

# 一种交流阻抗和弱极化相结合的腐蚀速度测量方法

郑立群<sup>1</sup>, 杨永宽<sup>1</sup>, 吴勇华<sup>1</sup>, 董俊华<sup>1</sup>, 许文虎<sup>2</sup>

1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国石油大港石化分公司, 天津 300280

**摘要:**提出了交流阻抗和弱极化技术相结合的腐蚀速度测量的方法, 并依此研制了 CMB-4510 腐蚀速度测量仪. 有效地解决了线性极化技术因估算塔菲尔系数所带来的理论误差, 进一步消除了因介质电阻 IR 降的影响产生的测量误差. 结果表明, CMB-4510 腐蚀速度测量仪测得的几种体系的腐蚀速度、极化电阻以及介质电阻与 M398 所测得结果相同; 测量缓蚀剂的缓蚀效果与挂片失重法的测试结果完全吻合.

**关键词:**弱极化; 交流阻抗; 腐蚀速度; 测量方法

中图分类号: TG174.3<sup>+</sup>7 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2006)06-0457-04

## A METHOD TO MEASURE CORROSION RATE BY COMBINATION OF AC IMPEDANCE AND WEAK POLARIZATION

ZHENG Li-qun<sup>1</sup>, YANG Yong-kuan<sup>1</sup>, WU Yong-hua<sup>1</sup>, Dong Jun-hua<sup>1</sup>, XU Wen-hu<sup>2</sup>

1. Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;

2. Dagang Petrochemical Company, Petrochina, Tianjin 300280

**ABSTRACT:** A method of combining AC impedance and weak polarization technology to measure corrosion rate of metals is presented. Based on this method, an instrument, CMB-4510, has been developed. The theoretical error of linear polarization technique caused by estimating Tafel constant is eliminated efficiently. And the measuring error brought by the IR drop of the medium resistance is eliminated further. A number of experiments has been done, and the results demonstrate that the corrosion rate, polarization resistance and medium resistance in several kinds of metal-medium systems measured by the CMB-2510 are perfectly in accord with those by M398. And the results in measuring the effect of the corrosion inhibitor are also the same.

**KEY WORDS:** weak polarization; AC impedance; corrosion rate; measuring approach

电化学测量方法是实验室和工业现场测量腐蚀速度的常用方法. 在一般实验室、工业现场在线检测以及其它工业应用中, 应采用较方便、快捷的、能够直观的分析 and 处理数据的方法和手段, 因此人们常用线性极化法或弱极化技术来进行腐蚀速度的测量. 弱极化测量技术是在用线性极化技术测量出极化电阻的基础上, 对被测电极施加弱极化, 通过弱极化区的极化电流求出塔菲尔常数, 从而求得金属的腐蚀速度. 弱极化技术既解决了线性极化技术因估算塔菲尔系数所带来的较大的理论误差, 又解决了极化曲线方法即塔菲尔直线外推法所导致的对电极表面的破坏. 但是, 由于线性极化所测得的极化电阻还包含了腐蚀体系的介质电阻, 因此所测

得的腐蚀速度存在因介质电阻产生的误差. 交流阻抗方法是对腐蚀体系施加微小的高频正弦波信号, 由于高频信号可穿过金属和介质之间所形成的界面电容, 并全部作用在介质电阻上, 由此测出体系的介质电阻, 从稳态线性极化测量求出的极化电阻减去介质电阻获得腐蚀体系的实际极化电阻, 从而可以准确的求出腐蚀速度. 据此, 提出在已有弱极化测量技术的基础上, 又与交流阻抗相结合的腐蚀速度测量方法. 研制的 CMB-4510 腐蚀速度测量仪可适用于工业生产现场的快速测量以及实验室金属腐蚀速度的评定研究, 可以对腐蚀趋势进行定性观测, 也能够给出定量的结果. 为金属腐蚀速度的研究和腐蚀速度测量提供更先进的、更准确的手段.

