

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.01.003

# 电化学噪声技术对不锈钢表面局部腐蚀监测的应用进展

朱培珂<sup>1</sup>, 桂 晶<sup>2</sup>, 路 辉<sup>3</sup>, 杨志文<sup>2</sup>, 崔明月<sup>1</sup>, 李大朋<sup>2\*</sup>, 杨军征<sup>1</sup>, 王青华<sup>1</sup>,  
王 艳<sup>1</sup>,

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 安科工程技术研究院(北京)有限公司, 北京 100083; 3. 中国石油国际勘探开发有限公司, 北京, 100034)

**摘要:** 本文介绍了电化学噪声技术的原理及分析方法, 利用恒电流极化在不锈钢表面制造局部腐蚀坑, 通过电化学噪声技术对不锈钢表面局部腐蚀进行监测, 并通过微观形貌、线性极化、电化学阻抗对电化学噪声的监测效果进行验证。结果表明, 采用电化学噪声技术能够有效的对局部腐蚀进行监测, 且微观形貌、线性极化与电化学交流阻抗的表征测试结果均与电化学噪声测试结果一致。

**关键词:** 电化学噪声; 局部腐蚀; 电化学阻抗; 不锈钢

**中图分类号:** TG174.3+6      **文献标识码:** A

## Application Progress of Electrochemical Noise Technology in Local Corrosion Monitoring of Stainless Steel Surface

ZHU Peike<sup>1</sup>, GUI Jing<sup>2</sup>, LU Hui<sup>3</sup>, YANG Zhiwen<sup>2</sup>, CUI Mingyue<sup>1</sup>, LI Dapeng<sup>2\*</sup>, YANG Junzheng<sup>1</sup>, WANG Qinghua<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 2. Safetech Research Institute, Beijing 100083, China; 3. China National Oil and Gas Exploration and Development Co., Ltd., Beijing 100034, China)

**Abstract:** In this paper, the principle and analysis method of electrochemical noise technology were introduced. Local corrosion pits were made on the surface of stainless steel by constant current polarization and monitored by electrochemical noise technology, and the monitoring effect of electrochemical noise was verified by micromorphology, linear polarization and electrochemical impedance. The results showed that electrochemical noise technology could effectively monitor the local corrosion. The characterization results of the micromorphology, linear polarization and electrochemical impedance are in good agreement with the electrochemical noise test results.

**Keywords:** electrochemical noise; local corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; stainless steel

收稿日期: 2020-02-21

修回日期: 2020-06-23

通信作者: 李大朋, email: lidp@ankosri.com

基金项目: 海外油气田开发关键技术研究与应用(2019D-4413)

电化学噪声(Electrochemical Noise)是指电化学动力学中的状态参量(电位、电流)随机非平衡的波动现象。对电化学噪声测试结果分析的方法主要包括频域分析以及时域分析。其中时域分析主要是利用电位噪声标准偏差、电流噪声标准偏差、孔蚀指数 $L_i$ 评价腐蚀类型与腐蚀速率大小。一般认为, $L_i$ 取值接近1时,表明孔蚀的产生;当 $L_i$ 值处于0.1~1之间时,预示着局部腐蚀的发生; $L_i$ 值接近于零则意味着电极表面出现均匀腐蚀或保持钝化状态<sup>[1-3]</sup>。

近年来,电化学噪声技术作为一门新兴的监测手段在腐蚀防护领域得到了长期的发展<sup>[4-9]</sup>。在现场实际应用过程中,线性极化探针技术作为监测全面腐蚀技术已经有了初步的应用<sup>[10]</sup>,而在局部腐蚀

监测方面暂时还没有有效的监测手段。目前已有文献报道电化学噪声技术在研究不锈钢局部腐蚀过程中的应用<sup>[11]</sup>,本文通过人为制造局部腐蚀,并通过电化学噪声技术及电化学阻抗技术对局部腐蚀过程进行对比,对电化学噪声技术在局部腐蚀过程中的应用进行相应的研究。

