

模拟混凝土孔溶液中钢筋电化学噪音测量及小波分析

胡融刚, 叶陈清, 董士刚, 林昌健*

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 电化学噪音(Electrochemical Noise, ECN)测量可用于在无电信号扰动条件下检测腐蚀体系的暂态行为, 获得有关腐蚀类型和腐蚀速率的信息. 小波分析不需要对ECN作稳态假设, 并同时具有时间分辨和频率分辨的特点, 在ECN信号处理中表现出一定的优势. 本工作考察了氯离子对钢筋在模拟混凝土孔溶液中电化学噪音的影响, 并采用离散小波变换(DWT)及能量分布图(EDP)分析ECN信号的时间~频率特征. 结果表明, 在含NaCl 0.0001 mol/L的饱和Ca(OH)₂溶液中, 时间常数为16~32 s的暂态占优势; 在Cl⁻浓度更高的溶液中, 去钝化趋势为主导事件, 表明钢筋在SPS溶液中活化/钝化的临界Cl⁻浓度介于10⁻⁴~10⁻³ mol/L.

关键词: 电化学噪音 小波分析 钢筋 腐蚀

中图分类号: O64

文献标识码: A

电化学噪音(Electrochemical Noise, ECN)是指电极中电位或电流自发出现的一种随机波动的现象^[1]. 自从Iverson^[2]将电化学噪音测量技术应用于表征和监测腐蚀过程以来, 该技术引起了相当的关注和兴趣. 电化学噪音测量方法简单, 对仪器要求不高, 只需要用一台零阻电流计(ZRA)和高输入阻抗的数字电压表同时测量电流和电压的波动即可. 并且在ECN测量过程中不需要外加激励信号, 对测量体系完全不产生扰动^[3], 很适合用于体系腐蚀状态的长期、现场监测. 借助ECN测量即可获得有关腐蚀速率和机理等重要研究信息^[4-6], 因此ECN已成为腐蚀研究的重要手段, 在腐蚀理论研究和工业现场腐蚀监测应用中得到推广. 目前ECN技术已经广泛用于不锈钢^[7-8]、碳钢^[9]、铝和铝合金^[10-11]等常用金属材料腐蚀行为以及涂层下金属腐蚀和防腐性能^[12-15]的研究.

ECN的信号测量技术已较为成熟, 存在的主要问题是数据分析困难. ECN数据的分析主要有以下几种方法: 原始数据分析、统计分析(平均值、标准偏差和噪音电阻等)、频谱变换以及小波变换等. 小波分析是近年来发展起来的一种信号和图

像处理的新方法, 被认为是傅里叶分析方法的突破性进展, 特别是它的“自适应性”和“数学显微镜特性”更成为许多学科关注的焦点^[16]. 小波分析可以揭示其它信号分析方法丢失的数据信息, 如趋势、断点、高阶导数不连续性、自相似性等. 此外小波分析还可以在无明显损失的情况下对信号进行压缩和消噪. 小波分析也不需要作稳态假设, 并同时具有时间分辨和频率分辨的特点, 因而克服了Fourier分析的某些缺点, 在ECN信号处理中表现出一定的优势^[17].

本文应用电化学噪音测量研究钢筋在模拟混凝土孔溶液中的腐蚀行为, 重点考察模拟混凝土孔溶液中氯离子浓度的影响; 通过记录经过不同浸泡时间后钢筋的ECN, 比较腐蚀发生、发展各阶段电化学噪音的特征, 进而建立噪音行为腐蚀状态之间的联系, 并在数据处理方面, 探索小波分析在ECN数据解析中的应用, 以期进一步发挥ECN在腐蚀与防腐蚀理论及实际应用中的优点, 促进该技术在钢筋混凝土实际体系的腐蚀监测和防护方面的应用.

1 实验和数据处理

收稿日期: 2010-01-04, 修订日期: 2010-04-14 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家自然科学基金和国家科技支撑计划项目(50731004, 2007BAB27B04)资助

1.1 电化学噪音测量

钢筋取材于建筑用 A3 光圆钢筋(φ12 mm), 加工成 φ10 mm × 5 mm 的圆片, 表面用 320#水砂纸打磨除锈. 留一端面作工作面, 其它表面用环氧树脂包封. 工作面经逐级打磨, 最后用 6# 金相砂纸抛光, 去离子水和无水乙醇依次淋洗, 滤纸吸干后置于干燥器中待用. 配制 5 种不同成分溶液, 即 SPS 溶液(饱和 Ca(OH)₂), SPS + 0.0001 mol · L⁻¹ NaCl, SPS + 0.001 mol · L⁻¹ NaCl, SPS + 0.01 mol · L⁻¹ NaCl 和 SPS + 0.1 mol · L⁻¹ NaCl. 分别测量钢筋浸泡在每一种溶液中的 ECN. 实验装置使用 AUTOLAB PGSTAT30 及附加的 ECN 模块, 电压测量输入阻抗大于 1 GΩ, 分辨率 30 μV, 电流的分辨率 ≤ 3 pA. 电解池由两个相似的钢筋电极(WEI 和 WEII)、参比电极(SCE)和上述电解液组成. 电化学噪音测量采样频率为 2 s⁻¹, 采样时间为 2048 s, 每个噪音信号包含 4096 个数据点. 据此, 由实验得到的频谱范围是:

$$f_{\min} = \frac{1}{N \Delta t} = \frac{1}{2048} \approx 5 \times 10^{-4} \text{ Hz} \quad (1)$$

$$f_{\max} = \frac{1}{2 \Delta t} = 1 \text{ Hz} \quad (2)$$

已有的研究表明^[18], 大部分电化学过程的频率处于式(1)、式(2)范围内.

实验步骤: 将两个尽可能相似的钢筋电极同时浸入溶液, 1 h 后开始噪音测量, 同时记录噪音电位和噪音电流. 样品再继续浸泡 1 h 后再次测量 ECN.

1.2 数据处理和分析

1) 连续小波变换

小波是一个满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) dx = 0 \quad (3)$$

条件是其母函数(ψ(x))经过平移和伸缩而产生的函数族 ψ_{a,b}(x)

$$\psi_{a,b}(x) = |a|^{-\frac{1}{2}} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right) \quad (4)$$

式中: α, b ∈ R, α ≠ 0; α 和 b 分别称为 ψ(x) 的平移和伸缩因子(尺度). α 表示小波的压缩或伸展, α 小, 小波被压缩, 细节变化快, 频率高. b 表示小波的延迟或超前.

对给定信号 f(t), 相关的连续小波变换(CWT)为:

$$wf(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} a^{-\frac{1}{2}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) f(t) dt \quad (5)$$

连续小波变换的结果是一系列小波系数, 它们是尺度和位移的函数. 将小波系数与经过适当位移和伸展的小波相乘, 即得到原始信号的成分小波. 小波函数的选取需满足一定的边界条件, 即在原始信号的时间范围之外, 小波函数的值为零. 这样在小波变换之前, 就不需要去除信号的直流漂移. 此外, 还可以保证小波变换的正交性和数值稳定性. 边界条件限制了可供选择的小波函数, 只有 SYMLET 小波族符合要求^[19].

2) 离散小波变换(DWT)

连续小波变换处理方法的不足之处是, 在每个可能的尺度下计算小波系数, 计算量相当大, 将产生惊人的数据量. 当信号的能量为有限值时, 并非全部分解结果都能在原始信号的重构中起作用. 借助二进尺度和位移, 选择部分尺度和位移进行计算, 可有效地增加分析速度, 而分析的结果也是相当精确的, 这就是离散小波变换. DWT 方案的实施采用 Mallet 算法, 由此而形成了快速小波变换(FWT), 信号输入由该算法产生的小波系数. 式(6)表示, 小波系数是通过与基函数 Φ_{ij} 和 ψ_{ij} 的线性组合来表示原始信号 x_n (n = 1, 2, …, N) 的,

$$x(t) \approx \sum_k s_{j,k} \phi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j,k} \psi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j-1,k} \psi_{-1,j,k}(t) + \cdots + \sum_k d_{1,k} \psi_{1,k}(t) \quad (6)$$

基函数 Φ_{ij} 和 ψ_{ij} 是从一对父函数(φ)、母函数(ψ)经过二进伸展和平移而生成的:

$$\phi_{j,n}(t) = 2^{-j/2} \phi(2^{-j}t - n) = 2^{-j/2} \phi\left(\frac{t - 2^j n}{2^j}\right) \quad (7)$$

$$\psi_{j,n}(t) = 2^{-j/2} \psi(2^{-j}t - n) = 2^{-j/2} \psi\left(\frac{t - 2^j n}{2^j}\right) \quad (8)$$

此处 k = 1, 2, …, N/2^j; j = 1, 2, …, J.

s_{J,k}, d_{J,k}, …, d_{1,k} 即称为小波系数, 其中 s_{J,k} 又称为平滑系数, 包含信号总体趋势的信息; 而 d_{J,k}, …, d_{1,k} 又称为细节系数, 代表信号局部涨落的信息. J 是一个小的自然数, 主要决定于 N 和基函数; d₁ = d_{1,1}, d_{1,2}, …, d_{1,N/2}, d₂ = d_{2,1}, d_{2,2}, …, d_{2,N/4}, …, d_J = d_{J,1}, d_{J,2}, …, d_{J,N/2^J}. s_J = s_{J,1}, s_{J,2}, …, s_{J,N/2^J}, k 的取值范围是从 1 到具体元素的系数个数. 因此式(6)又

