

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 17/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99813868.1

[45] 授权公告日 2008年4月30日

[11] 授权公告号 CN 100385231C

[22] 申请日 1999.12.9 [21] 申请号 99813868.1

[30] 优先权

[32] 1998.12.10 [33] US [31] 60/111,735

[86] 国际申请 PCT/US1999/029203 1999.12.9

[87] 国际公布 WO2000/034760 英 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.6

[73] 专利权人 贝克休斯公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 弗拉基米尔·约万西斯维奇

[56] 参考文献

WO9850786A 1998.11.12

CN2238433Y 1996.10.23

GB2218521A 1989.11.15

审查员 何山

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 冯谱

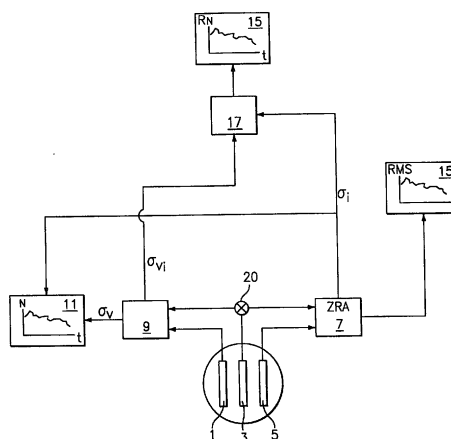
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 6 页

[54] 发明名称

用电化学噪声技术测定腐蚀率的方法与装置

[57] 摘要

本发明涉及一种独特的电化学噪声腐蚀速率确定技术和系统。该系统采用单根工作电极(3)、一个反电极(5)、一个参考电极(1)、及一个用来确定在工作电极(3)与参考电极(1)之间的电位和在工作电极(3)与反电极(5)之间的电流的测量系统。该技术包括：在一个给定时间段上在开路下测量在工作电极与参考电极(1)之间的电位；切换到恒电位控制；测量在工作电极(3)与反电极(5)之间的电流；及使用测量电位和电流确定总腐蚀速率和局部腐蚀速率。



1. 一种用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，该方法包括：

将一个工作电极、参考电极、和反电极放置在一腐蚀环境中，其中所述工作电极基本上具有与导电物体相同的成分；

在一个第一时间段上测量在工作电极与参考电极之间开路时的电位；

在一个第二时间段上将工作电极放置在一种恒电位控制之下，以将工作电极保持在基本上等于上述所测量的电位的一个设置电位上；

在所述第二时间段内测量在工作电极与反电极之间的电流噪声；以及

在所述第二时间段末端，去除所述恒电位控制。

2. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中所述第一时间段和所述第二时间段基本上相等。

3. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中在所述第一时间段末端，设置的电位基本上等于所测量的电位。

4. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中反电极和参考电极由在所述腐蚀环境中基本上为惰性的材料组成。

5. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中确定物体的腐蚀速率包括根据以下比例确定腐蚀速率

$$I_{\text{corr}} \propto I/R_N$$

其中 I_{corr} 是腐蚀速率， R_N 是测量的电位随时间的变化与测量的电流随时间的变化的比率。

6. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中将工作电极放置在恒电位控制之下包括，在所述第一时间段末端的开路电位下，将工作电极放置在恒电位控制之下。

7. 根据权利要求1的用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声

方法，其中所述第一时间段和所述第二时间段是独立预置的。

8. 一种电化学噪声腐蚀测量系统，用来确定导电物体的腐蚀速率，该系统包括：

一个工作电极，具有与导电物体基本相同的成分；

一个反电极；

一个参考电极；以及

一个测量系统，连接到工作电极、反电极、和参考电极，其特征在于，该测量系统适于：

(i) 在第一时间段上测量在工作电极与参考电极之间开路时的电位；

(ii) 在第二时间段上将工作电极置于一种恒电位控制之下，以将工作电极保持在基本上等于上述所测量的电位的一个设置电位上；

(iii) 在所述第二时间段期间，测量反电极和工作电极之间的电流噪声；以及

(iv) 在所述第二时间末端，取消所述恒电位控制。

9. 根据权利要求 8 的电化学噪声腐蚀测量系统，其中所述电化学噪声腐蚀测量系统包括计算机系统和适于自动执行步骤 (i) 至 (iv) 的软件。

10. 根据权利要求 8 的电化学噪声腐蚀测量系统，其中反电极和参考电极由在腐蚀环境中基本上是惰性的材料构成。

用电化学噪声技术测定腐蚀率的方法与装置

技术领域

本发明涉及一种用来确定腐蚀速率的电化学噪声技术。

背景技术

电化学噪声(ECN)可以定义为由腐蚀反应产生的电流和电位的自然波动。各种方法已经用来检测腐蚀反应，包括线性极化电阻法，其中把直流(DC)信号施加到包括两个或三个电极的腐蚀电池，并且监视生成的直流极化。如果施加的电流较小，从而电位移动小于 20 毫伏(mV)，则响应在大多数情况下是线性的，并且被测电阻通常称作极化电阻，可能与均匀腐蚀作用成反比。其他技术包括电化学阻抗的施加，其中以与线性极化技术类似的方式施加一个正弦波电流或电位，并且监视由施加的电流或电位生成的正弦波电位或电流。另一方面，一个伪随机噪声信号能施加到一个腐蚀电池上，使电化学阻抗通过时域或频域变换得到。

