

利用干涉仪研究磁场对铁磁性金属点蚀的影响

仝申¹, 袁博宇^{1*}, 李亮²

¹江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116;

²江苏师范大学化学与材料科学学院, 江苏 徐州 221116

摘要 利用马赫-曾德尔干涉仪研究了磁场对铁磁性金属局部腐蚀过程的影响。结合传统电化学方法和动电位极化测量研究了纯铁电极在 0.1 mol/L 氯化钠溶液中局部腐蚀的情况, 先利用 CCD 采集电极/溶液界面处于干涉条纹视频图像, 随后采用傅里叶变换和自适应带通滤波器分析干涉条纹, 最后通过干涉条纹动态相位重建再现电极/溶液界面局部腐蚀动态过程。结果表明, 没加磁场时, 电极/溶液界面的中间区域会先出现局部溶解现象, 但随着电位的增大, 电极/溶液界面局部腐蚀程度加深, 最后整个电极/溶液界面达到活化溶解。在外加磁场条件下, 电极表面的腐蚀程度与磁感应强度正相关, 呈现出明显的边缘腐蚀现象。即外加磁场能够加剧铁磁性金属的电化学腐蚀。

关键词 马赫-曾德尔干涉仪; 磁感应强度; 铁电极; 局部腐蚀

中图分类号 TP391.41

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.110701

Research on Effect of Magnetic Field on Pitting Corrosion of Ferromagnetic Metals with Interferometer

Tong Shen¹, Yuan Boyu^{1*}, Li Liang²

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

² School of Chemistry & Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract A Mach-Zehnder interferometer is employed to study the effect of magnetic field on the local corrosion process of a ferromagnetic metal. The local corrosion of a pure iron electrode in the 0.1 mol/L NaCl solution is investigated with the combination of traditional electrochemical method and potentiodynamic polarization measurement. The video images of interference fringes in the electrode/solution interface are first recorded by CCD, then these fringes are analyzed by Fourier transform and the adaptive bandpass filter, and finally the dynamic process of local corrosion in the electrode/solution interface is reproduced by the dynamic phase reconstruction of interference fringes. The results show that, without the external magnetic field, the local corrosion appears only in the middle area of the electrode/solution interface at first, but the local corrosion area of the electrode/solution interface soon expands with the increase of voltage, and finally the entire electrode/solution interface is activated and dissolved. With the external magnetic field, the corrosion degree of the electrode surface is positively correlated with the magnetic induction, and an obvious edge corrosion phenomenon occurs. In other words, the external magnetic field can accelerate the electrochemical corrosion of ferromagnetic metals.

Key words Mach-Zehnder interferometer; magnetic induction; iron electrode; local corrosion

OCIS codes 070.6110; 090.5694; 220.4830

1 引言

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个部门。据统计, 每年金属腐蚀给一个工业国家造成

的损失占其国民生产总值(GNP)的 3%~3.5%^[1]。金属腐蚀所造成的损失绝大多数是由金属的局部腐蚀引起的, 点蚀是局部腐蚀最典型的形式, 不锈钢和碳钢等金属材料在氯离子溶液环境下的点蚀机理是

收稿日期: 2018-03-28; 修回日期: 2018-05-09; 录用日期: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(21173180, 21473081)

* E-mail: yuanby@jsnu.edu.cn

材料腐蚀研究领域的关键问题之一。

磁场环境是影响金属局部腐蚀的因素之一,它对不锈钢和碳钢点蚀行为的改变已经引起研究人员的关注。磁场对电化学反应的影响比较复杂,在不同的条件下,磁场可能会提高或降低电化学反应的速率,亦可能不影响电化学反应。Rućinskienė 等^[2]研究了磁场对不锈钢在 FeCl₃ 溶液中腐蚀过程的影响,认为无论在静止还是搅动的溶液中,磁场均能减少不锈钢的点蚀坑数量和腐蚀失重。Espina-Hernández 等^[3]研究了低碳钢材料中的剩磁对其点蚀的影响,点蚀坑的统计结果表明碳钢中的剩磁能够有效降低蚀坑的深度。张鹏等^[4]研究了旋转电磁场下 T2 紫铜在氯化钠溶液中的腐蚀行为,发现旋转磁场改变了氯化钠溶液的性质,提高了 T2 紫铜的耐腐蚀性。吕战鹏等^[5]研究了磁场对铁电极表面形貌的影响,发现磁场加快了铁电极表面局部腐蚀溶解速度,随着磁场强度增加电极表面腐蚀度加深。刘红芳课题组的研究^[6-7]表明磁场能够显著减轻 304 不锈钢在硫酸盐还原菌环境中的点蚀,还发现静态磁场能够抑制铜锌合金在硫酸盐还原菌中的腐蚀行为。本课题组 Li 等^[8]研究了磁场对 304 不锈钢在氯化铁溶液中阳极溶解过程的影响,结果表明低电位下磁场加速腐蚀溶解,高电位下磁场抑制点蚀发生。此外,磁场对电解质溶液的物理化学性质^[4]、传质^[9-10]、电子转移^[11]和金属电沉积表面形貌^[12-13]等都有影响。尽管多数研究人员认为磁场能够减弱氯离子对不锈钢及碳钢等的点蚀作用,但其影响机制仍不明确,因此有必要进行深入研究。