## 1 CMB-4510 的测量原理与基本参数

### 1.1 测量原理设计

如图 1a 所示: 有一个三电极体系, WE、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 为测量电路, 各点电位分别为  $U_7 = U_1 = U_2, U_3 = U_4 = 0 \text{ V}, U_5 = U_6 = 0 \text{ V}, I_1 + I_2 = I_3$ ; S1 和 S2 是电子开关;  $\Delta E$  是极化

收稿日期: 2005-11-18 初稿: 2006-修改稿

基金项目: 十五基金资助课题 (50499335-04)

作者简介: 郑立群 (1964-), 女, 高级工程师, 主要从事腐蚀监测方法研究和腐蚀监测技术开发.

Tel: 024-23915864 E-mail: ZLQ@imr.ac.cn

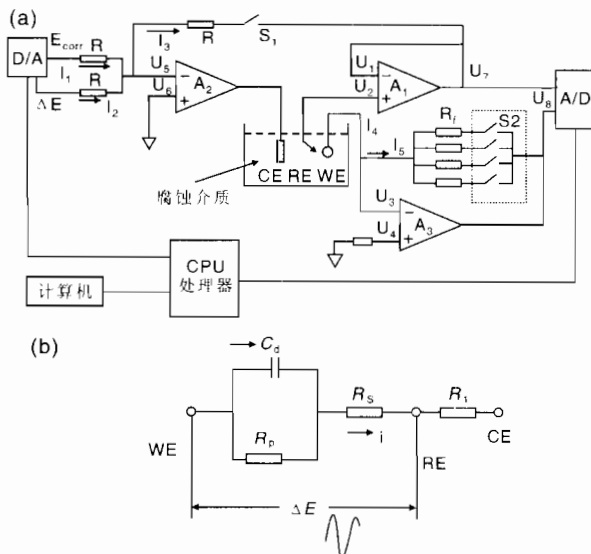


Fig. 1 Measurement circuit diagram (a) and electrochemical equivalent circuit of simple corrosion system (b)

电压,分别为对研究电极施加的线性极化电压、弱极化电压、高频小幅值正弦波电压。

首先 S1 断开,由 A<sub>1</sub> 测出自腐蚀电位,  $U_7 = -E_{\text{corr}}$ , 经 A/D 转换器输出给 D/A 转换器,这时将 S1 闭合,由 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 和腐蚀体系构成负反馈恒电位电路,可有:  $(E_{\text{corr}} - U_5)/R + (\Delta E - U_5)/R = (U_5 - U_7)/R$ , 因为:  $U_5 = 0 \text{ V}$ , 所以  $U_7 = -(E_{\text{corr}} + \Delta E)$ . 因  $U_2 = U_7$ , 此时在自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  基础上对研究电极施加线性极化,腐蚀体系产生极化电流  $I_4$ . 如图 1b 电化学等效电路,极化电压  $\Delta E$  被施加在极化电阻  $R_p$  和介质电阻  $R_s$  上,因此有  $I_4 = -\Delta E / (R_p + R_s)$ ,  $I_4$  通过零电阻电流计 A<sub>3</sub> 将电流转换成电位信号输出,有  $I_4 = I_5$  和  $U_8 - U_3 = -I_5 \times R_f$ , 因此得:  $R_p + R_s = \Delta E \cdot R_f / U_8$ .  $R_f$  是电子开关所选择的取样电阻,是已知的,所以  $R_p + R_s$  即可求得。

测量介质电阻  $R_s$  是利用交流阻抗技术的高端,对研究电极施加幅值小于 10 mV 的高频正弦波信号.  $R_p \gg Z_{\text{Cd}}$ , 又  $Z_{\text{Cd}} \ll R_s$ , 所以高频信号电压降都降落在  $R_s$ . 可得  $R_s = \Delta E \cdot R_f / U_8$ , ( $\Delta E$  为施加的正弦波峰值,  $U_8$  为采集到的输出信号峰值)。

