

# 电化学噪声和电化学阻抗谱 监测 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的初期点蚀行为

胡丽华 杜楠 王梅丰 赵晴

(南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室 南昌 330034)

**摘要:** 采用电化学噪声和电化学阻抗谱技术, 研究 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的早期腐蚀行为。研究表明, 浸泡初期(0 h~48 h), 电化学噪声电位、电流在测量时间范围内漂移较小, 电位谱功率(PSD<sub>v</sub>)曲线的斜率几乎不变; 电化学阻抗谱在低频下出现感抗特征, 表明研究电极表面发生钝化膜破裂与修复的交替过程, 即出现了亚稳态蚀点。浸泡中期(48 h~60 h), 电化学噪声出现尖峰波动, 谱功率曲线的斜率产生突变, 电化学阻抗谱的低频感抗特征消失, 表明研究电极表面的亚稳态蚀点转化为稳定蚀点。扫描电镜表面形貌分析表明, 浸泡 60 h 后研究电极表面出现明显蚀点。

**关键词:** 1Cr18Ni9Ti 不锈钢 点蚀 电化学噪声 电化学阻抗谱 扫描电镜

**中图分类号:** TG174.2, 0646

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-4537(2007)04-0233-05

## 1 前言

点蚀的发生、发展可分为蚀孔成核(诱导期)和蚀孔生长(生长期)两个阶段<sup>[1]</sup>。对蚀孔生长过程机理的认识已趋一致, 而对于蚀孔成核过程机理仍存在争议。目前的形核理论尚未对点蚀诱导期作出统一合理的解释, 人们仍未清楚点蚀因何而生及何时产生<sup>[2]</sup>。

电化学噪声测试技术(ECN)可获得点蚀发生、发展及再钝化的相关信息, 从而受到广泛关注。自 1968 年 Iversen 采用两电极体系首次观察到电位噪声以来, ECN 被广泛地用来研究金属腐蚀, 尤其是局部腐蚀过程规律<sup>[3]</sup>。Cheng<sup>[2]</sup> 用电化学噪声技术研究了 A516-70 碳钢在氯化物溶液中的亚稳态点蚀行为, 结果表明: Cl<sup>-</sup> 主要作用是促进了碳钢表面孔蚀的成核速率, 而不是抑制电极表面钝化膜的修复。Uruchurtu<sup>[4]</sup> 则指出: 电极表面发生腐蚀时, 如果其电位噪声曲线上高频线性段斜率  $\geq -20$  dB/decade, 则电极发生点蚀现象。董泽华等<sup>[5]</sup> 研究了 16Mn 钢局部腐蚀的 ECN 特征, 提出点蚀从亚稳态转变为稳态过程时, 形核速率急剧增加, 宏观蚀点的出现导致噪声电阻  $R_n$  迅速下降。曹楚南等<sup>[6]</sup> 通过对钝性金属 ECN 的研究, 认为愈是耐蚀的体系, 频域谱 PSD (power spectral density) 曲线上最高频率的数值愈小, 点蚀诱导期中低频电化学噪声意味着孔核

的生、灭过程是慢过程。

本文采用电化学噪声和电化学阻抗谱技术研究 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的早期点蚀行为。

## 2 实验方法

实验电极为  $\Phi 10$  mm 的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢圆片, 用环氧树脂进行封装。电极工作面依次用 320<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂纸打磨至镜面光亮, 酒精和去离子水冲洗并吹干, 置于干燥皿中备用。

电化学噪声与电化学阻抗谱测试均采用荷兰 Eco Chemie 公司的 Autolab PGSTAT30 电化学工作站。电化学噪声测量回路由两个相同的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢工作电极和一个参比电极组成, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 选用 Autolab 的电化学噪声 (ECN) 模块, 并设置“显示 0 伏附近噪声”的选项; 采样间隔时间为 1 s, 测量时间为 2048 s。电化学阻抗谱测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 电极, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢试片为工作电极。待研究电极开路电位稳定后进行测试, 激励信号是幅值为 5 mV 的正弦波, 测量频率范围为  $10^4$  Hz ~  $10^{-2}$  Hz。用美国 FEI 公司的 QUANTA200 环境扫描电镜 (SEM) 观察工作电极表面形貌。试验溶液为用去离子水和分析纯配制的 3.5% NaCl 溶液, 实验温度为 28 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电化学噪声

由研究电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0 h、36

定稿日期: 2006-07-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50461002)