可以表示为:

$$x(t) = s_j + d_j + d_{j-1} + \cdots + d_2 + d_1 \quad (9)$$

式中,各小波系数 $s_{j,k}, d_{j,k}, \cdots, d_{1,k}$ 计算如下:

$$s_{j,n} = \int x(t) \phi_{j,n}^*(t) dt \quad (10)$$

$$d_{j,n} = \int x(t) \psi_{j,n}^*(t) dt \quad (11)$$

式中 ϕ^* 和 ψ^* 分别是 ϕ 和 ψ 的共轭函数. 因此,小波系数表示了小波函数与原始信号相应部分之间的相关性或一致性. 经过压缩或伸展小波函数,就可以在不同的尺度上对信号进行研究. 由于 FWT 计算过程中实施了下采样,即小波系数中的数据点数只有上一级的一半,相应的信号的时间分辨率只有上一次的 $1/2$,所以 FWT 提供了对原始信号在不同时间尺度上的描述;也就是说 DWT 每组小波系数表示一定频段的信号在总信号中的贡献,各组小波系数对应的时间尺度 (C_1^J, C_2^J) 可以粗略地按式(12)计算:

$$(C_1^J, C_2^J) = (2^J \sim 2^{J-1}) \Delta t \quad (12)$$

其中 Δt 是采样的间隔时间, J 代表对应小波系数的序列.

3) 能量分布图(EDP)

信号的总能量为:

$$E = \sum_{n=1}^N x_n^2 \quad n = 1, 2, \cdots, N \quad (13)$$

根据 DWT 得到的各分支的小波系数,按式(14)和(15)即可计算与每组细节系数和近似系数对应的能量,进而评价各频段信号对总体信号的贡献^[19]:

$$E_j^d = \frac{1}{E} \sum_{k=1}^{N/2^j} d_{j,k}^2 \quad j = 1, 2, \cdots, J \quad (14)$$

$$E_j^s = \frac{1}{E} \sum_{k=1}^{N/2^j} s_{j,k}^2 \quad (15)$$

2 结果与讨论

2.1 氯离子对模拟混凝土孔溶液中钢筋 ECN 行为的影响

图 1 是钢筋在含不同浓度氯离子的模拟混凝土孔溶液浸泡 1 h 后的电化学噪音电流的原始信号. 可以明显看出,钢筋的电流噪音平均值及其暂态峰幅度均随氯离子浓度增大而增加,波动的频率降低. 又从图 2 示明,在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (SPS) 溶液中增加 NaCl 浓度,噪音电位的平均值则随时间持续而负移,在相同的测量时间内,变化的范围显

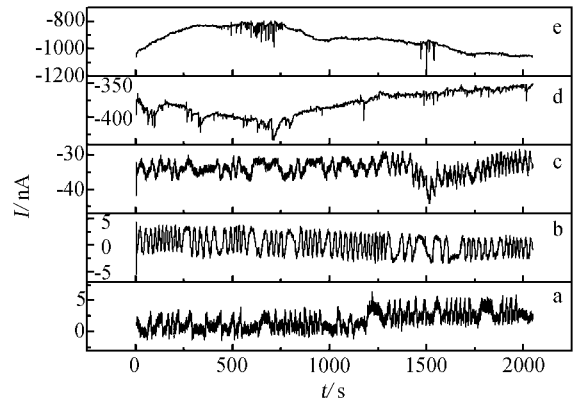


图 1 钢筋在氯离子含量不同的 SPS 溶液中浸泡 1 h 后的噪音电流变化
 $C_{\text{NaCl}}(\text{a} \sim \text{e}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

Fig. 1 Noise current of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 1 h
 $C_{\text{NaCl}}(\text{a} \sim \text{e}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

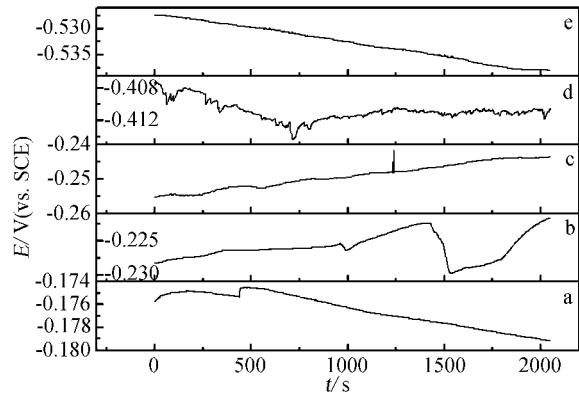


图 2 钢筋在氯离子含量不同的 SPS 溶液中浸泡 1 h 后的噪音电位变化
 $C_{\text{NaCl}}(\text{a} \sim \text{e}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

Fig. 2 Noise potential of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 1 h
 $C_{\text{NaCl}}(\text{a} \sim \text{e}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