磁场对电化学过程影响机制复杂,主要对电极/溶液界面产生作用,因此可通过实时观测电极/溶液界面动态过程,深入研究磁场作用的本质。马赫-曾德尔干涉仪是研究电极/溶液界面腐蚀动态过程的重要光学仪器,可以实时测量金属电极/溶液界面处腐蚀溶解过程中溶液浓度动态变化^[14-15]及折射率变化^[16]。此外,马赫-曾德尔干涉仪具有无破坏、非接触及高分辨率等优点,还可以应用在激光器^[17]、硅光子芯片^[18]、传感器^[19]、光纤光栅^[20]、光通信^[21]及滤波器^[22]等领域。本文利用马赫-曾德尔干涉仪实时监测了有无磁场条件下铁电极局部腐蚀过程中电极/溶液界面的动态变化,通过溶液浓度变化判断局部腐蚀动态过程。结果表明,在高电位条件下,磁场会加速铁电极局部腐蚀,而且越靠近磁场的区域电极局部腐蚀越严重。

2 材料与方法

2.1 成像系统

图 1(a)为实验中用到的马赫-曾德尔干涉仪的实验装置图。由氦氖激光器(波长 632.8 nm)发出的一束光通过分束镜(BS)分成两束垂直的光束,一束为物光波(OW),一束为参考光波(RW)。物光波携带被测样品(S)的相位信息穿过电解池(EC),在分束棱镜(BS cube)处和参考光波叠加形成干涉条纹,CCD 实时采集干涉条纹视频图像并传输至计算机。

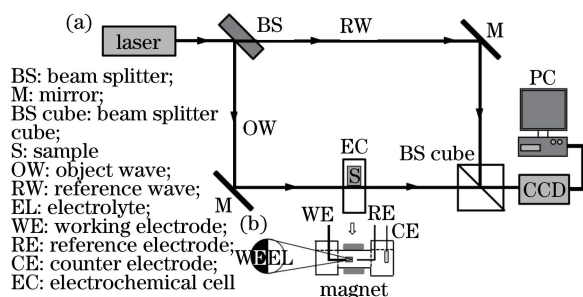


图 1 实验装置图。(a)马赫曾德尔干涉仪;(b)电解池

Fig. 1 Experimental setup. (a) Mach-Zehnder interferometer; (b) electrochemical cell

2.2 电化学测试

电解池的装置图如图 1(b)所示,包含三电极系统:工作电极(WE)、参比电极(RE)和对电极(CE)。工作电极为直径为 2 mm 的纯铁棒,整个电极被环氧树脂包裹,只保留一面暴露在电解液(EL)中,另一面与导线相连;参比电极为饱和甘汞电极(SCE);对电极为面积为 1 cm² 的铂片电极。每次实验前,需要利用金相砂纸(800 #、1500 # 和 2000 #)打磨和抛光工作电极,直至像镜面一样,随后放到超声波清洗机中,利用无水乙醇和去离子水清洗 2~3 次。磁铁(magnet)加在电解槽上下两侧,如图 1(b)所示。实验中用到的溶液为 0.1 mol/L 氯化钠溶液,溶液利用氯化钠分析试剂和去离子水配制。电化学实验利用 CHI660B 电化学工作站在室温条件下进行测试。

2.3 视频处理方法

图 2 所示为干涉条纹视频图像处理流程。利用数字图像处理方法逐帧分析 CCD 采集的干涉条纹视频图像。通过引入载波和傅里叶变换方法提取干涉条纹相位差($\Delta\phi$)分布,相位差提取算法如文献^[23]所示,在干涉条纹图像处理算法中利用形态学和直方图方法设计自适应带通滤波器,获取截止频