尽管以上技术被广泛采用，但他们：(1)拥有限制，他们仅提供关于均匀腐蚀条件的信息，因为他们为受监视电极表面提供平均信号；和(2)依据环境、金属材料、和腐蚀类型，腐蚀速率与测得的电荷转移或极化电阻成比例的假设是无效的，因为腐蚀具有局部化的特性。这些问题已经经电化学电位噪声分析的利用通过监视局部化腐蚀确认。另一方面，通过把电流分析与电化学电位噪声分析相耦合，能得到另外的信息。例如，两个类似电极能经一个零电阻安培计耦合在一起，使零电阻安培计的输出通到电化学噪声分析系统的输入。以这种方式，对于以前描述的电化学电位噪声分析，可以以基本上类似的方式分析耦合电流的波动。

授予 Eden 等的美国专利 No.5,139,627 公开了一种采用两根用相同

材料构造的并且暴露于与要测试的金属表面相同的腐蚀条件的工作电极的系统。该系统进一步采用用来测量在工作电极之间的耦合电流的装置、用来测量源于电极的电化学电位噪声的装置、及用来把耦合电流与电化学电流噪声相比较以提供指示对其局部化腐蚀的程度的输出的装置。Eden 等利用开路电位条件，在其中两个电极用一个低电阻安培计短路的电解质环境中采用两个工作电极。在这两个工作电极之间的电流是腐蚀发生在他们上的结果，净电流的测量与他们二者都有关。然而，该系统的缺点在如下事实的范围内：工作电极要求相同以得到准确的读数，并且得到这样的相同电极，如果不是不可能，则也是困难的；及也不知道哪个电极正在响应以揭示腐蚀；该系统需要两个工作电极的使用，这限制能采用该系统的地方。而且，由于两个电极都影响系统响应的事实，在各种类型的局部化腐蚀之间的区分至少是困难的。

在先有技术中需要的是—种简化腐蚀速率检测系统和方法。

发明内容

本发明涉及—种用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，该方法包括：把—个工作电极、参考电极、及反电极放置在感兴趣的腐蚀环境中，其中所述工作电极基本上具有与物体相同的成分；在—个第一时间段上测量在工作电极与参考电极之间开路时的电位；把工作电极放置在—种恒电位控制之下；及在—个第二时间段内测量在工作电极与反电极之间的电流。

本发明进一步涉及：—个工作电极，由感兴趣的材料组成；—个反电极，在感兴趣的环境中是惰性的；—个参考电极，在感兴趣的环境中是惰性的；及—个测量系统，连接到所述工作电极、反电极、及所述参考电极上，其中所述测量系统能够监视在所述工作电极与所述参考电极之间的电位，并且监视在所述反电极与所述工作电极之间的电流。

具体地说，本发明提供—种用来确定导电物体的腐蚀速率的电化

学噪声方法，该方法包括：将一个工作电极、参考电极、和反电极放置在一腐蚀环境中，其中所述工作电极基本上具有与导电物体相同的成分；在一个第一时间段上测量在工作电极与参考电极之间开路时的电位；在一个第二时间段上将工作电极放置在一种恒电位控制之下，以将工作电极保持在基本上等于上述测量的电位的一个设置电位上；在所述第二时间段内测量在工作电极与反电极之间的电流噪声；以及在所述第二时间段末端，去除所述恒电位控制。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中所述第一时间段和所述第二时间段基本上相等。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中当在恒电位控制之下，将工作电极设置在基本上等于所测量的电位的一个电位。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中在所述第一时间段末端，设置的电位基本上等于所测量的电位。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中在所述第一时间段末端，设置的电位基本上等于开路电位。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中反电极和参考电极由在所述腐蚀环境中基本上为惰性的材料组成。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中确定物体的腐蚀速率包括根据以下比例确定腐蚀速率

$$I_{\text{corr}} \propto I/R_N$$

其中 I_{corr} 是腐蚀速率， R_N 是测量的电位随时间的变化与测量的电流随时间的变化的比率。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中 R_N 等于测量的随时间变化的电压除以测量的随时间变化的电流。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方

法，其中将工作电极放置在恒电位控制之下包括，在所述第一时间段末端的开路电位下，将工作电极放置在恒电位控制之下。

根据本发明的上述用来确定导电物体的腐蚀速率的电化学噪声方法，其中所述第一时间段和所述第二时间段是独立预置的。

本发明还提供一种电化学噪声腐蚀测量系统，用来确定导电物体的腐蚀速率，该系统包括：一个工作电极，具有与导电物体基本相同的成分；一个反电极；一个参考电极；以及一个测量系统，连接到工作电极、反电极、和参考电极，其特征在于，该测量系统适于：(i)在第一时间段上测量在工作电极与参考电极之间开路时的电位；(ii)在第二时间段上将工作电极置于一种恒电位控制之下，以将工作电极保持在基本上等于上述所测量的电位的一个设置电位上；(iii)在所述第二时间段期间，测量反电极和工作电极之间的电流噪声；以及(iv)在所述第二时间末端，取消所述恒电位控制。