作者简介: 胡丽华, 女, 1980 年生, 硕士, 从事腐蚀与防护研究

h、48 h、60 h 后的电化学噪声曲线(图 1)。可知,浸泡初期,在测量时间范围内的电流漂移值为  $0.1 \mu\text{A}$ , 电位漂移值为  $4 \text{ mV}$ ; 浸泡 36 h 时, 电流漂移值增至  $0.22 \mu\text{A}$ , 电位漂移值增至  $9 \text{ mV}$ , 表明电极表面出现钝化膜破裂/修复交替过程。随浸泡时间的延长, 电极表面出现亚稳态蚀点; 浸泡 48 h 后, 电流噪声曲线先是迅速下降, 出现一个明显的噪声峰, 然后基本保持稳定, 电位噪声曲线则出现多个噪声峰, 电位漂移值达到  $70 \text{ mV}$ , 表明电极表面的亚稳态蚀点开始转化为稳定的蚀点, 使得电流、电位产生剧烈的波动; 浸泡 60 h 后, 电流与电位波动同步, 均出现两个噪声峰。

噪声电阻  $R_n = \sigma_v / \sigma_i$ , 其中  $\sigma_v$ 、 $\sigma_i$  分别表示电位和电流噪声的标准偏差。 $R_n$  是电化学噪声时域分析的一个重要参数, 它与极化电阻  $R_p$  具有一致性,  $R_n$  降低与电极表面发生点蚀形核与发展有关<sup>[7-9]</sup>。利用统计分析方法对实验所测量的 2048 个数据点计算得到  $\sigma_v$ 、 $\sigma_i$ 、 $R_n$  的数值(表 1), 可知,  $\sigma_v$ 、 $\sigma_i$  的值在浸泡初期无明显变化, 浸泡 36 h 时突然增大, 而后又逐渐减小。一般认为, 腐蚀体系中  $\sigma_v$ 、 $\sigma_i$  值增大暗示腐蚀电极表面的不稳定性及局部腐蚀的出现<sup>[10,11]</sup>。因此, 可以推测不锈钢表面的钝化膜的破裂/修复和亚稳态蚀点的出现, 导致了  $\sigma_v$ 、 $\sigma_i$  值在浸泡 36 h 时突然增大。 $R_n$  在浸泡 36 h 至 48 h 阶段达最大值, 随后逐渐降低。

用 Autolab 仪器上的电化学噪声分析软件, 将

电位、电流噪声经傅立叶(FFT)变换<sup>[8,12]</sup>转化为电位、电流谱功率密度( $\text{PSD}_V$ 、 $\text{PSD}_I$ )曲线(图 2)。

根据下式<sup>[12]</sup>:

$$\log \text{PSD}_V = A_V + K_V \log f \quad (1)$$

$$\log \text{PSD}_I = A_I + K_I \log f \quad (2)$$

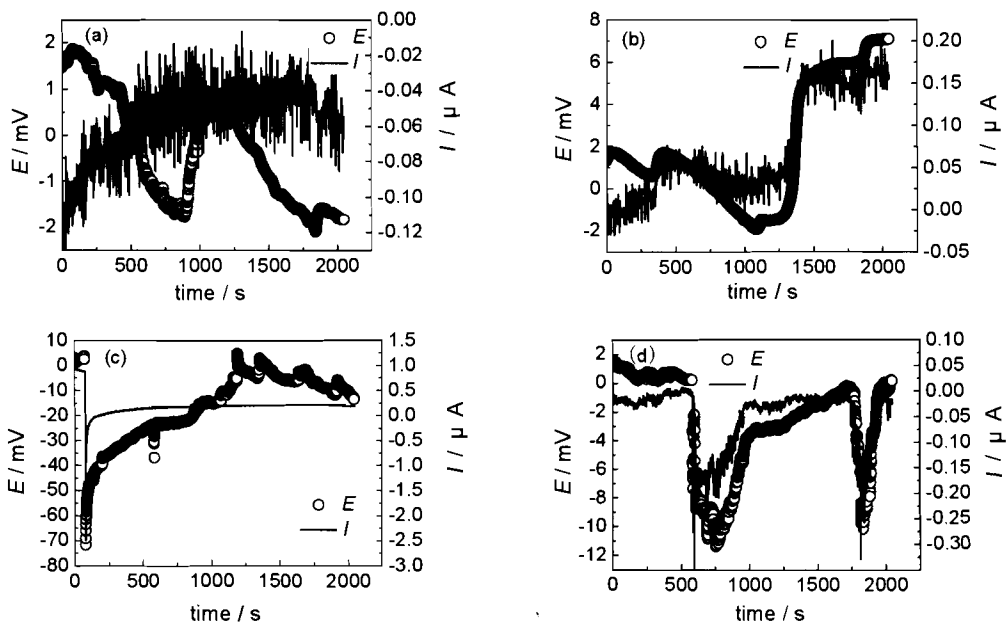
$$\log R_{sn} = A_{Rsn} + K_{Rsn} \log f \quad (3)$$