著增大,直观上波动的暂态特征反而变得较不明显. 图3比较了噪音电流和噪音电位的波动. 很明显的,在 500 ~ 600 s 之间的片段,电流暂态和电位暂态的发生和消失具有一一对应的关系,均表现出急剧发生和缓慢恢复的变化模式,但电位暂态的恢复需要更长的时间. 图 4 和图 5 分别为钢筋在含有不同浓度氯离子的模拟混凝土孔隙液中浸泡 2 h 后的噪音电流和噪音电位. 与图 1 和图 2 中浸泡时间为 1 h 的信号相比,容易看出,在不同浓度

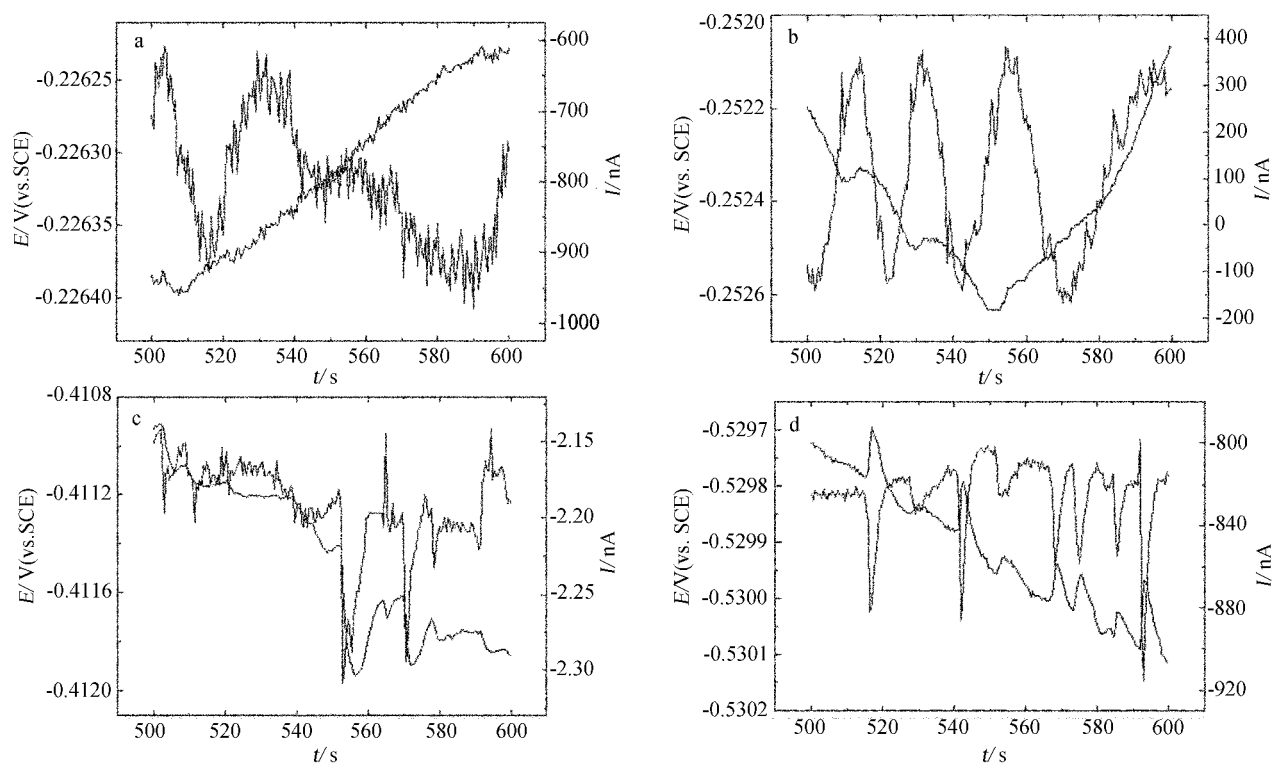


图3 钢筋在氯离子含量不同的SPS溶液中浸泡1 h后的噪音电流和噪音电位暂态比较

Fig. 3 The noise current transients and potential transients of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 1 h C_{NaCl} (a ~ d) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

