
**Коррозия металлов и сплавов. Метод
определения коррозии материалов
путем измерений электрохимического
импеданса**

*Corrosion of metals alloys — Test method for corrosion of
materials by electrochemical impedance measurements*
(standards.iteh.ai)

ISO/TR 16208:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO/TR 16208:2014(R)

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO/TR 16208:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2014

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, пересылку по интернету или интранету, без предварительного письменного разрешения ISO по соответствующему адресу, указанному ниже, или комитета-члена ISO в стране заявителя.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие.....	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Сущность метода.....	4
4.1 Простая корродирующая система	4
4.2 Представление импеданса через комплексное число.....	6
4.3 Импедансные спектры элементов цепи	7
4.4 Представление простой корродирующей системы	8
5 Аппаратура.....	9
5.1 Общие положения	9
5.2 Испытательная ячейка.....	10
5.3 Электрододержатель	11
5.4 Материал электрода	11
5.5 Электрод сравнения.....	11
5.6 Электролит	11
6 Приготовление образца	11
7 Приготовление раствора	11
8 Ячейка для контрольного опыта	12
9 Методика	12
10 Анализ данных.....	12
11 Протокол испытания.....	14
Приложение А (информативное) Ячейка для контрольного опыта	15
Приложение В (информативное) Анализ данных	17
Библиография.....	23

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией, объединяющей национальные органы по стандартизации (комитеты-члены ISO). Разработка международных стандартов, как правило, ведется в технических комитетах ISO. Каждый комитет-член, заинтересованной в разработке темы, ради которой был образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в ее работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Методики, использованные для разработки настоящего документа и предназначенные для дальнейшего его сопровождения, описаны в Части 1 Директив ISO/IEC. В частности, были выделены различные приемочные критерии для документов ISO различного типа. Настоящий документ разработан в соответствии с редакционными правилами Части 2 Директив ISO/IEC, (см. www.iso.org/directives).

Обращается внимание на вероятность того, что некоторые элементы настоящего документа могут являться предметом патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию части или всех подобных прав. Детали любых патентных прав, идентифицированные во время разработки документа, будут приведены во Введении и/или в списке ISO полученных патентных деклараций (см. www.iso.org/patents).

Любое торговое наименование, приведенное в настоящем документе, представляет собой информацию, приводимую для удобства пользователей, которая не может рассматриваться как какое бы то ни было подтверждение.

В отношении толкования значения специфических терминов и выражений, касающихся оценки соответствия, а равно информации, которая относится к оценке приверженности ISO принципам ВТО в системе Технических барьеров в торговле (ТБТ) смотрите следующий URL: [Предисловие – Дополнительная информация](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/198566ca-9781-4a97-8f15-860e41685030/iso-tr-16208-2014)

Комитетом, ответственным за настоящий документ, является ISO/TC 156, *Коррозия металлов и сплавов*.

Коррозия металлов и сплавов. Метод определения коррозии материалов путем измерений электрохимического импеданса

1 Область применения

Настоящий Технический отчет описывает основные принципы спектрометрии электрохимического импеданса (EIS), особо выделяя коррозию металлических материалов, а также рассматривает аспекты использования электрохимического аппарата, установки и соединения электрических приборов, представленных данных измерений и анализа полученных результатов. Вместе с тем, более подробное описание настоящей методологии можно найти в ISO 16773-1 и ISO 16773-2.

2 Нормативные ссылки

Следующие документы, частично или полностью, на которые приводится ссылка в настоящем документе, обязательны для его применения. В отношении датированных ссылок действительны только указанные издания. В отношении недатированных ссылок действительно последние издания ссылаемого документа, включая любые к нему изменения.

ISO 16773-1, *Краски и лаки, Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) образцов с покрытием высокого сопротивления. Часть 1. Термины и определения*

ISO 16773-2, *Краски и лаки, Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) образцов с покрытием высокого сопротивления. Часть 2. Сбор данных*

ISO 16773-3, *Краски и лаки, Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) образцов с покрытием высокого сопротивления. Часть 3. Обработка и анализ данных, полученных с помощью ячеек для контрольного опыта*

3 Термины и определения

Исходя из назначения настоящего документа, применимы термины и определения, приведенные в ISO 16773-1, наряду с нижеследующими.

