

ICS 19.100
J 04



中华人民共和国国家标准

GB/T 38894—2020

无损检测 电化学检测 总则

Non-destructive testing—Electrochemical testing—General principles

2020-06-02 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 检测原理	1
5 人员要求	6
6 电化学检测设备	6
7 检测	7
8 检测报告	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国无损检测标准化技术委员会(SAC/TC 56)提出并归口。

本标准起草单位:厦门乐钢材料科技有限公司、爱德森(厦门)电子有限公司、厦门大学、苏州热工研究院有限公司、中车青岛四方机车车辆股份有限公司、中海油常州涂料化工研究院有限公司、中国科学院金属研究所、中国船舶重工集团公司第七二五研究所、中交公规土木大数据信息技术(北京)有限公司、中交公路规划设计院有限公司、集美大学。

本标准主要起草人:林理文、董士刚、林昌健、林俊明、孙晓光、林斌、朱文胜、台闯、王晶晶、李娜、刘志强、李寒林。



无损检测 电化学检测 总则

1 范围

本标准规定了对金属材料及制品、基础设施中的钢铁等采用选择性电极、电化学阻抗、多重动电位扫描等无损电化学检测的一般原则。

本标准适用于金属设备及构件在服役环境中的腐蚀状态、腐蚀倾向性和腐蚀速率的无损检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义

GB/T 33373 防腐蚀 电化学保护 术语

3 术语和定义

GB/T 10123 和 GB/T 33373 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

服役环境 service environment

金属设备及其构件在使用过程中所处的环境。

3.2

多重动电位扫描极化 multi circle potential dynamic polarization

以一定的电位扫描速度,对有机涂层/金属体系施加反复的电位极化,并测量其响应电流,快速评测有机涂层/金属基底的耐腐蚀性能。

3.3

阵列参比电极 array reference electrode

由多支相互绝缘的微参比电极(如 Ag/AgCl)按一定的阵列紧密排列组合,同时测量每支微参比电极相对于金属的电位或微参比电极间的电流,获得具有空间分辨的金属电位或电流密度分布。

4 检测原理

4.1 选择性电极检测

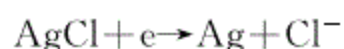
4.1.1 概述

通过选择性电极或氧化还原电极对被检测金属设备或构件服役环境中 Cl^- 含量及 pH 值进行检测、监测,评估服役环境的腐蚀性对金属腐蚀反应进程、腐蚀速度及腐蚀程度的影响。

4.1.2 氯离子的检测

服役环境中的氯离子含量的检测,使用 Ag/AgCl 电极为氯离子传感器。Ag/AgCl 电极在含氯离

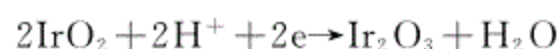
子的环境中,发生如下电化学反应:



当上述反应达到平衡状态时,Ag/AgCl 电极的电位与环境中的氯离子的浓度符合线性关系。通过在一系列标准氯离子浓度的溶液中测量 Ag/AgCl 电极的电位,得到氯离子传感器的工作曲线。通过测量氯离子传感器的电位,可计算得到服役环境中氯离子的浓度。

4.1.3 pH 值的检测

服役环境的 pH 值的检测,采用 Ti/IrO₂ 电极作为 pH 值传感器,电极结构为金属钛表面覆盖 IrO₂ 膜层,其中金属钛为导体,IrO₂ 膜层为氢离子敏感膜。在水溶液环境中,Ti/IrO₂ 电极表面发生如下电化学反应:



在平衡状态时,Ti/IrO₂ 电极的电位与溶液中氢离子的浓度符合线性关系。通过在一系列标准 pH 溶液中测量,Ti/IrO₂ 电极的电位,可得到 pH 传感器的工作曲线。测量 pH 传感器的电位,根据工作曲线的斜率和截距值,可换算得到服役环境的 pH 值。

4.1.4 特点

选择性电极检测具有下列特点:

- 操作方便、迅速,不受环境介质颜色或浑浊度影响;
- 可进行跟踪监测和自动化检测。

4.1.5 局限性

选择性电极检测具有下列局限性:

- 环境介质中其他物种可能对检测存在干扰;
- 选择性电极对环境中的物种检测存在温度偏差,需加以补偿校正。

4.2 腐蚀电位检测

4.2.1 概述

腐蚀电位是重要的腐蚀电化学参数,可评判金属的腐蚀倾向性,也是电化学保护中的一个重要参数。

4.2.2 参比电极的选择

参比电极的选择应满足如下要求:

- 在服役环境中具有高的稳定性;
- 允许通过较小电流而不产生电极极化;
- 在服役环境中具有良好的耐久性;
- 对环境无污染。

4.2.3 高输入阻抗电位计

采用合适的参考电极和高输入电阻的电位计直接测量腐蚀电位。电位计的输入阻抗不低于 $10^{10} \Omega$, 电位测量误差不高于 $\pm 5 \text{ mV}$ 。

4.2.4 特点

腐蚀电位检测具有下列特点:

设备简单,操作简便,检测快速;
 数据处理简易、方便。
 可实现长期连续监测。

4.2.5 局限性

腐蚀电位检测具有下列局限性:

腐蚀电位影响因素复杂,可能随时间发生漂移;
 只能反映金属材料的腐蚀倾向性,不能反映腐蚀的速度;
 测量精度受环境介质的电阻和温度影响。

4.2.6 腐蚀电位判据

金属在特定的介质环境中具有确定的腐蚀电位(开路电位),由此可利用腐蚀电位评判金属腐蚀的可能性和腐蚀概率。表1为钢筋在混凝土环境中腐蚀状态的腐蚀电位判据。

表1 钢筋在混凝土中腐蚀状态的腐蚀电位评估依据

腐蚀电位 (vs. CSE) V	腐蚀可能性
> -0.2	$< 10\%$
$-0.2 \sim -0.35$	不确定
$-0.35 \sim -0.5$	$> 90\%$
< -0.5	非常严重

注: CSE 为饱和硫酸铜参比电极。

4.3 电化学阻抗检测

4.3.1 概述

给金属腐蚀体系施加一个小振幅的交流电扰动信号,测量相应的交流电响应信号,计算电压与电流的比值(即腐蚀体系的阻抗)或相位角随正弦波频率的变化,进而分析金属腐蚀体系的动力学过程及腐蚀速度。

4.3.2 检测的基本条件

电化学阻抗测量应满足以下条件:

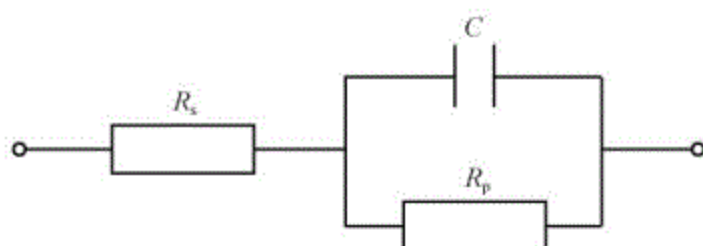
因果性条件:用一个正弦波电位信号对腐蚀体系进行扰动时,腐蚀体系只对该电位信号响应;
 线性条件:腐蚀体系输出的响应信号与输入的扰动信号之间存在近似线性关系;
 稳定性条件:停止对腐蚀体系施加扰动后,腐蚀体系能回复到原来的状态。

4.3.3 电化学阻抗谱

以一定频率范围的小振幅正弦波电位(或电流)为扰动信号对服役环境中金属体系进行激励,通过测量相应的交流电流(或电位)响应信号,原位获得金属在服役环境中的电化学阻抗谱。基于电化学电极过程理论和等效电路的拟合,探明腐蚀反应动力学过程机理,估算腐蚀电极反应速度及分步骤动力学

