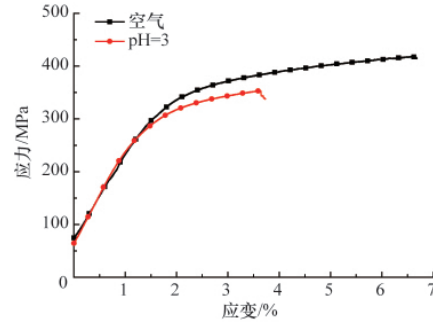


图3 2024-T351 铝合金在空气和酸性 NaCl 溶液中的拉伸曲线

Fig. 3 SSRT tensile curves of 2024-T351 stressed in air and in acid NaCl solution

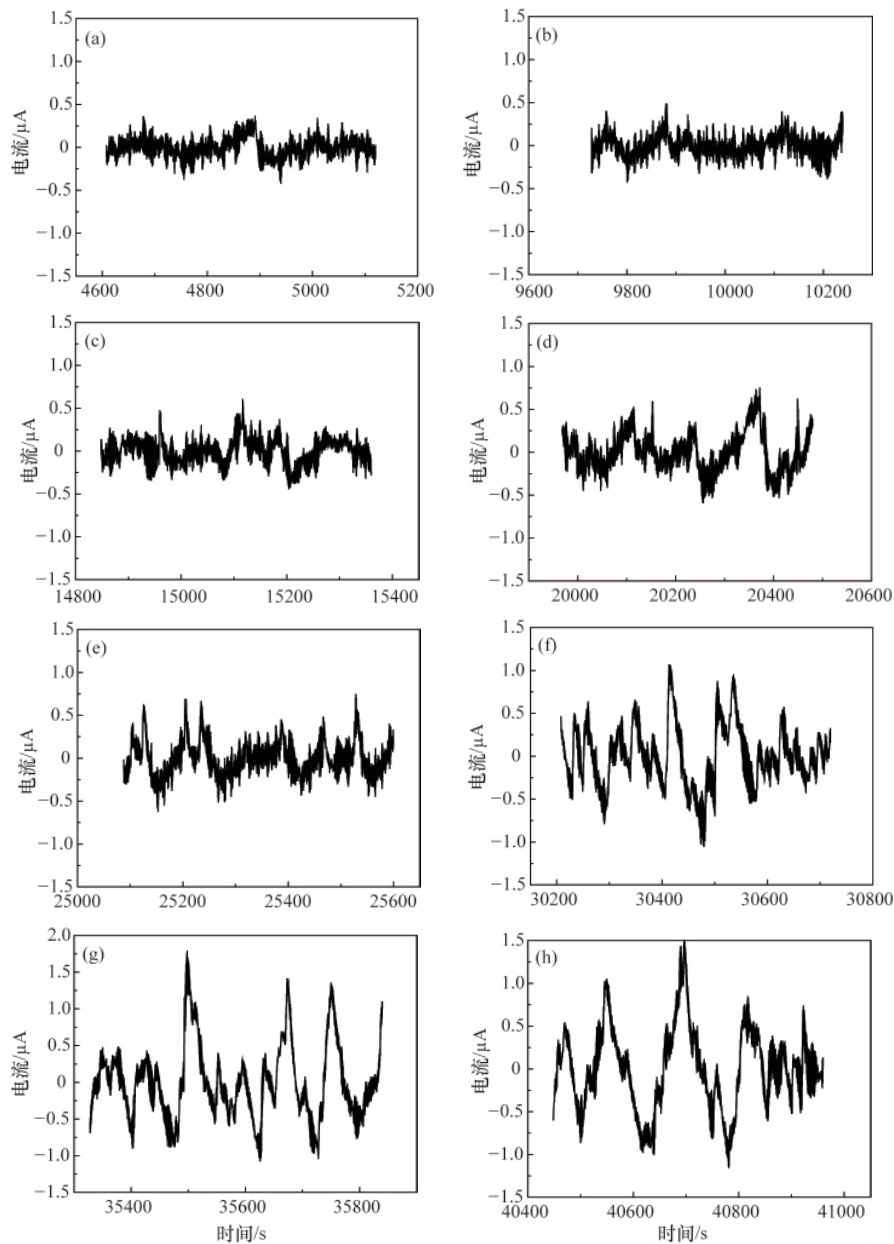


图4 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中的电流噪声时域谱线

Fig. 4 Current time spectrum of 2024-T351 WOL specimen in acid NaCl solution

所示为 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中消除直流漂移后的电流噪声时域谱。可见,消除直流漂移后,噪声数据在零值附近波动。由图可知,在浸泡初期,电流噪声信号振幅较小,但频率很高,出现典型的暂态峰(如图 4(a)和图 4(b)所示)。