## 1 实验方法

试验材料为304不锈钢,化学成分如表1所示。电化学试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm,试样底面用铜导线焊接后用环氧树脂(100 g环氧树脂+10 g邻苯二甲酸二丁酯+7 g乙二胺)封样。测试面用水砂纸逐级打磨至1000#、并进行抛光,然后依次用酒精、丙酮除油,去离子水洗净,冷风吹干备用。

表1 304不锈钢的化学成分

Tab.2 Chemical composition of 304 stainless steel

组分	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Fe
质量分数/(wt.%)	0.035	0.520	1.280	0.024	0.032	18.32	8.030	余量

溶液采用3.5%NaCl,配制实验溶液时,使用蒸馏水或去离子水和符合国家标准或行业标准中的分析纯级别的试剂。试验均在室温下进行。

电化学测试均使用GAMRY INTERFACE1000电化学工作站进行实验。电化学测试前,使用恒电流极化方式在电化学试样表面人工制造腐蚀坑。具体方法如下:采用三电极体系,工作电极为封固的实验待测试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,分别施加电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流极化6 h、24 h和48 h。使用ECLIPSE LV150N金相显微镜下观察试样极化不同时间试样表面腐蚀坑形貌。

电化学噪声测试具体方法如下:使用人工制造腐蚀坑方法,恒电流极化6 h、24 h和48 h后停止极化,分别将辅助电极更换为封固的实验待测试样电极,待试样体系恢复至开路电位后进行电化学噪声测试,电化学噪声测试示意图如图1所示<sup>[12]</sup>,测试结果使用GAMRY ESA410数据处理软件进行分析。

线性极化曲线测试具体方法如下:使用人工制造腐蚀坑方法,恒电流极化6 h、24 h和48 h后停止极化,待试样体系恢复至开路电位后进行线性极化测试,测试电位为 $-20 \text{ mV} \sim +20 \text{ mV}$ (相对于开路电

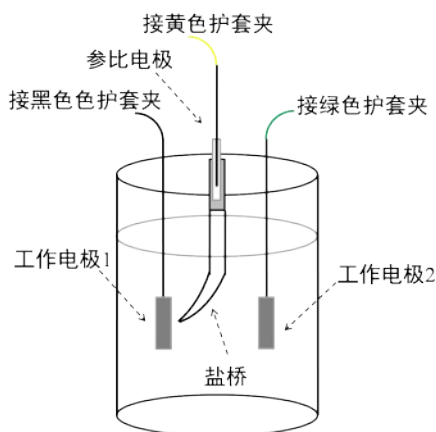


图1 电化学噪声测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical noise measurement

位),扫描速率为 $0.125 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,测试结果使用GAMRYINTERFACE1000电化学工作站自带数据处理软件进行分析。

交流阻抗谱图测试方法如下:使用人工制造腐蚀坑方法,恒电流极化6 h、24 h和48 h后停止极化,待试样体系恢复至开路电位后进行电化学交流阻抗测试,其中测试频率范围为 $10^5 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ ,振幅10 mV。试验数据使用交流阻抗数据拟合软件进行拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 恒电流极化后试样表面形貌观察

图 2 所示为经恒电流极化 6 h、24 h 和 48 h 后电化学试样表面腐蚀形貌图。从图中可以看出,当恒电流极化时间为 6 h 时,试样表面可以观察到直径约为  $5\ \mu\text{m}$  的局部腐蚀坑,说明在不锈钢试样表面

已经开始发生局部腐蚀;当恒电流极化时间为 24 h 时,在试样表面已经观察到直径约为  $30\sim 40\ \mu\text{m}$  的局部腐蚀坑群,此外还能观察到多个直径较小的局部腐蚀坑;当恒电流极化时间为 48 h 时,不锈钢试样表面腐蚀坑进一步增多,以直径为  $10\sim 20\ \mu\text{m}$  的局部腐蚀坑为主,并且局部腐蚀坑密度较恒电流极化 6 h 以及恒电流极化 24 h 均呈现增大的趋势。