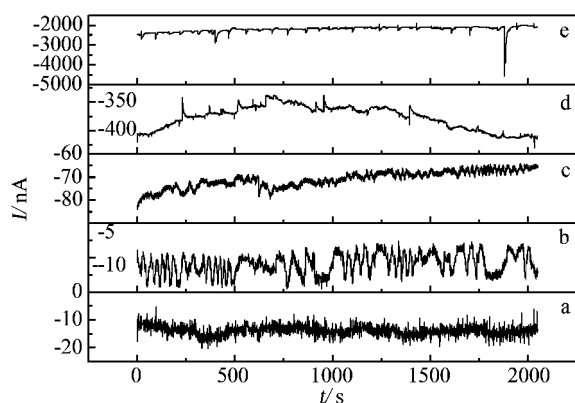


图4 钢筋在氯离子含量不同的SPS溶液中浸泡2 h后的噪音电流变化

C_{NaCl} (a ~ e) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

Fig. 4 Noise current of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 2 h

C_{NaCl} (a ~ e) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

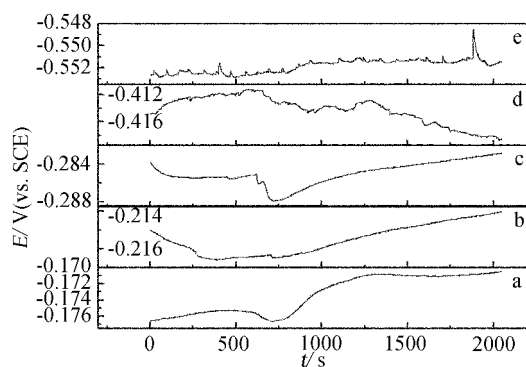


图5 钢筋在氯离子含量不同的SPS溶液中浸泡2 h后的噪音电位变化

C_{NaCl} (a ~ e) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

Fig. 5 Noise potential of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 2 h

C_{NaCl} (a ~ e) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

的NaCl介质中二者噪音信号变化趋势显然不同。在NaCl浓度为0.1 mol/L的SPS溶液中,经过浸泡1 h的钢筋电极,噪音电流波动显著,在500 s和1500 s附近的区间出现一些超过0.1 μA 的峰;与

此同时噪音电位则单调地向阴极方向的移动,在2048 s的测量时间内,负移超过10 mV。经过浸泡2 h后,噪音电位的直流漂移显著减小(小于5 mV),分立的暂态峰直接显现出来,在测量的时间范围

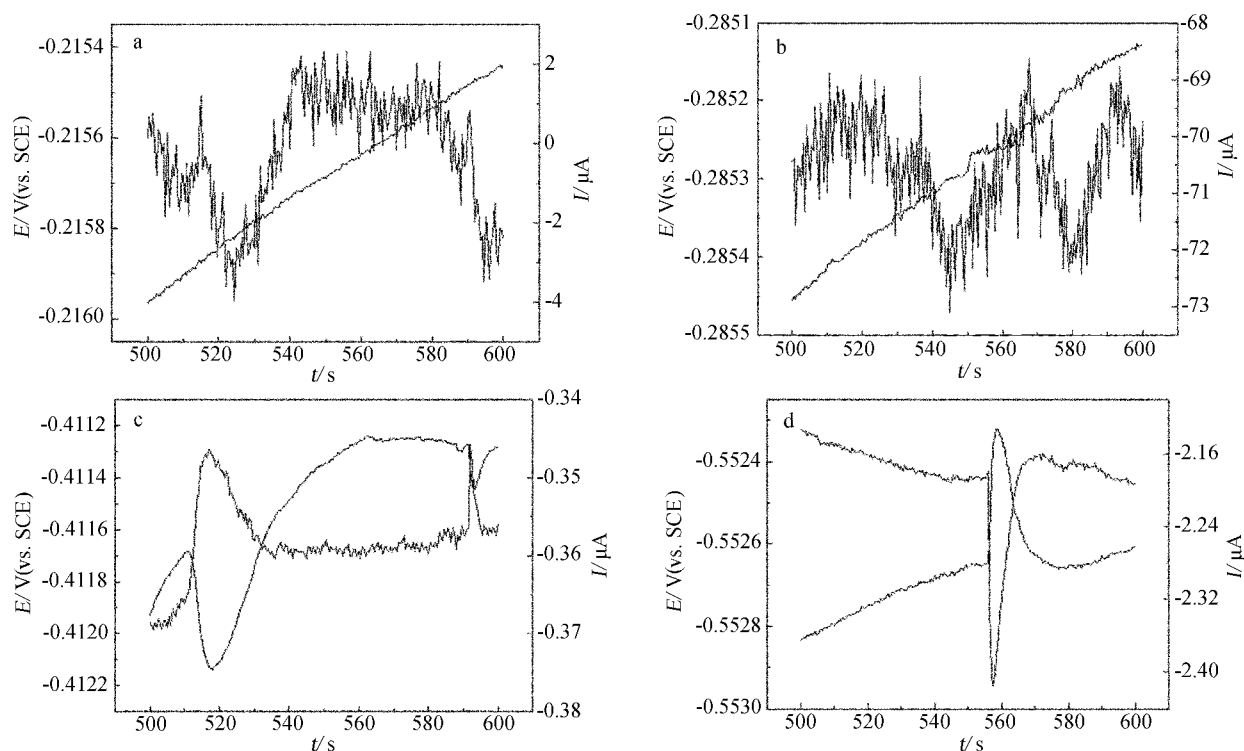


图6 钢筋在氯离子含量不同的SPS溶液中浸泡2 h后的噪音电流和噪音电位暂态比较

Fig. 6 Noise current transients and potential transients of rebar steel in SPS containing different concentration of NaCl for 2 h
 C_{NaCl} (a ~ d) /mol · L⁻¹: 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