由线性极化测得的  $R_p + R_s$  减去施加高频信号所测得的  $R_s$  就可求出实际的极化电阻值  $R_p$ , 从而消除了介质电阻的影响。

腐蚀速度  $I_{\text{corr}} = B/R_p$ ,  $B$  值是腐蚀体系的塔菲尔系数,由弱极化技术求得<sup>[1]</sup>. 在弱极化区对研究电极分别施加阳极极化和阴极极化电压,测取阳极极化电流  $i_a$  和阴极极化电流  $i_c$  ( $I_5$ ), 则  $B = \frac{|\Delta E_{\text{弱}}|}{2 \sqrt{6(a-1)}}$ <sup>[2]</sup>, 其中  $a = R_p \sqrt{\frac{|i_a| \cdot |i_c|}{|\Delta E_{\text{弱}}|}}$ . 腐蚀速度可以直接用腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  表示,也可以折算成年腐蚀深度. 换算关系为  $1 \text{ mA/cm}^2 = 11.7 \text{ mm/a}$  (碳钢)。

### 1.2 基本参数的设计依据

线性极化区的范围是  $-10 \text{ mV} \sim 10 \text{ mV}$  极化值越小,电流响应越接近于线性,所以本设计采用  $\pm 5 \text{ mV}$  极化;弱极化

区的范围是  $\pm 10 \text{ mV} \sim \pm 70 \text{ mV}$ , 测得的  $a$  值在  $1.10 \sim 1.175$  之间时其测量结果才准确<sup>[3]</sup>. 当程序判断出测量的  $a$  值偏差较大时,改变弱极化值重新测量一次  $a$  值;在进行弱极化区测量时也有 IR 降产生,从计算  $a$  值和  $B$  值的数据模型看 IR 降是可以消除的,但对于实际腐蚀体系是一个非常复杂的问题,所以在求解  $a$  值和  $B$  值的计算公式中代入的  $R_p$  值为包括  $R_s$  的值,极化值为实际施加在研究电极和参比电极两端的电压。

应用交流阻抗方法时极化值也取在线性区,信号的频率应综合实际体系的极化电阻、介质电阻和界面电容的大小来确定. 根据文献<sup>[4-6]</sup>,极化电阻越大的体系,界面电容越大,相应的介质电阻也较大;一个体系在腐蚀过程中当极化电阻减小时,界面电容增大,则有利于介质电阻的测量. 316L 在含  $\text{SO}_4^{2-}$  稀 HCl 中的电化学行为,通过阻抗谱分析当温度升高到  $60^\circ\text{C}$  时,腐蚀体系有两个时间常数,其中多孔膜的电容和电阻分别为  $111 \mu\text{F/cm}^2$  和  $3940 \Omega\text{cm}^2$ , 金属基体/膜的界面电容和电荷转移电阻分别为  $223 \mu\text{F/cm}^2$  和  $63600 \Omega\text{cm}^2$ , 介质电阻  $R_s$  是  $35.2 \Omega\text{cm}^2$ . 如果施加频率大于  $10 \text{ kHz}$  的信号,多孔膜的电容产生的阻抗为  $0.14 \Omega\text{cm}^2$ , 远小于多孔膜电阻和介质电阻;界面电容产生的阻抗为  $0.07 \Omega\text{cm}^2$ , 远小于电荷转移电阻和介质电阻<sup>[6]</sup>;文献<sup>[4]</sup>中由环氧粉末涂层的交流阻抗谱求出了涂层电阻为  $3.872 \times 10^7 \Omega\text{cm}^2$ , 涂层电容为  $3106 \text{ PF/cm}^2$ , 涂层电容产生的阻抗为  $5.12 \times 10^2 \Omega\text{cm}^2$ , 远远小于涂层电阻. 可见,施加  $10 \text{ kHz}$  的交流信号可满足测量要求。