3.1

диаграмма Боде

bode plot

фазовый угол и логарифм величины импеданса $|Z|$, выведенные относительно логарифма приложенной частоты

3.2

элемент постоянной фазы

constant phase element

CPE

эквивалентный схемный элемент, который моделирует поведение неидеального конденсатора, представляющего сдвиг постоянной фазы во всем частотном диапазоне

Примечание 1 к статье: Конденсатор имеет сдвиг по фазе -90° ; для CPE абсолютное значение будет меньше.

3.3
противоэлектрод
counter electrode

инертный электрод в электрохимической ячейке, через который проходит ток к рабочему электроду или от него

Примечание 1 к статье: Противоэлектрод также называют вспомогательным электродом.

3.4
ячейка для контрольного опыта
dummy cell

плата печатной схемы с установленными электрическими компонентами согласно эквивалентной схеме с точками соединения для измерительного прибора

3.5
двухслойная емкость
double-layer capacitance

C_{dl}
значения емкости в эквивалентной цепи, отображающие характеристики поверхности раздела металл-электролит

3.6
импеданс
impedance

зависящий от частоты, комплексно-значимый коэффициент пропорциональности, $\Delta E/\Delta I$, между приложенным потенциалом (или током) и током срабатывания (или потенциала) в электрохимической ячейке

Примечание 1 к статье: Этот коэффициент становится полным сопротивлением, когда возмущение и отклик окажутся связанными линейно (значение коэффициента не зависит от величины возмущения), и отклик обуславливается только возмущением. Эта значение может быть связано со скоростью коррозии, когда измерение проводят при потенциале коррозии.

3.7
величина импеданса
magnitude of impedance

$|Z|$
модуль величины
magnitude modulus

квадратный корень суммы квадратов действительной и мнимой составляющей импеданса

Примечание 1 к статье: Определяют с помощью формулы, приведенной ниже.

$$|Z| = \left[Z'^2 + Z''^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

где

Z комплексное сопротивление;

Z' действительная часть импеданса;

Z'' мнимая часть импеданса.

3.8**Диаграмма Нуквиста****Nyquist plot**

действительная составляющая импеданса Z' , нанесенная относительно отрицательной величины мнимой составляющей импеданса Z'' в прямоугольных координатных значениях

3.9**фазовый угол****phase angle**

разность фаз между периодически повторяющимся напряжением и током одной и той же частоты, выражаемая в угловых единицах измерения

3.10**поляризационное сопротивление****polarization resistance**

R_p

градиент (d_e/d_i) при потенциале коррозии кривой зависимости плотности тока (i) от потенциала (e)

Примечание 1 к статье: Для простой корродирующей системы берут сопротивление переноса заряда R_{ct} .

3.11**регулятор напряжения****potentiostat**

электронный прибор для автоматического поддержания рабочего электрода в электролите при контролируемом потенциале относительно электрода сравнения и измерения результирующего тока между рабочим электродом и противозлектродом

3.12**электрод сравнения****reference electrode**

электрод, который допускает измерение электродного потенциала

Примечание 1 к статье: Этот электрод должен отображать термодинамически стабильный потенциал относительно стандартного водородного электрода.

3.13**стойкость раствора****solution resistance**

R_s

стойкость раствора между рабочим электродом и наконечником капилляра Лuggина, соединенного с электродом сравнения

Примечание 1 к статье: Этот термин не определен в ISO 16773-1.

3.14**рабочий электрод****working electrode**

испытательный или образцовый электрод в электрохимической ячейке

Примечание 1 к статье: Данное определение отлично от приведенного в ISO 16773-1.

3.15**отношение Крамерса-Кронига****Kramers-Kronig relation**

математическое отношение, связывающее действительные и мнимые части любой комплексной

функции, которое является аналитическим в верхней полуплоскости

Примечание 1 к статье: Эти отношения часто используют для увязывания действительной и мнимой частей функций отклика в физических системах, т.к. причинная связь подразумевает, что условие аналитичности удовлетворено, и, наоборот, аналитичность подразумевает причинную связь соответствующей физической системой.

4 Сущность метода

4.1 Простая корродирующая система

Простые корродирующие системы, в отношении которых осуществлялся контроль переноса заряда с целью получения равномерной коррозии на гомогенной поверхности, могут быть описаны с помощью простой эквивалентной цепи, указанной на Рисунке 1. Применение метода спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) для корродирующих металлов требует, чтобы указанная система измерения не реагировала бы, таким образом, при котором происходило бы ее изменение в течение периода проведения измерений, и для обеспечения этого условия требуется поддержание устойчивого состояния. Металл, погруженный в раствор, может координировать в результате действия анодных и катодных реакций на границе раздела металл/раствор, как это показано на Рисунке 1.