内分布较为均匀; 噪音电流的基线波动范围也有所减小, 暂态电流峰同样更为显著. 对比图 3d 和图 6d 还可以发现浸泡时间从 1 h 增加到 2 h 后, 噪音电流和电位暂态的幅度增大, 而波动频率减小, 每个暂态的寿命增加. 在 NaCl 浓度为 0.01 mol/L 的 SPS 溶液中浸泡 2 h 后, 噪音电位的暂态特征同样变得更为显著. 对 NaCl 浓度较小的其它 3 种溶液, 浸泡时间增加到 2 h 后, 噪音电流原有的快速、均匀振荡特征则仍旧保留.

高度规则, 具有相同节奏的电位和电流波动行为是均匀腐蚀的共同特征^[9]. 在氯离子浓度为 0.0001 和 0.001 mol/L 的 SPS 溶液中, 钢筋的 ECN 均表现出这一特点, 说明此时电极表面的状态比较均一. 但如继续增加溶液中的氯离子浓度, ECN 的规整性将被破坏. 由于在不含氯离子的 SPS 溶液中, 钢筋表面可形成均匀的钝化膜, 氯离子的加入会引起去钝化作用, 氯离子在活性位的特性吸附将导致水合氯化物的形成并造成钝化膜的局部减薄^[20-21]. 如果在某些区域, 这种作用比之钝化膜修复过程更占优势, 必然导致钢筋在局部的活化, 一方面使表面反应的均一性遭到破坏, 另一

方面也使体系的平稳态不能保持, ECN 信号中直流漂移的比重随之增加.

2.2 ECN 的离散小波变换(DWT)

时间序列的离散小波变化是将原始信号分解为多个不同尺度/频率的成分, 其中平滑系数反映了信号变化的总体趋势, 而细节系数则反映逐次减慢的各种过程. 图 7 和图 8 分别给出钢筋在含 0.0001 mol/L 和 0.1 mol/L NaCl 的 SPS 溶液中浸泡 1 h 后噪音电流 8 层离散小波分解的结果. 图 7 表明, 对应于原始信号出现的尖峰, $d1$, $d2$ 在开始阶段出现很突出的最大值, 而在 $d7$, $d8$ 和 $a8$ 位置, 小波系数却接近于 0. 而其它各组小波系数在 2048 s 范围内变化比较均匀. 又从图 8 可见, 原始信号在约 600 s 和 1500 s 附近发生剧烈的波动, 该特征在尺度较低的几组小波系数 $d1 \sim d6$ 得到反映, 表明波动主要是由时间常数较小的暂态造成. 图 7, 图 8 同时体现小波分析时一频分辨的优点, 对于 ECN 中常见的突变、趋势等非稳态特征, 小波分析能够在不同尺度上将这些特征抽取出来.

图 9 是钢筋在含有不同浓度 NaCl 的 SPS 溶液中浸泡 1 h 后的 EDP 曲线. 曲线 a 的最大值出现在

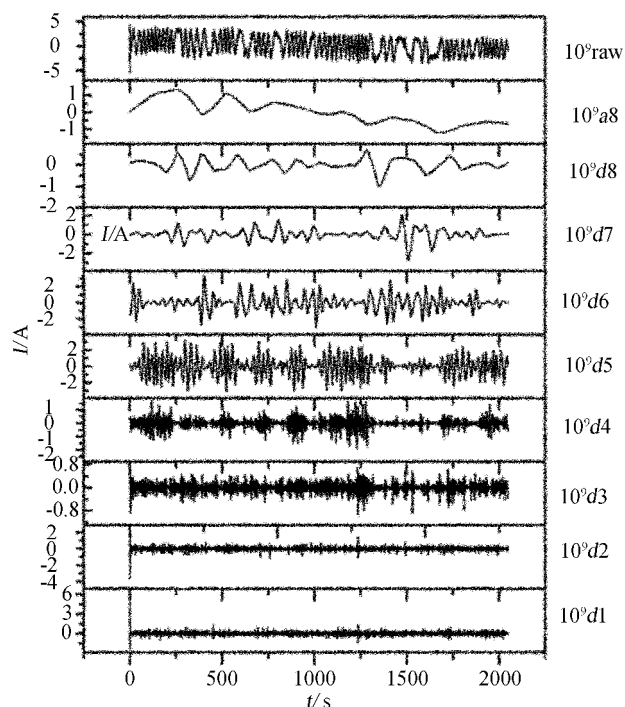


图7 钢筋在含 0.0001 mol/L NaCl 的 SPS 溶液中浸泡 1 h 噪音电流 8 层离散小波分解

Fig. 7 8-layer DWT decomposition of current noise of rebar steel immersed in SPS containing 0.0001 mol/L NaCl for 1 h

