

کاربرد روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان یک روش غیرمخرب در پایش و تحلیل خوردگی

حسن عبدالله پور

استادیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه سمنان
habd@semnan.ac.ir

چکیده

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical impedance spectroscopy-EIS) روشی کارآمد و پرکاربرد در تعیین خصوصیات گستره وسیعی از سیستم‌های الکتروشیمیایی است. در این روش، یک سیگنال جریان متناوب با دامنه کوچک به یک سلول الکتروشیمیایی (سلول خوردگی) اعمال شده و پاسخ سیستم به آن بررسی بهی می‌شود. دلیل کوچک بودن این دامنه ولتاژ تحریک، روش EIS یک تکنیک غیرمخرب محسوب می‌شود. در این مقاله، ابتدا به معرفی مختصر اصول EIS پرداخته شده و در ادامه، به ویژگی‌های دستگامه‌وری، علی‌الخصوص، پیکربندی‌های مختلف الکتروود اشاره و در آخر، کاربردهای گسترده EIS در مطالعات خوردگی معرفی شده‌اند. این کاربردهای شامل خوردگی اتمسفری، خوردگی بتن، بررسی عملکرد پوشش‌ها و لایه‌های سطحی، اثر ممانعت‌کننده‌ها، خوردگی دما بالا، خوردگی در صنعت نفت و گاز، خوردگی میکروبی (Microbiologically Influenced Corrosion-MIC) و خوردگی تنشی (Stress Corrosion Cracking-SCC) هستند. در هر کاربرد، علاوه بر بررسی قابلیت‌های EIS، مدل‌های مدار معادل مرسوم نیز توضیح داده شده‌اند. در این مقاله همچنین به محدودیت‌های اعمال روش EIS در حوزه‌های مختلف نیز اشاره شده است.

واژگان کلیدی: پایش خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، بررسی‌های غیرمخرب.

۱- اصول روش طیف‌سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) یکی از قدرتمندترین روش‌ها در مطالعه خوردگی است. از روش EIS می‌توان برای اندازه‌گیری نرخ یا سرعت خوردگی، پایش خوردگی، تعیین یکپارچگی پوشش و مطالعه بر روی مکانیزم واکنش‌ها استفاده کرد. در این مقاله که تدوین، ترجمه و تخلصی از مراجع [1] و [2] است، به معرفی، کاربردها، محدودیت‌ها و مزایای این روش پرداخته شده است.

EIS معمولاً با اعمال یک سیگنال جریان متناوب (AC) بر روی یک سیستم الکتروشیمیایی در وضعیت پایدار (steady-state) و سپس اندازه‌گیری پاسخ جریان صورت می‌گیرد. از آنجا که مقدار آشفتگی اعمالی یعنی سیگنال AC، یک سیگنال تحریک کوچک است، EIS اساساً یک تکنیک غیر مخرب به حساب می‌آید. برای اعمال این روش، نیاز به یک سلول خوردگی با ابعاد هندسی مشخص است

که شامل یک الکتروود مرجع بوده و همچنین تجهیزاتی که توانایی اعمال اندازه‌گیری و ضبط پاسخ الکتریکی سلول الکتروشیمیایی در دامنه وسیعی از فرکانس‌های AC اعمالی را داشته باشد.

وقتی بر روی یک سیستم الکتروشیمیایی، یک ولتاژ سینوسی کوچک بر اساس معادله ۱ اعمال شود، یک پاسخ به‌صورت جریان سینوسی به شکل معادله ۲ مشاهده خواهد شد. در اثر عدم پاسخ سریع فرایندهای ریلکسیشن (relaxation) یا آزاد شدن دوقطبی‌ها (چرخش اجزاء دوقطبی در پاسخ به میدان الکتریکی متناوب اعمالی)، تغییر فازی حاصل می‌شود که در معادله ۳ آورده شده است.

$$U(t) = U_m \sin(\omega t + \varphi_u) \quad (1)$$

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi_i) \quad (2)$$

$$\varphi = \varphi_u - \varphi_i \quad (3)$$

مقدار دامنه آشفتگی و پاسخ (perturbation and response)، U_m و I_m ، و میزان تغییر فاز، φ ، بستگی به

واکنش‌هایی که در سیستم رخ می‌دهد، دارد [3]. از تبدیل لاپلاس برای تبدیل آشفتگی و پاسخ از یک تابع زمان، به تابعی از دامنه فرکانس استفاده می‌شود. امپدانس الکتروشیمیایی وابسته به زمان، $Z(s)$ ، برابر با نسبت ولتاژ و جریان حاصل از تبدیل لاپلاس یعنی $\Delta U(s)/\Delta I(s)$ ، تعریف می‌شود [4]:

واکنش‌هایی که در سیستم رخ می‌دهد، دارد [3]. از تبدیل لاپلاس برای تبدیل آشفتگی و پاسخ از یک تابع زمان، به تابعی از دامنه فرکانس استفاده می‌شود. امپدانس الکتروشیمیایی وابسته به زمان، $Z(s)$ ، برابر با نسبت ولتاژ و جریان حاصل از تبدیل لاپلاس یعنی $\Delta U(s)/\Delta I(s)$ ، تعریف می‌شود [4]:

$$Z(s) = Z(j\omega) \quad (4)$$

در رابطه فوق، s متغیر تبدیل لاپلاس بوده، $\omega = 2\pi f$ ، و $j = \sqrt{-1}$ است. امپدانس $Z(j\omega)$ یک عدد مختلط است که آن را می‌توان به صورت مختصات دکارتی نمایش داد:

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (5)$$

$|Z|$ برابر با مدول امپدانس است و Z' و Z'' بخش‌های حقیقی و موهومی امپدانس هستند. رابطه بین این مقادیر در روابط ۶ تا ۸ آورده شده است:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (6)$$

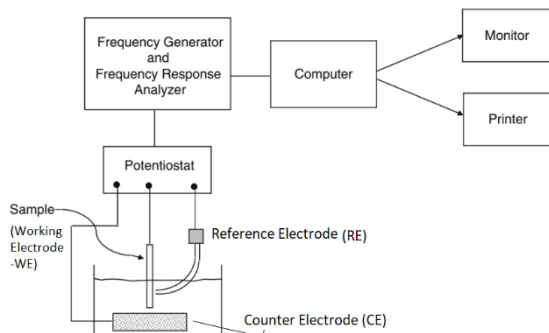
$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad (7)$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (8)$$

نمودار قسمت موهومی در برابر قسمت حقیقی امپدانس که در فرکانس‌های مختلف اندازه‌گیری شده باشند، در منابع مختلف بنام های نمودار نایکوئیست (Nyquist)، نمودار مسطح مختلط، نمودار Argand و یا نمودار Cole-Nyquist نامیده می‌شود. در روش دیگر نمایش اطلاعات و محاسبه، لگاریتم دامنه امپدانس $(\log|Z|)$ و تغییر فاز (φ) به‌عنوان تابعی از لگاریتم فرکانس (f) رسم شده و نمودار باد (Bode) نامیده می‌شود.

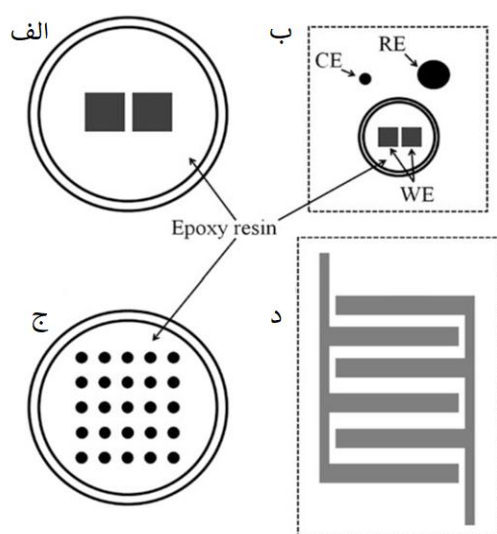
۲- دستگاهوری

اندازه‌گیری‌های معمول در EIS معمولاً در سیستم سه الکترودی انجام می‌شود که در شکل ۱ آورده شده است. کل مجموعه شامل سلول الکتروشیمیایی، مولد فرکانس، تحلیل گر پاسخ فرکانس (frequency response analyzer-) (FRA) و یک کامپیوتر است که برای کنترل آزمایش و ذخیره اطلاعات استفاده می‌شود. یک پتانسیواستات برای کنترل پتانسیل الکترودی به کار گرفته می‌شود. FRA قلب سیستم است که قسمت موهومی و حقیقی امپدانس را محاسبه می‌کند. فرکانس مورد مطالعه معمولاً در محدوده 0.01–100,000 Hz (cycles/s) است. در سلول

