

2009-05-28

## Investigation of Electrochemical Noise in the Crevice Corrosion of Q235 Carbon Cteel

Qian HU

Yu-bing QIU

Xing-peng GUO

---

### Recommended Citation

Qian HU, Yu-bing QIU, Xing-peng GUO. Investigation of Electrochemical Noise in the Crevice Corrosion of Q235 Carbon Cteel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 184-189.

DOI: 10.61558/2993-074X.1976

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

## Q235 碳钢缝隙腐蚀的电化学噪声研究

胡 骞, 邱于兵, 郭兴蓬\*

(华中科技大学 化学与化工学院, 材料化学与服役失效湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 应用电化学噪声和电化学阻抗技术研究 Q235 碳钢在  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液中的缝隙腐蚀行为. 结果显示, 缝隙腐蚀过程可以被清楚地划分为 3 个阶段: 孕育期、快速转换期和稳定发展期. 电化学噪声的特征和噪声电阻在各阶段有着显著的变化. 缝隙外、内表面积比 ( $r$ ) 对缝隙腐蚀的孕育和发展有着十分重要的影响;  $r$  越大, 孕育期越长. 但是, 在缝隙腐蚀稳定发展期,  $r$  较小时, 缝隙外电极表面处于活性溶解状态, 缝隙内外电位差很小, 缝隙内腐蚀速率较小; 倘如  $r$  很大时, 则缝隙外电极表面处于钝态, 缝隙内外电位差大, 最终将导致严重的缝隙腐蚀.

**关键词:** 碳钢; 缝隙腐蚀; 外内表面积比; 电化学噪声; 电化学阻抗

**中图分类号:** O646.6

**文献标识码:** A

缝隙腐蚀 (Crevice Corrosion) 是一种广泛存在的局部腐蚀. 只要存在缝隙结构, 几乎所有的金属都能发生缝隙腐蚀. 钝性金属在含氯离子溶液或非钝性金属在钝化介质和氯离子的溶液中最易发生缝隙腐蚀. 电化学噪声 (Electrochemical Noise EN) 技术是一种原位无损的监测方法, 能够在不施加任何外加扰动的情况下监测金属腐蚀行为, 并且能够提供较传统方法更多的局部腐蚀信息<sup>[1-3]</sup>. 电化学噪声技术已成功研究金属点蚀的发生和发展<sup>[4-7]</sup>, 但是对金属缝隙腐蚀研究相对较少. M. Z. Yang 等<sup>[8]</sup> 探讨 A516-70 碳钢在含有缓蚀剂及氯离子溶液中的缝隙腐蚀, 其耦合电位在缝隙腐蚀发生时迅速降低; A. Conde 等<sup>[9]</sup> 研究 304 不锈钢在不同浓度氯化钠溶液中的缝隙腐蚀, 电流逐渐上升电位负移是其缝隙腐蚀的特征; G. Gusmano 等<sup>[10]</sup> 测量 AISI 430 不锈钢在氯化钠溶液中的缝隙腐蚀噪声谱, 并将其缝隙腐蚀发生、发展过程分为 4 个阶段; M. Schneider 等<sup>[11]</sup> 讨论含缓蚀剂的氯化钠溶液中 A99.5 缝隙腐蚀初始阶段的电化学噪声, 铬酸盐缓蚀剂对噪声强度没有影响. 本文以油气井及集输管线的局部腐蚀监测为对象, 探讨  $\text{NaHCO}_3$

+NaCl 溶液碳钢缝隙腐蚀发生、发展过程的腐蚀电化学噪声特征, 并考察缝隙外、内电极面积比 ( $r$ ) 变化的缝隙腐蚀及其电化学噪声谱特征, 为局部腐蚀电化学噪声监测探头的参数设计提供参考数据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与电极

碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 和氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 均为分析纯. 工作电极使用柱状 Q235 碳钢, 其化学组成为 (% , by mass): C 0.19, Si 0.22, Mn 0.56, P 0.0086, S 0.022, Fe 余量. 电极用环氧树脂封装, 分别留有 0.1、1.0 和 16  $\text{cm}^2$  的工作面. 工作面用金刚砂纸逐级打磨至最细 1200 目, 而后用蒸馏水清洗干净, 丙酮、酒精除油. 一部分电极 1.0  $\text{cm}^2$  的工作面再用绝缘胶带进一步封装, 只留出约 0.1  $\text{cm}^2$  (11.3 mm × 0.9 mm) 的工作面.