根据本发明的上述电化学噪声腐蚀测量系统，其中所述电化学噪声腐蚀测量系统包括计算机系统和适于自动执行步骤(i)至(iv)的软件。

根据本发明的上述电化学噪声腐蚀测量系统，其中反电极和参考电极由在腐蚀环境中基本上是惰性的材料构成。

附图说明

下面参照是示范性的而不是限制性的附图：

图1是本发明电化学噪声系统的一个实施例的示意图。

图2是本发明电化学噪声系统的另一个实施例的示意图。

图3是对于在盐水/空气中的恒电位ECN的电位/电流数据相对于时间原始数据曲线的曲线表示。

图4是对于在盐水/空气中的恒电位ECN的电位/电流噪声数据相对于时间原始数据曲线的曲线表示。

图5是对于电压相对于时间比较在盐水/空气溶液中的恒电位ECN和零电阻安培计模式的曲线表示。

图 6 是对于电流相对于时间比较在盐水/空气溶液中的恒电位 ECN 和零电阻安培计模式的曲线表示。

图 7 是电位相对于时间的曲线表示，表示在盐水/二氧化碳溶液中流动对电流/电位噪声的影响。

图 8 是电流相对于时间的曲线表示，表示在盐水/二氧化碳溶液中流动对电流/电位噪声的影响。

图 9 是电位相对于时间的曲线表示，表示在盐水/二氧化碳溶液中季胺盐防腐剂对电流/电位噪声的影响。

图 10 是电流相对于时间的曲线表示，表示在盐水/二氧化碳溶液中季胺盐防腐剂对电流/电位噪声的影响。

具体实施方式

本发明涉及使用独特电化学噪声技术确定在金属表面上的腐蚀速率。本发明采用一个工作电极，其中在一个特殊时间段上相对于一个参考电极测量由该工作电极在腐蚀流体中的腐蚀产生的电位；然后把工作电极设置在测量电位下，并且不用施加一个电位($\Delta V=0$)，把工作电极放置在恒电位控制中；及以后，在一个第二时间段期间测量在工作电极与计数电极之间的电流。在电流测量之后重复循环。最后，使用测量电流和电位来确定总的和局部的腐蚀速率。

为了确定腐蚀速率，工作电极由与有关物品(即元件、物体)相同的材料构造。一般地，材料是金属或金属合金。尽管反电极能由任何材料形成，包括与工作电极相同的材料，但反电极最好由在感兴趣的具具体环境中是惰性的材料组成。例如，反电极可以是铂、镍基(例如，耐盐酸镍基合金 C276)、铁基(例如，不锈钢)或铬基合金、或其混合物及合金、或任何其他导电、不锈材料。类似于反电极，参考电极能由任何材料组成，但最好由一种惰性、导电材料组成，这种材料可以是与反电极采用的相同或不同的材料。

在操作中，工作、对、和参考电极布置在与感兴趣的元件相同的环境中，彼此处于隔开的关系。在工作与参考电极之间的电位首先在

开路电位下测量一定的时间段。能是任何时间长度的该时间段一般小于1分钟，并且希望小于约10秒(sec)，为了方便和减小测试时间特别希望小于约1秒。在该时间段末端处，通过从开路切换到恒电位控制把一个相等于在该时刻处的测量电位的电位然后施加到工作电极上。一旦已经建立恒电位条件，就在一个第二时段期间能测量在工作电极与反电极之间的电流(尽管该第二时间段能是任何时段，但希望是相同的时间量)。在恒电位电流测量之后，然后能进行新的循环。

然后使用通常使用的平均电流(均方根(rms_i))和平均电位(均方根(rms_v))及电流的波动(σ_i)的常规计算技术，能利用测得的电位和电流噪声来确定总的和局部的腐蚀速率。例如，知道总的腐蚀(I_{corr}^G)按下式与电阻噪声(R_N)有关：

$$I_{corr}^G \propto \frac{1}{R_N} \quad (1)$$

其中

$$R_N = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (2)$$

而局部腐蚀(I_{corr}^L)按下式是电化学电流噪声(σ_i)的函数：

$$I_{corr}^L \propto \sigma_i$$

参照表明本发明一个潜在实施例的图1，一个工作电极1布置在参考电极1与反电极5之间并且相对于二者隔开。反电极5和工作电极3连接到一个恒电位器7上，恒电位器7馈电到比较器17(R_N)和一个能够作为时间的函数测量局部腐蚀的局部腐蚀测量器件15中。同时，把参考电极1和工作电极3连接到电化学电位噪声监视设备9(即伏特计)上，设备9馈电到比较器17和功率密度分析器11中。从该输入，与来自电化学电流噪声测量设备7的输入相结合，能确定局部腐蚀速率。电化学电位噪声监视设备9另外把输入馈电到比较器17，以作为时间的函数确定总的腐蚀速率。

例1

如下例子是在盐水、烃类、及二氧化碳的混合物环境中使用图1

中所示的实施例对于低碳钢(例如 ASTM 钢 C1018)的腐蚀速率的测量。

对和参考电极是耐盐酸镍基合金 C276(可从 Metal Samples, Inc., GA 买到), 而工作电极是低碳钢 C1018。

电极 1、3、5 布置在盐水、烃类、及二氧化碳中。在开路下在工作与参考电极之间, 把电位测量 10 秒之后, 然后把电位固定($\Delta V=0$), 并且在工作与反电极之间测量电流 10 秒, 同时由高灵敏度、高电阻伏特计 9 测量在工作电极 3 与参考电极 1 之间的电位。

