

OKREŚLANIE SZYBKOŚCI KOROZJI METODĄ ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

CORROSION RATE DETERMINATION BY USE OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

Igor Skalski¹, Paweł Domżałicki², Waldemar Serbiński³

^{1,2}Centrum Techniki Okrętowej, Zakład Badawczo-Rozwojowy

Ośrodek Materiałoznawstwa, Korozji i Ochrony Środowiska

80–369 Gdańsk, Al. Rzeczypospolitej 8, skalgo@cto.gda.pl¹, domzal@cto.gda.pl²

³Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej

ul. G. Narutowicza 11/12, 80–952 Gdańsk, wserbins@pg.gda.pl

Słowa kluczowe: korozja, badania elektrochemiczne, spektroskopia impedancyjna

Key words: corrosion, electrochemical testing methods, impedance spectroscopy

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono podstawowe zasady analizy wyników elektrochemicznych pomiarów impedancji prostych układów korozyjnych.

SUMMARY

Basic analysis principles for data obtained in electrochemical impedance measurements of simple corrosion systems are presented in the paper.

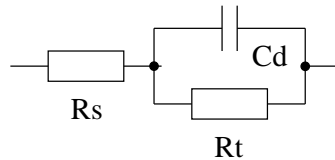
WSTĘP

Elektrochemiczne metody badania korozji pozwalają na określenie chwilowej szybkości korozji badanej próbki. Znaczna jest, w porównaniu do metod grawimetrycznych, szybkość pomiaru. Jednak interpretacja wyników jest często trudna i — szczególnie w przypadku badania złożonych procesów korozyjnych — może prowadzić do błędnych wniosków.

Spektroskopia impedancyjna jest jedną z powszechnie stosowanych metod badawczych. Zwykle polega na pobudzeniu układu korozyjnego sygnałem potencjałowym o amplitudzie dobranej tak, aby nie przekraczać liniowego odcinka polaryzacji występującego w pobliżu wartości potencjału korozyjnego próbki. Częstotliwość sygnału pobudzającego zmienia się wyznaczając zależność impedancji próbki od zastosowanej częstotliwości. Wyniki pomiarów można analizować na różne sposoby. Najczęściej jednak stosuje się modelowanie badanego układu za pomocą elektrycznego schematu zastępczego, złożonego z elementów elektrycznych oraz elementów specyficznych opracowanych specjalnie do obróbki danych zarejestrowanych podczas wykonywania elektrochemicznych badań zmiennoprądowych. Wartości elementów obwodu zastępczego wyznacza się przez dopasowanie równania opisującego impedancję modelu do danych doświadczalnych, za pomocą odpowiednich metod numerycznych, zwykle iteracyjnych.

PODSTAWY SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

Prosty proces korozyjny, którego szybkość jest uwarunkowana ograniczeniami aktywnościami, może być opisany zastępczym obwodem elektrycznym, zwanym obwodem Randlesa przedstawionego na rys. 1.



Rys. 1. Zastępczy obwód elektryczny Randlesa: R_s – rezystancja środowiska, R_t – rezystancja przejścia (opór przeniesienia ładunku – modelujący ograniczenie szybkości reakcji korozyjnej), C_d – pojemność podwójnej warstwy dyfuzyjnej.

Impedancja rezystora jest równa jego rezystancji: $Z = R$, a impedancja kondensatora jest opisana zależnością

$$Z = \frac{1}{i\omega C} \quad (1)$$

gdzie i jest jednostką urojoną

$$i = \sqrt{-1} \quad (2)$$

a $\omega = 2\pi f$ częstotliwością kołową (częstotliwością kątową) [rad/s].

Impedancja równoległego połączenia rezystancji R_t i pojemności C_d jest określona równaniem

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_t} + i\omega C \quad (3)$$

skąd

$$Z = \frac{R_t \cdot \frac{1}{i\omega C_d}}{R_t + \frac{1}{i\omega C_d}} = \frac{R_t}{1 + i\omega R_t C_d} \quad (4)$$

Po uwzględnieniu rezystancji środowiska R_s całkowita impedancja powyższego obwodu jest określona równaniem

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + i\omega R_t C_d} \quad (5)$$

Zależność impedancji tego obwodu od częstotliwości przepływającego prądu, przedstawiona na płaszczyźnie zespolonej Nyquista przedstawiono na rys. 2.