率实现自动滤波^[24]。最后,通过干涉条纹图像相位重构再现工作电极局部腐蚀动态变化。

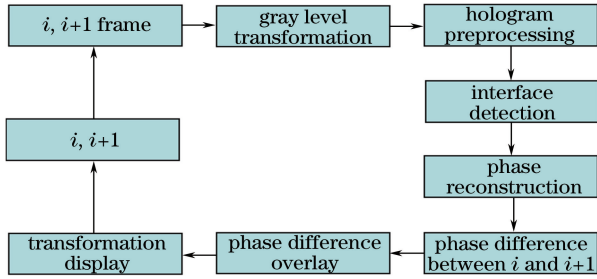


图2 干涉条纹视频图像处理流程

Fig. 2 Process flow of video images of interference fringes

3 结果与讨论

图3为在有无磁场条件下纯铁电极在0.1 mol/L氯化钠溶液中的动电位极化曲线(-0.5~0.5 V),扫速为10 mV/s。从极化曲线可以看出,前30 s铁电极在有无磁场条件下对应的电流密度大小几乎不变,接近于0(单位: $A \cdot cm^{-2}$)。当电位大于-0.1 V时,从

极化曲线(C~F)中可以明显看出在相同电位下加磁场的电流密度大于没加磁场的电流密度。可得出初步结论:高电位条件下,磁场促进铁电极局部腐蚀电流密度的增加。实验同时结合全息术实时监测有无磁场条件下铁电极局部腐蚀动态过程,图像如图4和图5所示。

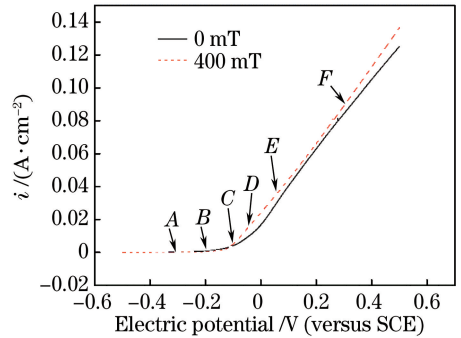


图3 扫速10 mV/s下铁电极在0.1 mol/L氯化钠溶液中的动电位极化曲线图

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of iron electrode in 0.1 mol/L NaCl solution at a scan rate of 10 mV/s

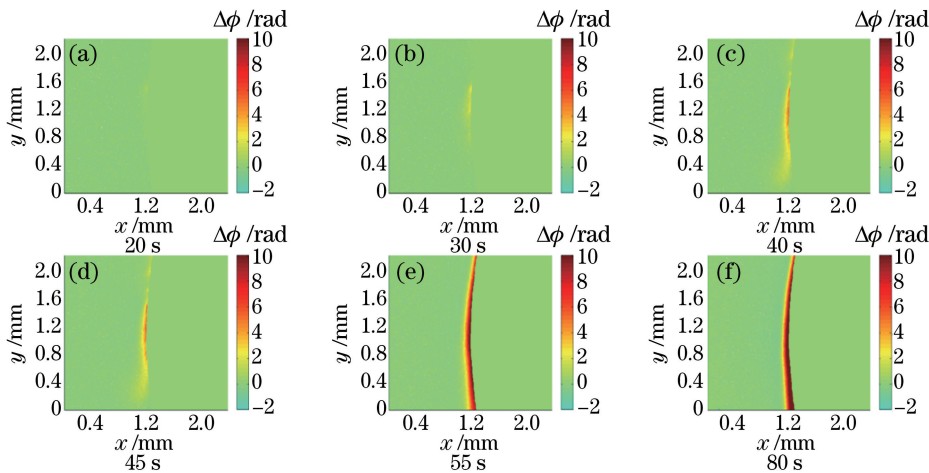


图4 没加磁场铁电极在0.1 mol/L氯化钠溶液中局部腐蚀的相位重构图。

(a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s; (d) 45 s; (e) 55 s; (f) 80 s

Fig. 4 Phase reconstruction of local corrosion of iron electrode in 0.1 mol/L NaCl solution without magnetic field. (a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s; (d) 45 s; (e) 55 s; (f) 80 s

