

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

С.С. Виноградова, И.О. Исхакова,
Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев

МЕТОД ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2012

УДК 620.193

Виноградова С.С.

Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях : учебное пособие / С.С. Виноградова [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 96 с.

ISBN 978-5-7882-1275-3

Описываются теоретические основы метода импедансной спектроскопии, в том числе виды представления синусоидальных токов и напряжений, способы представления импеданса, импеданс типовых структурных элементов, импеданс эквивалентных электрических схем. Обсуждается выбор эквивалентных электрических схем. Рассматриваются методы измерения импеданса электрохимических ячеек. Приводятся примеры применения импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях.

Предназначено для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области защиты металлов от коррозии.

Подготовлено на кафедре технологии электрохимических производств.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов КГЭУ, д-р техн. наук, проф.

О.С. Сироткин,

ст. науч. сотр. ОАО «НАПОР», канд. техн. наук

Р.Д. Айманов

ISBN 978-5-7882-1275-3

© Виноградова С.С., Исхакова И.О.,
Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., 2012

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	6
1.1. Виды представления синусоидальных токов и напряжений	6
1.2. Способы представления импеданса	10
1.3. Импеданс структурных элементов	14
1.4. Импеданс типовых эквивалентных электрических схем	21
1.4.1. Последовательное соединение сопротивления и емкости	22
1.4.2. Параллельное соединение сопротивления и емкости	24
1.4.3. Последовательное включение цепочек, состоящих из параллельно соединенных сопротивления и емкости	25
1.4.4. Электрические схемы, включающие элемент Варбурга	26
1.4.5. Электрические схемы, включающие элемент постоянной фазы	27
1.5. Выбор эквивалентной электрической схемы	27
1.6. Импеданс простых электрохимических систем	29
1.6.1. Металл с неповрежденным покрытием	29
1.6.2. Упрощенная ячейка Рэндлса	31
1.6.3. Ячейка с кинетическим и диффузионным контролем процесса	32
1.6.4. Металл с поврежденным покрытием	34
2. ИЗМЕРЕНИЕ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК	36

2.1. Истинные, эффективные и измеряемые значения импеданса	36
2.2. Способы измерения импеданса	39
2.3. Характеристики потенциостата ИРС и анализатора частотного отклика Fra	45
3. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	51
3.1. Оценка защитного действия ингибиторов коррозии	51
3.1.1. Измерение импеданса железа в кислых ингибированных средах	51
3.1.2. Защитное действие ингибиторов класса «ЭМ»	54
3.2. Коррозия пористой порошковой стали	57
3.3. Электрохимические свойства гетерогенных слоёв на поверхности металлов	60
3.4. Питтинговая коррозия хромоникелевых сталей	67
3.4.1. Метастабильная питтинговая коррозия	67
3.4.2. Импеданс питтинговой коррозии в потенциодинамических условиях	74
3.5. Исследование коррозии алюминия	82
3.5.1. Коррозия алюминия в растворе серной кислоты	82
3.5.2. Питтинговая коррозия алюминия	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	95

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в развитии электрохимии переменного тока сыграло создание и совершенствование методов измерения импеданса, в основе которых лежит изучение реакции электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии, на действие слабых возмущений тока или напряжения. Связь между реакцией и возмущением в таких случаях описывается линейными уравнениями. Количественной характеристикой линейных цепей переменного тока служит комплексное сопротивление (импеданс), которое определяется отношением реакции системы к возмущению.

В настоящее время импедансная спектроскопия является одним из основных методов изучения электрохимических и коррозионных процессов. Исследование импеданса электрохимических систем позволяет получать информацию о процессах, протекающих на границе раздела электрод/электролит.

Измерение электрохимического импеданса дает возможность, не нарушая характера течения процессов, изучать кинетику и механизм коррозионных процессов, процессов пассивации и формирования защитных пленок на металлах, а также адсорбционного поведения ингибиторов.

Для интерпретации данных электрохимической импедансной спектроскопии используют модели эквивалентных цепей, отражающие основные свойства исследуемого объекта и служащие для предсказания его поведения.

Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электродах.