参数。电化学阻抗测量宜采用专门仪器和分析软件,对于金属在特定环境中腐蚀速度的检测,有时可选择特征频率定频测量,以实现电化学阻抗法快速检测金属腐蚀速度。

电化学阻抗谱通常采用等效电路分析其元件数值,由此反映金属腐蚀过程的界面结构及各反应步骤的动力学参数。最常见的金属腐蚀体系的等效电路如图 1 所示,其中 R_s 为环境介质的电阻; C 为金属表面的电容; R_p 为极化电阻,反映金属发生腐蚀反应的阻力,其数值大小与金属腐蚀速度成反比关系。



说明:

R_s ——环境介质电阻;

R_p ——极化电阻;

C ——金属表面电容。

图 1 电化学阻抗等效电路

4.3.4 极化电阻

在高频和低频分别测量腐蚀体系的阻抗值,得到腐蚀体系的极化电阻。

4.3.5 腐蚀电流密度的计算

金属腐蚀电流密度 I_{corr} 由极化电阻和斯特恩常数计算得到。

4.3.6 腐蚀速度的计算

金属的腐蚀速度 v 由腐蚀电流密度计算得到。

4.3.7 特点

电化学阻抗检测具有下列特点:

- 对金属腐蚀体系扰动微小,可确保无损腐蚀检测;
- 能够获得多种腐蚀电化学动力学参数;
- 可定量检测金属腐蚀速度。

4.3.8 局限性

电化学阻抗检测具有下列局限性:

- 需要专门的电化学阻抗检测仪器;
- 数据解析较为复杂,需要专业知识;
- 等效电路与金属实际腐蚀过程可能存在偏差。

4.3.9 腐蚀电流密度判据

利用腐蚀电流密度可评判服役环境中金属腐蚀速度。表 2 为钢铁腐蚀速度的腐蚀电流密度判据。

表 2 钢铁腐蚀速度的腐蚀电流密度评估依据

腐蚀电流密度 I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	腐蚀速度
$I_{\text{corr}} < 0.1$	很低
$0.1 \leq I_{\text{corr}} < 1$	中等
$1 \leq I_{\text{corr}} < 10$	高
$10 \leq I_{\text{corr}} < 100$	非常高

4.4 多重动电位扫描极化检测

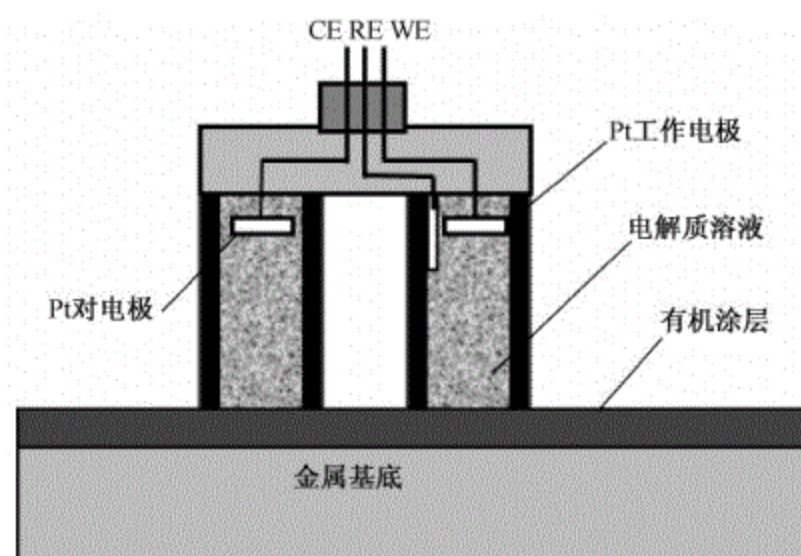
4.4.1 概述

对金属/有机涂层体系施加一定形式的循环极化,检测极化电位与响应电流的比值(极化电阻),对金属/有机涂层体系的耐腐蚀性能进行快速、无损检测及评价。

4.4.2 检测原理

多重动电位扫描极化检测过程如图 2 所示:以开路电位为起点,对金属/有机涂层体系施加特定扫描速度的动电位阳极极化至特定的阳极极化电位,随之以同样扫描速度的动电位阴极极化至对应的阴极极化电位,进行对称的循环极化,通过检测记录达到设定的极化电流所需时间,或设定时间所达到的极化电流值,即可获得对应的电量或直流电阻,由此可快速评价有机涂层的耐蚀性能。主要检测参数及评价指标如下:

- 以极化电流评价有机涂层耐腐蚀性:在设定的检测时间内,测得极化电流越大,涂层的耐腐蚀性越低;相反,所测的极化电流越小,涂层的耐腐蚀性越强。
- 以测得同样极化电流所需的极化时间评价涂层耐腐蚀性:相同测试条件下,达到某一极化电流所需时间越短,涂层的耐腐蚀性越低;相反,所需检测的时间越长,则涂层的耐腐蚀性越强。
- 通过多重电化学极化分析涂层直流阻抗:在相同的扫描测量条件下,电化学极化电位与响应电流的比值为涂层直流阻抗(仪器直接显示),阻抗越高,涂层的耐腐蚀性越强。



说明:

CE —— 辅助电极;

RE —— 参比电极;

WE —— 工作电极。

图 2 多重动电位扫描电解池示意图

4.4.3 特点

多重动电位扫描极化检测具有下列特点：

- 可移动双电解池电化学探头，避免常规电化学测量需电极接线而破坏涂层；
- 便携式仪器，对称循环极化，实现工业无损测量；
- 测量快速，数据分析简易。

4.4.4 局限性

多重动电位扫描极化检测具有下列局限性：

- 不能直接提供涂层下金属腐蚀有关机理信息；
- 不能检测导电性有机涂层或金属镀层。

4.4.5 涂层耐蚀性的判据

利用极化电流密度和涂层阻抗可评判服役环境中有机涂层的耐蚀性。表3为极化电流及涂层阻抗评价有机涂层耐蚀性能依据。

表3 有机涂层耐蚀性能电流和涂层阻抗判定依据

极化电流密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	涂层阻抗 Ω	涂层耐腐蚀状态
<0.001	$>10^9$	涂层保护性极优
$0.001\sim 0.1$	$10^7\sim 10^9$	涂层良好
$0.1\sim 1$	$10^3\sim 10^7$	涂层轻度破坏
$1\sim 10$	$10^1\sim 10^3$	涂层重度破坏

5 人员要求

按本标准实施检测的人员，应由雇主或其代理进行岗位培训和操作授权。

6 电化学检测设备

6.1 检测设备

电化学检测设备包括检测系统和一个或多个传感器探头，检测系统主要由数字信号发生器、数据采集单元、电位电流信号滤波器、多级信号增益、IR降补偿电路以及恒电位仪/恒电流仪电路构成，可进行阵列参比电极、极化曲线、交流阻抗、多重动电位扫描等一种或多种方法的测量，还包括信号传输、存储及处理等设备。

选择性电极检测设备应包括选择性离子电位检测模块、控制模块和通信模块等。

电化学阻抗检测设备应包括恒电位模块、信号发生器、电流信号采集模块、控制模块和通信模块等。

多重动电位扫描检测设备应包括恒电位模块、极化电流检测模块、控制模块和通信模块等。

6.2 检测/监测系统

根据检测目的，选择合适的检测方法和系统，各种技术参数应在应用文件中表述，并符合适用的标

准要求。在选择检测系统时,还需要考虑的因素包括:

- 被测设备装置的生产工艺条件;
- 被测构件或结构周围是否存在阴极保护及杂散电流影响;
- 服役环境的温度、潮湿度;
- 服役环境中化学、电学或机械干扰条件;
- 根据检测需要,可将多种检测仪器进行集成。

6.3 电化学传感器探头

根据检测目的选择电化学传感器探头,电化学传感器探头的选择及安装应依据检测体系及环境而定,应以无损、精准、高效、快速、经济为原则。与检测/监测相关的探头参数应在应用文件中表述,并符合相应的标准要求。