## 2 实验研究

### 2.1 对模拟体系

按图 1a 所示的一般电化学等效电路搭建模拟腐蚀体系,采用 CMB-4510 进行测试. 测量结果见表 1. CMB-4510 腐蚀测量仪的测试范围很宽,测量误差较小. 一般地,当介质电阻较大时,极化电阻也较大,界面电容较小. 对于已有体系,当  $C_d$  因介质条件的改变而减小时,  $C_d$  上产生的交流阻抗增大,但此时  $R_p$  也是增大的,不会影响电流流过  $C_d$ . 例如缓蚀剂体系,当缓蚀性粒子吸附在金属表面时,它要排除掉原来吸附在金属表面上的  $\text{H}_2\text{O}$  分子,而吸附的缓蚀性粒子组成的界面层的界面电容值要比吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  分子组成的界面层的界面电容值小,使得添加缓蚀剂后  $C_d$  上所产生的交流阻抗会增大,但是实际上添加缓蚀剂后极化电阻  $R_p$  也是增大的,所以不会对测量的最终结果产生很大影响. 表 1 中对  $R_p$ 、 $R_s$ 、 $C_d$  的取值可以适用一般腐蚀体系的情况.  $R_p$  测量范围不低于  $100 \Omega \sim 500 \text{ k}\Omega$  时,误差均小于 5%;  $R_s$  测量范围不低于  $20 \Omega \sim 100 \text{ k}\Omega$ , 测量误差均小于 10%。

### 2.2 碳钢在 0.1 M NaCl 溶液中的腐蚀及与 M398 的对比

测试条件:室温;静态;分别由 20<sup>#</sup> 碳钢、饱和甘汞电极、铂金片构成三电极,研究电极面积为  $1 \text{ cm}^2$ , CMB-4510 连续测试 3 d.

图 2a、b、c 是由 CMB-4510 数据处理软件绘制的由 CMB-4510 测得的腐蚀体系极化电阻  $R_p$ 、介质电阻  $R_s$  和腐

Table 1 Data acquired in an analog system

序号	实际值	测得值	误差
1	$R_p = 500 \text{ K}\Omega, R_s = 100 \text{ K}\Omega = R_i, C_d = 0.1 \mu\text{F}$	$R_p = 477.9 \text{ K}\Omega, R_s = 100.63 \text{ K}\Omega$	4.4%, 0.6%
2	$R_p = 200 \text{ K}\Omega, R_s = 100 \text{ K}\Omega = R_i, C_d = 0.1 \mu\text{F}$	$R_p = 208.2 \text{ K}\Omega, R_s = 95.17 \text{ K}\Omega$	4.1%, 4.8%
3	$R_p = 10 \text{ K}\Omega, R_s = 2 \text{ K}\Omega = R_i, C_d = 1 \mu\text{F}$	$R_p = 10.22 \text{ K}\Omega, R_s = 2.10 \text{ K}\Omega$	2.2%, 4.7%
4	$R_p = 1 \text{ K}\Omega, R_s = 200 \Omega = R_i, C_d = 1 \mu\text{F}$	$R_p = 1.027 \text{ K}\Omega, R_s = 204.49 \Omega$	2.7%, 2.3%
5	$R_p = 100 \Omega, R_s = 20 \Omega = R_i, C_d = 10 \mu\text{F}$	$R_p = 101.4 \Omega, R_s = 21.03 \Omega$	1.4%, 5.1%
6	$R_p = 20 \Omega, R_s = 5 \Omega = R_i, C_d = 100 \mu\text{F}$	$R_p = 21.52 \Omega, R_s = 5.48 \Omega$	7.6%, 9.6%