Простая система коррозии в электролите в результате действия анодной и катодной реакции может быть отображена следующим образом:

Анод: $\text{Me}_1 \rightarrow \text{Me}_1^{n+} + n\text{e}^-$

Катод: $\text{Me}_2^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}_2$

где

n — число электронов e^- ;

Me — металл.

Металл 1 менее благороден, чем металл 2.

Эквивалентная схема отображает границу раздела металл/раствор металлической поверхности, которая состоит из поляризационного сопротивления, R_p , также распространенного сопротивления переноса заряда, R_{ct} , соединенного параллельно с электрической емкостью двойного слоя, C_{dl} , которая соединена параллельно с сопротивлением раствора, R_s .

На погруженном металлическом образце на границе раздела образуется электрический двойной слой. Двойной слой представлен емкостью в EIS. Это не истинное емкостное значение, измеренное посредством EIS, и двойной слой, следовательно, представлен элементом с постоянной фазой (CPE) для компенсации отклонения от истинного емкостного значения. Элементы CPE и R_p не всегда зависят от коррозионной стойкости, но могут отражать общее электрическое сопротивление и диэлектрические свойства пассивных окислов пленки. Например, рост пассивной пленки зависит от переноса катионов и анионов или вакансий на окисной пленке. Если в пленке окиси присутствуют дефекты, вроде, пор, каналов или трещин, электролит будет проникать в пленку, снижая ее стойкость. Кроме того, поверхностная окисная пленка может проявлять емкостной характер вследствие диэлектрической природы окиси.

CPE является компонентом эквивалентной цепи для моделирования поведения электрического двойного слоя, неидеального конденсатора. Импеданс CPE выводят из уравнения $1/Z_{CPE} = Q^\circ(j\omega)^n$. Q° будет постоянной, соответствующей электрической двухслойной емкости в качественном отношении. Коэффициент n изменяется в диапазоне от 0 до 1 следующим образом:

— $n = 1$ представляет идеальной конденсатор;

— $n = 0$ представляет чистый резистор.

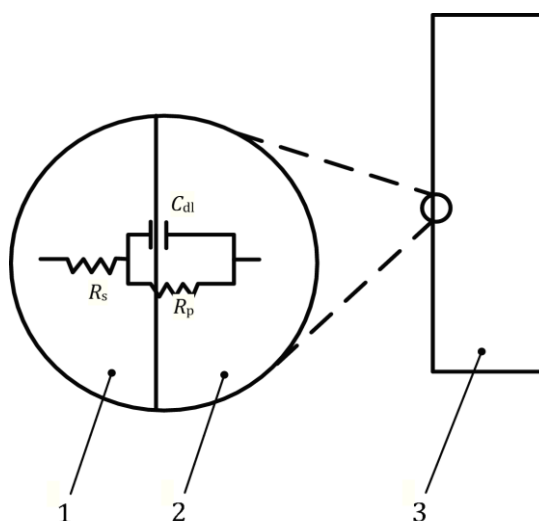


Рисунок 1 — Схематическое представление металла в растворе и эквивалентная схема, отображающая границу раздела металл/раствор

Обозначение

R_s	стойкость раствора	1	раствор
C_{dl}	емкость двойного слоя	2	металл
R_p	поляризационное сопротивление	3	корродирующий металл

Для простого корродирующего металла значение C_{dl} обычно остается пропорциональным фактической площади поверхности рабочего электрода. Когда анодные и катодные реакции контролируются на стадии переноса заряда относительно потенциала коррозии, ток, текущий через рабочий электрод, I_w , определяют по Формуле (1).

$$I_w = I_{cor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303 E - E_{cor}}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{-2,303 E - E_{cor}}{\beta_c} \right] \right\} \quad (1)$$

где

I_{cor} ток коррозии;

β_a и β_c постоянные Тафеля (V/декада) в анодных и катодных областях соответственно.

R_p и I_{cor} имеют следующее отношение:

$$R_p = \frac{K}{I_{cor}} \quad (2)$$

где

$$K = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \beta_a + \beta_c} \quad (3)$$

Значение K зависит от типа материала образца и окружающей среды, а I_{cor} можно получить из R_p теоретически.