将  $\text{PSD}_V$ 、 $\text{PSD}_I$  曲线的线性部分用软件 Origin6.1 进行线性拟合, 计算得到曲线斜率(表 2), 其中  $K_V$ 、 $K_I$ 、 $K_{Rsn}$  分别是电位、电流 PSD 曲线和谱噪声曲线线性部分的斜率, 且三者之间符合:  $K_{Rsn} = 0.5(K_V - K_I)$  的关系。

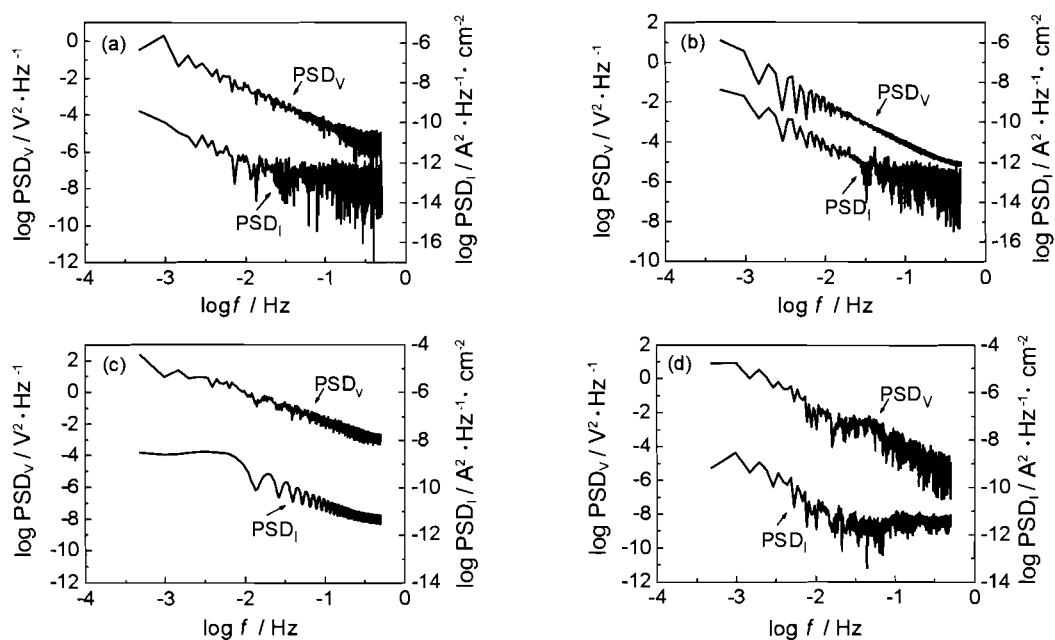
由图 2 和表 2 可知, 浸泡初期  $K_V$ 、 $K_I$ 、 $K_Z$  值波动幅度较小, 这表明腐蚀电极在浸泡初期处于腐蚀诱导期, 由于表面出现亚稳态蚀点, 钝化膜的处于溶解与修复过程, 导致 PSD 曲线的斜率产生小幅度变

**Table 1** Electrochemical noise data in the time period obtained in 3.5% NaCl solution

time/h	$\sigma_v/\text{V}$	$\sigma_i/\text{A}\cdot\text{cm}^2$	$R_n/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
0	$1.20 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-8}$	59.7
12	$1.28 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-8}$	65.0
24	$1.64 \times 10^{-3}$	$2.81 \times 10^{-8}$	58.3
36	$1.31 \times 10^{-2}$	$1.82 \times 10^{-7}$	71.4
48	$4.29 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-8}$	71.5
60	$3.47 \times 10^{-3}$	$7.04 \times 10^{-8}$	49.3