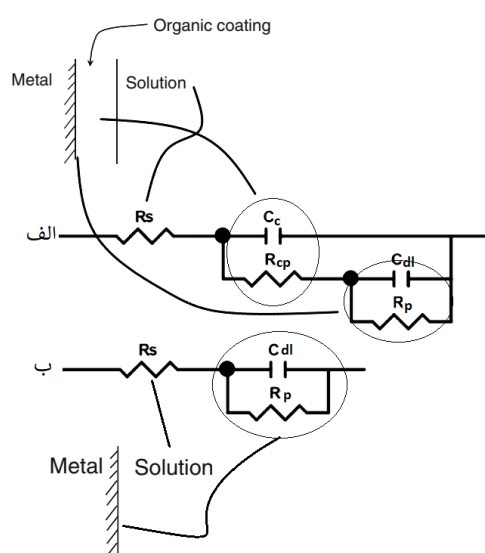


شکل ۱- نمودار تجهیزات آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [2]

تحلیل داده‌های امپدانس بر اساس برازش یا فیت کردن اطلاعات به یک مدار معادل انجام می‌شود. در صورت وجود یک لایه سطحی می‌توان از مدار معادل کلاسیک ارائه شده توسط Beaunier و همکاران [5] (شکل ۳-الف) و به صورت کلی از شکل خلاصه شده آن یعنی مدار معادل Randles (شکل ۳-ب) استفاده کرد. مدار Beaunier



شکل ۲- طرح‌واره‌ای از سیستم‌های الکترودی مورد استفاده در پایش خوردگی با EIS [5,6,8-10].



شکل ۳- مدل مدار معادل باثونیر (الف) و مدل مدار معادل ساده شده رندلز (ب). اقتباس از [1,2] و بازترسیم.

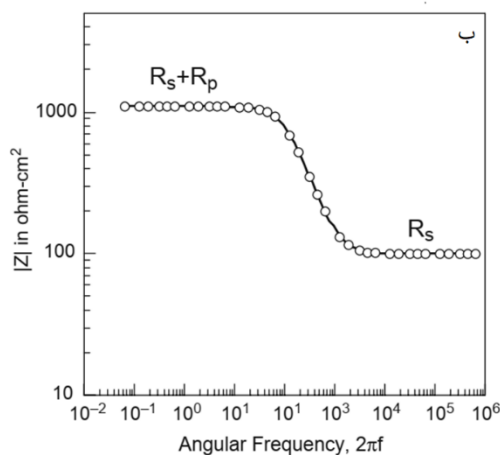
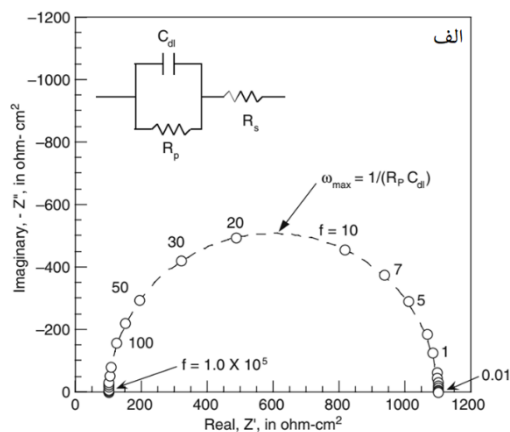
متشکل از اجزاء زیر است: یک مقاومت جبران نشده الکترولیت (R_s)، یک مقدار خازنی ویژه مربوط به پوشش اعمالی روی سطح فلز (C_c)، یک مقاومت حفره در پوشش (R_{cp}) (pore solution resistance) (مقاومت مسیرهایی در پوشش که محل انتقال یون هستند)، یک مقدار خازنی ویژه مربوط به لایه دوگانه (لایه مضاعف=double layer) در محلول/فلز (C_{dl}) و یک مقاومت (R_p) که مقاومت فرآیند انتقال بار (یعنی خوردگی)، و به عبارت دیگر، مقاومت پلاریزاسیون در فصل مشترک محلول/فلز است. در مدارهای اصلاح شده Beaunier، معمولاً اجزاء اضافی دیگری مانند جزء فاز ثابت (CPE) (constant phase element)، اندوکتانس یا ضریب القا (L) و مقاومت (Warburg (W)، جایگزین مقاومت یا خازن می‌شوند. با جایگزینی CPE به جای مقدار خازنی ویژه، دقت و کیفیت برازش داده‌های تجربی با این مدارها بهتر می‌شود؛ اما تفسیر فیزیکی نتایج با ابهام همراه خواهد بود. این امر به این دلیل است که نمی‌توان ماژول CPE را با ظرفیت خازن به سادگی به دست آورد، و محاسبه توان ظرفیت خازن از روی پارامترهای CPE به دانش دقیق در مورد دلایل فیزیکی رفتار CPE نیاز دارد [7]. نمونه‌ای از نمودارهای نایکوئیست و نمودار باد معادل آن در شکل ۴ آورده شده است. موقعیت اجزاء مدار معادل در این نمودارها روی هر نمودار آورده شده است. علاوه بر مدل‌های مدار معادل رایج و ساده، گاهی اوقات از مدل‌های فیزیکی پیچیده تری برای تفسیر داده‌های EIS به دست آمده از سیستم‌های بغرنج تر استفاده می‌شود. مثلاً می‌توان به مدل خط انتقال (transmission line) (TML) اشاره کرد که اولین بار توسط de Levie در تحقیق خود روی الکترودهای متخلخل استفاده کرده است [11]. مدل TML و مدل‌های اصلاح شده آن برای تحلیل داده‌های EIS در خوردگی اتمسفری تحت لایه‌های الکترولیتی نازک [5] و همچنین خوردگی تنشی [12] استفاده شده است.

نازک است، بسیار بالا است. این شرایط منجر به افت شدید پتانسیل اهمی و یک توزیع جریان غیریکنواخت می‌شود که اندازه‌گیری سرعت خوردگی را با مشکل همراه می‌کند [5]. با این وجود، EIS را می‌توان برای اندازه‌گیری میزان خوردگی فلزات در شرایط فوق استفاده کرد، زیرا مقاومت محلول در حین اندازه‌گیری‌ها مشکلی ایجاد نمی‌کند. مقاومت محلول از امپدانس اندازه‌گیری شده در دامنه فرکانس بالای طیف EIS تخمین زده می‌شود، و مجموع پلاریزاسیون مقاومتی (R_p) و مقاومت محلول (R_s) از امپدانس در محدوده فرکانس پایین به دست می‌آید (شکل ۴ ب). پلاریزاسیون مقاومتی محاسبه‌شده در ادامه به نرخ خوردگی فلز تبدیل می‌شود.

برای مطالعه خوردگی اتمسفری سطح فلز در زیر لایه‌های نازک الکترولیتی ($10-1000 \mu\text{m}$) به وسیله EIS، می‌توان از قرار دادن سلول خوردگی در معرض اتمسفر هوای بیرون استفاده کرد یا از چرخه‌های شبیه‌سازی خشک-تر آزمایشگاهی بهره برد [5,9,10,13-19]. قبل از انجام آزمون باید یک قطره یا لایه نازک الکترولیت روی سطح الکتروود تعبیه شود و معمولاً از سیستم دو یا سه الکتروودی محصور شده در رزین اپوکسی (شکل ۲-الف) برای ساخت سلول استفاده می‌شود. مطالعه به دو صورت قابل انجام است: یا طیف امپدانس در محدوده وسیع فرکانس اعمالی ضبط می‌شود و یا اینکه مقدار امپدانس در دو فرکانس ثابت، به صورت پیوسته چک می‌شود.

مطالعه طیف EIS در گستره وسیع فرکانسی نشان داده است که می‌توان از یک مدل مدار معادل یک‌بعدی بنام TML برای مدل‌سازی نرخ خوردگی در این سیستم‌ها استفاده کرد [5]. در روش اعمال فرکانس ثابت، دو فرکانس 10 kHz و 10 mHz انتخاب شده و مقدار مقاومت پلاریزاسیون از اختلاف امپدانس اندازه‌گیری شده در دو فرکانس فوق محاسبه می‌شود. نرخ خوردگی در ادامه با استفاده از مقاومت پلاریزاسیون حساب می‌شود [5].

Nishikata و همکاران [5] همچنین از الکترودهای شانه‌ای شکل نیز برای مطالعه خوردگی اتمسفریک به EIS استفاده کردند. اطلاعات امپدانس در دو فرکانس 10 mHz و 10 kHz پایش شد. نتایج نشان داد که عکس میانگین امپدانس در فرکانس کم کاملاً با نرخ خوردگی حاصل از



شکل ۴- نمونه ای از نمودارهای نایکوئیست (الف) و نمودار باد معادل آن [2].

