

ICS 77.060

H 25



团体标准

T/CSTM 00046.16-2018/T/CSCP 0035.16-2017

低合金结构钢腐蚀试验 第 16 部分：微区腐蚀电化学试验方法导则

Corrosion test of low alloy structure steels --

Part 16: Guide for localized electrochemical corrosion test method

2018-10-16 发布

2019-01-01 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

前 言

T/CSTM 00046.16-2018/T/CSCP 0035.16-2018《低合金结构钢腐蚀试验》分为如下 19 个部分：

- 第 1 部分： 总则
- 第 2 部分： 模拟气氛腐蚀试验
- 第 3 部分： 模拟海洋环境腐蚀试验
- 第 4 部分： 模拟土壤环境腐蚀试验
- 第 5 部分： 盐雾环境腐蚀试验
- 第 6 部分： 模拟干湿交替环境腐蚀试验
- 第 7 部分： 模拟微生物腐蚀试验
- 第 8 部分： 均匀腐蚀全浸试验方法
- 第 9 部分： 点腐蚀试验方法
- 第 10 部分： 缝隙腐蚀试验方法
- 第 11 部分： 晶间腐蚀试验方法
- 第 12 部分： 电偶腐蚀试验方法
- 第 13 部分： 应力腐蚀试验方法
- 第 14 部分： 疲劳腐蚀试验方法
- 第 15 部分： 腐蚀电化学试验方法
- 第 16 部分： 微区腐蚀电化学试验方法导则
- 第 17 部分： 腐蚀产物分析方法导则
- 第 18 部分： 腐蚀产物清除方法
- 第 19 部分： 腐蚀微观形貌观察分析方法

本部分为第 16 部分,是对 T/CSCP 0035.16-2017《低合金结构钢实验室腐蚀试验 第 16 部分：低合金结构钢微区腐蚀电化学试验方法》标准进行共同修订后，联合发布的标准。

本部分按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本部分由中国材料与试验团体标准委员会（CSTM）和中国腐蚀与防护学会（CSCP）共同提出。

本部分由中国材料与试验团体标准委员会综合标准领域委员会（CSTM/FC 99）归口。

引 言

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及如下1项与腐蚀试验设备或技术相关专利的使用。专利申请号及名称如下：

序号	专利申请号	专利名称
1	201010585794.4	固态Ag/AgCl电极芯、其制备方法及应用

本文件的发布机构对上述专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

上述专利持有人已向本文件的发布机构保证，愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。上述专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案，相关信息可以通过以下联系方式获得：

联系人：刘智勇

通讯地址：北京市海淀区学院路30号北京科技大学腐蚀楼513

邮政编码：100083

电子邮件：bkdcxq@126.com

电话：010-62333931-513

传真：010-62334300

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

低合金结构钢腐蚀试验 第 16 部分：微区腐蚀电化学试验方法导则

1 范围

本部分规定了低合金结构钢腐蚀过程中微米或纳米量级局部区域的腐蚀电化学信号测量及其分析方法的试验原理、试验设备、试验流程和试验报告。

本部分适用于表征低合金结构钢腐蚀前材料表面电流敏感性、局部表面电势、腐蚀过程中局部腐蚀电流和局部阻抗的表征，局部腐蚀开始和发展行为与机理；适用于低合金结构钢在制造过程中的质量控制及制备工艺改进，也适用于低合金结构钢构件在服役环境中耐蚀性能的评定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

2.1

电流敏感度原子力显微镜技术 current sensing atomic force microscopy technology

在研究钢中不同相之间可能形成的腐蚀电偶作用时，先要对钢中物相的电流敏感度进行测试。如果所研究的物相不具有导电性，则无法和周围物相构成腐蚀电偶。在实验过程中一般使用电流敏感度原子力显微镜技术（CSAFM），在实验工程中通过在试样上施加外置电压，然后利用原子力探针检测试样表面的电流信号，以检测试样的电流敏感度。