### 1.2 电化学噪声测试

图 1 给出模拟缝隙腐蚀试验的三电极体系装置示意. 其中工作电极 1 (WE1) 和工作电极 2 (WE2) 均为 Q235 碳钢, WE1 上覆盖玻片模拟缝隙

内表面 ( $0.1 \text{ cm}^2$ ), WE2 模拟缝隙外表面, 其面积分别为  $0.1, 1.0$  及  $16.0 \text{ cm}^2$ . 参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极, 文内所指的电位除特别说明外均相对于此电极. 两个工作电极间的噪声电流以及参比电极与耦合后的工作电极间的噪声电位由自制的电化学噪声测试系统同步测量<sup>[12]</sup>, 采样频率  $2 \text{ Hz}$ .

试验之前, 先将 WE1 和 WE2 放在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  溶液中浸泡  $1 \text{ h}$  再加入一定量的 NaCl 使  $\text{Cl}^-$  浓度达到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并在 WE1 之上盖上玻璃圆片 ( $\text{O}13 \text{ mm}$ ) 形成人造缝隙 (缝隙宽约  $40 \mu\text{m}$ ), 再将 WE1 和 WE2 耦接, 电解池置于屏蔽箱中 (温度  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ). 记录其电化学噪声数据, 连续监测  $20 \text{ h}$ .

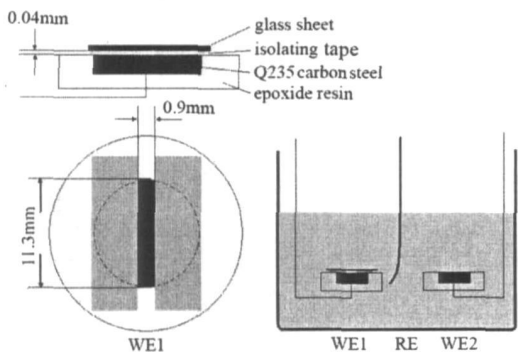


图 1 模拟缝隙腐蚀试验的三电极体系装置示意  
Fig 1 Schematics of the simulated crevice and the arrangement of the three electrodes

### 1.3 电化学阻抗谱测量

电化学阻抗谱测试使用 CS300 型电化学工作站. 以 WE1 为工作电极, WE2 为辅助电极和参比电极. 工作、辅助两电极先在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  溶液中浸泡  $1 \text{ h}$  再加入一定量的 NaCl 使  $\text{Cl}^-$  浓度

达到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , WE1 之上同样盖上玻璃圆片, 控制两电极的电位差  $\Delta E = 0 \text{ V}$ , 测量不同时间的电化学阻抗谱. 频率范围  $10 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$  电位扰动幅值  $\pm 10 \text{ mV}$ . 阻抗数据用 Zview2 软件拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学噪声时域谱特征

据图 1 当将两个工作电极 WE1 和 WE2 耦合之后, 就组成了一个模拟缝隙腐蚀体系. 噪声电流是缝隙内外的耦合电流 ( $I_g$  表征缝隙内腐蚀的加速程度); 噪声电位是缝隙内外表面的耦合电位 ( $E$  反映耦合电极表面状态的变化).

图 2 为 Q235 碳钢在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液中缝隙腐蚀发生、发展过程的电化学噪声时域谱. 如图, 该 EN 时域谱有一个共同特征, 即一定时间后, 电位快速下降, 同时伴随着电流的快速上升, 而后进入一个相对稳定的状态, 这和 M. Z. Yang 等<sup>[8]</sup>报道类似. 从图看出, 当缝隙外表面积与缝隙内表面积比 ( $r$ ) 改变时, EN 时域谱到达, 出现电位快速下降和电流快速上升经过的时间有明显的差异, 即  $r$  越大所需的时间越长.