۳- کاربردهای رایج EIS

۳-۱- خوردگی اتمسفری

خوردگی اتمسفری یک فرایند الکتروشیمیایی است که معمولاً در زیر یک لایه سطحی الکترولیتی نازک، در حضور یا عدم حضور آلاینده‌های نمکی و گازهای حل‌شده در این لایه‌ها رخ می‌دهد. نشان داده شده است که نرخ خوردگی اتمسفری فلزات بستگی به ضخامت لایه نازک الکترولیتی دارد. ضخامت لایه الکترولیتی بر روی نرخ انتقال اکسیژن از طریق لایه الکترولیتی و انحلال محصولات خوردگی تاثیر می‌گذارد. نرخ انتقال اکسیژن تعیین کننده نرخ واکنش کاتدی (در محلول‌های خنثی و قلیایی) بوده و انحلال محصولات خوردگی تعیین کننده فرایند آندی است. مانیتورینگ یا پایش خوردگی فیلم‌های الکترولیتی نازک با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مرسوم، چالش‌برانگیز است؛ زیرا مقاومت محلول در حالتی که لایه الکترولیتی

به صورت آزمایشی و هم از لحاظ تئوری اثبات کرده است. جان و همکاران (۱۹۸۱)، خوردگی میلگرد در بتن با تخلخل بالا را با استفاده از EIS تحت پایش قرار دادند. آنها هم نرخ خوردگی میلگردهای فولادی و هم اطلاعات مربوط به لایه‌های سطحی فولاد را به دست آوردند. بعداً، کار بنیادی تری توسط مک دونالد و همکاران انجام شد تا کاربرد EIS در تشخیص خوردگی میلگرد در بتن تثبیت شود [3]. در این کار، میلگرد به عنوان یک خط انتقال الکتریکی یک‌بعدی شبیه‌سازی شد. نتایج آنها نشان داد که از اجزای موهومی و حقیقی امپدانس و زاویه فاز می‌توان برای تشخیص خوردگی میلگرد تعبیه شده در بتن استفاده کرد، اما این کار فقط در فرکانس‌های بسیار کم (به عنوان مثال، $< 1 \text{ mHz}$) ممکن است. همچنین کشف شد که پایش پیک ولتاژ در سطح بتن درست بالای میلگرد کاملاً در تشخیص خوردگی کمک می‌کند. از طریق اندازه‌گیری EIS، لای و همکاران نه تنها نرخ خوردگی میلگرد در بتن را معلوم کردند، بلکه کیفیت بتن، وضعیت تر شدن، خشک شدن و تبادل الکترولیت در داخل بتن را نیز مشخص نمودند [23]. تلاش‌های گسترده‌ای نیز برای برازش داده‌های EIS بتن آرمه بر مدل‌های مختلف مدار معادل انجام شده است. برای شبیه‌سازی سیستم فولاد / بتن از یک مدار معادل ساده، متشکل از مقاومت الکترولیت (R_e) به صورت سری با یک شاخه RC موازی استفاده شده است. R نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار (R_t) در فرایند خوردگی بوده و C ظرفیت ویژه لایه دوگانه (C_{dl})، یا عضوفاز ثابت CPE غیر ایده آل [22,24] است. هنگامی که طیف‌های امپدانس بیش از یک نیم‌دایره در نمودارهای Nyquist (یعنی ثوابت زمانی) نشان دهد، مدارهای معادل با بیش از یک ترکیب RC لازم است. وقتی طیف امپدانس یک دنباله در ناحیه با فرکانس پایین نشان دهد، باید از یک عنصر Warburg (W) که نماینده پدیده نفوذ است، استفاده شود.

شکل ۵ یک مدار معادل شامل سه جزء موازی RC که مربوط به لایه دوگانه، لایه فصل مشترک و زمینه بتنی است را نشان می‌دهد [25]. بعد از مدت زمان خاصی، یک نیم دایره در محدوده با فرکانس متوسط در طیف امپدانس دیده شد که مربوط به خواص دی‌الکتریک لایه دوگانه تشخیص داده شد. این پدیده با موفقیت با استفاده از یک جزء میانی

وزن سنجی مطابقت دارد. همچنین تر شدن وقتی رخ می‌دهد (Time of Wetting- TOW) که مقدار هدایت محلول یا عکس امپدانس در فرکانس بالا (عکس R_s) از یک مقدار آستانه فزونی یابد.

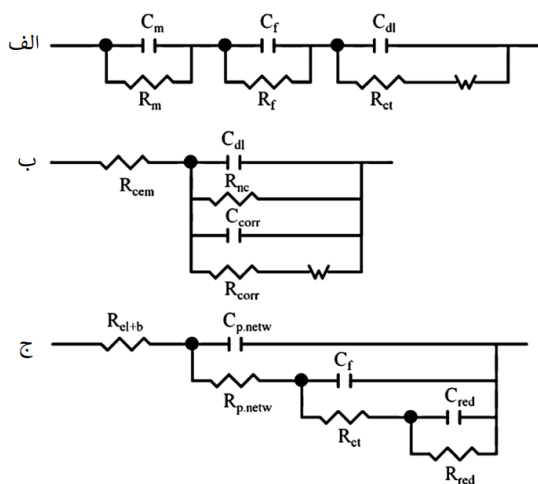
از معایب این روش در مطالعه خوردگی اتمسفری نیز آنست که اگر سطح فلز با لایه ضخیمی از محصولات خوردگی پوشیده شده باشد، نمی‌توان امپدانس فرکانس پایین را معادل مقاومت پلاریزاسیون گرفت. دست آخر اینکه، Ma و همکاران [20] از سیستم چند الکترودی پیچیده‌ای برای مطالعه خوردگی اتمسفری استفاده کردند و نتایج آن را دقیق‌تر از سیستم‌های دو الکترودی یافتند.

۳-۲- خوردگی بتن

خوردگی آرماتور (میلگرد) در بتن دلیل اصلی کاهش عمر سازه‌های بتون آرمه ای است که در معرض محیط‌های خورنده قوی (به عنوان مثال محیط دریایی) قرار دارند. بنابراین، پایش خوردگی آرماتور برای ارزیابی وضعیت سلامت بتن آرمه بسیار مهم است. روش‌های مختلفی برای ارزیابی خوردگی در بتن آرمه استفاده می‌شود و روش‌های الکتروشیمیایی جزء متداول‌ترین روش‌ها هستند. در این میان، EIS یک تکنیک جذاب است؛ چرا که همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، تقریباً روشی غیر مخرب است (آشفستگی بسیار کوچک در محدوده 5-20 mV در این روش اعمال می‌شود). علاوه بر این، EIS برای محیط‌هایی با مقاومت بسیار بالا مانند بتن مناسب است؛ زیرا اساساً یک روش گذرا است و نیازی به اینکه سیستم در وضعیت پایدار باشد ندارد [21]. در سیستم‌های فولاد (آرماتور)/بتن، اطلاعات پارامترهای مختلفی از جمله وجود فیلم‌های سطحی، خصوصیات بتن، خوردگی فصل مشترک و پدیده‌های انتقال جرم را می‌توان از روش EIS به دست آورد [21]. میزان خوردگی آرماتور را می‌توان از مقادیر R_p حاصل از اندازه‌گیری EIS با معادله Stern-Geary تعیین کرد [22]. علاوه بر این، امپدانس با فرکانس بالا اطلاعاتی در مورد خصوصیات دی‌الکتریک بتن ارائه داده، و امپدانس با فرکانس پایین در مورد ویژگی‌های فیلم‌های پسیو (لایه‌های اکسیدی سطحی) بر روی فولاد اطلاعات می‌دهد.

مطالعاتی که از سه دهه پیش آغاز شده، اعتبار EIS را به عنوان تکنیک مطالعه خوردگی میلگرد در بتن، هم

پلیمری باید از مدل سازی با مدار معادل استفاده کرد و برای تشخیص دقیق تر رطوبت نیز باید از این مدارها بهره برد [27,28]. روش EIS همچنین برای مطالعه اثر تنش های کششی و فشاری روی تخریب سازه های بتنی استفاده شده است [29]. این نتایج نشان داده است که میلگرد در نمونه های تحت فشار بتن با شدت بیشتری نسبت به نمونه های تحت کشش خورده می شوند.



شکل ۵- مدارهای معادل استفاده شده برای شبیه سازی فصل مشترک فولاد / بتن

۳-۳- پوشش ها و لایه های سطحی

یکی از روش های مهم در حفاظت سطح فلزات، استفاده از عملیات سطحی مانند اعمال یک لایه یا پوشش سطحی است. روش های مختلفی برای تعیین عملکرد پوشش وجود دارد. در بین این روش ها، EIS یک تکنیک ساده به حساب می آید که اطلاعات مفیدی را در مورد قابلیت حفاظت سطح توسط پوشش و افت خواص پوشش ها به دست می دهد. بررسی سیستم با استفاده از این روش معمولاً به صورت دوره ای و در محیط های خوردگی شتاب داده شده یا معمولی (خنثی) انجام می شود. از روش EIS می توان برای تعیین دقیق میزان افت خواص پوشش، رتبه بندی عملکردی پوشش، و پیش بینی عمر خدمت دهی پوشش استفاده کرد که مزایای بارزی نسبت به روش های DC (مثلاً روش تفاوت پلاریزاسیون خطی) داشته است. از اطلاعات EIS همچنین برای توسعه مدل های معنی دار و قابل تفسیر در تحلیل رفتار فیزیکی افت پوشش استفاده کرد. پارامترهای مهمی نظیر مقاومت پوشش، ظرفیت خازنی و جذب آب را می توان با

RC در مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵-الف معادل سازی شده است. مدارهای معادل مشابهی توسط سایر محققان مورد استفاده قرار گرفته است [24]. Felio و همکاران اجزائی به مدار Randles اضافه کردند که معادل نفوذ (W) و رفتار خازنی غیر ایده آل (CPE) باشند و به این ترتیب توانستند فصل مشترک فولاد / بتن را مدل کنند [24].