图4为没有磁场作用下铁电极在氯化钠溶液中腐蚀的相位重构图,其中色度条为相位差 $\Delta\phi$,绿色区域表示溶液浓度不变(相位差 $\Delta\phi$ 不变),红色和黄色区域表示溶液浓度增加(相位差 $\Delta\phi$ 变大)。图4(a)为电极还没有反应时的相位重构图;当电位为-0.3 V时,电极界面处对应相位差 $\Delta\phi$ 开始变大,溶液浓度逐渐增加,表示电极界面已经开始局部腐蚀溶解,如图4(b)所示。电流密度随着电位增加而增加,如图4(c)和4(d)所示,电极界面局部腐蚀溶解速度在逐渐增大,局部腐蚀区域在扩大(相位差

$\Delta\phi$ 逐渐增大)。当时间达到55 s时,电位为0.05 V,电极界面已经全部活化溶解[图4(e)]。随着电位持续增加,电位为0.3 V时,对应黄色区域完全转变成红色[图4(f)],这时相位差 $\Delta\phi$ 达到最大,整个电极界面溶液浓度持续增加,电极活化溶解进一步加速。

在电极溶解过程中,随着反应的进行,电极/溶液界面处溶液浓度发生变化,导致局部溶液折射率及物光波前相位改变^[23]:

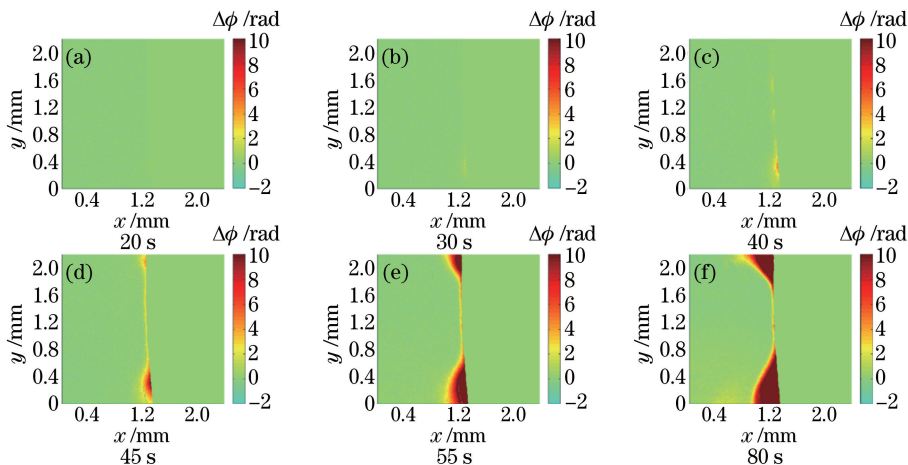


图5 加磁场铁电极在0.1 mol/L氯化钠溶液中局部腐蚀的相位重构图。

(a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s; (d) 45 s; (e) 55 s; (f) 80 s

Fig. 5 Phase reconstruction of local corrosion of iron electrode in 0.1 mol/L NaCl solution with magnetic field. (a) 20 s; (b) 30 s; (c) 40 s; (d) 45 s; (e) 55 s; (f) 80 s

$$\Delta C(x, y) = \frac{k\lambda_0}{2\pi d} \Delta\phi(x, y), \quad (1)$$

式中, k 为常数项, λ_0 为氦氖激光器的波长, d 为物光穿过溶液的厚度, $\Delta\phi(x, y)$ 为物光波前变化相位。因此, 相位差分布能够半定量地反映离子浓度变化。

图5为400 mT平行磁场条件下铁电极在氯化钠溶液中腐蚀相位重构图。磁铁位于铁电极界面边缘两侧, 如图1(b)所示。图5(a)中电极没发生反应, 相位差 $\Delta\phi$ 不变; 图5(b)为电位为-0.3 V时的腐蚀相位重构图, 可看出靠近电极边缘区域颜色开始变化, 对应溶液浓度增加, 局部腐蚀开始。在加磁场条件下图5(a)到5(b)的局部腐蚀程度小于没加磁场条件下图4(a)到4(b)的局部腐蚀程度, 表明磁场在低电位下抑制局部腐蚀发展。当电位持续增加, 越靠近电极上下两侧局部腐蚀程度越深, 如图5(c)和5(d)所示。结合图3, 动电极化曲线中C点到F点加磁场的电流密度大于没加磁场的电流密度, 并且从相位重构图中也可以看出图5(d)区域(相位差 $\Delta\phi$) 腐蚀溶解程度大于图4(d)区域(相位差 $\Delta\phi$)。当电位大于0.05 V时, 由于磁场的作用靠近电极上下边缘红色区域集中, 如图5(e)和图5(f)所示, 对应区域溶液浓度增加, 腐蚀溶解加剧。图5(c)~(f)中磁场促进局部腐蚀, 并且可以看出图5(f)局部腐蚀溶解程度大于图4(f)。对比图4和图5发现, 低电位条件下, 磁场抑制铁电极的腐蚀溶解; 高电位条件下, 越靠近磁场区域, 铁电极腐蚀溶解越快。