参照图 2b ( $r=10$ ), 可将电化学噪声图谱分为 3 个区域 (阶段). 其中, 初始阶段 ( $0 \sim 5.9 \text{ h}$ ) 噪声电流 ( $I_g$ ) 很小 (约  $0.074 \mu\text{A}$ ), 而噪声电位 ( $E$ ) 保持一个较正数值 (约  $-0.248 \text{ V}$ ), 但  $I_g$  缓慢增加, 且  $E$  缓慢负移, 可以认为这是缝隙腐蚀孕育期; 而后, 进入快速转化期, 此时  $I_g$  超过  $1.0 \mu\text{A}$  (即缝隙内的耦合电流  $> 10.0 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 并在随后  $1.7 \text{ h}$   $I_g$  增至最大值 ( $38.0 \mu\text{A}$ ),  $E$  从  $-0.339 \text{ V}$  降至  $-0.472 \text{ V}$ ,  $1 \text{ h}$  内  $I_g$  又降至  $1.5 \mu\text{A}$ , 且在  $1.2 \sim$

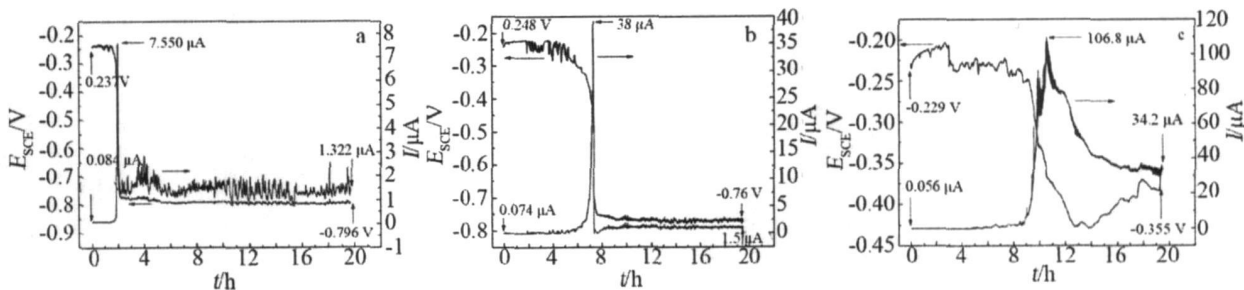


图 2 Q235 碳钢缝隙腐蚀的电化学噪声时域谱  
Fig 2 The EN time records of the crevice corrosion for Q235 carbon steel in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  solution electrode area ratio  $r$  (surface) of outside to inside crevice: a 1, b 10, c 160

2.8  $\mu\text{A}$  间波动, 而  $E$  在 0.5 h 内负移至  $-0.750\text{ V}$  并在此电位波动; 噪声电流和噪声电位剧烈波动后, 缝隙腐蚀便进入了相对稳定的发展阶段 (7.6 h 后).

图 3 为  $r=10$  时, 不同时间段电化学噪声谱的局部放大图像. 可以看出, 初期 (a) 噪声电流 (峰) 快速上升并快速回复, 而噪声电位 (峰) 则快速下降缓慢回复, 这是典型的亚稳态点蚀的噪声 (峰) 特征. 随着时间的延长 (b), 噪声电流 (峰) 从快速上升快速回复, 逐步与噪声电位 (峰) 的波动同步, 点蚀进入稳态发展. 缝隙腐蚀进入稳定的发展阶段 (c), 电流噪声和电位噪声均表现为随机高频波动, 没有特征暂态 (峰). 这表明缝隙腐蚀的孕育以亚稳态点蚀过程为起点, 逐渐发展为稳态点蚀, 进而进入稳定的发展期, 整个缝隙内发生活性溶解.