مدارهای معادل پیچیده تری برای شبیه سازی فصل مشترک در بتن ارائه شده است [24]. نوع دیگری از مدار معادل حاوی اجزائی است که رفتار اکسیداسیون سطحی فولاد را شبیه سازی کند. در مدار معادل پیشنهادی، که در شکل ۵-ب نشان داده شده است، R_{cem} (ضبط شده در فرکانس های بالای 10 kHz) عبارت است از مقاومت کل جسم شامل مقاومت فرکانس بالای بدنه یا جسم و مقاومت فصل مشترک جامد / مایع جسم. این جزء متاثر از تخلخل ماده، توزیع اندازه حفرات، و هدایت الکتریکی حفرات است. سایر اجزاء مدار عبارتند از C_{dl} که ظرفیت خازنی فصل مشترک فولاد / بتن بوده، R_{nc} مقاومت انتقال بار سطحی، C_{corr} ظرفیت خازنی کل در ناحیه خورده شده، R_{corr} مقاومت خوردگی و W مقاومت انتقال بار (شکل ۵-ب) هستند. Koleva et al دریافتند که EIS را می توان برای برآورد رفتار سطح فولاد در معرض حفاظت کاتدی استفاده کرد، هر چند که تفسیر نتایج چندان ساده نبوده است [24]. یک مدار معادل نسبتاً پیچیده نیز با در نظر گرفتن همه فصل مشترک ها در این سیستم، شامل فولاد/محصول خوردگی/بتن/الکترولیت پیشنهاد شده است (شکل ۵-ج). اجزاء $R_{p.netw}$ و $C_{p.netw}$ مربوط به خواص زمینه بتنی و با در نظر گرفتن آن به صورت شبکه ای از حفرات هستند. اجزاء R_{ct} و C_f مربوط به واکنش های الکتروشیمیایی در سطح فولاد بوده و R_{red} و C_{red} مربوط به فرایندهای ردکس (redox) در لایه محصولات واکنشی هستند [26].

به غیر از مطالعه خوردگی، کاربردهای دیگر EIS در بررسی یکپارچگی بتن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. مثلاً از این روش برای تشخیص رطوبت در بتن و لایه لایه شدن کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با الیاف کرین استفاده شده است. اندازه گیری ساده با تک فرکانس برای تشخیص رطوبت مناسب است. برای مطالعه لایه ای شدن کامپوزیت

پوشش در حین تخریب و افت خواص آن، کاربرد همزمان نمودار نایکوئیست به همراه برازش اطلاعات امپدانس روی مدل مدار معادل، کاملاً رایج است.

برای تفسیر اطلاعات EIS و توضیح فیزیکی سیستم مورد مطالعه از مدل سازی با مدار معادل استفاده می شود. اغلب از یک مدل مدار معادل ساده Randles (شکل ۳-ب) برای پوشش های تمیز روی فلزات استفاده شود [32,33]. وقتی یک پوشش در معرض نفوذ آب و یون ها قرار گرفته و شروع به تحلیل رفتن می کند، و در نتیجه خوردگی در محل فصل مشترک فلز و پوشش رخ می دهد، باید از اجزاء دیگری در مدار استفاده کرد تا این تغییرات فیزیکی را نمایندگی کنند. یک مدار معادل شامل دو جزء RC به صورت موازی را می توان برای نمایندگی کردن پدیده خوردگی در نظر گرفت [33-42]. در این مدل، تحلیل رفتن پیوسته پوشش با تجمع آب در پوشش و ایجاد یک فصل مشترک جدید مایع / فلز در پوشش در نظر گرفته می شود. در این سناریو، C_1 ظرفیت خازنی پوشش بوده، R_1 مقاومت حفره، که مقاومت مسیرهایی در پوشش است که محل انتقال یون هستند، C_2 ظرفیت خازنی لایه دوگانه است که وقتی تولید می شود که یون های محلول به سطح فلز می رسند، و R_2 مقاومت انتقال بار است که وضعیت واکنش های الکتروشیمیایی که با سینتیک کنترل می شوند را مشخص می سازد. وقتی آب به داخل پوشش نفوذ می کند، یک مساحت کوچک از پوشش جدا شده و یک فضای کوچک در زیر پوشش توسط محلول پر می شود. بنابراین فصل مشترک بین این بسته از محلول و فلز زیرین را می توان با ترکیبی از یک ظرفیت خازنی برای لایه دوگانه، موازی با یک مقاومت انتقال بار مدل سازی کرد. اگر نفوذ اجزاء خوردنده گام کنترل کننده نرخ واکنش باشند، یک امپدانس نفوذی را می توان در طیف امپدانس مشاهده کرد؛ و لذا می توان یک جزء Warburg (W) به دو جزء موازی RC اضافه کرد (شکل ۶-الف). اگرچه اغلب اطلاعات EIS در مورد پوشش ها را می توان با استفاده از مدارهای معادل شکل ۳-الف و ب مدل سازی کرد، اطلاعات حاصل از بعضی پوشش های ضخیم، نویز زیادی دارد و نمی توان آنها را به درستی برازش کرد. در این حالت باید از مدلی شامل دو یا بیشتر مدار RC به صورت سری استفاده کرد تا برازش اطلاعات بهتر انجام شود (شکل ۶-ب) [43].

تفسیر طیف های EIS و از طریق مدارهای معادل به دست آورد.

انتقال اجزاء خوردنده مثل آب، اکسیژن و یون های مخرب به محل فصل مشترک پوشش/زیرلایه، عمر پوشش های آلی را تحت تأثیر قرار می دهد. با نفوذ اجزاء خوردنده به طرف پوشش و به داخل آن، پوشش با آب و یون ها نفوذپذیر شده و در نهایت خوردگی شروع شده و در فصل مشترک پوشش/زیرلایه گسترش می یابد. نرخ خوردگی در فصل مشترک وابسته به انتقال اجزاء خوردنده به پوشش است که این خود شامل نفوذ آب و تجمع آن در فصل مشترک پوشش/فلز (جذب آب)، نفوذ و انتقال یون ها از طریق پوشش و همچنین وابسته به ماهیت واکنش های خوردگی است.

از EIS می توان برای تعیین میزان افت خواص پوشش، استفاده کرد. این روش به عنوان یک روش آزمون غیر مخرب در تعیین میزان پیشروی فرایندهای نفوذ آب و یون ها و خوردگی در فصل مشترک در بین محققان کاملاً شناخته شده است. معمولاً از تنظیمات شامل ۳ الکتروود در آزمون استفاده می شود. سلول الکتروشیمیایی شامل الکتروود کار (یعنی فلز پوشش داده شده)، الکتروود مقابل، و الکتروود مرجع است. محدوده فرکانس روبش در مطالعات پوشش ها، معمولاً در محدوده 10^{-2} تا 10^5 هرتز با تعداد ده نقطه در هر مرتبه بزرگی (هر توان ده) و با استفاده از یک آشفتگی برابر با 10 mV AC بوده و در شرایط پتانسیل مدار باز ocp اعمال می شود. همانطور که اشاره شد، پاسخ سلول الکتروشیمیایی به این آشفتگی کوچک در ولتاژ در فرکانس های مختلف اطلاعات، مفیدی در رابطه با خواص پوشش سطحی به ما می دهد. معمولاً نتایج EIS در پوشش ها به شکل نمودار باد یا نمودار نایکوئیست نمایش داده می شود. نمودار باد تغییرات امپدانس و یا تغییرات تغییر فاز پوشش را به عنوان تابعی از فرکانس نمایش می دهد. مدول امپدانس طیف EIS در فرکانس های پایین معمولاً نشانگر موفقی از مقاومت خوردگی پوشش است [30,31]. نیم دایره های نمودار نایکوئیست را می توان نمایانگر افت خواص پوشش در نظر گرفت: وقتی قطر این نیم دایره ها کم شود و یا یک نیم دایره دیگر ظاهر شود، نشانگر تحلیل رفتن پوشش است. در مطالعه رفتار فیزیکی

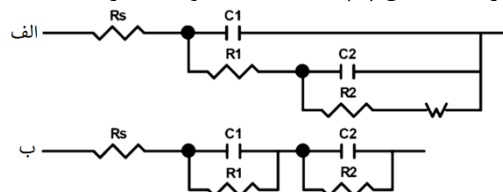
محققان بسیاری از معادلات فوق و بر اساس ظرفیت خازنی پوشش که از اندازه‌گیری‌های EIS به دست می‌آید، برای تعیین کسر حجمی آب در پوشش استفاده کرده‌اند [48,49]. ظرفیت خازنی پوشش با برازش اطلاعات طیف EIS با مدل‌های مدار معادل مناسب به دست می‌آید. باید توجه کرد که از آنجا که خواص پوشش در حین فروری تغییر می‌کند، مدل‌های مختلفی در مراحل مختلف فروری در محلول خورنده استفاده شده است [50,51].