结果, 本发明采用电位和电流噪声确定总的腐蚀速率(由 R_N)和电流噪声, 以由图案识别分析定量地估计局部腐蚀的程度和性质。

例 2

在一个 1 与 60 秒时段之间抽样电流和电位噪声数据, 当保持电位时测得电流, 而用开路测量电位。操作的标准模式使用表明在图 2 中的系统, 并且包括如下程序:

1. 测量在工作与参考电极之间的电位(1 至 60 秒)-时段 A;
2. 记录在时段 A 末端处的电位;
3. 保持电位(0.1 至 60 秒)-时段 B;
4. 测量和记录在时段 B 末端处的电流;
5. 释放电位保持(0 至 60 秒)-时段 C; 及
6. 返回 '1'。

图 3 表示用恒电位 ECN(P-ECN)技术得到的一种盐水/空气溶液中的电位/电流相对于时间曲线。为此测试选择的时间段是 A 等于 40 秒、B 等于 40 秒、及 C 等于 0。在时段(A)的电位保持期间, 测量电位并且电流是零。在时段(B)上的电位保持期间, 电位是常数(电位噪声值)并且测量电流。电流的初始增大归因于跟随有阳极/阴极电流连续增大/减小的双层电容性电流。在初始电流增大后的第一值被记录(电流噪声), 并且与电位噪声一起画出, 如图 4 中所示。重要的是注意在约 1,700 秒处的电位噪声增大, 这与电流噪声的减小重合, 意味着在两者之间的良好相关。在该测试运行中, 由于较低的抽样速率, 没有观察到高频噪声。

用常规 ECN(零电阻模式(ZRM))和恒电位 ECN 在盐水/空气溶液中得到的在电流与电位噪声之间的比较表示在图 5 和 6 中。在该系统中, 腐蚀速率相当高, 使一个工作电极以比另一个电极高的速率腐蚀(在 ZRM 中 $\Delta V=13$ 毫伏(mV))。在恒电位模式中, 由于腐蚀速率的增大电流和电位噪声都显著增大(rms 和标准差增大)。该结果表示, 在 ZRA 模式中第二工作电极正在用 -12 mV 极化‘实际’工作电极, 因而与恒电位模式相比把腐蚀速率至少降低二分之一。工作电极在长时间段上的这种极化对测量的腐蚀速率可能有显著影响。因而, 在这种情况下, 当由恒电位 ECN 测量时总的和局部的腐蚀速率都显著较高。在开路电位下测量腐蚀速率, 而不产生极化, 是恒电位 ECN 相对于 ZRA 模式的一个重要优点。如果对于恒电位 ECN 已经选择在耦合中的第二电极, 则期望电位和电流都下降。这确认在 ECN 监视中, 在两个‘运行’相同电极之间有一个施加的电位。

对于在含二氧化碳(CO_2)的盐水溶液中防腐剂的搅拌和添加对电流和电位的影响, 进一步评估恒电位 ECN 技术。在这种研究中使用的参数是 A 等于 1 秒、B 等于 10 秒、C 等于 0 秒。

图 7 和 8 表示使用恒电位 ECN 技术得到的在盐水/ CO_2 溶液中有搅拌和没有搅拌时的电流和电位噪声。能看到, 搅拌(在约每分钟 100 转(即, 100rpm)或更小下)对电流和电位噪声有显著影响, 导致波动的十倍减小(即标准差)。电流噪声的 rms 也减小类似的量。因而, 在该具体系统中电流和电位波动随时间的变化与流量/流动区域的变化有关。

在搅拌的盐水/ CO_2 溶液中防腐剂(例如季胺盐)对电流和电位噪声的影响表示在图 9 和 10 中。每百万 100 份(即, 100ppm)季胺盐的添加导致电流噪声均方根(rms)的突然减小和电流波动(σ_i)的显著减小, 指示总腐蚀减小约 95%(表 1)。同时, 观察到局部腐蚀的某些增大(σ_i/rms_i 约 0.6)。结果表明, 在 P-ECN 模式中, 或者从电流噪声 rms 的变化或者从电阻噪声(σ_v/σ_I)能得到腐蚀速率减小。在 ZRA 模式中, 从 rms 能得到腐蚀速率的趋势而不是绝对值。与 ZRA 测量相比, 这

是 P-ECN 的另一个重要优点。

	rms _v (mV)	rms _I (μ A)	σ_v (mV)	σ_I (μ A)
空白	2.5	13.0	0.8	1.0
季胺盐	5.0	0.5	0.9	0.5

通过使用适当的计算机系统和软件使系统自动化能进一步简化本发明的系统。该软件应该能够控制这里描述的所有必要的切换和测量。通过使当前系统自动化，能消除由人为作用和延迟引入的误差。