表 1 归纳电化学噪声谱的特征值, 包括耦合初

始的噪声电位  $E_s$ 、噪声电流密度  $i_s$  (相对于缝隙内表面积, 下同)、 $i_s$  达到  $10.0\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的时间  $T_{i_s=10}$  以及  $i_s$  的最大值  $i_{s\text{max}}$  和达到最大值的时间  $T_{i_{s\text{max}}}$  终端噪声电位  $E_f$  和噪声电流密度  $i_f$  等. 从表中看出, 耦合初期, 3 种缝隙外、内电极面积比下的噪声电流和噪声电位没有显著差异, 但  $r$  增大, 耦合电流达到最大值经过的时间显著增长, 其电流密度的最大值也显著增加. 在缝隙腐蚀达到稳态发展阶段 (末期), 与  $r=1$  相比,  $r=10$  的缝隙内耦合电流略大, 噪声电位稍正, 但两者电位均很负 ( $\leq -0.760\text{ V}$ ). 由此推测: 由于耦合电流的阴极极化效应, 缝隙外表面处于去钝化的活性溶解态;  $r=160$ , 缝隙内耦合电流密度已在  $1000\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  以上, 但噪声电位为  $-0.355\text{ V}$ , 显然, 此时缝隙外表面仍然处于钝化状态.

表 1 3 种外、内电极面积比的缝隙腐蚀电化学噪声谱特征值

Tab 1 Parameters of the electrochemical noise spectra for the crevice corrosion with different  $r$

$r$	$E_s/\text{V}$	$i_s / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$T_{i_s=10}/\text{h}$	$T_{i_{s\text{max}}}/\text{h}$	$i_{s\text{max}} / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_f/\text{V}$	$i_f / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	-0.237	0.84	1.86	1.98	76	-0.796	13.20
10	-0.248	0.74	5.90	7.60	380	-0.760	15.00
160	-0.229	0.56	8.10	11.30	1068	-0.355	342.00

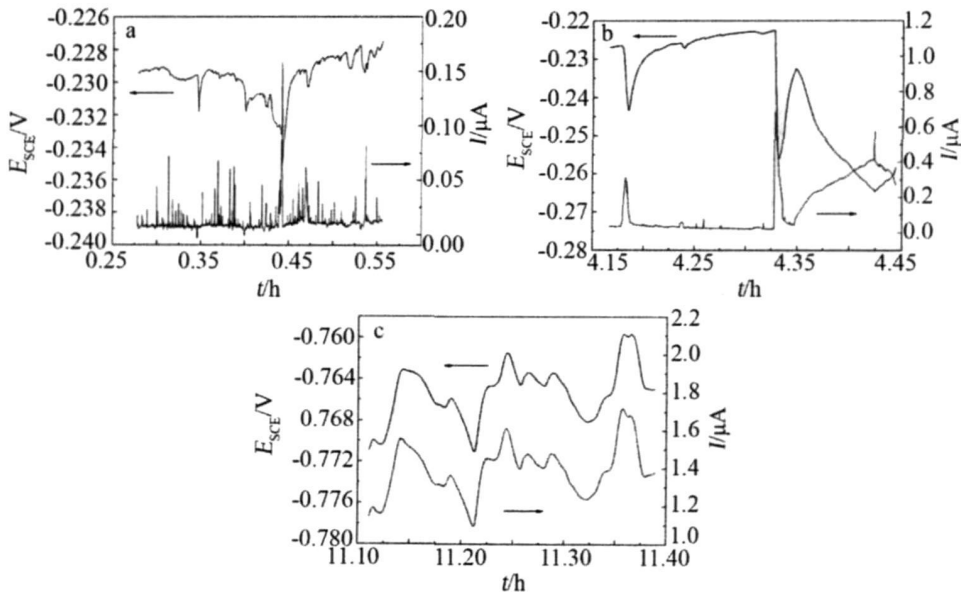


图 3 不同耦合时间段 Q235 碳钢缝隙腐蚀电化学噪声时域谱 ( $r=10$ )

Fig 3 The EN time records of the crevice corrosion for Q235 carbon steel during different coupling period ( $r=10$ ) electrolyte,  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3 + 0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaCl}$  solutions coupling period/h: a 0.27~0.57, b 4.15~4.45, c 11.10~11.40