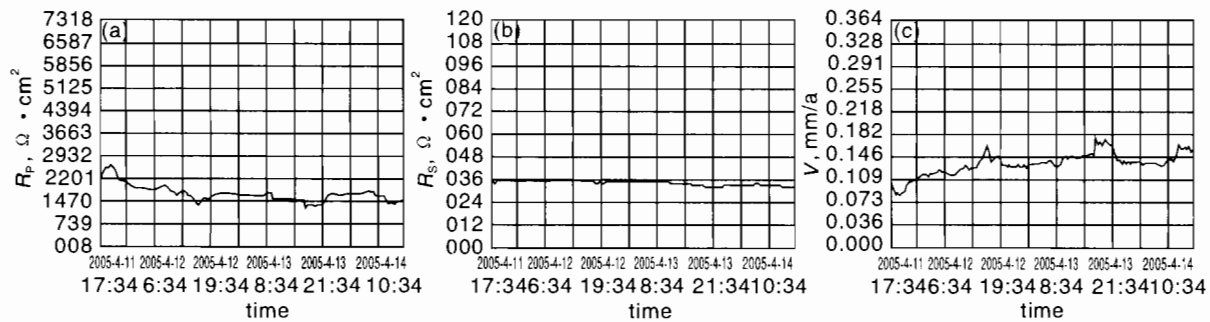
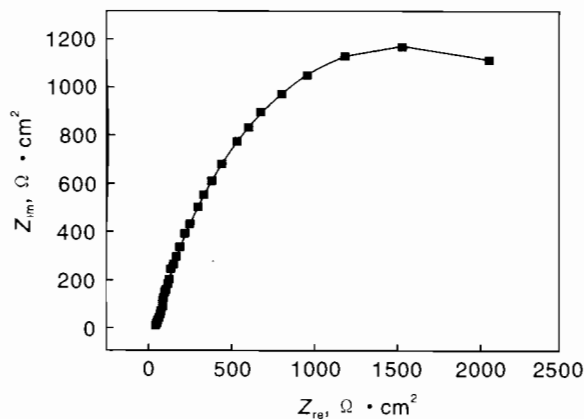
Fig. 2  $R_p$ (a),  $R_s$ (b) and corrosion rate (c) of carbon steel as a function of time in NaCl solution measured by CMB - 4510

Fig. 3 Nyquist map of carbon steel's impedance spectrum in NaCl solution measured by M398

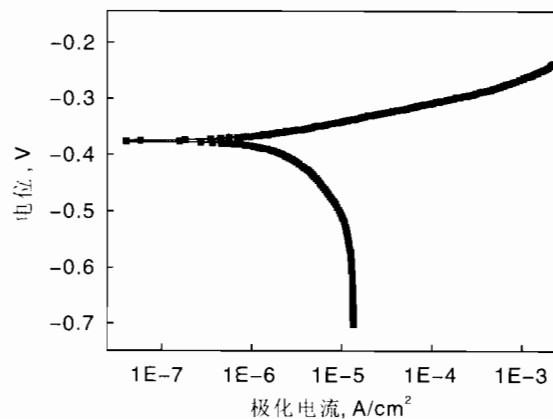


Fig. 4 Carbon steel's polarization curve in NaCl solution measured by M398

蚀速度曲线.从图2可以看出,20#碳钢在0.1 mol/l NaCl溶液中的介质电阻是  $35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $R_p$  在开始阶段较大,经过3个小时后趋于平稳,最大为  $2680 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,稳定在  $1820 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .测得的腐蚀速度为  $0.15 \text{ mm/a}$ .

图3是M398电化学测量系统(273恒电位仪、M5210锁相放大器)测得的相同腐蚀体系的电化学阻抗谱,测得结果  $R_s = 34 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,阻抗不完整,将阻抗谱补足低频谱图,近似取  $R_p = 2750 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

图4是M398测得的相同腐蚀体系的极化曲线,由Tafel直线外推法推算出极限扩散电流密度等于腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}} = 12.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mA}/\text{cm}^2$ .则根据被测材料的电化学当量、比重计算出腐蚀速度等于  $1.25 \times 10^{-2} \times 11.7 (\text{mm/a}) = 0.146 \text{ mm/a}$ .