В пособии рассмотрены теоретические основы метода спектроскопии импеданса, в том числе метод эквивалентных схем, приводятся примеры анализа спектров импеданса для реальных объектов. Особое внимание уделено примерам использования импедансной спектроскопии для определения параметров коррозионных систем

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1 Виды представления синусоидальных токов и напряжений

Метод спектроскопии электрохимического импеданса основан на исследовании электрохимической системы при ее возбуждении сигналом в виде синусоидальной волны и наблюдении за поведением системы в ответ на это возмущение [1]. При использовании синусоидального тока формы кривых напряжений и токов на всех участках сложной линейной цепи сохраняются неизменными.

Синусоидальные токи и напряжения изображают в нескольких видах: графически; при помощи уравнений с тригонометрическими функциями; в виде векторов на декартовой плоскости или комплексными числами [2,3].

Графически две синусоидальные ЭДС e_1 и e_2 , описываемые соответствующими уравнениями (1.1) и (1.2), представлены на рис. 1.1:

$$e_1 = E_{1m} \sin(\omega t + \psi_{e1}), \quad (1.1)$$

$$e_2 = E_{2m} \sin(\omega t + \psi_{e2}). \quad (1.2)$$

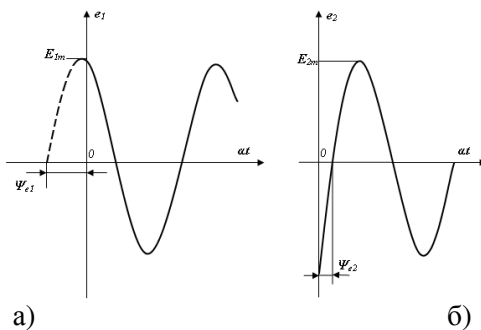


Рис. 1.1. График двух синусоидальных ЭДС

В уравнениях (1.1) и (1.2) значения аргументов синусоидальных функций $(\omega t + \psi_{e1})$ и $(\omega t + \psi_{e2})$ называются *фазами* синусоид, а значение фазы в начальный момент времени: ψ_{e1} и ψ_{e2} - *начальной фазой* ($\psi_{e1} > 0$; $\psi_{e2} < 0$). Величину ω , характеризующую скорость

изменения фазового угла, называют *угловой частотой*. Угловая частота $\omega = \frac{2\pi}{T}$, T - продолжительность одного периода, в течение которого фазовый угол синусоиды изменяется на 2π рад. Связь между частотой переменного тока $f = \frac{1}{T}$ и угловой частотой ω записывается в виде $\omega = 2\pi f$.

При совместном рассмотрении двух синусоидальных величин одной частоты разность их фазовых углов, равную разности начальных фаз, называют *углом сдвига фаз*.

Для синусоидальных ЭДС e_1 и e_2 угол сдвига фаз: $\varphi = (\omega t + \psi_{e1}) - (\omega t + \psi_{e2}) = \psi_{e1} - \psi_{e2}$.

При представлении синусоидальных величин *в виде векторов на декартовой плоскости (векторные диаграммы)* векторы, равные по модулю амплитудным значениям синусоидальных величин, проводят из начала координат и вращают эти векторы против часовой стрелки с угловой частотой ω . Фазовый угол при вращении отсчитывается от положительной полуоси абсцисс. Проекции вращающихся векторов на ось ординат равны мгновенным значениям ЭДС e_1 и e_2 (рис. 1.2).

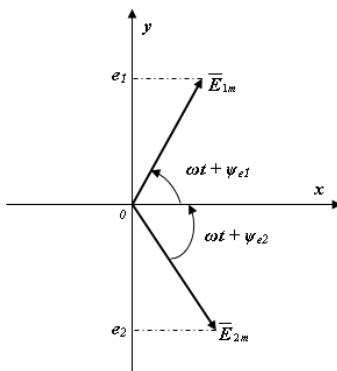


Рис. 1.2. Векторная диаграмма для ЭДС

Векторные диаграммы широко применяются при анализе цепей синусоидального тока. Их применение делает расчет цепи наглядным и простым. Сложение и вычитание мгновенных значений величин

можно заменить сложением и вычитанием соответствующих векторов.