2.2

扫描开尔文探针测量技术 scanning kelvin probe technology

在研究材料局部电势的区别时，可以利用扫描开尔文探针测量技术（SKP）或扫描开尔文探针力显微镜（SKPFM）等技术对测量试样。开尔文探针是一种无接触、无破坏性的仪器，可以用于测量金属表面与试样探针之间的功函数。该技术通过一个振动电容探针来工作，通过调节外加的前级电压可以测量出样品表面和扫描探针的参比针尖之间的功函数，进而推算出试样表面不同区域的电势差异。

2.3

扫描振动电极技术 scanning vibrating electrode technique

在材料腐蚀发生的过程中可以通过对局部腐蚀电流的测量和表征进一步来研究腐蚀的发展情况。扫描振动电极技术（SVET）是使用扫描振动探针在不接触样品表面的情况下，测量局部腐蚀电流随位置的变化的一种先进技术。试样在溶液中的腐蚀过程中，电解质溶液中的金属材料由于表面存在局部阴阳极，在电解液中形成离子电流，从而形成表位电位差，通过欧姆定律计算进而将其转化为离子电流密度，在腐蚀过程中可以用该离子电流密度表征局部腐蚀电流密度。

2.4

扫描电化学显微镜技术 scanning electrochemical microscopy

扫描电化学显微镜技术（SECM）是基于扫描隧道显微镜发展而来的电化学原位测试技术。可以在溶液体系中对研究系统进行实时、原位、三维空间的观测。当微探针在非常靠近基底电极表面扫描时，扫描微探针的氧化还原电流具有反馈的特性，并直接与溶液组分、微探针与基底表面距离、以及基底电极表面特性等密切相关。因此，扫描测量在基底电极表面不同位置上微探针的法拉第电流图像，即可直接表征基底电极表面形貌和电化学活性分布。

2.5

局部交流阻抗测量 local electrochemical impedance spectroscopy

局部交流阻抗测量（LEIS）能精确确定局部区域固/液界面的阻抗行为及相应参数，如局部腐蚀速率、涂层（有机、无机）完整性和均匀性、涂层下或与金属界面间的局部腐蚀、缓蚀剂性能及不锈钢钝化/再钝化等多种电化学界面特性。局部电化学阻抗技术是向被测电极施加一微扰电压，从而感生出交变电流，通过使用两个铂微电极确定金属表面上局部溶液交流电流密度来测量局部阻抗。

3 试验设备

3.1 减震台

在各类微区电化学试验过程中均需配置减震台，以减少在实验测量过程中由于振动而产生的误差。

3.2 屏蔽箱

在扫描振动电极技术测量实验中应该配备屏蔽箱以屏蔽实验外电磁信号以及空气波动对试验的影响。

3.3 原子力显微镜

表面电流敏感度和局部电势的测量需要借助原子力显微镜来实现，分别通过选择CSAFM和SKPFM等模式对试样进行扫描测试，即可得到不同的电化学信息。原子力显微镜可以以一定的频率在预先设定的区域内进行自动扫描。和原子力搭配使用的探针针尖直径通常为几十纳米。根据所测信息的不同可以选择不同尺寸、不同频率或不同材质的探针。

3.4 扫描振动电极

试样表面的局部腐蚀电流，一般选用扫描振动电极仪器。设备包括研究平台、双向相敏探测放大器、扫描振动电极控制软件和铂微电极。其中研究平台包含三位定位步进移动控制系统和实时数据采集和实时视频显微成像系统。

3.5 扫描电化学显微镜

在利用扫描电化学显微镜技术对腐蚀过程中的局部电流进行测量研究时，设备应包括高分辨率步进马达、双恒电位仪、恒电流仪、电位计、波形发生和数据获得系统、实验电解池、参比电极、工作电极及试样。

3.6 局部交流阻抗测量仪

试验装置应包括恒电位仪、锁相放大器和摄像机。测量过程中应保持微探针，能够在某一个点或某一个区域进行连续阻抗测量。

4 试验流程

4.1 试样制备

4.1.1 试验过程中样品一般尺寸为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times (2\sim 3)\text{mm}$ 。试样应用表面粗糙度 $Ra\leq 0.2$ （建议使用砂纸颗粒度由大到小，依次打磨至颗粒度小于等于 $6.5\ \mu\text{m}$ 的砂纸），然后再对试样进行抛光。当试样表面没有划痕时即可；