تلاش زیادی برای بهبود و اصلاح مدل فوق (مدل Brasher and Kingsbury [47]). صورت گرفته است. یکی از مهم‌ترین نتایج توسط Castela and Simões [52] به دست آمده که تخمین مدل اولیه را در مورد آب جذب شده در پوشش‌های تجاری پیش از میزان واقعی می‌داند. می‌توان از روش Attenuated total reflection spectroscopy (ATR-IR) infrared برای چک کردن دقیق میزان آب جذب شده در پوشش استفاده کرد [32] و نتایج حاکی از آن است که جذب آب در پوشش در دو مرحله صورت می‌گیرد. محاسبه ضریب نفوذ آب از هر سه روش وزن سنجی، EIS و ATR-IR تقریباً عدد یکسانی را به دست داده و مقدار مربوط به امپدانس کمی کوچک‌تر بوده است.

مطالعه دیگری که با EIS در مورد جذب آب در پوشش‌ها انجام شده [53] نشان می‌دهد که ضریب نفوذ آب در پوشش درحالی‌که پوشش تحت حفاظت کاتدی است، کمتر از پوشش بدون حفاظت کاتدی است.

وقتی پوشش‌های آلی در معرض طولانی‌مدت آب قرار می‌گیرند، پوشش ور می‌آید (ورامدگی یا لایه‌ای شدن delamination). از EIS برای پایش و اندازه‌گیری ورامدگی پوشش استفاده کرد [54,55]. در این حالت باید از روش‌های فرکانس شکست (BF: breakpoint frequency) و روش مدار معادل محتمل‌ترین امپدانس (MPI: the most probable impedance) استفاده کرد. در روش BF طیف امپدانس در گستره وسیعی از فرکانس‌ها اندازه‌گیری می‌شود که لازمه آن پایدار بودن سیستم در طول آزمایش است. مدار معادل پوشش‌های ورآمده در شکل ۷-الف نشان داده شده است که شامل اجزاء مربوط به پدیده ورامدگی بوده و اجزا مربوط به عیوب کاملاً از هم

مدل‌های پیچیده‌تری نیز برای سیستم‌های پوششی پیچیده‌تر شامل چند لایه مختلف [44,45] و پوشش‌های کامپوزیتی پیشنهاد شده است [46]. باین‌حال این موضوع همچنان مورد مناقشه است که وقتی مدل‌های ساده می‌توانند برازش خوبی را نشان دهند، آیا لازم است از مدارهای معادل پیچیده استفاده شود یا خیر.



شکل ۶- نمودار مدارهای معادل برای برازش اطلاعات EIS حاصل از سیستم‌های پوششی [43,44].

جذب آب توسط پوشش یک فلز، فاکتور بسیار مهمی در عملکرد محافظتی پوشش است. آب به درون پوشش نفوذ کرده و باعث ایجاد تاول، جداشدگی پوشش از زیرلایه (ورامدن) و درنهایت تخریب پوشش می‌شوند. از آنجا که ثابت دی‌الکتریک پلیمر معمولاً در مقایسه با آب خیلی کوچک است (2-8 در مقابل 80.4)، جذب آب می‌تواند باعث افزایش شدید ثابت دی‌الکتریک پوشش شود. لذا جذب آب منجر به تغییر شدید خواص دی‌الکتریک شده و باعث افزایش قابلیت قابلیت گذردهی پوشش و در نتیجه افزایش ظرفیت خازنی پوشش شود.

با فرض جذب یکنواخت آب توسط پوشش، قابلیت گذردهی در زمان t که آن را با K_t نشان می‌دهیم با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

$$K_t = K_p \times K_w \Phi \quad (9)$$

که در آن، K_p و k_w به ترتیب قابلیت گذردهی پلیمر و آب بوده و Φ کسر حجمی آب جذب شده است. کسر حجمی آب جذب شده را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\Phi = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \epsilon_w} \quad (10)$$

که در آن، C_t ظرفیت خازنی پوشش در زمان t بوده، C_0 ظرفیت خازنی پوشش در لحظه فروری و ϵ_w قابلیت گذردهی نسبی آب است. در این معادله فرض شده است که پارامترهای هندسی پوشش در گذر زمان ثابت هستند؛ یعنی آماس یا تاول رخ نمی‌دهد [47].

مقابل در اندازه‌گیری‌های EIS استفاده شدند. نتایج این تحقیق نشان داد که از این روش می‌توان با موفقیت در تعیین میزان جذب آب در بین دو لایه یک سیستم پوشش فوقانی و آستر استفاده کرد. از روش تعبیه حس‌گر همچنین برای میزان چسبندگی میان لایه‌ها در پوشش [64]، پایش تحلیل رفتن پوشش در اثر اعمال جریان‌های الکتریکی [65] و یا پایش برخط تحلیل رفتن پوشش در اثر جریان سیال [67,68] استفاده شده است.

سرانجام اینکه، پوشش‌های فلزی و لایه‌های اکسیدی پسیو نیز با روش EIS مورد پایش قرار گرفته‌اند. از پوشش‌های فلزی می‌توان به پوشش گالوانیزه روی فولاد [69] و پوشش Ni-W روی فولاد کربنی [70] اشاره کرد. پوشش‌های پسیو نیز در فولادهای زنگ نزن [7] و آلومینیوم [71] بررسی شده‌اند.

۳-۴- ممانعت کننده‌ها

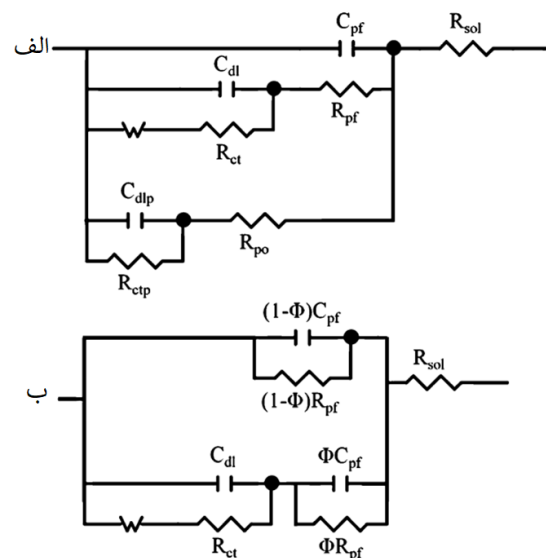
از روش EIS برای مطالعه عملکرد ممانعت کننده‌ها نیز استفاده شده است. مثلاً دوام لایه ممانعت کننده با این روش قابل پایش است. به عنوان نمونه، مطالعه وسیعی روی سیستم فولاد کربنی و ممانعت کننده نشان داد که طیف EIS حاصله را می‌توان به یک مدار معادل ساده شامل یک جزء RC، مثل شکل ۳-ب برآزش کرد [20,72,73]. از برآزش اطلاعات EIS می‌توان مقاومت محلول R_s ، مقاومت انتقال بار R_{ct} و ظرفیت خازنی لایه مضاعف C_{dl} را به دست آورد. از مقاومت انتقال بار می‌توان برای محاسبه میزان کارایی ممانعت کننده با فرمول زیر بهره برد:

$$(\%I) = \frac{|R_{ct} - R_{ct}^0|}{R_{ct}} \times 100 \quad (11)$$

که در معادله فوق، بالانویس صفر، مقاومت انتقال بار در حالت بدون ممانعت کننده را نشان می‌دهد.

Tan و همکاران [74] از EIS برای مطالعه مکانیزم تشکیل لایه ممانعت کننده و همچنین تخریب آن و برآورد دوام لایه ممانعت کننده در ایمیدازولین که یک ممانعت کننده تجاری است، استفاده کردند. آنها دو نوع مدار معادل پیشنهاد دادند که شامل اجزاء RC اضافی برای تمام چهار لایه ممانعت کننده غیر هادی بود. این تحقیقات نشان داده است باید از اجزاء اضافی در مدار معادل برای در نظر گرفتن

جدا شده‌اند. در روش MPI از مدار معادل متفاوتی که در شکل ۷-ب آورده شده استفاده می‌شود که در آن، اجزا مربوط به وراآمدگی پوشش به صورت سری آمده‌اند و یک جزء مربوط به امپدانس پوشش نیز اضافه شده است. نتایج این تحقیق نشان داد که مدل MPI در شبیه‌سازی پوشش‌های وراآمده بهتر عمل می‌کند.