图6为利用软件模拟的外加磁场条件下铁电极/溶液界面上下两侧磁感应强度分布图。如图6所示, 电极/溶液界面处的磁感应强度大小服从梯度分布, 从电极界面边缘向电极中心逐渐减小(红色逐渐过渡到蓝色), 电极上下两侧边缘处磁感应强度最大(黄色和红色), 而越靠近电极表面中心对应磁感应强度越小(蓝色)。从数值分布可以看出电极边缘区域的磁感应强度远高于电极中心区域: 边缘处超过120 mT, 中心处则接近于零。对比图5和图6可以发现磁感应强度分布和溶液浓度分布有着显著的对立关系(对比颜色)。从图5(f)相位重构图看出电极界面溶液浓度分布和电极界面磁感应强度分布一致, 即电极表面磁感应强度越大的地方电极活化溶解越严重, 对应溶液浓度越高; 越靠近电极界面中间区域, 对应的磁感应强度越小, 电极局部腐蚀溶解越慢, 溶液浓度越低。即磁感应越强, 电极表面腐蚀越剧烈, 磁场能够加速铁电极的腐蚀溶解。

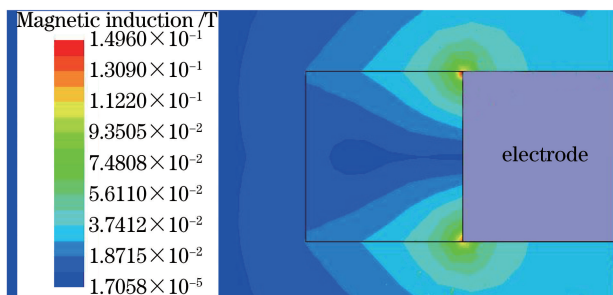


图6 铁电极中磁感应强度分布图

Fig. 6 Distribution of magnetic induction in iron electrode

4 结 论

利用马赫-曾德尔干涉仪实时检测了 0.1 mol/L 氯化钠溶液中有无磁场作用时铁电极的局部腐蚀动态过程,结合数字图像和视频处理算法实现了铁电极局部腐蚀动态过程的再现。外加磁场能显著改变铁电极的局部腐蚀行为,将铁电极表面随机出现的点蚀转化为边缘腐蚀。由于铁电极被磁化,电极表面的磁场分布不平衡,越靠近电极边缘磁感应强度越大,腐蚀程度越严重;电极中间区域磁感应强度较小,腐蚀程度较轻。因此从本质上讲磁场能够加快铁磁性金属的腐蚀。马赫-曾德尔干涉仪能够原位观测金属电极/溶液界面的电化学腐蚀动态过程,在点蚀过程的研究中有着广泛的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Schmuki P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2002, 6(3): 145-164.
- [2] Ručinskienė A, Bikulčius G, Gudavičiūtė L, *et al.* Magnetic field effect on stainless steel corrosion in FeCl₃ solution [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(1): 86-91.
- [3] Espina-Hernández J H, Caleyó F, Venegas V, *et al.* Pitting corrosion in low carbon steel influenced by remanent magnetization [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3100-3107.
- [4] Zhang P, Zhu Q, Su Q, *et al.* Corrosion behavior of T2 copper in 3.5% sodium chloride solution treated by rotating electromagnetic field [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(5): 1439-1446.
张鹏, 朱强, 苏倩, 等. T2 紫铜在旋转电磁场处理的 3.5% 氯化钠溶液中的腐蚀行为 [J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2016, 26(5): 1439-1446.
- [5] Lu Z P, Shoji T, Yang W. Anomalous surface morphology of iron generated after anodic dissolution under magnetic fields [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(8): 2680-2686.
- [6] Zheng B J, Li K J, Liu H F, *et al.* Effects of magnetic fields on microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1): 48-54.
- [7] Chen B, Liu H W, Wu Y N, *et al.* Influence of static magnetic field on microbiologically induced corrosion of Cu-Zn alloy in SRB culture medium [J].