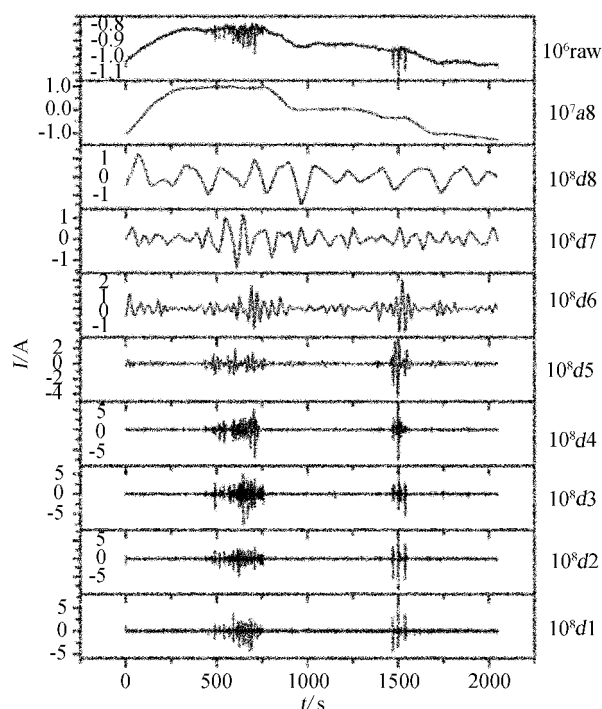


图8 钢筋在含 0.1 mol/L NaCl 的 SPS 溶液中浸泡 1 h 噪音电流 8 层离散小波分解

Fig. 8 8-layer DWT decomposition of current noise of rebar steel immersed in SPS containing 0.1 mol/L NaCl for 1 h

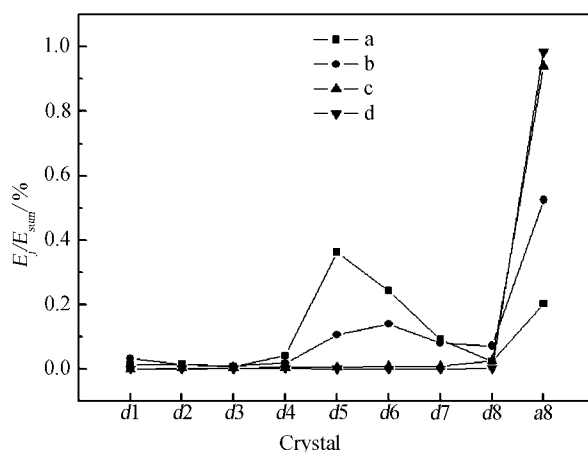


图9 钢筋在氯离子浓度不同的 SPS 溶液中浸泡 1 h 后的能量分布

C_{NaCl} (a ~ d) / mol · L⁻¹: 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

Fig. 9 Energy distribution plot of the rebar steel immersed in SPS containing different concentration of NaCl after 1 h

C_{NaCl} (a ~ d) / mol · L⁻¹: 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1

$d5$ $d6$ 也有相当的贡献. 但随溶液中 Cl^- 浓度的增加, 能量分布最大值逐渐转移到 $a8$; 电流暂态之所以产生是非稳态点蚀核的形成和蚀孔的发展, 也就是电极表面钝化膜的局部破坏和修复两个过程竞争的结果. 其时间常数与电极反应以及介质条件有关. 在含 0.0001 mol/L NaCl 的 SPS 溶液中 $d5$ 占总信号比重最大, 其所代表的暂态时间常数约为 16 ~ 32 s. 噪音电流信号中暂态占主导地位, 表明表面电化学反应处于动态平衡, 表面状态依然保持. EDP 中的平滑系数 $a8$ 代表信号中最缓慢的过程, 反映了时间序列发展的趋势. 由于 NaCl 浓度增加而导致 $a8$ 占优势表明钝化和去钝化两个竞争过程原有的平衡被破坏, 去钝化过程占优势, 钢筋表面竞争着向活性腐蚀的方向发展. 因此根据电化学噪音的 EDP 分析, 可以跟踪钢筋表面电化学反应主导过程随相关参数变化趋势, 从而可能获取控制钢筋活化/钝化的临界条件. 图 9 说明, 在 pH 为 12.40 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中, 钢筋活化/钝化的临界 Cl^- 浓度介于 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/L 之间.