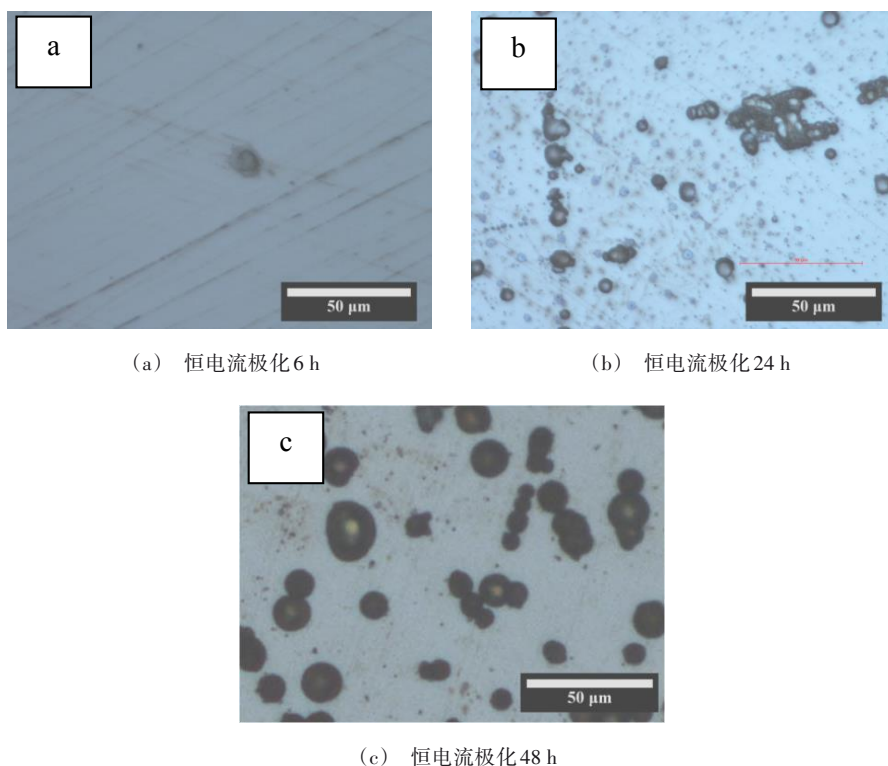


图 2 恒电流极化不同时间后试样表面腐蚀形貌

Fig.2 Surface corrosion morphology of samples after different time of constant current polarization

### 2.2 电化学噪声测试

图 3 所示为经恒电流极化 6 h、24 h 和 48 h 后进行电化学电流噪声测试谱图。通过对电化学噪声测试数据进行时域分析,得到恒电流极化不同时间对应的电化学噪声数据如表 1 所示。从表 2 中可以看出当试样经恒电流极化 6 h 和极化 24 h 后的点蚀指数  $L_i$  均达到 0.8 以上,即发生局部腐蚀可能性很大,与图 2 中式样表面腐蚀形貌相符合。试样极化 48 h 后点蚀指数为 0.3,对比试样表面微观照片,可能是由于试样表面点蚀坑数量增多,已呈现出均匀腐蚀的迹象。

图 4 为恒电流极化 6 h、24 h 和 48 h 后进行电化学电位噪声测试谱图。从测试谱图中可以看出,恒电流极化 6 h、24 h 和 48 h 后的电位噪声图中均能看到电位的瞬态峰,即对应不锈钢表面亚稳态点蚀的萌发、生长与消亡的过程。恒电流极化 48 h 后电化学电位噪声谱图瞬态峰的生长与消亡周期已呈现明显缩短的趋势,代表大量的腐蚀坑的形成,与试样表面腐蚀形貌分析相吻合。

### 2.3 线性极化测试

采用电流密度为  $2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的恒电流极化预处理 6 h、24 h 和 48 h 的电化学试样线性极化曲线如