对于钝性金属而言,这种暂态峰的出现被认为是试样表面交替出现快速的“膜破裂-再钝化”过程的必然结果^[9]。由此可知,此时裂纹尚未扩展,仍处于裂纹孕育期。随着浸泡时间的延长,电流噪声时域谱中出现明显的特征峰,而且其强度逐渐增加(如图 4(c)—图 4(g)所示)。

由噪声信号的波动形式以及振动幅度的变化可以判断腐蚀过程发生了相应的改变。这就说明,在以上谱线所对应的时间段内,裂纹进入扩展阶段。随着浸泡时间的进一步增加,电流噪声特征峰的强度减弱(如图 4(h)所示),裂纹扩展过程受阻。

噪声电阻是目前电化学噪声时域分析中应用最普遍的噪声指标之一,可根据式(1)进行计算:

$$R_n = \frac{S_E}{S_I} \quad (1)$$

其中, R_n 为噪声电阻, S_E 和 S_I 分别为电位噪声和电流噪声的标准偏差。

研究发现, R_n 与极化电阻 R_p 之间具有可比性。在很多情况下, R_n 的数值与腐蚀体系中的腐蚀速率之间呈正比,即 R_n 越大,腐蚀速率越小,反之亦然。即可通过噪声电阻 R_n 反应出腐蚀速率的变化情况,因此受到研究者重视。

图 5 为 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中噪声电阻随时间的变化情况。在浸泡初期,噪声电阻出现较大的异常值,这是由于试样刚进入溶液中尚未达到平衡状态,电位与电流的变化较为剧烈所致。随着浸泡时间的延长,体系进入稳定状态,噪声电阻随浸泡时间的延长逐渐降低。

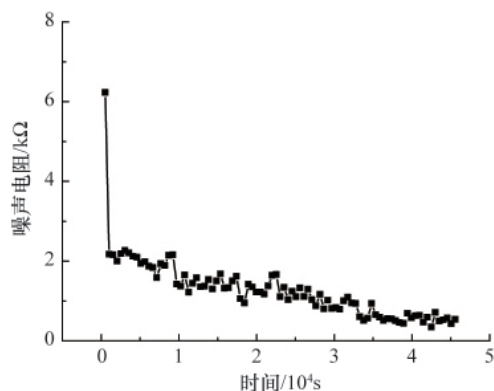


图 5 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中的噪声电阻变化规律

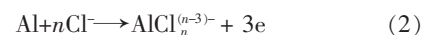
Fig. 5 Noise resistance of 2024-T351 WOL specimen in acid NaCl solution

由此可知,在酸性 NaCl 溶液中,2024-T351 铝合金裂尖区域的腐蚀速率随浸泡时间的增加而逐渐加剧。这与图 4 中显示电流噪声信号的变化规律一致。

2.3 电化学噪声频域分析

对图 4 中不同时间段 a—h 的电流噪声进行快速傅里叶变换(FFT),获得功率谱密度(PSD)曲线。图 6 为 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 PSD 曲线及其经过平滑处理后的结果。表 2 所示为电流噪声信号的频域特征值,其中 W_L 为低频白噪声水平, k 为高频段斜率, f_c 为转折频率,即低频白噪声水平段与高频段交点所对应的频率。

由图 6 和表 2 可知,斜率 k 可作为判断 2024-T351 铝合金裂尖尖端腐蚀行为的依据^[12]。浸泡初期, k 值接近-2。在该时间段内,试样表面氧化膜仍具有一定的保护作用,裂纹尖端区域内仍发生膜破裂-再钝化的腐蚀过程^[7,13]。但随着浸泡时间的延长,高频斜率逐渐增加, k 值接近-4。这说明裂纹尖端的电流噪声信号不再是瞬时产生,而是通过线性或者指数形式缓慢形成电流峰,然后随时间呈指数衰减^[14]。这是因为在酸性 NaCl 溶液中,铝合金表面的氧化膜难以稳定存在。随着浸泡时间的延长,氧化膜逐渐溶解,不再对基体合金具有保护作用。此时,2024-T351 铝合金裂尖尖端的腐蚀行为不再遵循膜破裂机制。在酸性溶液中,基体铝合金直接与溶液接触并发生腐蚀反应,形成不同形式的络合物,其反应过程如式(2)所示:



这些腐蚀产物在试样表面及裂纹尖端堆积,对腐蚀过程具有一定的阻碍作用。但在裂尖应力场的作用下,这种阻碍作用逐渐减弱,新鲜的铝合金基体暴露于溶液中,从而引起电流信号的缓慢增加。随着新鲜金属表面腐蚀过程的进行,不断有新的络合物生成,阻碍腐蚀过程的进一步进行,从而导致电流信号的衰减。

