

电化学系统噪声分析进展

刘晓方 王汉功 权高峰 黄淑莉

(西安交通大学材料科学与工程学院 西安 710049)

摘要 综述了电化学系统中噪声的起源,噪声信号的测量以及在时频域内噪声信号的分析方法.着重介绍了其在腐蚀与防护领域中的应用及进展.

关键词 电化学噪声 信号测量 数字信号处理

中图分类号 TG174.3+6 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0101-05

PROGRESS IN NOISE ANALYSIS OF ELECTROCHEMICAL SYSTEM

LIU Xiaofang, WANG Hangong, QUAN Gaofeng, HUANG Shuju

(College of Materials Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

ABSTRACT This paper summarizes the main sources of electrochemical noise, the experiment methods for its measurement and the analysis methods in time and frequency domain, as well as its application in corrosion and protection.

KEY WORDS electrochemical noise, signal measuring, digital signal processing

电化学系统中因电极界面反应而引起的电极电位和电流的波动常称之为电化学噪声.自从1968年 Iverson 研究了 Pt 电极与多种工作电极间的电位噪声以来^[1],电化学噪声分析(Electrochemical Noise Analysis, ENA)因其能够揭示电化学系统特征信息,引起日益广泛的研究与应用.尤其在腐蚀科学与工程领域,已经对许多腐蚀电化学系统噪声进行了测量分析.应用 ENA 技术可以研究金属材料的局部腐蚀、点蚀、应力腐蚀热力学与动力学行为等;评估材料耐蚀性以及缓蚀剂、表面涂镀层的防护性能,监测电化学系统腐蚀速度和过程^[2~6].本文综述了电化学系统中噪声的起源及其测量、分析方法,着重介绍 ENA 在金属腐蚀与防护科学领域研究和应用进展.

1 电化学系统噪声源及其测量

电化学系统噪声测量的典型配置为三电极体系如 Fig.1 所示,其它还有在三电极体系中采用与工作电极相同的电极做参比电极,以及电极均相同的四电极体系等^[7].在此以图 1 的配置为分析电化学系统的噪声源.电化学系统噪声包括热噪声、散粒效

应噪声和闪变效应噪声^[8,9].

热振动是一种非常普遍的噪声源.电阻因热振动在频段 Δv 上产生恒定的噪声功率,与其阻值成正比(式 1).对于复杂的线路,表示热噪声作用最简便的方法是将电压噪声用电阻元件串联表示,或将电流噪声用电阻元件并联表示(式 2).

$$\frac{V^2}{\Delta v} = 4K_B TR \quad (1)$$

$$\frac{I^2}{\Delta v} = \frac{4K_B T}{R} \quad (2)$$

K_B 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, V 、 I 分别是电压、电流噪声幅值.将这一表示应用于上述电

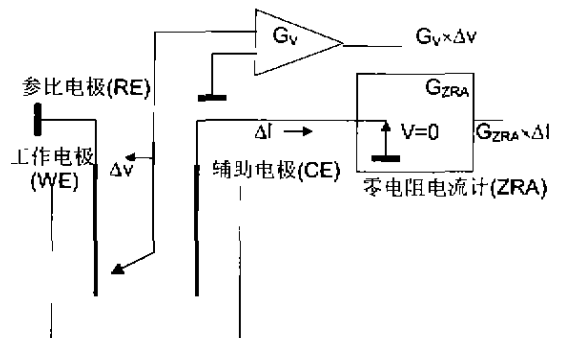


Fig.1 Scheme of typical configuration for electrochemical noise measurement.

(G_V : gain of voltage amplifier; G_{ZRA} : gain of ZRA)

化学噪声测量的三电极体系,如图 2(a)所示,其中为简化线路用电阻值代替电极阻抗值, E_w 、 E_r 、 E_i 分别是与电极反应相关的工作电极(WE)、参比电极(RE)和辅助电极(CE)的电位差. C 是双电层电容, R_d 和 R_s 是电极间溶液电阻. 当仅进行工作电极和辅助电极在开路状态下的电位测量时,可忽略辅助电极的影响. 从图 2(a)知, WE 和 RE 组成的测量系统热噪声功率谱密度(PSD)为:

$$\text{PSD} = \frac{V^2}{\Delta\nu} = 4K_B T \left(\frac{R_w}{1 + (2\pi\nu C_w R_w)^2} + R_d + \frac{R_r}{1 + (2\pi\nu C_r R_r)^2} \right) \quad (3)$$