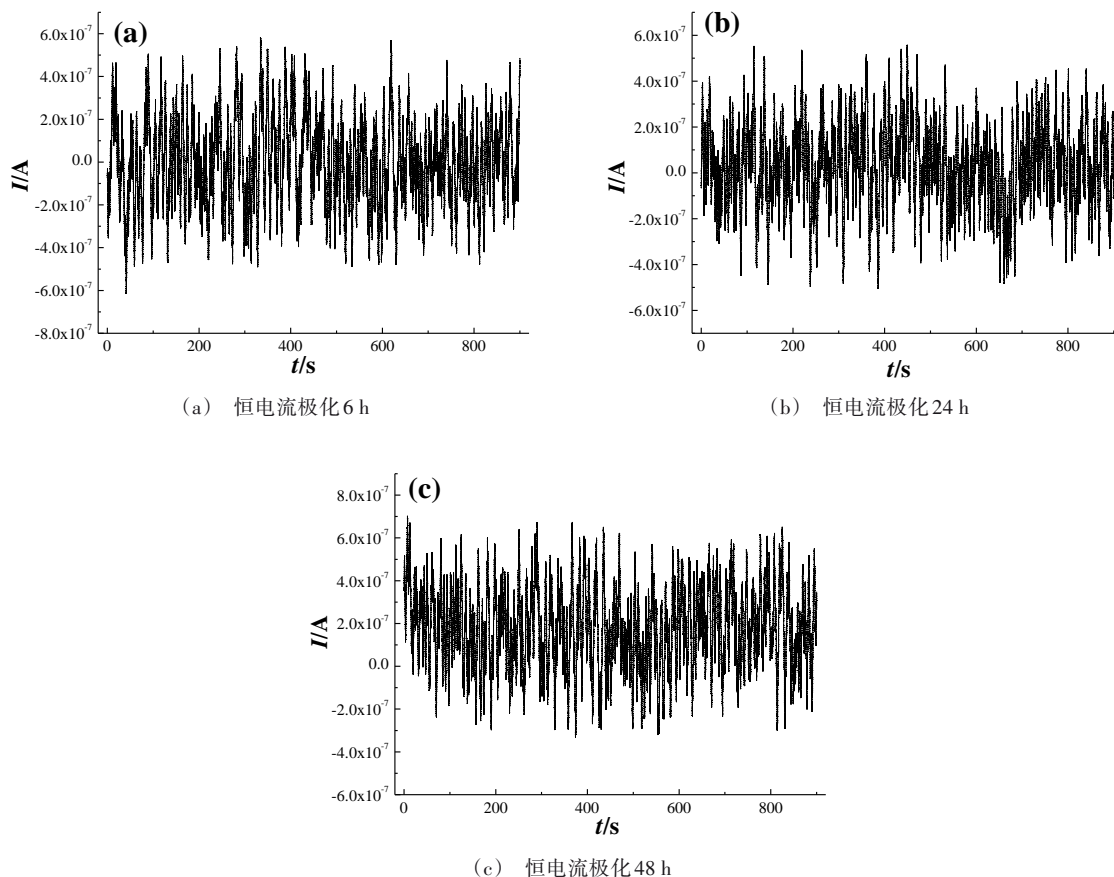


图3 恒电流极化不同时间后电化学电流噪声测试谱图

Fig.3 Spectrum of electrochemical current noise after constant current polarization for different time

表2 恒电流极化不同时间后电化学噪声数据分析结果

Tab.2 Analysis of electrochemical noise data after constant current polarization for different time

试样极化时间/h	电流噪声均方根	电流噪声标准偏差	点蚀指数
6	$1.62 \times 10^{-7}$	$1.32 \times 10^{-7}$	0.81734
24	$1.73 \times 10^{-7}$	$1.45 \times 10^{-7}$	0.83686
48	$4.37 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-7}$	0.32616

图5所示。当电流为0 A时,对应极化曲线的斜率即为极化电阻值,从图中可以看出,随着恒电流极化的时间增加,电流为0 A处的极化曲线的斜率(即极化电阻)是逐渐下降的,由线性极化探针腐蚀速率可知,对应的腐蚀速率是逐渐增加的,通过电化学软件拟合出的极化电阻以及腐蚀速率如表3所示。