شکل ۷- مدارهای نسبتاً پیچیده مورد استفاده در شبیه‌سازی پوشش‌های حاوی وراآمدگی [56]

از روش EIS موضعی یا نقشه‌برداری موضعی امپدانس الکتروشیمیایی (local electrochemical impedance mapping) (LEIM) نیز برای مطالعه وراآمدگی و سایر عیوب پوشش‌های پلیمری استفاده شده است [61-57]. مشخص شده که این روش قادر به تشخیص تاول‌ها قبل از آنکه به صورت چشمی و اپتیکی قابل رؤیت بشوند، است. روش پایش خوردگی با EIS که در بالا شرح داده شد، اغلب مستقیماً روی نمونه‌های پوشش داده شده انجام می‌شود. یک راه دیگر، امکان تعبیه حسگرهایی در پوشش است که تغییرات در پوشش و خوردگی زیر پوشش را مورد پایش قرار دهند [66-30,62]. در یک تحقیق [63,62]، از یک شبکه فلزی شانه مانند (انگشتی) نازک ($3-1 \mu m$) از جنس طلا یا پلاتین بین دو لایه از پوشش استفاده شد. به این ترتیب، بین قسمت داخلی پوشش که در تماس با سطح پایه است و قسمت بیرونی آن که در تماس با محلول است، حائل ایجاد می‌شود. الکترودهای شانه مانند فوق به روش PVD تولید شده و به عنوان الکتروود مرجع یا الکتروود

خوردگی سیستم بکار برده‌اند. Bojnov و همکاران [79] مدل‌های پیچیده‌تری را استفاده کردند. ایشان از روی مدل خاص خود، پارامترهای سینتیکی فرایند اکسیداسیون شامل ثابت سرعت اکسیداسیون در فصل مشترک، ضریب نفوذ جاهای خالی اکسیژنی و شدت میدان لایه اکسیدی داخلی را به دست آوردند.

خوردگی فلزات در تماس با نمک‌های مذاب نیز با مکانیزم‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهد و روش EIS یکی از روش‌های الکتروشیمیایی است که در تعیین مکانیزم این واکنش‌ها کاملاً مفید است. تحلیل رفتن فلز در محیط‌های نمک مذاب در شرایط متفاوت مطالعه شده است: شرایط کاملاً مغروق (فروربری کامل) یا اعمال لایه نازک نمک مذاب. این مطالعات معمولاً در سولفات‌های مذاب، کربنات‌های مذاب و یا کلریدهای مذاب انجام شده و اغلب از سیستم‌های دو الکترودی استفاده می‌شود. این دو الکترود معمولاً از یک جنس ساخته شده و یکی به عنوان الکترود کار و دیگری به عنوان هم الکترود مرجع و هم الکترود مقابل عمل می‌کند. در شرایط مختلف، مدارهای معادل متفاوتی انتخاب شده است. مثلاً Zeng و همکاران [90] چهار مدل مدار معادل در سیستم‌های مختلف پیشنهاد کرده‌اند و نشان دادند که وقتی یک لایه محافظ سطح روی فلز تشکیل شود، فرایند انتقال بار فرایند کنترل‌کننده است و این در حالی است که اگر پوشش سطحی غیر محافظ باشد نفوذ کنترل‌کننده خواهد بود.

Aung و همکاران [6,91,92] یک حس‌گر الکتروشیمیایی دمابالا بر اساس روش EIS طراحی کرده و از آن برای پایش خوردگی داغ مثل خوردگی در محیط بویلر با سوخت زغال‌سنگ استفاده کردند. آنها از یک سیستم چهار الکترودی شکل ۲-ب با دو الکترود کار یکسان که از جنس ماده آزمون تهیه شده بودند، استفاده کردند. الکترود مرجع از نوع $Ag+/Ag$ کوارتز گداخته شده (fused quartz) شامل یک سیم نقره‌ای مغروق در الکترولیت سولفاتی بود. آنها با این حس‌گر موفق به پایش سینتیک واکنش در فرایند خوردگی داغ شدند. مثلاً دیده شد که در خوردگی داغ اینکونل ۷۴۰ در دمای $750-800^{\circ}C$ ، فرایند تا 50 ساعت اول با مکانیزم انتقال بار کنترل شده و در باقی زمان آزمون، نفوذ عامل کنترل‌کننده است. در دمای

و مدل‌سازی امپدانس ناشی از ممانعت‌کننده که منجر به ایجاد یک لایه جذبی ثانویه می‌شود، استفاده کرد.

در مطالعه سیستم‌های ممانعت‌کننده، استفاده از اجزاء غیر از RC در مدارهای معادل و ایجاد مدل‌های پیچیده‌تر با اجزائی مثل ضریب القا (L) و مقاومت (W) Werburg (W) نیز آزموده شده است. مثلاً خالد و همکاران [75] در مطالعه تأثیر سه نوع ممانعت‌کننده بر پایه تیزول برای فولاد ساده کربنی در محلول نیم مولار اسید سولفوریک، مشاهده کردند که طیف EIS علاوه بر یک حلقه مرسوم خازنی که در محدوده فرکانسی بالا نشان داد، شامل یک حلقه القایی در ناحیه فرکانس پایین بود. حلقه محدود شده موجود در فرکانس بالا، نشان‌دهنده ناهمگنی سطحی بوده است. تشکیل حلقه القایی، به فرایند ریلکس شدن سطحی به دلیل جذب اجزائی مثل H_{ads}^{+} بر روی سطح و یا حل شدن مجدد لایه پسیو [76,77] نسبت داده شد.

امپدانس ناشی از Warburg به فرایندهای نفوذ نسبت داده می‌شود و به طبیعت متخلخل لایه‌های ممانعت‌کننده برمی‌گردد [78].

۳-۵- کاربردهای دمابالا

خوردگی دمابالا در شرایطی نظیر بخار دمابالا، آب دمابالا و نمک‌های مذاب رخ می‌دهد. نشان داده شده است که روش EIS روش مؤثری در مطالعه و پایش خوردگی داغ تحت شرایط فوق است.

در مطالعه سیستم‌هایی مثل رآکتورهای بخار آب [81-87,79] و آب تحت فشار [86-82] و رآکتورهای آب زیر بحرانی [89-87,85]، از سیستم EIS سه الکترودی مرسوم استفاده می‌شود؛ ولی الکترود مرجع مورد استفاده الکترود مخصوصی است که برای کاربردهای دمابالا ساخته می‌شود. مواد مورد مطالعه معمولاً فولاد زنگ نزن، آلیاژهای پایه نیکل، و آلیاژهای زیرکونیوم بوده است. مثلاً Kim و همکاران [8] گزارش کرده‌اند که فولاد زنگ نزن در دمای بالا، یک لایه سطحی نسبتاً همگن اکسیدی در سطح خود داشته و بنابراین، یک مدار معادل ساده رندلز برای فیت کردن اطلاعات کفایت می‌کند. Fulger و همکاران [87] به‌سادگی مقادیر کاملاً تثبیت‌شده $|Z|$ را از بخش فرکانس پایین به دست آورده و آن را به عنوان معیار مقاومت

داده است که اعمال این روش می‌تواند منجر به تأخیر در ایجاد بیوفیلم شده و مشاهدات را با خطا همراه سازد. لذا استفاده از روش‌های تکمیلی مثل نویز الکتروشیمیایی توصیه شده است.

در نهایت، از روش EIS برای مطالعه خوردگی تنشی نیز استفاده شده است؛ هرچند که اطلاعات حاصل از روش به دلیل وجود پدیده‌های متعدد در این پدیده‌ها حاوی خطا خواهد بود. مثلاً Petit و همکاران [97] یک شیفت یا انتقال در فرکانس‌های خاص طیف EIS مشاهده کردند که آن را به تشکیل ترک نسبت دادند. Bosch [98] یک مدل برای وجود ترک در اطلاعات امپدانس یک فرایند خوردگی تنشی ارائه کرده و پیشنهاد کرد که تغییر فاز در فرکانس‌های خاص مربوط به طول ترک‌ها است. علاوه بر این، اشاره شده این تغییر موقعیت فازها می‌تواند بسیار کوچک‌تر از حد تشخیص سیستم‌ها باشد.