如果 RE 上的 R_r 与 WE 上的 R_w 相比足够的小,则 PSD 与电极阻抗的实数部分成比例,由此可求得 R_w 、 C_w 和 R_d . 只是由于在 25°C 其比例常数 $4K_B T = 1.645 \times 10^{-20} \text{J}$, 要求测量系统应具有较高精度.

散粒效应噪声是电流流过电化学系统而产生的,与电荷载体本身大小有关. 电流流过伽伐尼电池,只要保持局部平衡,产生的噪声仍可以用热噪声中使用的方法计算. 但所观察到的波动比由热噪声引起的波动大几个数量级,如在电镀和腐蚀状态下的电极上即可观察到这种现象,这种情况下引起噪声的功率源不仅有热噪声,而且有在电化学反应过程中所消耗的自由能. 如镀 Ag 过程中,尽管加在系统上的过电位很小,但电流波动却相当大,这是由于在突变线上二维结晶与沉积的较大能量差异. 腐蚀电化学系统中,腐蚀反应的噪声功率源是伽伐尼电位总和所给出的自由能(G):

$$\Delta G = -(E_a + E_c)zF \quad (4)$$

z 是腐蚀反应中交换电子数, E_a 、 E_c 是阳极、阴极电位, F 是 Faraday 常数. 对于图 2(b),可以想象

噪声是因为反应电阻 R_a 、 R_c 变化所引起,依次导致腐蚀速率的变化,从而可以观察到工作电极电位的波动以及恒电位条件下的电流波动.

闪变效应噪声也称 $1/f$ 噪声,其幅值反比于频率,但正确写法应是 $1/f^\alpha$,只是指数 α 接近于 1. 在很多系统中都可观察到这类噪声,和散粒效应噪声一样,与流过系统的电流有关. 对于其起源已经提出了几种理论来解释,如时间常数分布理论,但没有一个具有足够的普遍性能够解释噪声的各种现象^[10]. 在电化学系统中所测量到许多噪声谱趋向表明,在测量的频率范围内(通常是 $10^3 \sim 10^{-2} \text{Hz}$)功率幅值反比于频率,在低频段的斜率接近于 $1/f$. 但目前并没有通过理论推导证明,电化学系统噪声就是闪变效应. 应当指出的是闪变效应噪声同样在测量仪器中产生,因此限制了测量仪器在低频段的敏感性. 闪变效应和信号漂移是电化学噪声测量中的主要限制.

电化学噪声测量通常在开路或极化(恒电位和恒电流)状态下进行. 在极化状态下,不可避免地引入外电路信号噪声,失去了不外加信号到电化学系统的优点,因而没有得到广泛应用. 相对于其它需要较多附属专用仪器的传统电化学试验方法,电化学噪声测量设备简单^[11],原则上仅需要一个电流表、一个电压表和一个记录装置,通常采用 PC 机通过总线接口板(IEEE488)读取数字式电压表、电流表的数据,采样频率和采样个数通过 PC 机控制^[5,6]. 为适应现场测量的需要,结合微处理器方便灵活和微机功能强速度快的优点,开发了电化学噪声测量分析系统,采样频率、采样数和采样间隔通过仪器或 PC 机设定,使用方便^[12]. 也有为研究某一特定系统而开发专用测量分析仪器^[13].