## 2.4 电化学交流阻抗测试

图6所示为经恒电流极化6 h、24 h和48 h后进行电化学交流阻抗测试谱图。其中图6(a)与图6(c)为Bode图,图6(b)为Nyquist图。

从图6(a)Bode图中可以看出,随着恒电流极化时间从6 h增加至48 h,低频阻抗值从 $4 \times 10^4$ 逐渐下降到 $4 \times 10^3$ ,这种现象是由于钝化膜的破裂和稳态点蚀的形成导致了低频阻抗值的下降,可以表明当恒电流极化48 h后,不锈钢试样表面的腐蚀情况与恒电流极化6 h相比已呈现严重的趋势。

从图6(b)Nyquist图中可以看出,当恒电流极化时间分别为24 h和48 h时,Nyquist图中阻抗弧均呈现两个弧,同时在图6(c)Bode图中,均能观察到谱图对应的两个时间常数。当恒电流极化时间为6 h时,图6(b)Nyquist图中呈现出一个弧,并且对应的弧半径较大,对应的图6(c)Bode图中,可观察到

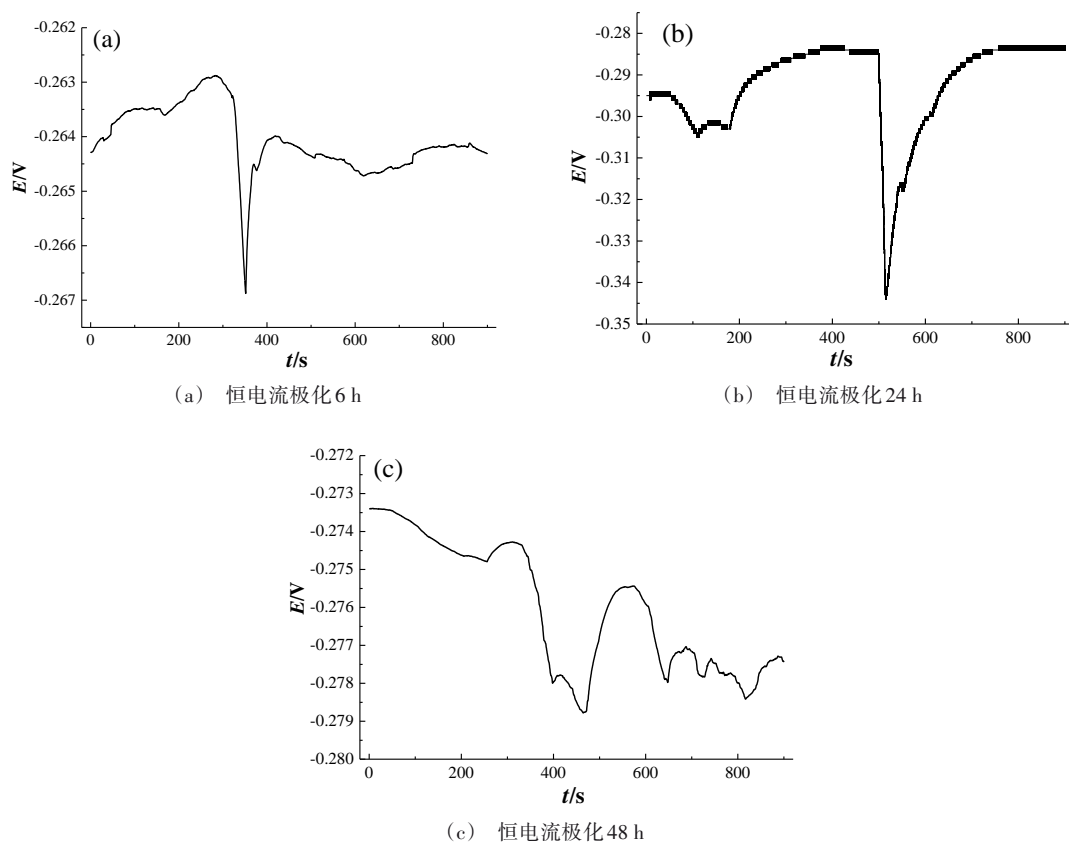


图 4 恒电流极化不同时间后电化学电位噪声测试谱图

Fig.4 Spectrum of electrochemical potential noise after constant current polarization for different time