由此看出,CMB-4510与M398测量的  $R_s$  相同,测得的  $R_p$  很接近,测得的腐蚀速度近乎相等.从CMB-4510测得的  $R_p$  的发展曲线可得到如下提示:测量金属在中性的NaCl溶液中的阻抗谱和极化曲线时,应将电极多浸泡一段时间,使腐蚀体系处于稳态,否则从阻抗谱得到的极化电阻和从极化曲线得到的腐蚀速度是不准确的.总体来看两者的测量结果相差不到10%.

### 2.3 碳钢在土壤中的腐蚀及与M398的对比

测试条件:取现场土样5 kg,置于密蔽箱中;室温(20℃);测量电极分别由20#碳钢、饱和甘汞电极、铂金片构成,研究电极面积为  $1 \text{ cm}^2$ ;CMB-4510连续测试5 d,获得腐极化电阻、介质电阻和腐蚀速度等;采用M398系统测量其阻抗谱和极化曲线.

**Table 2 Carbon steel's corrosion in soil measured by CMB-4510 and M398**

测量仪器	周期	$R_s$	$R_p$	腐蚀速度 mm/a
		$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega\text{cm}^2$	
CMB-4510	第一天	21000	81600	0.0036
	第三天	18500	153000	0.0017
	第五天	15600	124000	0.0018
美国 M398		25000	130000	0.0032

**Table 3 Corrosion data in testing acidic solution with corrosion inhibitor**

时间	溶液状况	$R_s$	$R_p$	B 值	V
		$\Omega\text{cm}^2$	$\Omega\text{cm}^2$	mV	mm/a
8:50	25% HCl	0.47	2.01	26.98	157.05
9:00		0.47	2.03	30.23	174.23
9:10	加 0.5% 缓蚀剂	0.56	62.29	16.34	3.07
9:20		0.57	67.11	15.29	2.67
9:30		0.60	69.56	15.01	2.52
9:40		0.61	70.71	15.39	2.55
9:50		0.61	71.67	15.31	2.50
10:00		0.65	75.17	15.03	2.34
10:10		0.65	76.61	14.79	2.26
10:20	再加 0.5% 缓蚀剂	0.78	87.01	13.98	1.88
10:30		0.69	85.77	14.20	1.94

表 2 是 CMB-4510 和 M398 测得的 20# 碳钢在土壤中的  $R_s$ 、 $R_p$  和腐蚀速度。此数据显示, CMB-4510 测得的  $R_s$  从第一天到第五天逐渐减小, 可能因为土质由疏松变得密实, 导电性增强的原因。而由于采用 M398 测试时体系的稳定时间不够长, 所测得的  $R_s$  更接近于 CMB-4510 第一天测得的值; CMB-4510A 测得的腐蚀速度第一天最大, 之后减小并趋于稳定。这是因为腐蚀初期金属表面活性大, 则腐蚀速度较大, 随着腐蚀的发展金属表面聚集了腐蚀产物和锈层, 因而腐蚀速度下降。同样用 M398 测得的腐蚀速度接近于用 CMB-4510 第一天测试的结果。

由此可以看出在土壤介质中腐蚀的发生和发展比较缓慢, 所以采用 M398 进行电化学阻抗谱测量时需要间隔半天或一天做出一个阻抗谱, 以求出体系的电化学动力学过程。如果稳定时间不够, 所测得的极化电阻和介质电阻误差会非常大; 进行极化曲线测量时需要对金属电极进行强极化, 电极表面状态可能被破坏, 进行下一次测试时将不能反应实际的电化学动力学过程, 所以采用 M398 测量极化曲线, 需要将腐蚀体系静置 3 天以上再测量, 以测得准确的腐蚀速度。