## 2.2 电化学噪声电阻 $R_n$ 的变化

图 4 是噪声电阻  $R_n \sim t$  曲线 (噪声电阻按每 1024 s 的间隔取经过消除线性漂移后的数据计算). 如图 4 可见,  $R_n$  随时间变化也呈现出 3 个阶段.  $r=1$  和 10 时, 初始噪声电阻  $R_n$  为  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  左右, 分别在 1.9 h 和 5.5 h 时间内开始快速下降, 并于随后的 2.0 h 和 7.5 h 达到稳定值  $15 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . 而  $r=160$  时, 初始的  $R_n$  为  $220 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 5.5 h 后下降, 8.0 h 下降更显著, 11.0 h 后逐渐稳定 ( $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). 对比之下第 1 阶段的  $R_n$  相对较大, 此时缝隙腐蚀阻力较大, 处在孕育阶段. 第 2 阶段  $R_n$  有不同程度的下降, 最后缝隙腐蚀进入稳定发展期. 当  $r=160$  时, 其孕育期的  $R_n$  大于  $r=1$  和 10 孕育期的  $R_n$ , 但进入稳定发展期后, 前者  $R_n$  又显著小于后者. 这说明  $r=160$  时, 其孕育期反应阻力相对较大, 需更长的时间才能进入缝隙腐蚀的稳定发展期. 在稳定发展期, 缝隙内腐蚀速率将大大超过  $r=1$  和 10 的体系. 如上所述, 可根据  $R_n$  变化规律可区分缝隙腐蚀的不同阶段, 且与腐蚀速率的变化一致.

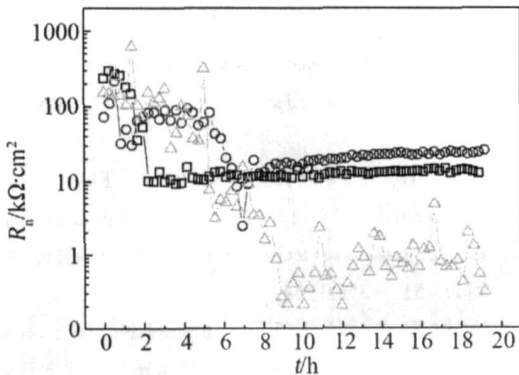


图 4 不同  $r$  值时 Q235 碳钢缝隙腐蚀电化学噪声的  $R_n \sim t$  曲线

Fig 4  $R_n \sim t$  plot of the crevice corrosion for Q235 carbon steel with different  $r$

□  $r=1$ , ○  $r=10$ , △  $r=160$

## 2.3 缝隙腐蚀电池回路的阻抗

模拟缝隙腐蚀的耦合回路其等效电路可由图 5 表示, 其中  $Z_{f1}$ 、 $Z_{f2}$  和  $CPE_1$ 、 $CPE_2$  分别表示缝隙内外表面的法拉第阻抗和相应常相位角元件,  $R_s$  是连接缝隙内外的溶液电阻, 总阻抗  $Z_{sum} = Z_{f1} + R_s + Z_{f2}$ .

图 6 为 Q235 碳钢在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液中不同耦合时间的电化学阻抗谱. 表 2 为根据图 5 等效电路拟合阻抗谱 (图 6). 从表看出, 随着  $r$  增大,  $Z_{sum}$  能在较长的时间内保持较大值. 从电化学噪声谱的电位变化趋势可知, 这与电极表面的状态有关, 回路的总电阻主要取决于缝隙外表面的钝化状态.

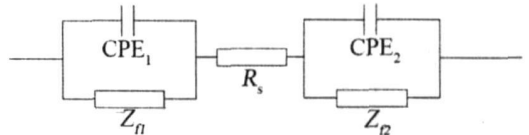


图 5 Q235 碳钢模拟缝隙腐蚀电极的等效电路

Fig 5 Equivalent circuit for the simulating crevice corrosion electrodes of Q235 Carbon steel

表 2 由图 6 阻抗谱拟合得到的阻抗

Tab 2 Fitting impedance values from the EIS diagrams shown in Fig 6

T/h	$Z_{sum, r=1} / \text{k}\Omega$	$Z_{sum, r=10} / \text{k}\Omega$	$Z_{sum, r=160} / \text{k}\Omega$
1	413	377	411
3	171	540	766
7	36	109	599