4.1.2 试样表面油脂可以利用丙酮在超声波下清洗试样表面。采用无水乙醇脱水，建议在烘箱中 60°C 烘干或用吹风机吹干。

4.2 电流敏感度和局部电势测量--原子力显微镜技术

4.2.1 电流敏感度的测量

4.2.1.1 在原子力显微镜中选择电流敏感度测量模块，并选择相匹配的导电探针。

4.2.1.2 将试样固定在载物台上，利用设备自带的光镜系统对试样表面标记位置进行寻找、对焦、定位。

4.2.1.3 调整探针位置，将探针移至目标区域上方。然后选择较大的扫描面积（如 $40\ \mu\text{m}\times 40\ \mu\text{m}$ ）、较快的扫描频率（如 1Hz ）和较低的分辨率（如 256×256 像素）进行粗扫，对目标区域进行精确定位。

4.2.1.4 确定目标位置后，将目标位置移至中心，选择合适的测量面积、低扫描频率（如 $0.1\sim 0.25\text{Hz}$ ）、高分辨率（如 512×512 像素或 1024×1024 像素）进行扫描。

4.2.1.5 测试过程要保持观察，如果出现大面积跳帧、失帧情况时，应及时停止测量，检查探针的状态后进行测量，如果必要可以更换至另一目标区域进行测量，重复本部分 4.2.1.4 的操作即可。

4.2.1.6 保存实验图像。用配套的分析软件，对试验结果进行分析测量。

注：如要用表面电势差来证明目标相和钢基体之间的腐蚀电偶作用，需要在测量之前先对目标相的电流敏感度进行测量。如果目标相的电流敏感度为 0，则不满足腐蚀电偶的构成条件。

4.2.2 局部电势的测量

4.2.2.1 在原子力显微镜中选择局部电势测量模块，并选择相匹配的局部电势测量探针。

4.2.2.2 重复本部分 4.2.1.2~4.2.1.6 的试验操作。

4.3 局部电流的测量过程--扫描振动电极技术

4.3.1 对试验所用溶液的电阻率进行测量。

4.3.2 调试试验设备，检查实验设备的运行情况。确认设备各种信号正常后，安装探针。

4.3.3 安装试样，将试样放在可盛放溶液并能淹没试样的容器中，对试样的平整度进行调整，利用调平仪使试样整个表面处于一个水平面。为防止碳钢活性较大，其它非目标区域腐蚀较快对目标区域的影响，可以用熔融的石蜡覆盖在试样表面，留取 $1\sim 9\ \mu\text{m}^2$ 的窗口，石蜡覆盖要均匀。窗口边缘要笔直，无毛刺。

4.3.4 利用设备自带光镜系统对试样的目标测量区域进行定位，对试样不同位置进行对焦后利用试样台自带调平系统对试样进行精确调平操作，保证试样表面水平状态。

4.3.5 利用系统的定焦系统调整探针和试样之间的距离，将探针移动至试样表面上方 $100\ \mu\text{m}$ 左右处。

4.3.6 将溶液导入容器中，并保证溶液可以淹没试样。

4.3.7 将系统中的参比电极和对电极放入溶液中。

4.3.8 设定探针测量范围、测量时间间隔及测量时间等参数。并记录数据。

4.3.9 利用设备自带的分析软件，对测量结果进行分析。

4.4 局部电流的测量过程--扫描电化学显微镜技术

具体实验步骤取决于实际需求和电解池结构。

(1) 测量参比电极与标定电极的电位差。若电位差大于 3mV ，应更换参比电极。标定电极应存放于

适宜条件下，切标定电极之间的电位差应小于 1mV；

(2) 装配工作电极、辅助电极与参比电极后在电解池中加入实验溶液。实验过程中需要设置实验温度，温度控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ；

(3) 试样浸入溶液后，记录其开路电位的变化，待开路电位稳定后开始实验；使用水平校准设备将试样调至水平，倾斜角度小于 0.1° ；使用逼近模式将探针逼近试样表面。探针与试样表面的距离取决于具体实验需求，一般控制在几十微米间，通常不小于 20 μm ，避免基底形貌的干扰；