本发明是一种简化的腐蚀测量系统和方法。不象要求使用由与物体的相同材料形成的两根相同工作电极的先有技术，本发明利用一个工作电极(不同的对和参考电极)，由此消除由电极之间的差别产生的误差，因为所有测量数据都来自相同的电极。另外的优点包括：在电流与电位噪声之间有改进的关系(即同源)；在开路电位(OCP)下测量腐蚀速率而不干扰系统；及有很小或没有长期电流/电流漂移信号(直流分量)。而且，因为仅需要一个工作电极，所以本发明能用来确定在诸用途中的腐蚀速率，在这些用途中，两工作电极系统的使用，如果不是不可能，则至少也是不实际的，如转动盘和转动筒电极系统、或任何其他高剪力环境。另外，在两工作电极系统中，不知道哪个电极正在腐蚀并由此提供数据。在本系统中，清楚地建立数据源于何处，允许建立在电流与电位噪声之间良好关系。最后，不象先有技术，本发明的工作电极的尺寸和几何形状不受限制。

尽管已经表示和描述了最佳实施例，但可以对其进行各种修改和替换而不脱离本发明的精神和范围。因而，要理解，已经说明性地而不是限制性地描述了本发明。

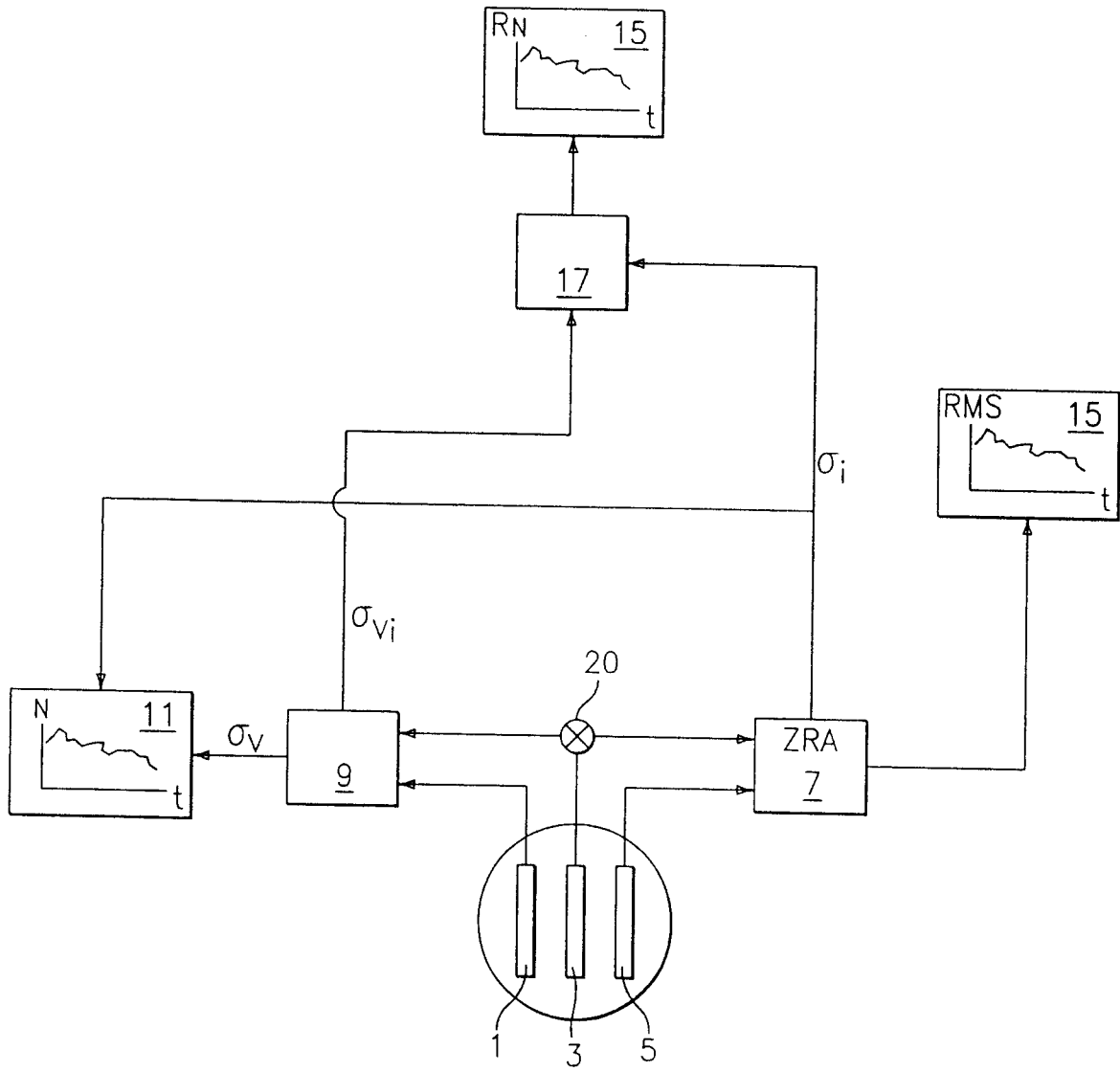


图 1

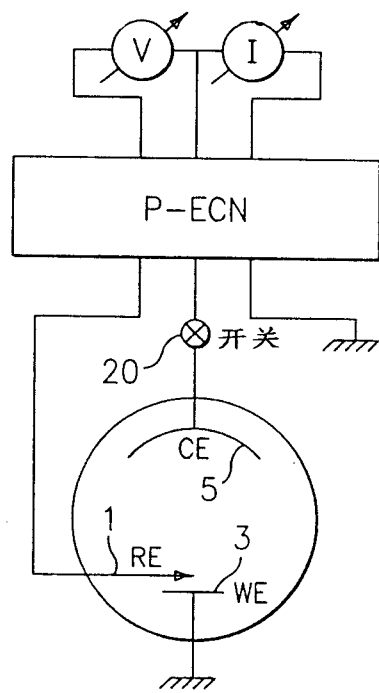


图 2

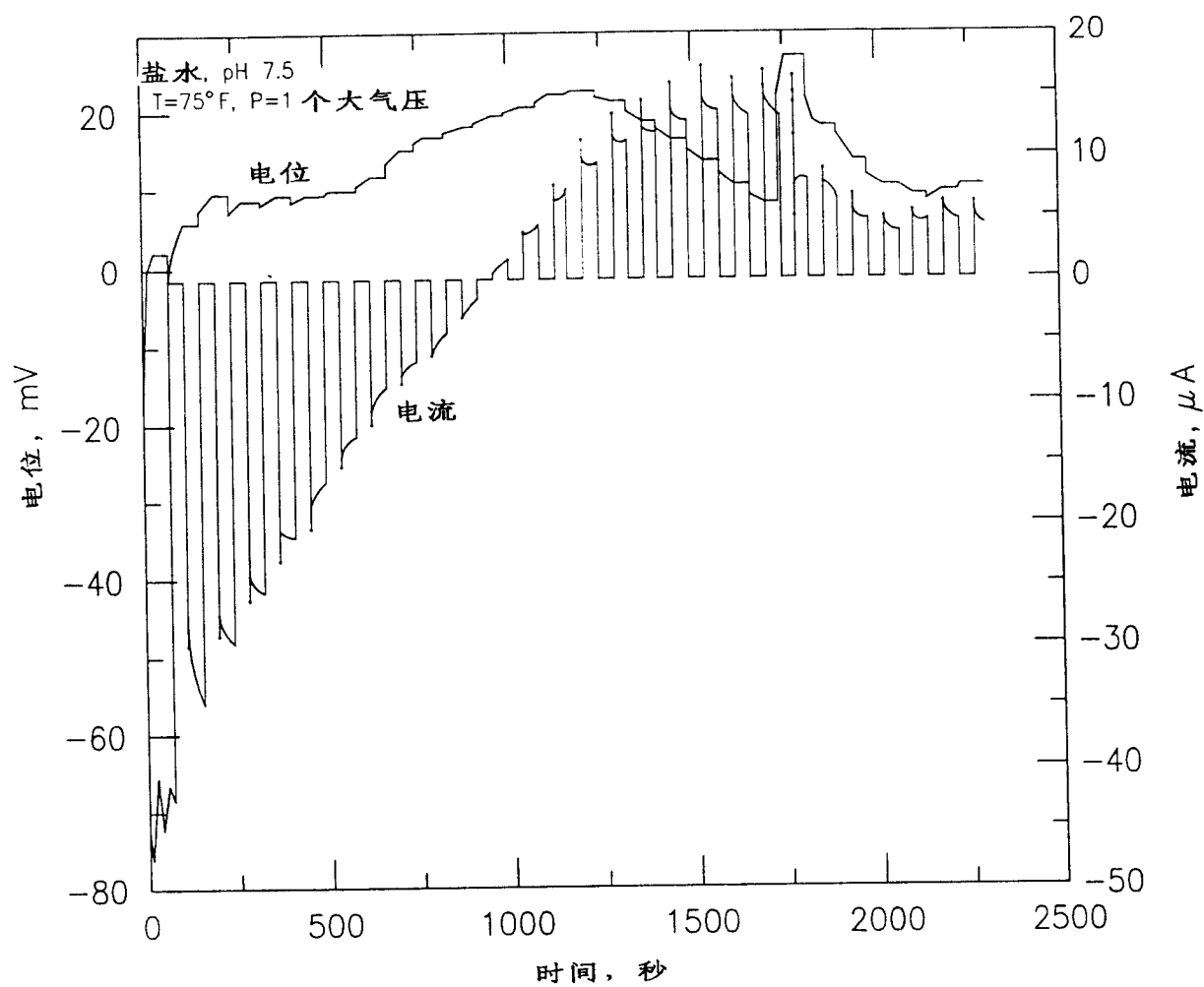


图 3

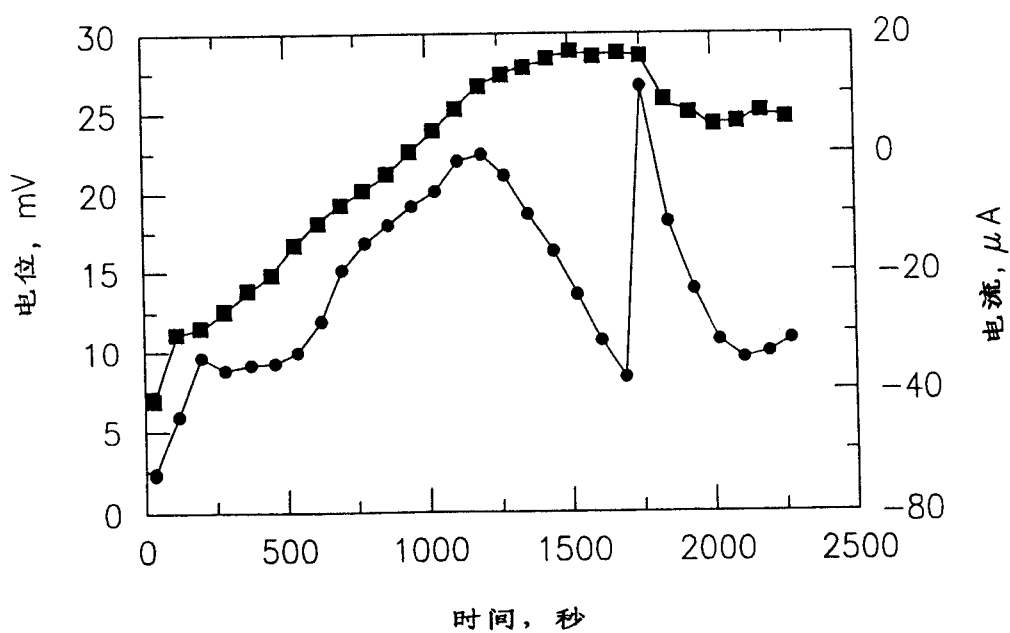


图 4