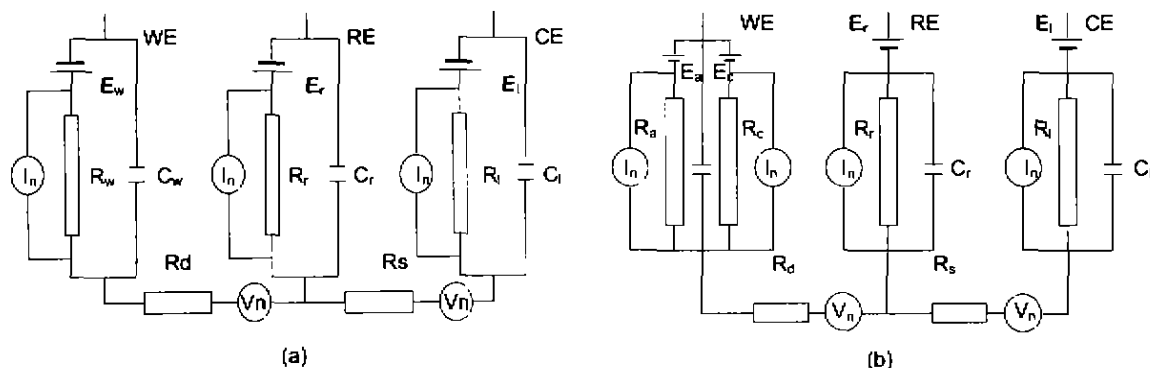


Fig. 2 Thermal noise in a galvanic cell of electrochemical system.

(a) Thermal noise generators; (b) Thermal noise sources of a corroding electrode.

影响电化学噪声测量结果的因素有电极面积、采样频率、测量仪器固有噪声以及附属部分如参比电极、溶液电阻等。参比电极采用无噪声的饱和甘汞电极或其它参考电极^[7]。通常工作电极和辅助电极面积、形状相同,由于引起电流、电位波动的许多原因与电极表面的几何面积并不完全成比例,如点蚀的起源、电镀中的结核在很大程度上是独立于电极总面积的,另一方面由于许多现象在空间上不可能不相关,因此在测量时要选择合适的电极尺寸,如果要对比不同次的测量结果,电极面积应保持不变。P C Pistorius 研究了电极面积和采样频率对测量结果的影响^[11]后认为,测量结果不仅受电极面积的影响,而且还与电极上所发生腐蚀的机理特征有关,应依据不同的电化学系统和对测量结果的不同分析方法来设计电极,例如为了对测量结果做直观的腐蚀机理分析检查,工作电极与辅助电极面积不同时则更利于分析测量结果。

合适的采样频率对测量结果的影响并不是很快就能表现出来,常用的 0.5、1 或 2Hz 采样频率对于一些电化学系统如评估涂层性能也许是合适的,但对另外一些电化学系统则不一定是合适的。为捕捉到构成噪声的事件,必须使采样频率超过某一最低频率值,这个值可能取决于均匀腐蚀时阴、阳极有效面积波动的速率,点蚀的亚稳定增长时间以及电极表观面积等。如果采样频率不合适,例如采样频率较低时,相当于使用了低通滤波器,将丢失有用的高频信息。

测量系统的固有噪声同样会影响到测量结果,其噪声主要来源于测量系统中的放大器。当所研究的电化学系统设计得不合适时,微弱的电化学噪声信号将淹没在测量系统的固有噪声中,无法获取有用的电化学系统信息。通常将测量系统的测量电位信号端短路,测量电流信号端断路,得到测量系统固有噪声信号。将所测量的电化学噪声信号与系统固有噪声信号在时域内直接对比或通过 FFT 转换到频域内对比其功率谱值,可考查所研究电化学系统的设计是否合理。

如上所述,影响电化学噪声测量的因素很多,事实上所测量到的噪声信号是所研究的电极噪声与测量系统固有噪声、参比电极、溶液电阻的噪声以及其它干扰源噪声的综合。通常采取一些措施以降低不必要的噪声信号干扰,如降低组成电化学系统的所有附属部分的阻抗值;屏蔽机械振动和电磁干扰,尤

其是交流电频率及其谐波;根据研究对象及目的,选择合适的电极面积;测量系统中采用在低频区低噪声、高增益的放大器;选取合适的采样频率;避免在极化状态下测量噪声;信号分析时加窗除噪等。

2 电化学噪声分析(ENA)

电化学噪声数据尤其是在开路状态下所测量的数据,由于没有外加信号于电化学系统,仅反映了自腐蚀状态电化学系统的本质特性,对其进行分析可得到所研究电化学系统的信息。ENA 可分为时域和频域两大类。

2.1 时域分析

时域分析中,通常计算电化学噪声数据的统计参数,确定电极反应过程的特征,这些参数包括:

电流噪声的标准方差(σ_I):一般认为, σ_I 与腐蚀速率成正比^[14];

点蚀指数(P_X): P_X 定义为 σ_I 与电流噪声均方根(I_{RMS})的比值。因为对于局部腐蚀,常发生在较低的钝态电流背景下,平均电流很小,则 σ_I/I_{RMS} 的值接近于 1。故而 P_X 值接近于 1 认为点蚀发生,接近于 0 则表示均匀腐蚀的发生^[14,13];

噪声阻力(R_n): R_n 定义为电流、电位噪声标准方差的比值(σ_V/σ_I)。 R_n 类似于线性极化法所得到的极化电阻 R_p ,二者相关性很好,均反比于腐蚀电流密度,是均匀腐蚀速率的直接量度^[14,15]。

其它参数还有电位、电流噪声的平均值(V_{corr} , I_{corr})等,用以研究电化学系统的性质。但应当指出的是,这些参数仅是所研究电化学系统的统计信息,所对应的电化学系统物理意义则缺乏严密的理论推导。统计分析相对其它分析技术的优势在于:不要求昂贵设备和复杂分析程序,当应用于腐蚀监测时,仅需快速、简单、廉价的方法即可得到定性或半定量结论,因而在大规模腐蚀监测和现场测试中能够得到广泛应用。

在时域内,对电化学噪声数据进行混沌分析可以描述产生电化学噪声的机理特征^[16]。通过描绘电化学系统噪声的吸引子结构形状,可以区分电化学系统不同的腐蚀机理。计算噪声数据的分数维(D)和 Lyapunov 指数,以描述电化学系统的静态和动态特征。还可计算噪声数据的结构函数和其信号差分的相关维数来验证系统的混沌特征。

时域中还可采用随机过程检测器(SPD)方法研究电化学噪声信号的随机特征^[17],结果表明噪声信

号的随机行为与金属表面的局部腐蚀程度相关. 应用尺度变换分析(R/S)技术可以得到 Hurst 分形指数(H), 由 H 可以估计噪声的分数维(D)和频域内功率谱密度(PSD)图上的滚降斜率^[18], 以此区别不同的腐蚀类型. 在时域中对噪声测量数据的直观检查可能应用自动模式识别来辨识特定的腐蚀过程, 这要求在测量时对电极和采样频率做特殊的设计, 还有待进一步的研究^[11].

2.2 频域分析

频域中 ENA 最典型的方法是应用快速 Fourier 变换(FFT)或其它算法, 如最大熵方法(MEM), 将时域数据变换到频域, 获得噪声的功率谱密度(PSD)图^[19], 通过对 PSD 图的分析获取电化学系统的信息.

在电流噪声的 PSD 图上较高频段的 PSD 平均值与腐蚀电流密度相关性很好, 可以用作均匀腐蚀的精确测量^[20]. 不同腐蚀类型产生不同形状的电化学电位、电流噪声信号, 同样也反映在 PSD 值上. 均匀腐蚀产生的电流噪声的 PSD 值在整个频域内接近于恒定值, 近似于白噪声, 而局部腐蚀产生的电流噪声的 PSD 值在双对数坐标系中表现为 $f^{-\alpha}$ 函数. 电位噪声信号在去趋势后的 PSD 值的斜率, 可作为区别局部腐蚀与均匀腐蚀的重要参数, 当斜率大于 -20 dB/decade 时, 电极发生点蚀, 而当斜率小于 -20 dB/decade 时, 电极则处于活化或钝化状态下的均匀腐蚀^[6, 21, 22]. 当电位、电流噪声信号同步采样时, 频域中还可计算系统噪声阻力谱 $R_m(f) = |\text{PSD}_V(f)/\text{PSD}_I(f)|^{1/2}$, 求得谱噪声阻值 $R_m^0 = \lim_{f \rightarrow 0} |R_m(f)|$, R_m^0 与噪声时域参数 R_n 有一致的发展趋势, 可作为评估电化学系统的一个参数^[23].

