

电化学噪声技术的基本原理及其在腐蚀研究方面的应用

韩建伟

(中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663)

摘要: 简要介绍了电化学噪声的概念、分类和测定方法, 重点讨论了电化学噪声的频域分析、时域分析和小波分析的基本原理, 给出了电化学噪声在腐蚀领域里的应用实例, 并对今后的研究提出了展望。

关键词: 电化学噪声; 腐蚀; 频域分析; 时域分析; 小波分析

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2015)S1-0026-05

Electrochemical Noise Technology and Its Application on Corrosion Research

HAN Jianwei

(China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: The conception, classification, and detection methods of electrochemical noise are presented, and the basic principle of analysis methods of electrochemical noise, such as frequency-domain analysis, time-domain analysis and wavelet analysis has been discussed. In this paper, examples for application of electrochemical noise in corrosion research have been introduced, and exception of future research is described.

Key words: electrochemical noise; corrosion; frequency-domain analysis, time-domain analysis and wavelet analysis

目前, 电化学测量技术多为极化曲线和交流阻抗, 这些都是通过在研究电极表面施加某一扰动信号(电流或电位), 来研究电极表面的各种电极反应过程^[1-5]。在测量的过程中, 这些扰动信号比较大, 易导致测量数据的失真。因此, 有必要在该领域探索一种新的无损的电化学测量方法^[6]。电化学噪声技术是一种新兴的实验手段, 具有原位、无损、无干扰等优良特性, 它无需建立固定的电极过程模型, 无需满足常规电极测试的限制条件^[7], 检测设备简单, 能够实现远距离检测, 在腐蚀研究领域具有广泛的应用前景。

1 电化学噪声概述

电化学噪声(Electrochemical Noise, EN)是指在

电化学体系中, 其电流或电位信号随机非平衡波动的现象。在电极反应过程中, 有很多与电极反应相关的因素可以引起电化学噪声, 如温度、介质、电极表面的局部活性、钝化膜的形成与破坏、电极表面气泡的产生等, 这些关系到电极反应的原位信息都可以反应在电化学噪声中。

电化学噪声可根据测量信号的类型分为电流噪声和电位噪声两种, 对于每种噪声, 根据其来源的不同可分为热噪声、闪烁噪声和散粒噪声。热噪声是由自由电子的热运动引起的, 其造成大小和方向都随机的电流, 当它们流过导体时又产生随机电位; 闪烁噪声又称为 $1/f_\alpha$ 噪声, α 一般为 1、2、4、6 等, 闪烁噪声与流过电极的电流和电极的局部阴阳极反应有关; 散粒噪声是由于电极表面发生的局部电极反应引起的电流, 其具有随机性, 该电流对局部的电极平衡有影响。闪烁噪声不同于散粒噪声, 引起散粒噪声的电流能量耗散掉了, 故其外测电压表现为零或某一稳定值, 而闪烁噪声引起的外测电压则为随机的瞬态变量。

收稿日期: 2015-11-01

作者简介: 韩建伟(1987), 男, 土家族, 湖北宜昌人, 工程师, 硕士, 主要从事水处理、腐蚀防腐与控制、电厂化学等方面的研究及设计工作(e-mail)hanjianwei@gedi.com.cn。

2 电化学噪声的测定

电化学噪声的测定仪器为具有电化学噪声测定功能的电化学工作站, 测试体系置于接地良好的屏蔽箱中, 以减少外界干扰。在测定电化学噪声时, 常采用在电极开路电位下测定或在恒电位极化下测定的方式。当前一种测定方式下, 测试系统常采用双电极体系(具有两个电极), 双电极体系有两种: 同电极体系和异电极体系。在异电极体系中, 含有一个研究电极和一个参比电极。在同种电极测试体系种, 研究电极和参比电极均为相同材质。当后一种测定方式下, 常采用三电极测试系统, 即含有 1 个工作电极、1 个参比电极和 1 个辅助电极。

3 电化学噪声的分析

3.1 频域分析

利用快速傅里叶变换(fast fourier transform, FFT)将电位或电流随时间的变化规律转变为谱功率密度(PSD)曲线, 再根据谱功率密度曲线的一些特征参数, 如白噪声水平、高频线性部分斜率和截止频率等, 来研究电极过程与电化学噪声的关系^[8]。