Когда полукруг импеданса занижен, указывая на неистинную емкость на диаграмме Нуквиста, элемент постоянной фазы (CPE) может быть введен в эквивалентную цепь вместо C_{dl} . Контур CPE представлен в Приложение В. Теоретическая зависимость в Формуле (3) может оказаться несправедливой для коррозионной системы с CPE, т.к. другие электромеханические реакции, помимо простой металлической коррозии, могут присутствовать в системе. Для определения K значений рекомендуется, чтобы корреляции между R_p значениями и I_{cor} значениями выводилась из измерений весовых потерь.

4.2 Представление импеданса через комплексное число

Импеданс Z может быть представлен с помощью комплексного числа с действительной частью Z' и мнимой частью Z'' .

$$Z = Z' - j Z'' \quad (4)$$

На Рисунке 2 указано отношение Z' и Z'' для комплексной плоскости. Импеданс величины, $|Z|$, и сдвиг по фазе φ (в градусах) или θ (в радианах) Z соотносятся как

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{-Z''}{Z'}\right) \quad (6)$$

$$\theta = \frac{180}{\pi} \varphi \quad (7)$$

Фазовый угол вектора Z указывают в φ (градусах) на комплексной плоскости, см. Рисунок 2.

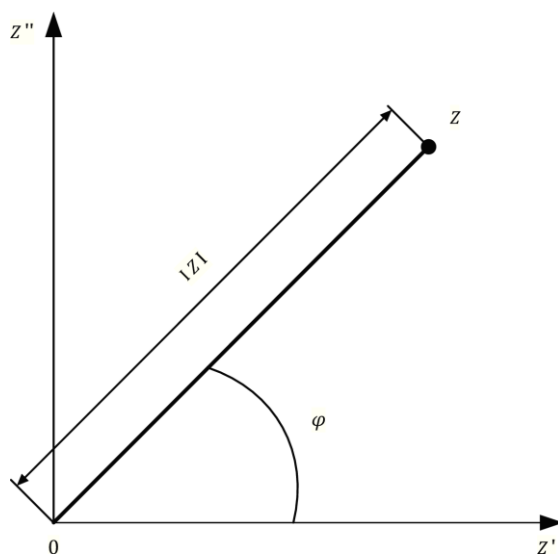


Рисунок 2 — Импеданс Z , представленный на комплексной плоскости

4.3 Спектры импеданса элементов цепи

4.3.1 Импедансный спектр элементов цепи, R и C , и их сочетания могут быть отображены на диаграммах Бode и Нуквиста. Диаграммы импеданского спектра Бode каждого элемента цепи и их сочетания указаны на Рисунке 3.

4.3.2 Импеданс резистора R определяют с помощью простой формулы $Z = R$. Значение $|Z|$ и фазовое смещение φ имеют постоянную величину R и нуль, соответственно, во всем частотном диапазоне, см. Рисунок 3 а).

4.3.3 Импеданс конденсатора C вычисляют по формуле $Z = 1/j\omega C$. Величина $\log |Z|$ уменьшается с возрастанием $\log f$ при наклоне -1 , как это видно из зависимости: $\log |Z| = -\log f - \log (2\omega C)$. Фазовое смещение φ составляет -90° для конденсатора, и значение $\log |Z|$ равняется $\log (1/C)$ при $f = 1/2\omega$ (герц), см. Рисунок 3 б).

4.3.4 Для последовательной RC цепи значение $\log |Z|$ убывает с возрастанием в $\log f$, и наклон составляет -1 в низкочастотном диапазоне, т.к. $R \ll 1/\omega C$, и $\varphi -90^\circ$ в низкочастотном диапазоне. Величина $\log |Z|$ приобретает постоянное значение в высокочастотном диапазоне, т.к. $R \gg 1/\omega C$, и φ равно 0° в высокочастотном диапазоне, как это видно из Рисунка 3 в).

4.3.5 Для параллельно соединенной RC цепи $\log |Z|$ имеет постоянное значение, и φ будет равняться 0° в низкочастотном диапазоне, т.к. $R \ll 1/\omega C$, где ток течет через резистор. Величина $\log |Z|$ уменьшается с увеличением в $\log f$ с наклоном -1 , а φ составляет -90° в высокочастотном диапазоне, т.к. $R \gg 1/\omega C$, где ток течет через конденсатор, см. Рисунок 3 д).