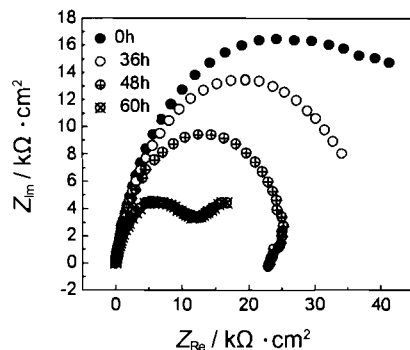
**Fig.1** Potential and current noise records of 1Cr18Ni9Ti stainless steel after immersion in 3.5% NaCl solution for (a) 0 h, (b) 36 h, (c) 48 h, (d) 60 h



**Fig.2** PSD plots of 1Cr18Ni9Ti stainless steel after immersion in 3.5% NaCl solutions for (a) 0 h, (b) 36 h, (c) 48 h, (d) 60 h

**Table 2** Electrochemical noise data in the frequency domain obtained in 3.5% NaCl solution

time/h	$K_V$	$K_I$	$K_Z$
0	-1.81	-0.65	-0.58
12	-1.76	-0.97	-0.40
24	-1.79	-1.21	-0.29
36	-1.71	-1.17	-0.27
48	-2.01	-1.62	-0.20
60	-2.35	-0.23	-1.06



**Fig.3** Impedance spectra Nyquist plots at the open circuit potential for 1Cr18Ni9Ti stainless steel in 3.5% NaCl solution

化;浸泡延长至 48 h 及 60 h,电极表面亚稳态蚀点转化为稳定的蚀点,导致 PSD 曲线的斜率产生突变。这与原始噪声数据和噪声电阻的分析结果一致。

### 3.2 电化学阻抗谱

由 1Cr18Ni9Ti 电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗谱(图 3)可知,在浸泡初期(0 h~36 h),阻抗谱呈现单一容抗弧特征;浸泡 48 h 后,阻抗谱高频部分出现了一个容抗弧,而低频则呈现感抗特征,浸泡时间进一步延长至 60 h,低频感抗特征消失,取而代之的容抗弧,而高频部分仍为一个容抗弧,阻抗谱呈现两个时间常数的容抗弧特征。

曹楚南等<sup>[6,13]</sup>认为,点蚀诱导期 Nyquist 图在低频区出现感抗成分;但当真正的蚀孔出现时,这种感抗成分消失,并出现第二个容抗弧,本文实验

结果正好与此吻合。电极浸泡初期,阻抗谱只有容抗弧而没有感抗特征,这可能是由于在浸泡初期 1Cr18Ni9Ti 不锈钢电极表面钝化膜致密且稳定,Cl<sup>-</sup>吸附对膜的破坏影响较小所致。浸泡 48 h 时,阻抗谱在低频下出现感抗成分,这说明电极此时仍处于点蚀诱导期未形成稳定蚀孔,且电化学噪声的尖峰波动,也反映出电极表面钝化膜上不断有蚀核的形成及钝化膜的修复。浸泡时间进一步延长至 60 h,低频感抗特征消失,可认为腐蚀电极表面在浸泡 48 h~60 h 阶段发生了重大变化,即亚稳态蚀点转化为稳定的蚀点。

### 3.3 SEM 形貌

研究电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 60 h 后,其表面清晰可见由腐蚀产物覆盖的蚀点(图 4)。由于闭塞腐蚀电池的作用,蚀点随着浸泡时间的延长而长大,并形成稳定蚀点。这与电化学噪声和电化

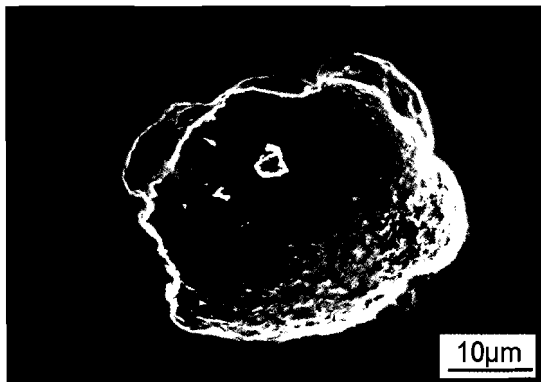


Fig.4 SEM image of the surface for 1Cr18Ni9Ti stainless steel immersed in 3.5% NaCl solution after 60 h

学阻抗谱实验分析的结果一致。

#### 4 结论

(1) 浸泡初期,在测量时间范围内噪声电位、电流漂移值较小, PSD<sub>v</sub> 曲线的斜率几乎不变,电极表面出现亚稳态蚀点,钝化膜溶解与修复交替进行。浸泡时间延长至 48 h 及 60 h, 电位与电流噪声出现尖峰波动, 漂移值增大, PSD 曲线斜率产生突变, 这时电极表面亚稳态蚀点转化为稳定的蚀点。