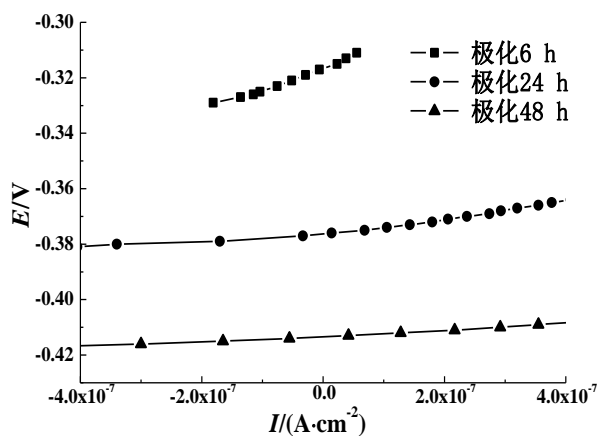


图 5 恒电流极化预处理不同时间后的线性极化曲线图

Fig.5 Spectrum of linear polarization after constant current polarization for different time

不太明显的两个时间常数。从文献中可知<sup>[13]</sup>,当不锈钢试样表面形成稳态的点蚀时,等效电路如图 7 所示,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $Q_{dl}$  为双电层电容,  $R_i$  为点

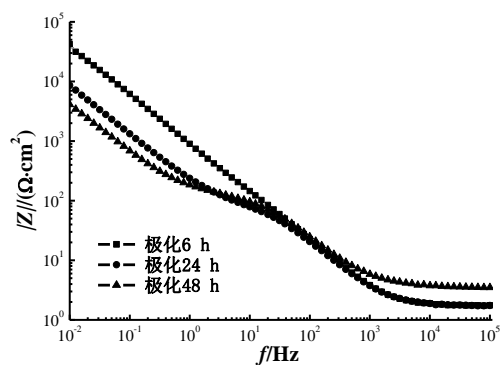
表 3 恒电流极化预处理不同时间后的线性极化拟合数据

Tab.3 Linear polarization fitting data for different time

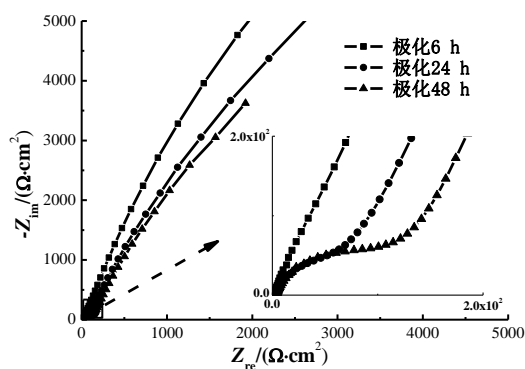
试样极化时间/ h	极化电阻/kΩ	腐蚀速率/(mm·a <sup>-1</sup> )
6	78.67	0.1513
24	22.45	0.5302
48	10.84	1.099

蚀处溶液电阻,  $Q_{pit}$  为点蚀处表面与溶液之间界面的双电层电容,  $R_{pit}$  为与点蚀相关的电荷转移电阻。恒电流极化不同时间的电化学阻抗谱等效电路拟合参数值如表 4 所示。从拟合参数可以看出,随着恒电流极化时间的增加,代表与点蚀相关的电荷转移电阻  $R_{pit}$  呈现出下降的趋势,其中从恒电流极化 6 h 增加至恒电流极化 48 h,与点蚀相关的电荷转移电阻  $R_{pit}$  下降了一个数量级,这代表着随着恒电流极化时间增加,点蚀发生越发容易,这与电化学噪声、线性极化、微观形貌的观察结果是一致的。