- ECS Transactions, 2014, 59(1): 439-448.
- [8] Li X J, Zhang M, Yuan B Y, *et al.* Effects of the magnetic field on the corrosion dissolution of the 304 SS|FeCl₃ system [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 619-626.
- [9] Li L, Wang W J, Wang C, *et al.* Effects of an applied magnetic field on the anodic dissolution of nickel in HNO₃ + Cl⁻ solution [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(11): 2109-2112.
- [10] Lu Z P, Huang D L, Yang W, *et al.* Effects of an applied magnetic field on the dissolution and passivation of iron in sulphuric acid [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(10): 2233-2249.
- [11] Lee J, Ragsdale S R, Gao X P, *et al.* Magnetic field control of the potential distribution and current at microdisk electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 422(1/2): 169-177.
- [12] Yang X G, Eckert K, Heinze A, *et al.* The concentration field during transient natural convection between vertical electrodes in a small-aspect-ratio cell [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 613(1): 97-107.
- [13] Lu Z P. Effects of magnetic fields, solution composition and electrode potential on anodic dissolution and passivation [J]. *ECS Transactions*, 2014, 59(1): 429-438.
- [14] Yuan B Y, Wu X J, Chen S H, *et al.* Measurement of concentration change distribution based on theory of interference and image processing methods [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(1): 82-88.
袁博宇, 吴晓娟, 陈慎豪, 等. 基于干涉原理和图像处理方法的浓度变化分布测量 [J]. *中国激光*, 2007, 34(1): 82-88.
- [15] Yuan B Y, Li W, Luo C M. Design of real-time measurement system for solution concentration changes [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(1): 18-23.
袁博宇, 李威, 罗成名. 溶液浓度变化实时检测系统的设计 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22(1): 18-23.
- [16] Rahman M A, Galand Q, Soliman M, *et al.* Measurement of refractive indices of binary mixtures using digital interferometry and multi-wavelength Abbemat refractometer [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2013, 51(5): 503-513.
- [17] Xiao B L, Hu C H, Zhou Z H, *et al.* Generation of axially symmetric linearly-polarized vector beams from cat-eye cavity laser beams [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(11): 111402.

- 肖保玲, 胡朝晖, 周哲海, 等. 猫眼腔激光器光束合成轴对称线偏振矢量光束[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(11): 111402.
- [18] An J M, Zhang J S, Wang Y, *et al.* Study on wavelength division multiplexer for silicon photonics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(11): 110006.
- 安俊明, 张家顺, 王玥, 等. 硅光子中波分复用技术研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(11): 110006.
- [19] Bi W H, Shen Y, Liu Q, *et al.* Refractive index sensing characteristics of a Mach-Zehnder interferometer based on directly photonic crystal fiber[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(5): 0505008.
- 毕卫红, 申远, 刘强, 等. 直接熔融塌陷光子晶体光纤马赫-曾德尔干涉仪的折射率传感特性[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0505008.
- [20] Miao C Y, Shen Z Q, Zhang C. Demodulation method of pulse-wave sensing by fiber Bragg grating based on Mach-Zehnder interferometer[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(2): 0205004.
- 苗长云, 沈子淇, 张诚. 基于马赫-曾德尔干涉仪的光纤光栅脉搏波解调方法[J]. 中国激光, 2016, 43(2): 0205004.
- [21] Dong X W, Xu M Z, Liu W K. Ultrashort optical pulse synthesis system based on Mach-Zehnder interferometer[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1206002.
- 董小伟, 许梦真, 刘文楷. 基于马赫-曾德尔干涉仪的超短光脉冲合成系统[J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1206002.
- [22] Lu Y, Lu H W, Pu H L, *et al.* Novel Mach-Zehnder interferometric interleaver based on fiber ring resonators[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1106003.
- 鲁彦, 鲁怀伟, 蒲会兰, 等. 基于光纤谐振腔的新型马赫-曾德尔干涉仪型波长交错滤波器[J]. 光学学报, 2017, 37(11): 1106003.
- [23] Yuan B Y, Li W, Wang C, *et al.* Sensing of the dynamic concentration field at the solid/liquid interface using a Mach-Zehnder interferometer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 509-513.
- [24] Yuan B Y, Tong S, Zhang X Y, *et al.* Automatic monitoring refractive index variations of transient solution during electrochemical reactions [J]. *Measurement*, 2017, 98: 10-16.