耦合前缝隙内外的初始电位差  $\Delta E$  约 0.3 V, 当  $Z_{sum}$  为  $400 \text{ k}\Omega$  左右时,  $\Delta E / Z_{sum} < 0.1 \mu\text{A}$ , 这与电化学噪声时域谱的初期特征是一致的.  $r$  越小, 缝隙外表面的阴极极化电流密度就越高, 阴极还原越显著, 去钝化的趋势就越明显. 所以, 延长耦合时间, 必将导致  $r=1$  的缝隙腐蚀电极阻抗 ( $Z_{sum, r=1}$ ) 首先下降, 而电极阻抗减小则使  $\Delta E / Z_{sum}$  增加, 这将促使缝隙内表面加速溶解, 缩短缝隙腐蚀的孕育期, 缝隙腐蚀更早地进入稳定发展期. 而  $r=160$  电极在前 7 h 均有很高的值阻抗  $Z_{sum, r=160}$ , 这意味着  $\Delta E / Z_{sum}$  相当小, 所以需要较长的时间才能完成缝隙腐蚀的孕育期, 而后才进入缝隙腐蚀的稳定发展期. 同理,  $r=10$  时缝隙腐蚀孕育期介于两者之间.

## 3 结 论

在  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  溶液中, Q235 碳钢缝隙腐蚀可分 3 个阶段: 孕育期、快速转化期和稳定发展期. 电化学噪声谱及噪声电阻在不同阶段有着明显

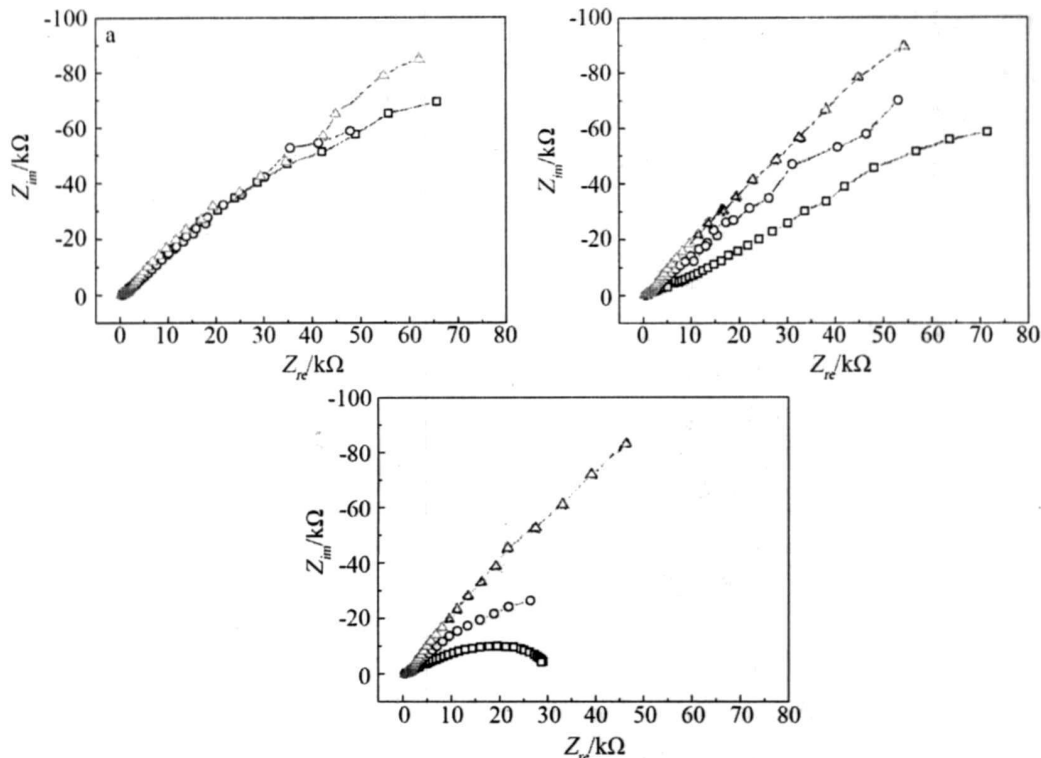


图 6 Q235碳钢模拟缝隙腐蚀电极的电化学阻抗谱

Fig 6 EIS diagrams of the crevice corrosion electrodes for Q235 carbon steel electrolyte: 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solutions the coupling time/h: a 1, b 3, c 7 □ - =1, ○ - =10, △ - =160

的特征和显著的变化,因此借助此二者可预示缝隙腐蚀发生发展的不同阶段.