#### 2.4 酸洗缓蚀剂的评定

油田注水管线、冷却器水管线以及锅炉等需要定期采用盐酸溶液清除污垢, 在酸洗时为防止强腐蚀发生, 需要向酸洗液中添加缓蚀剂。采用 CMB-4510 测试添加缓蚀剂前后的腐蚀速度, 测定缓蚀剂的作用效果。实验方案: 被测金属电极为 20# 碳钢, 用饱和甘汞电极作参考电极, 铂金片作辅助

电极, 静态、室温; 按要求配制浓度为 25% 的盐酸溶液, 缓蚀剂由生产厂家提供; 在未添加缓蚀剂前测量腐蚀速度, 然后向 25% HCl 溶液中添加 0.5% 的缓蚀剂, 一个小时以后再添加 0.5% 缓蚀剂, 跟踪监测腐蚀速度。根据测量结果计算缓蚀效率。由于盐酸浓度很高, 开始测量时研究电极面积为  $1\text{ cm}^2$  时使测量过载, 所以将电极面积减小, 使参与腐蚀的面积为  $0.1\text{ cm}^2$ , 测量出的极化电阻和介质电阻乘以 10, 就得到单位平方厘米的极化电阻和介质电阻值。另外, 缓蚀剂生产厂家给出的采用挂片失重法测得添加 0.5% 缓蚀剂时缓蚀效率为  $(99 \pm 0.3)\%$ 。测量数据见表 3。

从表 3 中看出添加缓蚀剂前腐蚀速度达到了  $174.23\text{ mm/a}$ , 当添加 0.5% 的缓蚀剂后, 腐蚀速度下降, 经过一个小时腐蚀速度下降到  $2.26\text{ mm/a}$ , 当再添加 0.5% 缓蚀剂时, 腐蚀速度下降到  $1.94\text{ mm/a}$ 。根据以上数据可以计算出, 缓蚀剂浓度为 0.5% 时, 缓蚀效率为  $98.70\%$ ; 缓蚀剂浓度为 1% 时, 缓蚀效率为  $98.89\%$ 。该测量数据与生产厂家给出的采用挂片失重法测得的缓蚀效率完全吻合。从数据可以分析, 当未添加缓蚀剂时介质电阻非常小, 但由于极化电阻也很小, 如果不消除介质电阻的影响, 测量出腐蚀速度的误差会达到 20%。此外也可看出, 缓蚀剂浓度增大 0.5%, 腐蚀速度下降程度不多, 缓蚀效率也没有明显差别, 因此现场应用时可以添加到 0.5%, 既可节约成本, 又能达到缓蚀目的。

### 3 结论

1. 提出了交流阻抗与弱极化相结合测量腐蚀速度的方法, 并依此方法研制了 CMB-4510 腐蚀速度测量仪。

2. 采用交流阻抗与弱极化相结合的方法研制的 CMB-4510 腐蚀测量仪可以测量腐蚀体系的介质电阻、极化电阻和腐蚀电流、塔菲尔系统 B, 并可直接获得腐蚀速度。在用于土壤腐蚀测量及缓蚀剂评定方面其测量结果与挂片失重法和 M398 电化学系统的测量结果相同。

3. 由于采用了交流阻抗技术, CMB-4510 还适用于其它介质电阻大的腐蚀体系, 如钢筋混凝土腐蚀测量、大气环境腐蚀测量和涂层性能评价。

#### 参考文献:

- [1] 嗣晓明, 郑立群. 智能腐蚀电流测量仪[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(2): 162.
- [2] 曹楚南著. 腐蚀电化学原理[M]. 第二版. 北京: 化工工业出版社, 2004. 143.
- [3] 曹楚南, 林海潮. 溶液电阻对稳态极化曲线测量的影响及一种消除此影响的数据处理方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 279.
- [4] 骆素珍, 郑玉贵. 环氧粉末涂层中介质传输的交流阻抗谱特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 199.
- [5] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等.  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 8.
- [6] 李谋成, 曾潮流. 不锈钢在含  $\text{SO}_4^{2-}$  稀 HCl 中的电化学腐蚀得为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 132.