Znajomość wartości rezystancji przejścia R_t pozwala na określenie szybkości procesu korozyjnego, określonej gęstością prądu korozyjnego J_{kor}

$$J_{kor} = \frac{B}{R_t} \quad (6)$$

Stała B jest zależna od wartości, jakie przybierają współczynniki Tafela b_a i b_k .

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 (b_a + b_k)} \quad (7)$$

Wartości współczynników Tafela zwykle wyznacza się wykonując elektrochemiczne badania polaryzacyjne.

Na rys. 3 przedstawiono zależność impedancji obwodu Randlesa od częstotliwości. Zastosowano następujące wartości elementów: $R_s = 10 \Omega$, $R_t = 100 \Omega$, $C_d = 10 \mu\text{F}$, $f = 0, 1 \dots 100000 \text{ Hz}$.

W wielu przypadkach zmierzone zależności w znacznym stopniu odbiegają od przedstawionych na rys. 3. Środek półokręgu leży poniżej osi wartości rzeczywistych. Powodem powyższego jest zazwyczaj rozwinięcie (porowatość) powierzchni oraz występowanie procesów dyfuzyjnych obejmujących produkty reakcji zachodzących na powierzchni elektrody.

W takich sytuacjach w miejsce pojemności C_d w obwodzie zastępczym przedstawionym na rys. 1, należy umieścić element o stałym kącie fazowym CPA (*ang*: constant phase angle) którego impedancja jest określona zależnością

$$Z = \frac{1}{C(i\omega)^n} \quad (8)$$

gdzie $0 < n < 1$. Dla $n = 1$ element stałofazowy staje się „zwykłym” kondensatorem (tzw. kondensatorem debayowskim).

Impedancja obwodu przedstawionego na rys. 1, zawierającego element stałofazowy wprowadzony w miejsce pojemności, jest określona równaniem

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t C_d (i\omega)^n} \quad (9)$$

Na rys. 4 przedstawiono zależność impedancji obwodu od częstotliwości dla różnych wartości n . Wartości elementów obwodu: $R_s = 10 \Omega$, $R_t = 100 \Omega$, $C = 10 \mu\text{F}$, $f = 0, 1 \dots 100000 \text{ Hz}$.

Na powierzchni elektrody korodującej występują zazwyczaj produkty korozji charakteryzujące się określoną pojemnością i rezystancją. Jeżeli wartości te są znaczące w porównaniu z wartościami charakteryzującymi podwójną warstwę elektryczną występującą na powierzchni metalu, elektryczny obwód zastępczy układu można przedstawić jak na rys. 5 *a*) albo *b*).

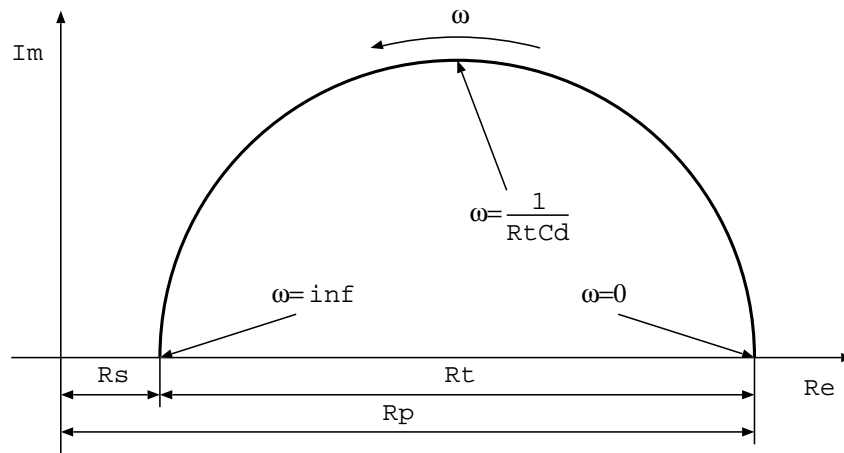
Zależność impedancji każdego z obwodów z rys. 5 od częstotliwości sygnału pobudzającego (ω) przedstawiono na rys. 6.