傅里叶变换是一种常用的时频变换方法。对于 N 点有限长时间序列 $x(n)$, 其离散傅里叶变换为:

$$X(k) = \sum_{n=1}^N x(n) W_N^{nk}, k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (1)$$

式中: $W_N = e^{-\frac{j2\pi}{N}}$; $X(k)$ 表示傅里叶变换, 其频率范围为 $0 \sim (N-1)/N\Delta t$; N 表示采样点数; Δt 表示采样间隔。

经过上述变换的时域信号 $x(n)$, 可得到四个特征参数: 频率 f 、实部 a 、虚部 b 和相位角 θ ; 同时可得到噪声的总能量 E 、傅里叶变换频谱 $s(\omega)$ 、能量密度频谱 $P(\omega)$ 和功率密度谱(PSD)。

$$E = \int_0^T |x(n)|^2 dt \quad (2)$$

$$s(\omega) = 2 \int_0^{+\infty} x(n) e^{-j\omega t} dt \quad (3)$$

$$P(\omega) = |s(\omega)|^2 \quad (4)$$

$$PSD = 2 \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N(T)P(\omega)}{T} \quad (5)$$

式(2)~式(5)中: T 为采样时间; $N(T)$ 为 T 时间内噪声信号的脉冲个数。利用线性最小二乘(LLS)

来处理 PSD 曲线, 得到白噪声水平 W 、高频线性部分斜率 k 和截止频率 f_c , 它们随着电极表面腐蚀情况的变化而变化, 常用于表征电极表面的腐蚀强度和腐蚀倾向, 但由于它们并不能很好地描述整个腐蚀过程的规律, 因此, 基于因次分析的原理^[9], 推出了两个参数 SE 和 SG :

$$S_E = f_c^2 \sqrt{k} \quad (6)$$

$$S_G = \frac{W}{f_c k} \quad (7)$$

研究表明, SE 的大小正比于电极表面的点蚀强度和点蚀趋势^[10]。

3.2 时域分析

在电化学噪声的时域分析中, 是以统计学理论为基础的。通过电化学噪声的波动幅度和噪声分布状态可以研究腐蚀的强度和腐蚀的类型; 电化学噪声的波动幅度的大小反应了腐蚀的强弱, 电化学噪声数据点在两侧的分布均匀程度反映了腐蚀的类型, 均匀对称分布的多为均匀腐蚀, 噪声数据点的连续突变多为点蚀^[11]。在利用电化学噪声来研究腐蚀类型和腐蚀速率时, 常用指标有噪声的标准偏差、噪声电阻和点蚀指数等^[12]。

标准偏差是衡量电化学噪声波动幅度的重要指标, 标准偏差(电流标准偏差和电位标准偏差)的求法如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}{n-1}} \quad (8)$$

式中: x_i 表示电化学噪声(电流和电位)的瞬时值; n 表示采样的点数。噪声的标准偏差常用来评估材料的腐蚀速率, 若电流噪声标准偏差增加和电位噪声标准偏差减少, 则腐蚀速率增加^[13-14]。

在研究材料的点蚀行为时, 将电流噪声的标准偏差 σ_I 与电流噪声的均方根 I_{RMS} 的比值定义为点蚀指标 PI , 具体如下:

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{RMS}} \quad (9)$$

根据 PI 值的不同, 可以评价材料表面的腐蚀状态; 若 PI 接近于 1.0, 则表示电极表面有点蚀; 若 $0.1 > PI < 1.0$, 则表示电极表面有局部腐蚀; 若 PI 接近于 0, 则表明电极表面没有点蚀发生, 多为均匀腐蚀或者保持钝化状态。

噪声电阻为电化学噪声的常用指标, 其定义为

电位噪声与电流噪声的标准偏差之比,用 R_n 表示,其数学表达式如下

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (10)$$

若阴极反应和阳极反应的控制步骤均为活化控制,研究电极电位远离阴极反应和阳极反应的平衡电位且阴极反应和阳极反应处于稳态时,噪声电阻与线性极化电阻 R_p 存在一致性^[15]。

3.3 小波分析

小波分析是一种重要的数学理论方法^[16],其在时域和频域都具有良好的局部化性质,目前该分析方法已在科技界引起广泛的重视,并应用在信号处理、量子场论等诸多科技领域。因此,小波分析可以考虑用来作为分析电化学噪声的理想数学工具^[17],电化学研究者也已开始利用这一数学方法,开展电化学噪声的分析。