(4) 设定需要的扫描模式，获取实验数据。

4.5 局部交流阻抗测量

5.5.1 测试溶液的电导率。

5.5.2 将试样放在电解池中，利用调平仪使试样表面保持水平。安装参比电极及工作电极；

5.5.3 将溶液导入电解池中，调整电极位置，保证试样和电极同时浸入溶液内；

5.5.4 打开仪器选择实验参数，如试样在电解液中的开路电位、实验类型（点扫或面扫）、溶液电导率、扫描频率及扫描范围等参数；

5.5.5 调整试样针尖和试样间的距离，开始实验。

5 试验报告

试验报告除按照 T/CSTM 00046.1 /T/CSCP 0035.1 规定的要求。包括以下内容：

- a) 试验目的；
- b) 试验方法，包括对腐蚀环境的化学成分和试验运行条件的说明；
- c) 试样的标识及描绘（化学成分，显微组织（金相），形状和尺寸，处理方法）；
- d) 试验的温度；
- e) 溶液组成、pH 和电导率等信息；
- f) 局部电化学信号的分析结果（图片和文字），简单的分析原则见附录 A。
- g) 其他数据是否写入试验报告，取决于试验方法和目的，以及所选用试验结果的评定判据。

附录 A
(资料性附录)
局部电化学信息的分析原则

A.1 电流敏感度和局部电势测量--原子力显微镜技术

A.1.1 在电流敏感度测量过程中,如果目标物相和钢基体的差异较大,说明两者的导电性有较大的差异。如果目标物相的电流敏感度为0,说明该物相不具有导电能力。

A.1.2 在电势差异的测量过程中:

a) 当目标物相导电时,如目标物相和钢基体之间的存在电势差,则说明目标物相和钢基体之间存在腐蚀电偶的可能。如果目标物相的电势高,则说明腐蚀过程中以阴极相的形式存在;如果目标物相的电势低,则说明在腐蚀过程中其以阳极相的形式存在。

b) 当目标物相不导电时,目标物相和钢基体之间没有腐蚀电偶存在的可能。目标物相电势高,说明其稳定性较高;电势低则说明其稳定性较差。

A.2 局部电流的测量过程--扫描振动电极技术

根据结果得出电流分布图后,根据电流分布来判断腐蚀过程活性的高低。电流较高的区域腐蚀活性较高,电流较低的地方活性较差。同时还可以根据电流分布来判断反应过程中局部阴阳极分布。电流较高的地方为阳极,电流较低甚至为负的地方为相对阴极。

A.3 局部电流的测量过程--扫描电化学显微镜技术

根据结果得到电流分布图后,可以根据电流分布来判断腐蚀过程活性,以及氧化反应或还原反应的分布区域。

A.4 局部电化学阻抗测量:

根据阻抗曲线,可以判断目标物相和周围钢基体的阻抗大小,进而来判断腐蚀发生的容易程度。

附录 B
(资料性附录)

本部分主要起草单位：北京科技大学。

本部分参加起草单位：南京钢铁股份有限公司、鞍山钢铁集团有限公司、首钢集团有限公司、宝武钢铁集团有限公司、钢铁研究总院、中国科学院金属研究所、国标（北京）检验认证有限公司、武汉材料保护研究所、钢研纳克检测技术股份有限公司等单位起草。

本部分主要起草人：李晓刚、赵柏杰、王长顺、杨建炜、韩冰、刘智勇、程学群、黄运华、刘超、陈林恒、王炜、陈义庆、张波、董俊华、张三平、马通达、吴军、范益、张达威、王蓬、董超芳、杜翠薇、王洋、赵晋斌、吴俊升、肖葵、高瑾、卢琳、汪崧、马宏驰、马菱薇、樊志罡、于栋。

CSTM标准公布使用
全国团体标准信息平台

参考文献

- [1] GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义
- [2] GB/T 24196 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量

全国团体标准信息平台

CSTM标准公布使用

全国团体标准信息平台