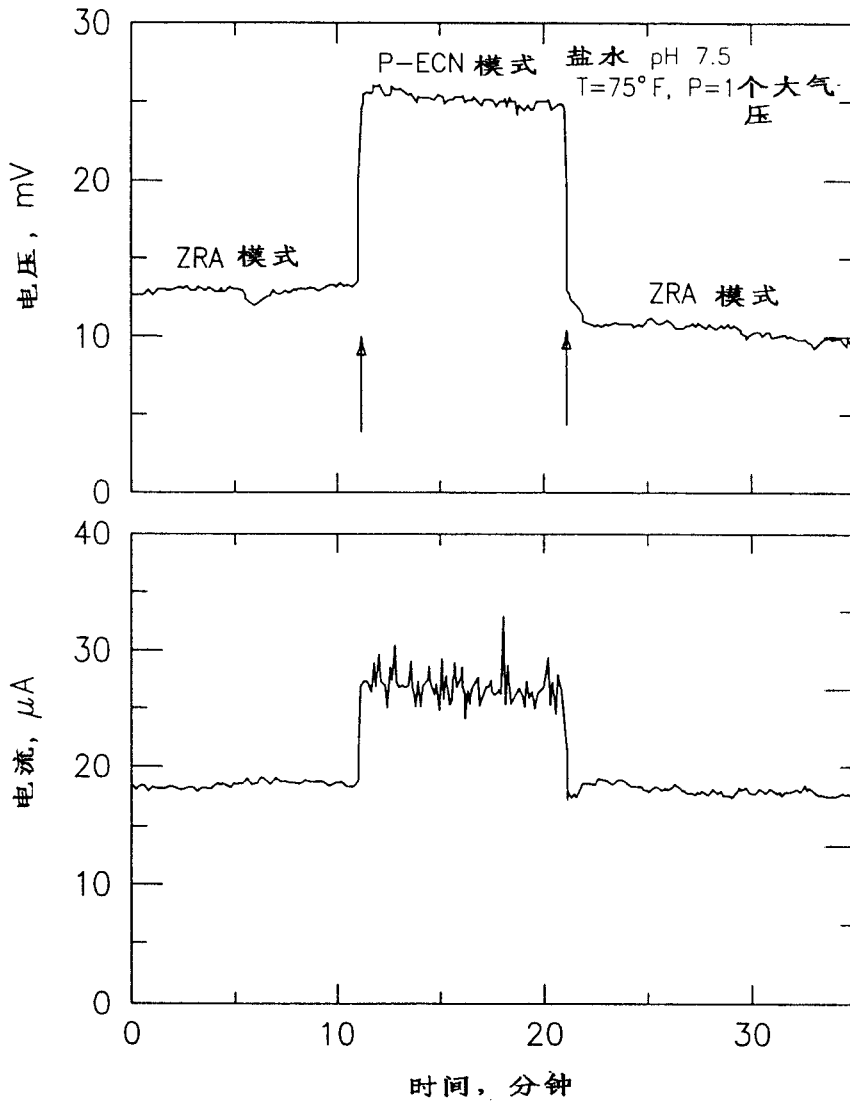


图 5

图 6

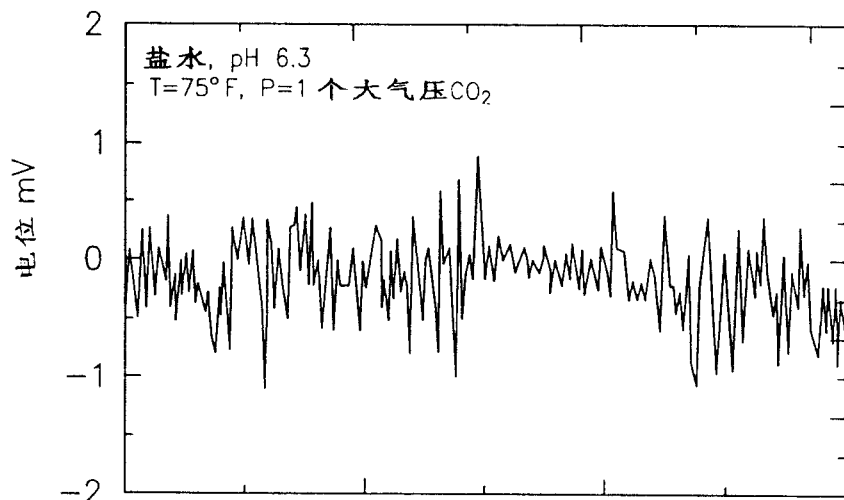


图 7

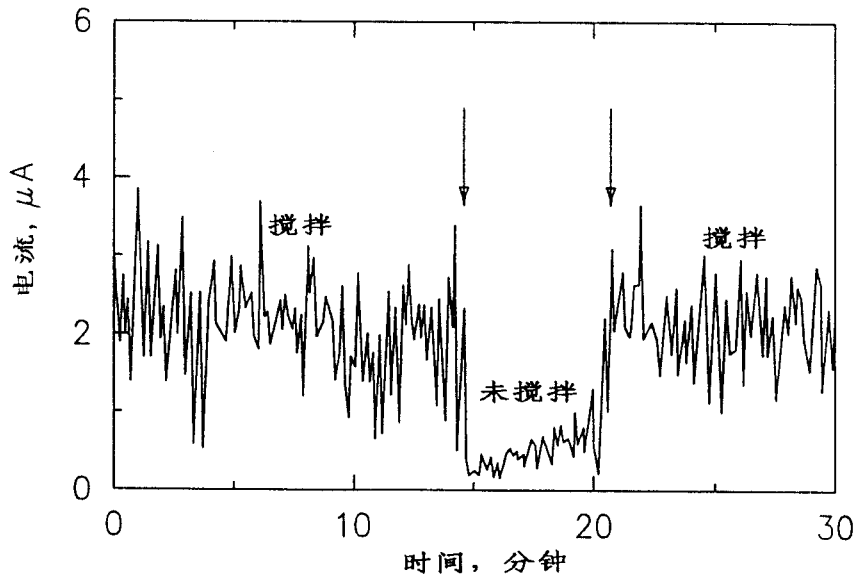


图 8

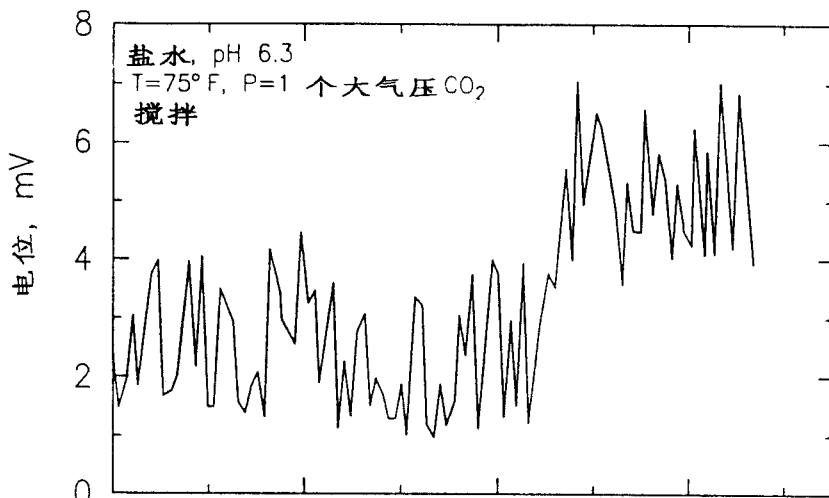


图 9

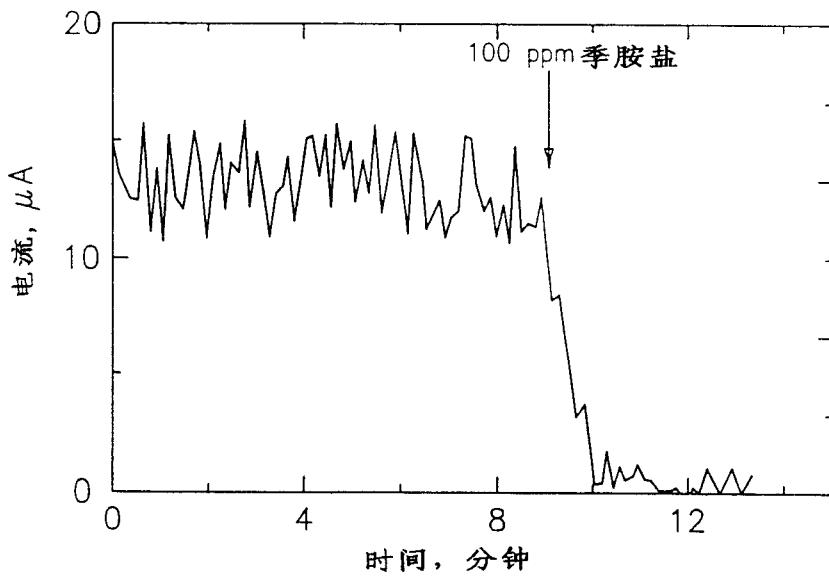


图 10