۴- نتیجه‌گیری

EIS در بین روش‌های متعدد الکتروشیمیایی که در پایش خوردگی استفاده می‌شوند، یکی از کم‌تخریب‌ترین آنهاست که ناشی از دامنه بسیار پایین ولتاژ اعمالی است. همچنین خصوصیت AC این روش، آن را برای مطالعه سیستم‌های با مقاومت بالا ایده آل کرده است. این مزایا منجر به کاربرد وسیع و موفقیت‌آمیز روش EIS در پایش خوردگی شده است. در این مقاله، به کاربرد روش EIS در مطالعه و پایش خوردگی اتمسفری، خوردگی در بتن، عملکرد پوشش‌ها و فیلم‌های نازک، عملکرد ممانعت‌کننده‌ها، خوردگی دمابالا، خوردگی در صنایع نفت و گاز، خوردگی میکروبی و خوردگی تنشی پرداخته و پیکربندی سیستم‌های الکترودی مختلف در شرایط متفاوت توضیح داده شد. در نهایت باید تأکید کرد که اگرچه کاربرد این روش نسبتاً آسان است، تحلیل و برازش اطلاعات EIS معمولاً کاری پیچیده بوده و لذا باید دقت بسیاری در انتخاب مدل‌های مدار معادل مناسب برای تحلیل اطلاعات لحاظ کرد و مدل‌های ریاضی ای که بر پایه خواص فیزیکی واقعی سیستم‌ها هستند، پیشنهاد شوند.

700 °C فقط انتقال بار کنترل‌کننده است که دلیل این موضوع احتمالاً تشکیل با تأخیر لایه زود-ذوب مخلوط یوتکتیک سولفات قلیایی است.

۳-۶- سایر کاربردها

از EIS برای بررسی سایر سیستم‌ها نیز استفاده شده است. در این مبحث به کاربرد این روش در کاربردهای مرتبط با نفت و گاز، خوردگی میکروبی و خوردگی تنشی پرداخته می‌شود. محدودیت‌های روش در این کاربردهای خاص نیز شرح داده شده‌اند.

در صنایع نفت و گاز از EIS در مطالعه پدیده‌های مختلف خوردگی استفاده می‌شود که شامل موارد زیر است: (۱) خوردگی فولاد کربنی در محلول آب شور توسط دی‌اکسید کربن، و (۲) خوردگی لوله‌های مدفون در خاک. در مطالعه خوردگی دی‌اکسید کربن، از EIS برای مونیتور کردن پیوسته تشکیل و رشد لایه محصولات خوردگی (عمدتاً کربناتی) در روی سطح فولاد استفاده می‌شود. از مدارهای معادل مختلفی برای برازش اطلاعات EIS استفاده شده است که ناشی از چندمرحله‌ای بودن فرایند بوده است. دلیل چندمرحله‌ای بودن فرایند، غیریکنواخت بودن لایه تشکیلی در ابتدای خوردگی و سپس کامل شدن آن در گذر زمان است [93].

مطالعه خوردگی خطوط لوله در خاک شبیه خوردگی در محلول‌ها است، زیرا وقتی فلز در تماس با محلول‌های خاکی قرار می‌گیرد، خوردگی آبی رخ می‌دهد. لذا مدارهای معادل نیز شبیه به خوردگی در محلول‌ها هستند. مثلاً Choi و همکاران [94-96] از مدار معادل شکل ۳-ب برای برازش طیف EIS در مراحل ابتدایی خوردگی که هنوز لایه زنگ روی فلز تشکیل نشده استفاده کردند. بعد از تشکیل لایه زنگ، دو ثابت زمانی در طیف دیده شد و بنابراین باید از مدل شکل ۳-الف استفاده می‌شد.

خوردگی میکروبی نیز توسط EIS بررسی شده است. دلیل ایجاد این خوردگی، وجود اجزاء زنده میکروبی در تماس با فلز است که معمولاً لایه بیو (بیوفیلم) روی سطح فلز ایجاد می‌کنند. از آنجاکه این فرایند، یک فرایند بیو-الکتروشیمیایی است، می‌توان از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مثل EIS برای پایش لحظه‌ای این نوع خوردگی استفاده کرد. با این حال، مطالعات اخیر [97] نشان

atmospheric environment, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2578–2588. doi:10.1016/j.corsci.2004.10.009.

[16] A. Nishikata, Q. Zhu, E. Tada, Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method, *Corros. Sci.* 87 (2014) 80–88. doi:10.1016/j.corsci.2014.06.007.

[17] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions—influence of time of wetness, *Corros. Sci.* 46 (2004) 169–181. doi:10.1016/s0010-938x(03)00130-6.

[18] A.P. Yadav, F. Suzuki, A. Nishikata, T. Tsuru, Investigation of atmospheric corrosion of Zn using ac impedance and differential pressure meter, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2725–2729. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.033.

[19] G.A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 183–194. doi:10.1016/s0010-938x(99)00057-8.

[20] C. Li, Y. Ma, Y. Li, F. Wang, EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3677–3686. doi:10.1016/j.corsci.2010.07.018.

[21] D.G. John, P.C. Searson, J.L. Dawson, Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions, *Br. Corros. J.* 16 (1981) 102–106. doi:10.1179/000705981798275002.

[22] V. Feliu, J.A. González, C. Andrade, S. FELIU, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the stern-gearly equation to corrosion rate determinations, *Corros. Sci.* 40 (1998) 995–1006. doi:10.1016/s0010-938x(98)00037-7.

[23] P. Lay, P.F. Lawrence, N.J.M. Wilkins, D.E. Williams, An a.c. impedance study of steel in concrete, *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985) 755–766. doi:10.1007/bf00620572.

[24] V. Feliu, J.A. González, C. Andrade, S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.* 40 (1998) 975–993. doi:10.1016/s0010-938x(98)00036-5.

[25] K.K. Sagoe-Crentsil, F.P. Glasser, J.T.S. Irvine, Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy, *Br. Corros. J.* 27 (1992) 113–118. doi:10.1179/bcj.1992.27.2.113.

[26] P. Gu, Y. Fu, P. Xie, J.J. Beaudoin, Characterization of surface corrosion of reinforcing steel in cement paste by low frequency impedance spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 231–242. doi:10.1016/0008-8846(94)90048-5.

[27] G.D. Davis, M.J. Rich, L.T. Drzal, Monitoring Moisture Uptake and Delamination in CFRP-Reinforced Concrete Structures with Electrochemical Impedance Sensors, *J. Nondestruct. Eval.* 23 (2004) 1–9. doi:10.1023/b:jone.0000045216.94094.f5.

[28] S. Hong, R.S. Harichandran, Sensors to Monitor CFRP/Concrete Bond in Beams Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Compos. Constr.* 9 (2005) 515–523. doi:10.1061/(asce)1090-0268(2005)9:6(515).

[29] X. Feng, X. Lu, Y. Zuo, N. Zhuang, D. Chen, Electrochemical study the corrosion behaviour of carbon steel in mortars under compressive and tensile stresses,

۵- مراجع

[1] N. Ida, N. Meyendorf, Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation, Springer International Publishing, 2019. <https://books.google.com/books?id=y8xOjwEACAAJ>.

[2] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York, 2010. <https://books.google.com/books?id=g9oXcE-gQKUC>.

[3] D.D. Macdonald, M.C.H. Mckubre, M. Urquidi-Macdonald, Theoretical Assessment of AC Impedance Spectroscopy for Detecting Corrosion of Rebar in Reinforced Concrete, *CORROSION.* 44 (1988) 2–7. doi:10.5006/1.3582022.

[4] U. Rammelt, G. Reinhard, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, *Prog. Org. Coatings.* 21 (1992) 205–226. doi:10.1016/0033-0655(92)87005-u.

[5] A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study, *Corros. Sci.* 37 (1995) 897–911. doi:10.1016/0010-938x(95)00002-2.

[6] N.N. Aung, X. Liu, High temperature electrochemical sensor for in situ monitoring of hot corrosion, *Corros. Sci.* 65 (2012) 1–4. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.010.

[7] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6218–6227. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.065.

[8] Y.-J. Kim, In-Situ Electrochemical Impedance Measurement of Oxide Film Formed on Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water, *CORROSION.* 56 (2000) 389–394. doi:10.5006/1.3280542.

[9] G.A. EL-Mahdy, K.B. Kim, AC impedance study on the atmospheric corrosion of aluminum under periodic wet-dry conditions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1937–1948. doi:10.1016/j.electacta.2003.12.022.

[10] G.A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, AC impedance study on corrosion of 55%Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1509–1521. doi:10.1016/s0010-938x(00)00009-3.

[11] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions, *Electrochim. Acta.* 8 (1963) 751–780. doi:10.1016/0013-4686(63)80042-0.

[12] A.A. Oskuie, T. Shahrabi, A. Shahriari, E. Saebnoori, Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution, *Corros. Sci.* 61 (2012) 111–122. doi:10.1016/j.corsci.2012.04.024.

[13] A. Nishikata, Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1244. doi:10.1149/1.1837578.

[14] A. Nishikata, Y. Yamashita, H. Katayama, T. Tsuru, a. Usami, K. Tanabe, H. Mabuchi, An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition, *Corros. Sci.* 37 (1995) 2059–2069. doi:10.1016/0010-938x(95)00104-r.