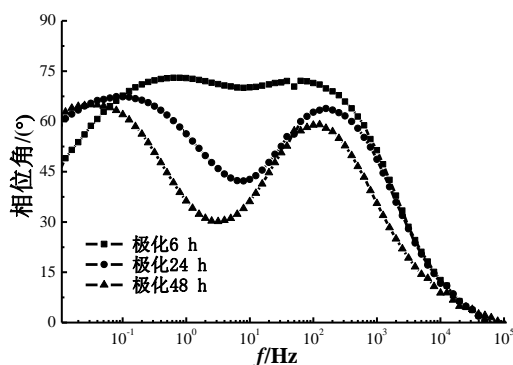




(a) Bode图



(b) Nyquist图



(c) Bode图

图6 恒电流极化不同时间后电化学阻抗谱图

Fig.6 Electrochemical impedance spectra after constant current polarization for different time

### 3 讨论

从电化学噪声测试结果可以看出,经恒电流极化6 h、24 h和48 h后不锈钢试样表面的局部腐蚀是可以通过电化学噪声进行监测。电化学交流阻抗测试结果也是电化学噪声测试结果的印证。目

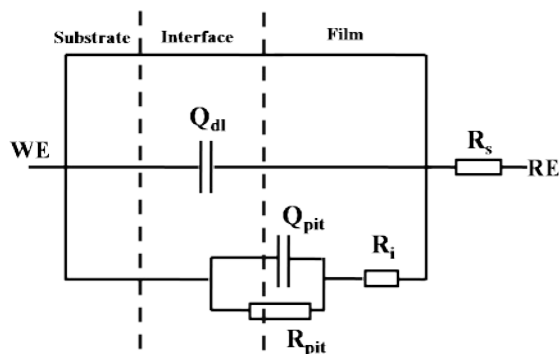


图7 不锈钢表面形成点蚀时对应的等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit diagram of pitting on stainless steel surface

表4 恒电流极化预处理不同时间后的电化学阻抗谱的拟合参数

Tab.4 Linear polarization fitting data for different time

$t/h$	$R_s/\Omega$	$Q_{dl}/F$	$R_f/\Omega$	$Q_{pit}/F$	$R_{pit}/\Omega$
6	1.945	$6.462 \times 10^{-5}$	292.5	$1.448 \times 10^{-4}$	$4.056 \times 10^4$
24	1.968	$6.783 \times 10^{-5}$	109.9	$9.746 \times 10^{-4}$	$1.134 \times 10^4$
48	4.117	$6.113 \times 10^{-5}$	141.5	$2.28 \times 10^{-3}$	$6.139 \times 10^3$

前国内的石油炼化行业目前应用电化学噪声还不多见,韩磊<sup>[14]</sup>等提到某炼化公司1#常压塔塔顶空冷器入口位置安装了基于线性极化电阻技术以及电化学噪声技术的Concerto MK II 腐蚀监测系统,为技术人员提供实时、直观的腐蚀信息以及腐蚀规律变化。在国内其余石油行业并没有电化学噪声技术的实际应用报道,但是考虑到石油行业领域腐蚀类型繁多,局部腐蚀发生危害大,并且常规的腐蚀监测的手段无法准确监测,电化学噪声技术可以及时发现局部腐蚀倾向,从而对过程系统实现实时控制,因此电化学噪声技术在石油行业有着优良的应用前景。

### 4 结论

(1)采用电化学噪声技术能够有效的对不锈钢试样表面的局部腐蚀进行监测,并且与微观形貌、线性极化以及电化学阻抗的测试结果相吻合。

(2)电化学噪声技术在石油行业局部腐蚀领域监测方面有优良的应用前景。

### 参考文献

- [1] 刘晓方,王汉功,权高峰,等. 电化学系统噪声分析进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 101-105.