(2) 浸泡初期, 电化学阻抗谱呈现单一容抗弧特征; 浸泡 48 h 后, 低频呈现感抗特征, 浸泡时间进一步延长至 60 h, 低频感抗特征消失, 阻抗谱呈现两个时间常数的容抗弧特征。表明在浸泡至 48 h 阶段, 电极处于不稳定孔蚀状态, 在浸泡 48 h 至 60 h 阶段, 由亚稳态蚀点转化为稳定的蚀点。

(3) 研究电极经 60 h 浸泡后, 表面出现明显蚀点。

(4) 电化学噪声技术与电化学阻抗谱测试及 SEM 形貌分析结果一致, 表明电化学噪声技术可用于检测早期局部腐蚀行为, 并可从噪声分析数据中得到判断点蚀发生、发展过程的有用信息。

#### 参考文献

- [1] Wei B M. Theory and Application of Metal Corrosion Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984  
(魏宝明.金属腐蚀学理论及应用[M].北京:化学工业出版社, 1984)
- [2] Cheng Y F, Wilmott M, Luo J L. Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements[J]. Corros. Sci., 1999, 41(7): 1245-1256
- [3] Zhang J Q, Zhang Z, Wang J M, et al. Analysis and application of electrochemical noise technology II .application of electrochemical noise[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(4): 241-248  
(张鉴清,张昭,王建国等.电化学噪声的分析与应用 II -电化学噪声的应用.中国腐蚀与防护学报[J].2002,22(4):241-248)
- [4] Uruchurtu J C, Dawson J L.Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions[J].Corrosion, 1987, 43(1):19-26
- [5] Dong Z H, Guo X P, Zhen J S, et al. Features of ECN of localized corrosion for 16Mn steel[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(5): 290-293  
(董泽华,郭兴蓬,郑家梁等.16Mn 钢局部腐蚀中的电化学噪声特征.中国腐蚀与防护学报[J].2002,22(5):290-293)
- [6] Cao C N. Corrosion Electrochemistry[M].Beijing: Chemical Industry Press, 2004  
(曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004)
- [7] Mansfield F, Sun Z, Hsu C H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media[J]. Electrochim. Acta, 2001, 46(24/25): 3651-3664
- [8] Gouveia-caridade C, Pereira M I S, Brett C M A. Electrochemical noise and impedance study of aluminium in weakly acid chloride solution [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(5): 785-793
- [9] Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, et al. Noise resistance applied to corrosion measurements I. theoretical analysis [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(1): 31-37
- [10] Hashimoto M, Miyajima S, Murata T. An experimental study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron[J]. Corros. Sci., 1992, 33(6): 905-915
- [11] Mojica J, García E, Rodríguez F J, et al. Evaluation of the protection against corrosion of a thick polyurethane film by electrochemical noise[J]. Org. Coat., 2001, 42(3/4): 218-225
- [12] Lee C C, Mansfield F. Analysis of data for a passive system in the frequency domain [J]. Corros. Sci., 1998, 40(6): 959-962
- [13] Cao C N. Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002  
(曹楚南.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002)

## MONITORING THE INITIAL PITTING BEHAVIORS OF 1Cr18Ni9Ti STAINLESS STEEL BY ELECTROCHEMICAL NOISE AND ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

HU Lihua, DU Nan, WANG Meifeng, ZHAO Qing

(*Key Laboratory for NDT Technology of the Ministry of Education,  
Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034*)

**Abstract:** The initial pitting of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in 3.5% NaCl solution was studied by electrochemical noise (ECN) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicated that, the initial immersion stage (to 48 hours), the fluctuation amplitude of potential and current noise were small, the slope of the power spectral density of potential ( $PSD_V$ ) plots changed hardly, and an inductive component was observed on impedance plane, which means the formation of the metastable pitting and continuous repair of the passive film on the surface of the 1Cr18Ni9Ti stainless steel. When immersed to the stage of 48 hours to 60 hours, noise pulse emerged in the plots of electrochemical noise, the slope of the power spectral density (PSD) plots changed suddenly, on the impedance plane inductive component disappeared, which means the transition from metastable to stable pitting. SEM image showed pitting emerged in the surface after immersion for 60 hours.

**Key words:** 1Cr18Ni9Ti stainless steel, pitting corrosion, ECN, EIS, SEM