6.4 信号传输和处理系统

应根据所选用的无损检测技术,按照对应的无损检测标准制定工艺规程。

信号传输和处理系统应遵循可靠、有效、先进、耐久、经济原则,根据测试环境和用户要求选择,还应考虑如下因素:

- 无线数字网络传输;
- 传感器-数据采集-数据转换一体化;
- 信号电缆的屏蔽保护、降噪保真、耐久可靠。

6.5 设备校验

6.5.1 校验周期



应依据适用标准或设备说明书对检测现场和实验室中的检测系统的技术指标进行定期校验。

通常检测设备的校验周期为1年。

应记录检测设备出现的偏差和修正措施。

6.5.2 功能校验

设备应定期进行功能校验,至少应在检测过程开始前和结束后、检测人员变动或者检测设备部件更换时进行功能校验。

检测条件一经建立,整个检测过程应保持稳定的工作状态。应根据适用标准或者说明书的检测程序,判断检测设备漂移的偏差是否可以接受。

应记录设备校验不合格的情况。

7 检测

7.1 检测程序

电化学检测单位或人员应按照本标准要求指定检测工艺规程,其内容宜包括但不限于以下要素:

- a) 检测目的;
- b) 检测适用范围;
- c) 被检件的描述;
- d) 检测引用的标准、法规或技术文件;
- e) 检测人员要求;

- f) 检测计划；
- g) 检测环境条件；
- h) 检测系统的布置；
- i) 检测仪器和探头的校验周期；
- j) 检测信号的评价要求；
- k) 检测过程和检测步骤；
- l) 检测结果的验收准则和评价；
- m) 检测报告包含的信息。

7.2 检测结果评价

7.2.1 选择性电极检测

 检测结果包括腐蚀环境,如 pH 值、氯离子浓度等。

7.2.2 腐蚀电位检测

检测结果包括腐蚀电位等。

7.2.3 电化学阻抗检测

检测结果包括极化电阻、腐蚀电流、腐蚀速度等。

7.2.4 多重动电位扫描极化检测

检测结果包括极化电流、阻抗等。

8 检测报告

8.1 概述

电化学检测的通用要求包含在应用文件中,例如:

- a) 产品标准；
- b) 技术规范；
- c) 操作规程；
- d) 合同文件。

8.2 检测程序

检测程序基于上述文件生成,表述相关的重要参数和注意事项,应包含下述内容:

- a) 检测目的；
- b) 被检构件或结构的描述；
- c) 应用文件；
- d) 检测区域；
- e) 检测计划；
- f) 探头安装情况；
- g) 环境条件；
- h) 检测系统的安装；
- i) 信号评价要求；

- j) 检测过程和检测步骤；
- k) 检测报告包含的信息。

编制检测程序时应包含以下信息：

- a) 检测区域的位置；
- b) 传感器探头位置；
- c) 检测灵敏度；
- d) 验收准则(如有要求)；
- e) 与检测报告相关的要求；
- f) 检测人员资格。

8.3 检测报告

检测报告应至少包含以下信息：

- a) 被检对象基本信息：被检对象名称、制造/建造单位、装备类安装单位、使用单位、使用地点、安全管理人员及联系电话、设计使用年限、投入使用日期、运行状态(服役、检维修状态、停用封存)；
 - b) 被检对象的材料属性、冷热加工、连接复合、服役条件介质、工艺条件、工作温度等；
 - c) 检测依据：检测采信标准或规程、检测采用的应用文件和检测程序；
 - d) 检测条件：检测区域的位置、检测系统的标识(特别是所用仪器和探头型号的完整标识)、检测仪器设置等；
 - e) 检测结果：检测数据、检测程序偏差、检测发现问题及其处理意见、检测结论等；
 - f) 检测实施对象：负责实施检测的组织、检测人员姓名和资格、检测人员签名或者其他授权人员的姓名和签名、检测日期和地点等。
-