- Liu X F, Wang H G, Quan G F, et al. Progress in noise analysis of electrochemical system[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(2): 101-105 (in Chinese).
- [2] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家桑. 电化学噪声的分析方法[J]. 材料保护, 2001, 34(7): 20-23.  
Dong Z H, Guo X P, Zheng J S. Analytical method of electrochemical noise[J]. Material Protection, 2001, 34(7): 20-23 (in Chinese).
- [3] 程列鑫, 董泽, 杜锡勇, 等. 电化学噪声技术在金属腐蚀检测中的应用现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2015, 29: 462-465.  
Cheng L X, Dong Z, Du X Y, et al. Application status and development trend of electrochemical noise technology in metal corrosion detection[J]. Materials Review, 2015, 29: 462-465 (in Chinese).
- [4] 常立民, 陈丹, 石淑云. 3种锌镍合金镀层耐蚀性的电化学研究[J]. 材料保护, 2008, 41(10): 17-19.  
Chang L M, Chen D, Shi S Y. Electrochemical study on corrosion resistance of three zinc nickel alloy coatings[J]. Material Protection, 2008, 41(10): 17-19 (in Chinese).
- [5] 李全德, 倪荣, 范华. 有机涂层性能电化学测试技术的应用进展[J]. 材料保护, 2013, 46(7): 53-57.  
Li Q D, Ni R, Fan H. Application progress of electrochemical testing technology for organic coating performance[J]. Material Protection, 2013, 46(7): 53-57 (in Chinese).
- [6] 胡会利, 李宁, 程瑾宁, 等. 用电化学噪声法研究镀锌层在海水中的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2007, 40(8): 1-5.  
Hu H L, Li N, Cheng J N, et al. Study on Corrosion Behavior of zinc coating in seawater by electrochemical noise method[J]. Material Protection, 2007, 40(8): 1-5 (in Chinese).
- [7] 安丽娟, 李庆芬, 赵永韬. 40Cr钢在海水中抗应力腐蚀的快速评价[J]. 材料保护, 2011, 44(1): 19-21.  
An L J, Li Q F, Zhao Y T. Rapid evaluation of stress corrosion resistance of 40Cr steel in seawater[J]. Material Protection, 2011, 44(1): 19-21 (in Chinese).
- [8] Loto C A. Analysis of electrochemical noise data of stress corrosion cracking of high-strength carbon steel in acidified NaCl solution[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2018, 18: 699-706.
- [9] Rajabalizadeh Z, Seifzadeh D, Habibi-Yangjeh A, et al. Electrochemical noise analysis to examine the corrosion behavior of Ni-P deposit on AM60B alloy plated by Zr pretreatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 346: 29-39.
- [10] 龚金海, 刘德绪, 王晓霖. 普光气田集输系统的腐蚀控制技术[J]. 腐蚀与防护, 2012(4): 317-319.  
Gong J H, Liu D X, Wang X L. Corrosion control technology of Puguang gas field gathering system[J]. Corrosion and Protection, 2012(4): 317-319 (in Chinese).
- [11] Mandujano-Ruiz A, Morales-Hernández J, Castañeda-Saldivar F, et al. Electrochemical noise analysis of corrosion behavior of stainless steel 304 exposed in NaCl and FeCl<sub>3</sub> solutions[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018(13): 1062-1073.
- [12] 张鉴清, 张昭, 王建明, 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): 310-316.  
Zhang J Q, Zhang Z, Wang J M, et al. Analysis and application of electrochemical noise—I. analysis principle of electrochemical noise[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2001, 21(5): 310-316 (in Chinese).
- [13] 李大朋, 张雷, 岳小琪, 等. G3合金在高温高H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>环境下临界点蚀温度研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(8): 2144-2148.  
Li D P, Zhang L, Yue X Q, et al. Study on critical pitting temperature of G3 alloy in high temperature and high H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub> environment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(8): 2144-2148 (in Chinese).
- [14] 韩磊, 张艳玲, 刘小辉, 等. 电化学噪声技术在炼油厂腐蚀监测中的应用[J]. 腐蚀监测, 2015, 15(5): 50-53.  
Han L, Zhang Y L, Liu X H, et al. Application of electrochemical noise technology in refinery corrosion monitoring[J]. Corrosion Monitoring, 2015, 15(5): 50-53 (in Chinese).