2.4 小波分析

小波变换分析方法是傅里叶方法的发展和延拓,它具有多分辨率特点,适用于提取正常信号中的瞬态信息及其成分^[15]。图 7 给出了 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中对应于图 4 的不同时间段 a—h 的电流噪声的小波能量分布情况,其中对不同时间段的电流噪声信号进行 8 层离散小波能量分析,图中所示为不同时间段电流噪声的各层小波细节(D_1 — D_8)及第 8 层概貌(S_8)。

由图 7 可以看出,浸泡初期的能量主要集中于频率较高的 D_1 段,试样表面的电极过程以快速的膜破裂-再钝化反应为主,说明裂纹仍处于萌生阶段。随着浸泡时间的延长,频率较低的 D_7 段和 D_8 段的能量整体呈现增大趋势,即裂纹进入扩展阶段。这一变化规律与图 4 所示的电流噪声特征相符。由此可见,根据电流噪声的小波能量变化可以确定 SCC 过程中裂纹萌生和扩展的不同阶段。

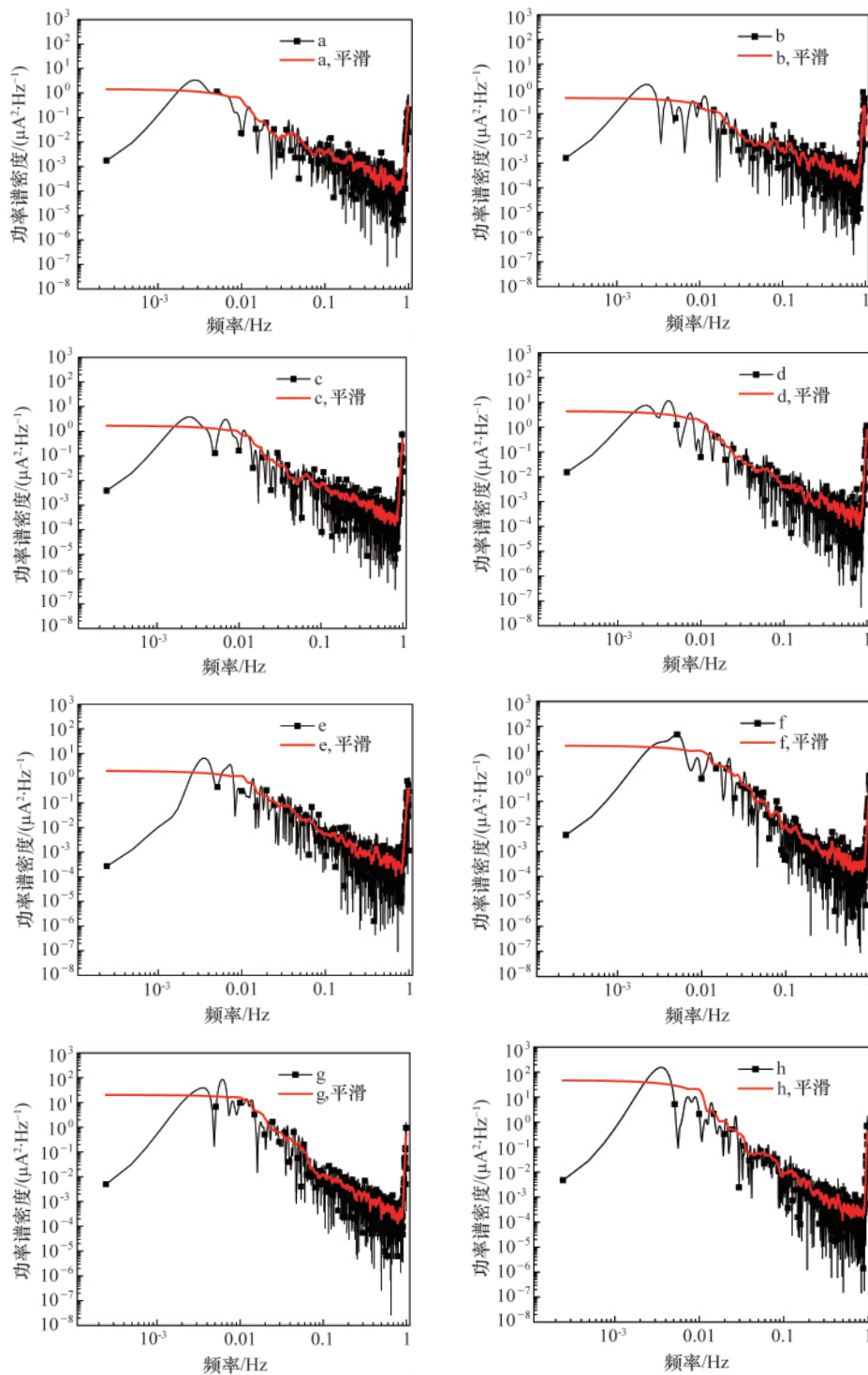


图 6 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中电流噪声 PSD 谱线随时间变化规律
Fig. 6 Current noise PSD of 2024-T351 WOL specimen in acid NaCl solution