小波 $\Psi(t)$ 是指满足一定条件的且具有零均值的窗函数:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\Psi}(\omega)|^2 |\omega|^{-1} d\omega < +\infty \quad (11)$$

式中: $|\hat{\Psi}(\omega)|$ 是 $\Psi(t)$ 的傅里叶变换。由此小波母函数通过平移和伸缩而得到的连续小波函数族 $\Psi_{a,b}(t)$ 为:

$$\Psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (12)$$

式中: $a, b \in \mathbb{R}, a \neq 0$, a 称为尺度参数, b 称为定位参数。于是,对于某一信号 $f(t)$,以小波 $\Psi(t)$ 作为窗函数的小波变换为:

$$W_{\Psi}(b,a) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\Psi\left(\frac{t-b}{a}\right)} dt \equiv \langle \Psi_{a,b}(f) \rangle \quad (13)$$

式中: $\overline{\Psi}$ 表示 Ψ 的共轭。小波函数变换将 $f(t)$ 窗口化,在 $t-\omega$ 平面上的时频窗口为:

$$[b - a\Delta\Psi, b + a\Delta\Psi] \times \left[\frac{\omega_0}{a} - \frac{1}{a}\Delta\hat{\Psi}, \frac{\omega_0}{a} + \frac{1}{a}\Delta\hat{\Psi} \right] \quad (14)$$

式中: $\Delta\hat{\Psi}$ 为 $\Delta\Psi$ 的傅里叶变换,而 $\Delta\Psi$ 可表示为:

$$\Delta\Psi = \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} (t-t_0)^2 |\Psi(t)|^2 dt \right]^{\frac{1}{2}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(t)|^2 dt} \quad (15)$$

通过上述变换,随时间(空间)变化的低维信号

转化为同含时-频信息的高维信号,更便于研究其时-频特征。

4 电化学噪声的应用实例

赵茹等^[18]将电化学电位噪声应用在了腐蚀研究中。其测试对象为在 50% NaOH 碱液沸腾温度下的不锈钢 304 管焊缝区,得到了腐蚀过程的电位噪声谱,并采用时域分析和频域分析两种不同的方法分析了噪声谱的特征参数。在时域分析中发现,腐蚀电位呈下降趋势,当发生局部腐蚀裂纹时,电位噪声谱有暂态峰出现;在频域分析中,将电化学电位噪声经快速傅里叶变换 (FFT) 转换为功率密度 (PSD) 谱,其高频线性部分的斜率 $K > -20 \text{ dB} \cdot \text{dec}^{-1}$,且出现了高频白噪声水平,表明有局部腐蚀发生。

胡会利等^[19]以电沉积镍、铜镀层以及铂片在 HC1 和 NaCl 溶液中的电化学行为为研究对象,采用同电极体系,检测了其电化学噪声。通过时域分析,发现噪声电阻 R_n 是评价材料耐蚀性的重要指标,点蚀指数 PI 可以反映电极表面是否有点蚀发生;通过频域分析,高频段斜率是用于判断镀层发生腐蚀的类型重要指标,白噪声水平能用来判断材料耐蚀性。

丁红波等^[20]采用了电化学噪声技术研究了钢筋在混凝土中的腐蚀过程,并采用小波分析的方法,得到了小波变换后得到的时频相平面图。结果表明,当尺度较大时,只含有几个频率成分,但随着放大倍数的增加,噪音信号中所包含的频率成分也增多了,并显示出了复杂的分岔结构,最后出现无限多个周期,进入混沌状态。此外,在上述时-频相平面图中,任何局部的结构都与整体结构有相似的特征,随着控制参数尺度由大到小,就会出现一种倍周期分岔直至混沌的规律。

5 结论

电化学噪声可以在极化和非极化条件下测试,也可以采用双电极或三电极测试系统中测试,是一门新兴的电化学研究技术方法,它的应用非常灵活,其数据处理手段可采用时域谱、频域谱、小波分析和分形分析等;是一种原位的电化学测量技术,与其它传统电化学研究方法和现代物理研究手段相比,具有无可比拟的优良特性,在腐蚀研究中