W praktyce rzadko uzyskuje się dwa półokręgi, które łatwo byłoby od siebie odseparować. W przypadku niekorzystnego stosunku wartości charakteryzujących obwód (ściślej: stałych czasowych obwodów), półokręgi nakładają się na siebie rozmywając uzyskany obraz.

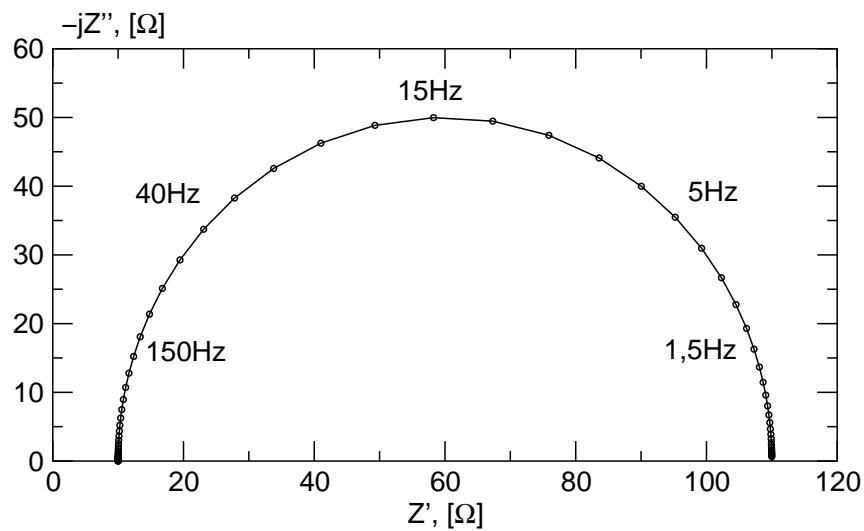
PODSUMOWANIE

Wyznaczone zależności impedancji próbki korodującej od częstotliwości sygnału pobudzającego w prostych przypadkach pozwalają na szybkie określenie zarówno charakteru, jak i kinetyki procesu korozyjnego. Należy mieć jednak na uwadze szereg ograniczeń, jakie dotyczą tej metody, mianowicie:

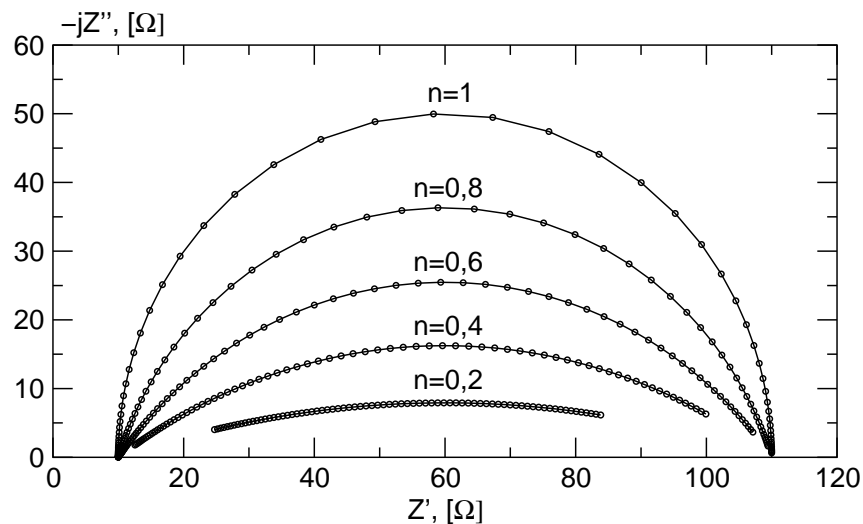
- Podobnie, jak w większości elektrochemicznych badań korozyjnych wyniki pomiarów impedancyjnych odnoszą się do całej, rzeczywistej powierzchni badanej próbki. W przypadku występowania korozji lokalnej wyniki mogą być obciążone znacznymi błędami.
- Stosowane proste modele procesu często w niedostatecznym stopniu odzwierciedlają zachodzące zjawiska.