增大缝隙外、内表面积,则缝隙腐蚀孕育期延长.倘若 r较小 (r=1和 10)时,那么在缝隙腐蚀稳定发展期间内,耦合电位显著负移,缝隙外的电极表面处于活性溶解,缝隙内外电位差很小,缝隙内腐蚀速率也相对较小;当 r很大 (r=160)时,其于缝隙腐蚀稳定发展期间内,缝隙外的电极表面仍处于一种钝化状态,缝隙内外电位差大,最终将导致严重的缝隙腐蚀.

参考文献 (References):

[1] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J et al Wavelet transform based analysis for electrochemical noise [J]. Electrochem Commun 1999, 1, 266-270.

[2] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data [J]. Electrochim Acta 1999, 44, 4805-4816.

[3] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J et al Use of

wavelets to study electrochemical noise transients [J]. J M Sánchez-Amaya Electrochim Acta 2001, 46, 2353-2361.

[4] Cao F H, Zhang Z, Su J X, et al Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique [J]. Electrochim Acta 2006, 51, 1359-1364.

[5] Na K H, Pyun S I Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminum by using electrochemical noise analysis [J]. J Electroanal Chem 2006, 596, 7-12.

[6] Na K H, Pyun S I Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminum alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis [J]. Corros Sci 2008, 50, 248-258.

[7] Liu L, Li Y, Wang F H. Pitting mechanism on an austenite stainless steel nanocrystalline coating investigated by electrochemical noise and in-situ AFM analysis [J]. Electrochim Acta 2008, 54, 768-780.

[8] Yang M Z, Wilhelm M, Lou J L Crevice corrosion behavior of A516-70 carbon steel in solutions containing

- inhibitors and chloride ions [J]. *Thin Solid Films* 1998, 326, 180-188.
- [9] Conde A, Williams D E. Crevice corrosion and pitting detection on 304 stainless steel using electrochemical noise[J]. *Mater and Corros* 1999, 50, 585-590.
- [10] Gusmano G, Marchioni F, Montesperelli G. A crevice corrosion study by electrochemical noise analysis[J]. *Mater and Corros* 2000, 51, 537-544.
- [11] Schneider M, Galle K. Investigation of the initial stage of crevice corrosion on A99.5 by electrochemical noise analysis[J]. *Mater and Corros* 2007, 58, 983-991.
- [12] Huang J Y, Guo X P, Qiu Y B, et al. Cluster and discriminant analysis of electrochemical noise data[J]. *Electrochim Acta Oct* 2007, 53, 680-687.

## Investigation of Electrochemical Noise in the Crevice Corrosion of Q<sup>235</sup> Carbon Steel

HU Qian, QIU Yu-bing, GUO Xing-peng\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The crevice corrosion behavior of Q<sup>235</sup> carbon steels in a NaHCO<sub>3</sub> + NaCl solution was investigated by electrochemical noise (EN) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Three stages of crevice corrosion including the induction, the rapid transform and the stable development could be clearly distinguished. The characteristics of the electrochemical noise and the noise resistance  $R_n$  showed remarkable differences at each stage. The electrode area ratio ( $r$ ) of outside to inside the crevice had a significant influence in the development of crevice corrosion. The time of the induction stage increased with increasing  $r$ . However, under the stable development stage of the crevice corrosion, the surface outside the crevice was at an active dissolution state when  $r$  was small, while the potential difference between outside and inside the crevice and the corrosion rate inside the crevice were small. When  $r$  was big, the surface outside the crevice was at a passive state and the potential difference between outside and inside the crevice was large, which causes serious crevice corrosion.

**Key words:** carbon steel; crevice corrosion; area ratio of outside to inside crevice; electrochemical noise; electrochemical impedance