近来应用日益广泛的小波变换分析, 因其对不同的频率成分在时域上的取样步长是调节性的, 高频者小, 低频者大, 能将信号分解成交织在一起的多种尺度成分, 并对大小不同的尺度成分采用相应粗细的时域和频域取样步长, 从而能不断地聚焦到对象的任意微小细节, 十分适宜于电化学噪声分析, 应利用其对电化学噪声在时频域内进行深入分析, 获取更多的电化学系统信息^[24].

目前在信号分析领域中新近兴起的时-频联合分析^[25], 描述了信号的频谱含量在时间上的变化, 在时间和频率上同时表示信号的能量或强度. 可以预料这种方法应用于电化学噪声分析, 将得到更多的有关电化学系统信息.

3 电化学系统噪声分析的应用

相对于其它电化学研究方法, ENA 具有设备简单, 开路测量时无外加信号于电化学系统, 反映了电化学系统本质特征等优点, 因而得到广泛应用, 尤其是在腐蚀科学与工程领域, 利用 ENA 可进行腐蚀机理研究, 评估材料、缓蚀剂和涂层性能, 监测腐蚀水平等.

不同类型的腐蚀所产生的电化学噪声信号亦不同, 通过对电化学噪声信号的分析可研究腐蚀反应过程, 区分腐蚀类型. J. C. Uruchurtu 等研究了纯 Al 在有和没有 NaCl 的蒸馏水中的腐蚀后^[21], 认为电位噪声的 PSD 图上斜率大于 -20 dB/decade 的是典型的点蚀过程, 而小于 -20 dB/decade 的则明显是均匀腐蚀或钝态, 利用电化学噪声可以检测点蚀发生与否, 研究影响点蚀发生的因素. P. R. Roberge 等应用电化学噪声研究了诱发不锈钢点蚀的因素^[18]. J. Fahey 等利用电化学噪声结合其它方法研究了影响金属 Zr 局部腐蚀的因素, 发生局部腐蚀的条件^[26]. C. A. Loto 等对高强度 Al 合金、 α -黄铜及高强度碳钢在应力腐蚀开裂中产生的电化学噪声分析^[3, 27, 28]表明, 试样失效开裂的瞬间噪声幅值最大, 应用电化学噪声测量可监测材料应力腐蚀开裂的发生过程, 并且电化学噪声还反映了不同材料的应力腐蚀机理, 如 Al 合金应力腐蚀开裂的行为与膜层破裂、阳极溶解的机理一致. 高强度碳钢的应力腐蚀开裂与氢脆紧密相联.

C. Monticelli 等利用电化学噪声研究几种 Al 基复合材料的腐蚀行为^[29], 由电化学噪声参数 R_n 所得结果与由线性极化法、失重法和扫描电镜所得的结果一致. C. Monticelli 等还应用电化学噪声技术评估几种缓蚀剂对 Al 合金在 0.5MNaCl 溶液中作用, 分析它们的缓蚀机理^[5]. L. Meszaros 等利用电化学噪声研究了在含有缓蚀剂的硫酸溶液中 Fe 的腐蚀后, 认为腐蚀电流密度反比于电流噪声的均方根^[30]. F. Mansfeld 等应用电化学噪声技术研究涂层性能^[4, 23, 31], 并与电化学交流阻抗谱所得数据进行对比, 二者的结果是一致的, 由电化学噪声所得的 R_n 与涂层的直流电阻值相关性很好, 可作为评估涂层性能的定性指标.

A. Legat 等利用电化学噪声成功地建立了腐蚀监测系统^[6], 通过对所测噪声的分析能够确定腐蚀速率与腐蚀类型. C. Liu 等以电化学噪声分析为基

础在热电厂的热交换回路中建立了监测溶液化学与腐蚀性能的系统^[32],能够准确地反映流体的物理和化学性能变化。

在 CORROSION/98 国际腐蚀会议上,发表了许多有关电化学噪声的文章。针对电化学噪声测量中频率、溶液电阻的影响以及目前电化学噪声理论存在的问题进行了探讨。更多的文章则是应用电化学噪声方法研究、解决实际问题, J. Goellner 等应用电化学噪声研究了腐蚀核化作用过程, J. L. Luo 等研究了碳钢缝隙腐蚀形成时的电化学噪声特征, Yutaka 等分析了不锈钢应力腐蚀破裂的电流、电位特征, 而 J. R. Scully 等则对 316L 不锈钢在核化和亚稳定点蚀的电化学噪声进行了分析, 其它还有应用电化学噪声方法监测化工工业腐蚀、多相流腐蚀和发电厂的高、低温腐蚀等, 研究缓蚀剂机理、性能, 评估涂层和聚合混凝土的性能。其应用涉及多个领域。