3 结论

本文以 2024-T351 铝合金在酸性 NaCl 溶液中的 SCC 过程为研究对象,通过测量 WOL 试样的电化学信号,并采用时域分析、频域分析和小波分析等方法研究并讨论了裂纹扩展过程中电流噪声的特征和变化规律,得出结论如下:

(1) 采用电化学噪声技术对 2024-T351 铝合金 WOL 试

样在酸性 NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂行为进行研究。浸泡初期,电流噪声信号以特征峰为主,PSD 谱中斜率接近-2,裂纹处于萌生阶段。随着浸泡时间的增加,电流噪声逐渐出现特征峰,PSD 谱中斜率接近-4,裂纹进入扩展阶段。

(2) 通过对电流噪声信号进行小波分解,可以区分 SCC 过程中裂纹萌生和扩展的不同阶段。裂纹萌生过程中,能量

表 2 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中电流噪声 PSD 谱线的特征参数

Table 2 Parameters from current PSD of 2024-T351 WOL specimen in acid NaCl solution

时间段	$W_1/(\mu A^2 \cdot Hz^{-1})$	$k/(\lg(PSD)/10)$	f_c/Hz
a	1.43	-1.98	0.0098
b	0.43	-2.16	0.0097
c	1.67	-2.73	0.010
d	4.38	-2.95	0.011
e	2.0	-2.19	0.012
f	16.7	-3.03	0.012
g	20.5	-3.27	0.013
h	47.0	-3.56	0.014

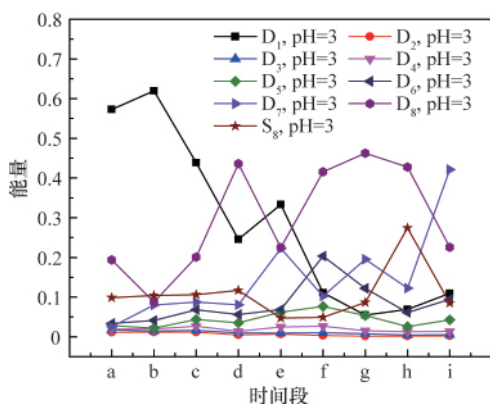


图 7 2024-T351 铝合金 WOL 试样在酸性 NaCl 溶液中的能量分布随时间的变化

Fig. 7 Energy distribution vs time plots of 2024-T351 WOL specimen in acid NaCl solution

主要集中在高频段,而当裂纹扩展时,低频能量逐渐增加。

参考文献 (References)

[1] 张鉴清, 张昭, 王建国, 等. 电化学噪声的分析与应用 I. 电化学噪声的分析原理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(5): 310-320.
Zhang Jianqing, Zhang Zhao, Wang Jianming, et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2001, 21(5): 310-320.

[2] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems[J].

Corrosion, 1995, 51(2): 131-144.

[3] Klapper H S, Goellner J, Heyn A. The influence of the cathodic process on the interpretation of electrochemical noise signals arising from pitting corrosion of stainless steels [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52 (4): 1362-1372.

[4] Curioni M, Cottis R A, Di Natale M, et al. Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(18): 6318-6329.

[5] Kim J J. Interpretation of Electrochemical noise by wavelet transform and fractal analysis[J]. *Metals and Materials International*, 2011, 17(5): 777-782.

[6] Roberge P R. Analysis of spontaneous electrochemical noise for corrosion studies [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23 (12): 1223-1231.

[7] Breslin C B, Rudd A L. Activation of pure Al in an indium-containing electrolyte-An electrochemical noise and impedance study [J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(6): 1023-1039.

[8] Sánchez-Amaya J M, Bethencourt M, González-Rovira L, et al. Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminium alloys with different heat treatments [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (23): 6569-6583.

[9] Du G, Li J, Wang W K, et al. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53 (9): 2918-2926.

[10] Liu X F, Zhan J, Liu Q J. The influence of tensile stress on electrochemical noise from aluminum alloy in chloride media [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1460-1466.

[11] Huang J Y, Qiu Y B, Guo X P. Comparison of polynomial fitting and wavelet transform to remove drift in electrochemical noise analysis[J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2010, 45(4): 288-294.

[12] Lee C C, Mansfeld F. Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40 (6): 959-962.

[13] Cheng Y F, Luo J L, Wilmott M. Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (11): 1763-1771.

[14] 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 Chunan, Chang Xiaoyuan, Lin Haichao. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1989, 9(1): 21-28.

[15] Duran O, Vera E, Ortiz C A, et al. Use of the wavelet method for analyzing electrochemical noise data [J]. *Materials and Corrosion - Werkstoffe Und Korrosion*, 2007, 58(12): 997-999.

(责任编辑 朱宇)



《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约 2000 字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。