3 结 论

钢筋在模拟混凝土孔溶液中腐蚀过程噪音电流和电位的暂态均具有突然发生、缓慢消失的特征, 电流的突升和电位的突降同时发生, 而电位的恢复需要更长的时间. 在 SPS 溶液溶液中随着 Cl^- 浓度的增加, 钢筋的噪音电流平均值和暂态峰的

幅度增加; 而波动频次降低; 在 Cl^- 含量较低的 SPS 溶液溶液中, 随钢筋浸泡时间的延长, 噪音暂态特征消失; Cl^- 浓度增加到 0.01 mol/L 后, 噪音电流暂态幅度和寿命增加, 波动密度减小。

DWT 和 EDP 的结果表明, 在含 0.0001 mol/L NaCl 的 SPS 溶液中, 时间常数为 16 ~ 32 s 的电流暂态 $d5$ 为主导过程; 增大 NaCl 浓度, 代表去钝化趋势的平滑系数 $a8$ 成为主导。这一主导过程的转化意味着钢筋表面钝化/活化的转变对应的 Cl^- 临界值介于 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/L 之间。

参考文献(References):

- [1] Blanc G, Gabrielli C, Ksouri M, et al. Experimental study of the relationships between the electrochemical noise and the structures of the electrodepositions of metals [J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(4): 337-340.
- [2] Iverson W P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1968, 115: 617.
- [3] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise [J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1(7): 266-270.
- [4] Mansfield F, Little B A. Technique review of electrochemical technique applied to microbiologically influenced corrosion [J]. *Corrosion Science*, 1991, 32: 247-272.
- [5] Xiao H, Han L T, Lee C C, et al. Collection of electrochemical impedance and noise data for polymer-coated steel from remote test sites [J]. *Corrosion*, 1997, 53(5): 412-422.
- [6] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, et al. Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction [J]. *Corrosion*, 1997, 53(11): 860-868.
- [7] Wharton J A, Wood R J K, Mellor B G. Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and superduplex stainless steels in chloride media [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 97-122.
- [8] Zhou X Y, Lvov S N, Wei X J, et al. Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44: 841-860.
- [9] 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]. *Corrosion Science*, 1999, 41(7): 1245-1256.
- [10] Uruchurtu J, Dawson J L. Noise analysis of pure aluminum under different pitting corrosions [J]. *Corrosion*, 1987, 43(1): 19-25.
- [11] Uruchurtu J. Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum [J]. *Corrosion*, 1991, 47(6): 472-479.
- [12] Greisiger H, Schauer T. On the interpretation of the electrochemical noise data for coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 39(1): 31-36.
- [13] Mansfield F, Han L T, Lee C C, et al. Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 2933-2945.
- [14] Mills D J, Mabbutt S. Investigation of defects in organic anti-corrosive coatings using electrochemical noise measurement [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 39(1): 41-48.
- [15] Schauer T, Greisiger H, Dulog L. Details on MEM analysis of electrochemical noise data and correlation with impedance measurements for organic coatings on metals [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(16/17): 2423-2433.
- [16] Gao Z M(高志明), Song X P(宋小平), Pang X S(庞兴收), et al. The application of wavelet in transient measurement of corrosion electrochemistry [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*, 2001, 21(4): 245-249.
- [17] Dong Z H(董泽华), Guo X P(郭兴蓬), Zheng J S(郑家燊). Review on electrochemical noise analysis methods [J]. *Materials Protection(材料保护)*, 2001, 14(7): 20-24.
- [18] Searson P C, Dawson J L. Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open-circuit conditions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(8): 1908-1915.
- [19] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4805-4816.
- [20] Nachstedt K, Heusler K E. Electrochemical noise at passive iron [J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33(3): 311-321.
- [21] McCafferty E J. A competitive model for the inhibition of crevice corrosion and pitting [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(12): 3731-3737.

Measurement and Wavelet Analysis of the Electrochemical Noise of Rebar Steel in Simulated Concrete Pore Solution

HU Rong-gang , YE Chen-qing , DONG Shi-gang , LIN Chang-jian*

(College of Chemistry and Chemical Engineering , State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces ,
Xiamen University , Xiamen 361005 , Fujian , China)

Abstract: Electrochemical noise (ECN) measurement can provide information about both corrosion rate and corrosion type while inflicting no perturbation on the studied system. The ECN data of steel rebar in SPS with different amount of Cl^- were collected and treated by discrete wavelet transformation to evaluate the contribution from transients in different frequency in the overall signals. Energy distribution plot(EDP) indicated in SPS with 0.0001 mol/L NaCl ,the transients with time constant between 16 ~ 32 s were found to be predominant over other processes; while in SPS with higher Cl^- concentration ,the trend toward active corrosion became the main process. It is concluded that the threshold Cl^- concentration determining corrosion/passivation of steel rebar in SPS is between $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/L.

Key words: electrochemical noise; wavelet analysis; rebar steel; corrosion