4 结束语

电化学噪声分析技术因其固有的在无外加信号条件下研究自腐蚀状态电化学系统的优点, 在国外, 对其理论、测量、分析方法及其应用进行了广泛地研究, 而国内仅有个别介绍性文章和初步研究^[12], 而有关其工程实际应用则是很少报道, 今后应加强电化学噪声测量仪器、分析方法和工程应用方面的研究。随着测量仪器水平的提高, 应用新理论、新方法对其分析研究的进一步深入, 必将使人们对电化学系统的本质特征认识更加深刻, 促进电化学噪声技术在工程实践中尤其是在腐蚀科学与工程领域中的应用。

参考文献:

- [1] Iverson W P. Electrochemical Society Inc., 1968, 115:617
- [2] Fahey J, Holmes D, Yau T L. Corrosion, 1997, 53:54
- [3] Loto C A, Cottis R A. Corrosion, 1989, 45:136
- [4] Mansfeld F, Han L T, Lee C C. Electrochemical Society Inc., 1996, 143:L286
- [5] Monticelli C, Brunoro G, Frignani A, et al. Electrochemical Society Inc., 1992, 139:706
- [6] Legat A, Dolecek V. Corrosion, 1995, 51:295
- [7] Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, et al. Electrochemical Society Inc., 1997, 144:31
- [8] Hladky K, Dawson J L. Corrosion Science, 1982, 22:231
- [9] Hashimoto M, Miyajima S, Murata T. Corrosion Science, 1992, 33:917
- [10] Dutta P, Horn P M. Rev. Mod. Phys., 1981, 53:497
- [11] Pistorius P C. Corrosion, 1997, 53:273
- [12] 刘晓方, 王汉功, 权高峰等. 分析化学, 1999, 27(11):1356
- [13] Liu C, Macdonald D D, Medina E, et al. Corrosion, 1994, 50:687
- [14] Dawson J L, Farrel D M, Aylott P J, et al. Corrosion Monitoring Using Electrochemical Noise Measurements. Corrosion/89, Houston, TX:NACE, 1989. 31.
- [15] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, Petitti A, et al. Corrosion, 1997, 53:860
- [16] Legat A, Dlecek V. Electrochemical Society Inc., 1995, 142:1851
- [17] Roberge P R. Corrosion, 1994, 50:502
- [18] Roberge P R, Wang S, Roberge R. Corrosion, 1996, 52:733
- [19] Gull S F, Skilling J, IEEE Proc. F-6, 1984, 131:646
- [20] Hladky K, Dawson J L. Corrosion Science, 1981, 21:317
- [21] Uruchurtu J C, Dawson J L. Corrosion, 1987, 43:19
- [22] Gabrielli C, Huet F, Keddam M, et al. Corrosion, 1990, 46:266
- [23] Mansfeld F, Lee C C. Electrochemical Society Inc., 1997, 144:2068
- [24] 卢小泉, 莫金恒. 分析化学, 1996, 24(9):1100
- [25] Cohen L. Time - Frequency Analysis: Theory and Applications, published by Prentice Hall, 1995
- [26] Fahey J, Holmes D, Yau T L. Corrosion, 1997, 53:54
- [27] Coto C A, Cottis R A. Corrosion, 1987, 43:499
- [28] Cottis R A, Coto C A. Corrosion, 1990, 46:12
- [29] Monticelli C, Zucchi F, Bonollo F, et al. Electrochemical Society Inc., 1995, 142:405
- [30] Meszaros L, Meszaros G, Pirnat A, et al. Electrochemical Society Inc., 1996, 143:3597
- [31] Xiao H, Mansfeld F. Electrochemical Society Inc., 1994, 141:2332
- [32] Liu C, Macdonald D D, Medina E, et al. Corrosion, 1994, 50:687