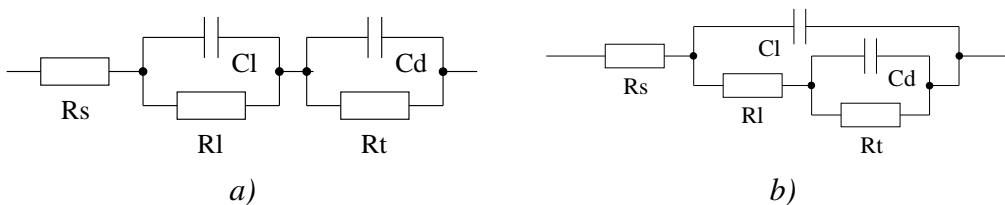
Rys. 2. Zależność impedancji obwodu przedstawionego na rys. 1 od częstotliwości sygnału pobudzającego. R_s – rezystancja środowiska, R_t – rezystancja przejścia, R_p – rezystancja polaryzacji, C_d – pojemność podwójnej warstwy dyfuzyjnej, ω – częstość kołowa.



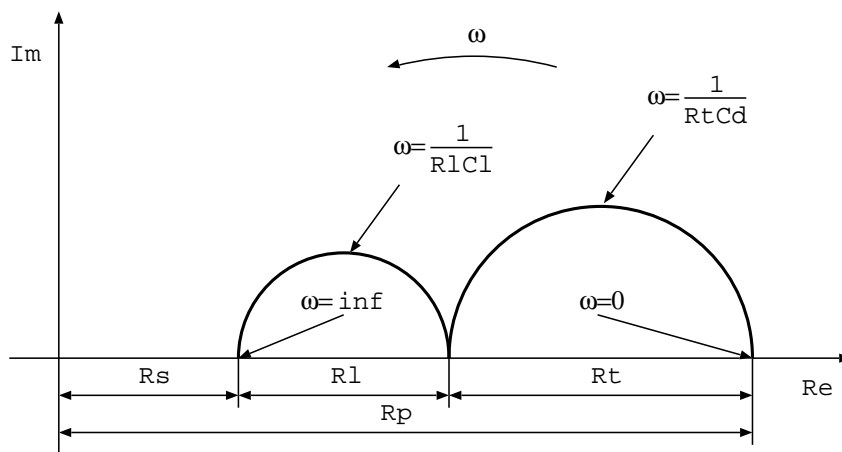
Rys. 3. Zależność impedancji zastępczego obwodu elektrycznego przedstawionego na rys. 1 od częstotliwości.



Rys. 4. Zależność impedancji obwodu przedstawionego na rys. 1 od częstotliwości i wartości współczynnika n .



Rys. 5. Zastępcze obwody elektryczne uwzględniające obecność produktów korozji na powierzchni badanej. R_l – rezystancja warstwy produktów korozji, C_l – pojemność tej warstwy.



Rys. 6. Zależność impedancji obwodów przedstawionych na rys. 5a) i b) od częstotliwości sygnału pobudzającego (ω).

- Stosowanie złożonych modeli zwykle prowadzi do uzyskania wyników charakteryzujących się niewielką wiarygodnością.
- Wartości uzyskane podczas pomiarów impedancyjnych można zwykle modelować za pomocą różnego rodzaju układów, co prowadzi do problemów na etapie interpretacji wyników.

LITERATURA

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., «Введение в электрохимическую кинетику», Под редакцией акад. А. Н. Фрумкина, Москва, «Высшая Школа», 1975
2. Berthier F., Diard J. P., Gorrec B., Montella C., “Method for determining the faradaic impedance of an electrode reaction: application to metal corrosion rate measurements”, *Corrosion*, 51, 2, (1995), 105–115
3. Hladky K., Callow L. M., Dawson J. L., “Corrosion rates from impedance measurements: An introduction”, *Br. Corros. J.*, 15, 1, 1980, 20–25
4. Kendig M. W., Meyer E. M., Lindberg G., Mansfeld F., “A computer analysis of electrochemical impedance data”, *Corrosion Science*, 23, 9, (1983), 1007–1015
5. Shih H., Mansfeld F., “A fitting procedure for impedance data of systems with very low corrosion rates”, *Corrosion Science*, 29, 10, (1989), 1235–1240
6. Głuszek J., Kubicki J., „Pomiar impedancji w funkcji częstotliwości jako metoda wyznaczania szybkości korozji”, *Ochrona przed Korozją*, 2, 1980
7. „Przewodniki szybkich jonów”, *Materiały III krajowego sympozjum*, Mogilany, 13–14.09.1983
8. Bogusz W., Krok F., „Elektrolity stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru”, WNT, Warszawa, 1995