Например, в точке разветвления цепи (рис. 1.3) общий ток i_3 равен сумме токов двух ветвей i_1 и i_2 .

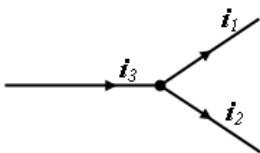


Рис. 1.3. Общий ток в точке разветвления цепи

Каждый из этих токов может быть представлен уравнением $i_1 = I_{1m} \sin(\omega t + \psi_1)$ и $i_2 = I_{2m} \sin(\omega t + \psi_2)$.

Результирующий ток также будет синусоидальным:

$$i_3 = I_{1m} \sin(\omega t + \psi_1) + I_{2m} \sin(\omega t + \psi_2) = I_{3m} \sin(\omega t + \psi_3).$$

Определение амплитуды I_{3m} и начальной фазы ψ_3 этого тока путем соответствующих тригонометрических преобразований получается довольно громоздким и мало наглядным. Значительно проще это осуществляется с помощью векторной диаграммы. На рис. 1.4 изображены начальные положения векторов токов, проекции которых на ось ординат дают мгновенные значения токов. При вращении этих векторов с одинаковой угловой частотой ω их взаимное расположение не меняется, и угол сдвига фаз между ними остается равным $\varphi = \psi_1 - \psi_2$.

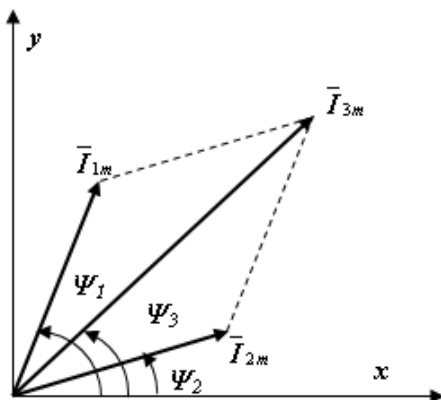


Рис. 1.4. Мгновенные значения токов

Вектор общего тока равен геометрической сумме векторов токов:
 $\bar{I}_{3m} = \bar{I}_{1m} + \bar{I}_{2m}$.

Построение векторной диаграммы в масштабе позволяет определить значения I_{3m} и ψ_3 из диаграммы, после чего может быть записано решение для мгновенного значения i_3 : $i_3 = I_{3m} \sin(\omega t + \psi_3)$.

Геометрические операции с векторами можно заменить алгебраическими операциями с *комплексными числами*. Каждому вектору на комплексной плоскости (рис. 1.5) соответствует определенное комплексное число, которое может быть записано в *показательной* $\dot{a} = ae^{j\psi}$, *тригонометрической* $\dot{a} = a \cos \psi + ja \sin \psi$ или *алгебраической* $\dot{a} = b + jc$ - формах.

Переход от одной формы записи комплексного числа к другой осуществляется с помощью формулы Эйлера [4]:

$$e^{j\alpha} = \cos \alpha + j \sin \alpha, \quad (1.3)$$

где $j = \sqrt{-1}$.

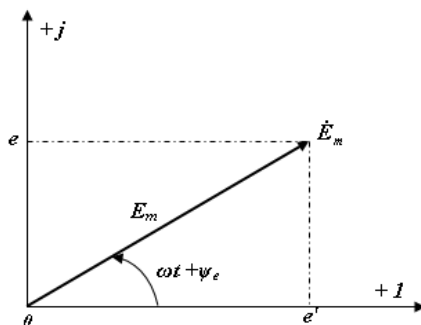


Рис. 1.5. ЭДС на комплексной плоскости

Например, ЭДС $e = E_m \sin(\omega t + \psi_e)$, изображенной на рис. 1.5 вращающимся вектором E_m , соответствует комплексное число, показательная, тригонометрическая и алгебраическая формы записи которого имеют вид:

$$E_m e^{j(\omega t + \psi_e)} = E_m \cos(\omega t + \psi_e) + j E_m \sin(\omega t + \psi_e) = e' + je.$$