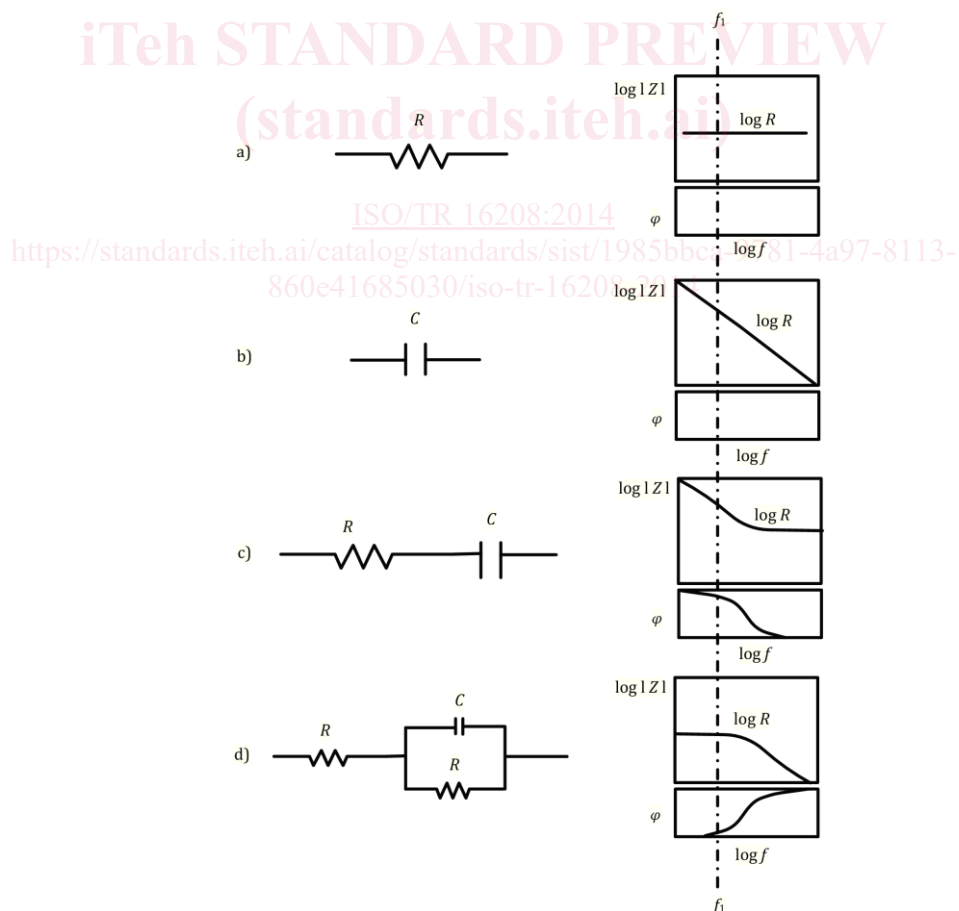


Рисунок 3 — Элементы схемы и их диаграммы Бode

4.4 Представление простой корродирующей системы

Диаграмма Бode для эквивалентной цепи простой корродирующей системы, изображенной на Рисунке 4 а), дана на Рисунке 4 б). В низкочастотном диапазоне $\log |Z|$ имеет постоянное значение, которое приблизительно составляет $R_s + R_p$ с $\varphi 0^\circ$, т.к. $1/\omega C_{dl}$ является большим. В среднечастотном диапазоне $\log |Z|$ уменьшается с возрастанием частоты при наклоне -1 , поскольку $R \gg 1/\omega C$ в электрохимической цепи вследствие комбинированного эффекта со стороны большой емкости и высокой частоты. $\log |Z|$ аппроксимируется как R_s с φ в 0° , когда $1/\omega C$ становится незначительно малым в высокочастотном диапазоне.

Величина действительной и мнимой частей Z для эквивалентной схемы на Рисунке 4 а) выводится с помощью Формулы (8):

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (8)$$

$$Z'' = \frac{\omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (9)$$

Диаграмма Нуквиста для эквивалентной схемы на Рисунке 4 а) показана на Рисунке 4 с). Годограф Z представляет собой полукруг с диаметром R_p . Пределы низкой и высокой частоты сходятся в $R_s + R_p$ и R_s , соответственно, на действительной оси. Частота в верхней части полукруга f_{max} имеет следующую зависимость с постоянной времени $R_p C_{dl}$:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi R_p C_{dl}} \quad (10)$$