有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 王雷, 于海云, 孙杰, 等. 环氧涂层/镀锌板电极系统腐蚀电化学行为[J]. 沈阳理工大学学报, 2010, 9(4): 59-62.
- [2] 王丹, 吴明, 陈旭, 等. 石油管线钢在 H₂S/CO₂ 环境中腐蚀行为的电化学研究[J]. 压力容器, 2011, 8(1): 1-5, 17.
- [3] MURRAY, JOHN N. Electrochemical Test Methods for Evaluating Organic Coatings on Metals; an Update. part II: Single Test Parameter Measurements [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(3): 255-264.
- [4] SCENDO M. Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Nitrate Solutions with Nontoxic Inhibitors [J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1584-1592.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2 版, 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 胡会利, 李宁, 程瑾宁. 电化学噪声在腐蚀领域中的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(2): 114-118.
- [7] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 1-5.
- [8] BERTOCCI U, HUET F. Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems[J]. Corrosion, 1995, 51: 131-144.
- [9] 张昭, 张鉴清. 因次分析法在电化学噪声分析中的应用[J]. 物理化学学报, 2001, 17(7): 651-654.
- [10] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 318-327.
- [11] 冯哲圣, 陈金菊, 卢云, 等. 高纯铝在含 Cl⁻ 溶液中电化学噪声的小波包子带能量特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(4): 221-226.
- [12] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家葵. 电化学噪声的分析方法[J]. 材料保护, 2001, 7: 20-23.
- [13] URUCHUTU J C, DAWSON J L. Noise Analysis of Pure Aluminum Under Different Pitting Conditions [J]. Corrosion, 1987, 43(1): 19-26.
- [14] 陈崇木, 张涛, 邵亚薇, 等. AZ91D 镁合金在 NaCl 溶液中腐蚀过程的电化学噪声分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 15-19.
- [15] 高志明, 宋诗哲. 小波噪声电阻与 EIS 结合评价涂覆层性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 193-196.
- [16] ABALLE A, BETHENCOURT M, BOTANA F J, et al. Transform-based Analysis for Electrochemical Noise [J]. Electrochemistry Communications, 1999: 266-270.
- [17] 刘晓方, 王汉功, 权高峰, 等. 利用小波变换检测电化学噪声信号波形[J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(2): 161-164.
- [18] 赵茹, 邓伟峰, 宋诗哲. 304 不锈钢焊缝区碱性腐蚀的电化学噪声检测[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1216-1222.
- [19] 胡会利, 李宁, 程瑾宁. 不同金属的电化学噪声研究[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(2): 4-7.
- [20] 丁红波, 夏保云, 潘忠孝, 等. 电化学噪声数据小波分析法研究[J]. 电化学, 2000, 6(2): 238-243.

(责任编辑 张春文)

中国能建广东院核电科技创新成果简讯

《南方能源建设》主办单位中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司(后简称中国能建广东院)一直致力于核电工程的勘察设计, 是全国最早获得甲级设计资格、最早获得核电设计资格的单位之一, 在国内最早从事百万千瓦核电站可行性研究, 探索核电自主设计, 目前拥有一支技术力量雄厚的核电设计队伍, 进行过大型商用核电站的厂址选择、可行性研究、核电常规岛设计及 BOP 设计等工作, 在 1 000 MW 核电机组常规岛设计、EPR1750 三代核电机组常规岛设计和 AP1000 三代核电机组常规岛设计咨询上积累了丰富的经验。

2015 年度, 中国能建广东院在核电科技创新上硕果累累, 共计取得 1 项国家级设计金奖, 5 项省部级及以上优秀工程设计奖、咨询奖及科技进步奖。其中, “岭澳核电站一期工程”获第十四届全国优秀工程勘察设计奖金奖, “核电厂非均质、非硬质岩地基勘察和抗震适应性研究”获 2015 年中国核能行业协会科学技术奖二等奖, “核电厂常规岛设计规范及技术研究”获 2015 年广东省土木建筑学会科学技术奖一等奖, “台山核电一期送出 500 kV 输变电工程测量”获 2015 年度核工业部级优秀工程勘察奖二等奖, “广东陆丰核电厂 6 × 1 250 MW 机组输电规划设计”和“中电投广东湛江核电项目初步可行性研究阶段岩土工程勘测”获 2015 年度核工业部级优秀工程咨询成果奖三等奖。

(《南方能源建设》编辑部)