[15] A. Nishikata, F. Suzuki, T. Tsuru, Corrosion monitoring of nickel-containing steels in marine

Humidity and Thermal Conditions, *CORROSION*. 66 (2010) 66001–66012. doi:10.5006/1.3452403.

[43] F. Bellucci, L. Nicodemo, Water Transport in Organic Coatings, *CORROSION*. 49 (1993) 235–247. doi:10.5006/1.3316044.

[44] N. Bretherton, G.E. Thompson, S. Turgoose, An electrochemical investigation of the development of phosphate conversion coatings, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1297–1303. doi:10.1016/0010-938x(93)90351-g.

[45] M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, A. Barba, Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings, *Corros. Sci.* 51 (2009) 499–510. doi:10.1016/j.corsci.2008.12.011.

[46] S.E. Faidi, J.D. Scantlebury, P. Bullivant, N.T. Whittle, R. Savin, An electrochemical study of zinc-containing epoxy coatings on mild steel, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1319–1328. doi:10.1016/0010-938x(93)90354-j.

[47] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *J. Appl. Chem.* 4 (2007) 62–72. doi:10.1002/jctb.5010040202.

[48] W.-G. Ji, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3731–3739. doi:10.1016/j.corsci.2006.02.005.

[49] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, *Corros. Sci.* 47 (2005) 397–412. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.028.

[50] J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution, *Prog. Org. Coatings*. 49 (2004) 293–301. doi:10.1016/s0300-9440(03)00115-2.

[51] J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 273–279. doi:10.1016/s0300-9440(03)00010-9.

[52] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 130–134. doi:10.1016/s0300-9440(02)00220-5.

[53] C. Zhu, R. Xie, J. Xue, L. Song, Studies of the impedance models and water transport behaviors of cathodically polarized coating, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 5828–5835. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.068.

[54] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements—II. Water uptake of coatings, *Corros. Sci.* 36 (1994) 957–977. doi:10.1016/0010-938x(94)90197-x.

[55] F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995). doi:10.1007/bf00262955.

[56] D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, Electrochemical techniques for delamination studies, *Corros. Sci.* 36 (1994) 643–652. doi:10.1016/0010-938x(94)90070-1.

[57] M.W. Wittmann, The Detection and Mapping of Defects in Organic Coatings Using Local Electrochemical

Corros. Sci. 103 (2016) 66–74. doi:10.1016/j.corsci.2015.11.006.

[30] G.P. Bierwagen, X. Wang, D.E. Tallman, In situ study of coatings using embedded electrodes for ENM measurements, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 163–175. doi:10.1016/s0300-9440(02)00186-8.

[31] B.R. Hinderliter, K.N. Allahar, G.P. Bierwagen, D.E. Tallman, S.G. Croll, Water sorption and diffusional properties of a cured epoxy resin measured using alternating ionic liquids/aqueous electrolytes in electrochemical impedance spectroscopy, *J. Coatings Technol. Res.* 5 (2008) 431–438. doi:10.1007/s11998-008-9107-7.

[32] L.V.S. Philippe, S.B. Lyon, C. Sammon, J. Yarwood, Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetry and infra-red spectroscopy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 887–896. doi:10.1016/j.corsci.2007.09.008.

[33] B. V. Jegdić, J.B. Bajat, J.P. Popić, S.I. Stevanović, V.B. Mišković-Stanković, The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2872–2880. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.019.

[34] J.N. Murray, H.P. Hack, Long-Term Testing of Epoxy-Coated Steel in ASTM Seawater Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *CORROSION*. 47 (1991) 480–489. doi:10.5006/1.3585282.

[35] J.N. Murray, H.P. Hack, Testing Organic Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS, *CORROSION*. 48 (1992) 671–685. doi:10.5006/1.3315988.

[36] J.R. Scully, S.T. Hensley, Lifetime Prediction for Organic Coatings on Steel and a Magnesium Alloy Using Electrochemical Impedance Methods, *CORROSION*. 50 (1994) 705–716. doi:10.5006/1.3293547.

[37] R.D. Armstrong, A.T.A. Jenkins, B.W. Johnson, An investigation into the uv breakdown of thermoset polyester coatings using impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1615–1625. doi:10.1016/0010-938x(95)00063-p.

[38] F. Gui, R.G. Kelly, Performance Assessment and Prediction of Corrosion Prevention Compounds with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *CORROSION*. 61 (2005) 119–129. doi:10.5006/1.3278166.

[39] M.C.S.S. Macedo, I.C.P. Margarit-Mattos, F.L. Fragata, J.-B. Jorcin, N. Pébère, O.R. Mattos, Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1322–1327. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.016.

[40] D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M.L. Zheludkevich, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, O. Nuyken, Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1012–1021. doi:10.1016/j.corsci.2009.02.018.

[41] S.K. Singh, S.P. Tame, G. Gunasekaran, V.S. Raja, D. Kumar, Electrochemical impedance study of thermally sprayable polyethylene coatings, *Corros. Sci.* 51 (2009) 595–601. doi:10.1016/j.corsci.2008.11.025.

[42] Q. Su, K.N. Allahar, G.P. Bierwagen, In Situ Embedded Sensor Monitoring of a United States Air Force Primer Beneath a Topcoat Exposed to Atmospheric

- aluminium, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3187–3201. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.058.
- [72] A. Döner, E.A. Şahin, G. Kardaş, O. Serindağ, Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium, *Corros. Sci.* 66 (2013) 278–284. doi:10.1016/j.corsci.2012.09.030.
- [73] G. Sığırcık, D. Yildirim, T. Tüken, Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media, *Corros. Sci.* 120 (2017) 184–193. doi:10.1016/j.corsci.2017.03.003.
- [74] Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corros. Sci.* 38 (1996) 1545–1561. doi:10.1016/0010-938x(96)00047-9.
- [75] K.F. Khaled, M.A. Amin, Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1964–1975. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.023.
- [76] E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1313–1321. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.018.
- [77] E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 1,5-Naphthalenediol on Aluminum Corrosion as a Corrosion Inhibitor in 0.50 M NaCl, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B205. doi:10.1149/1.1914752.
- [78] K.S. Lokesh, M. De Keersmaecker, A. Elia, D. Depla, P. Dubruel, P. Vandenebeele, S. Van Vlierberghe, A. Adriaens, Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin onto copper substrates: Characterization and impedance studies for corrosion inhibition, *Corros. Sci.* 62 (2012) 73–82. doi:10.1016/j.corsci.2012.04.037.
- [79] M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T. Saario, Influence of water chemistry on the corrosion mechanism of a zirconium–niobium alloy in simulated light water reactor coolant conditions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 54–67. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.045.
- [80] Y. Asakura, H. Karasawa, M. Sakagami, S. Uchida, Relationships Between Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel in High-Temperature Pure Water and Its Oxide Film Structures, *CORROSION.* 45 (1989) 119–124. doi:10.5006/1.3577828.
- [81] T.-K. Yeh, Y.-C. Chien, B.-Y. Wang, C.-H. Tsai, Electrochemical characteristics of zirconium oxide treated Type 304 stainless steels of different surface oxide structures in high temperature water, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2327–2337. doi:10.1016/j.corsci.2008.05.012.
- [82] J.R. Park, D.D. Macdonald, Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems, *Corros. Sci.* 23 (1983) 295–315. doi:10.1016/0010-938x(83)90063-x.
- [83] J. Macák, P. Sajdl, P. Kučera, R. Novotný, J. Vošta, In situ electrochemical impedance and noise measurements of corroding stainless steel in high temperature water, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3566–3577. doi:10.1016/j.electacta.2005.10.013.
- [84] M. Bojinov, E. Nowak, T. Saario, K. Sipilä, M. Stanislawski, Effect of Chloride on the Oxides on Low-Alloyed Steel in Conditions of a Light Water Reactor Impedance Methods, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4071. doi:10.1149/1.1392593.
- [58] A.M. Mierisch, S.R. Taylor, V. Celli, Understanding the Degradation of Organic Coatings Through Local Electrochemical Impedance Methods, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B309. doi:10.1149/1.1576224.
- [59] J.-B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère, Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1779–1790. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.031.
- [60] A. Foyet, T.H. Wu, A. Kodentsov, L.G.J. van der Ven, G. de With, R.A.T.M. van Benthem, Corrosion Protection and Delamination Mechanism of Epoxy/Carbon Black Nanocomposite Coating on AA2024-T3, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C159–C167. doi:10.1149/2.086304jes.
- [61] V. Shkirskiy, P. Volovitch, V. Vivier, Development of quantitative Local Electrochemical Impedance Mapping: an efficient tool for the evaluation of delamination kinetics, *Electrochim. Acta.* 235 (2017) 442–452. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.076.
- [62] J. Kittel, N. Celati, M. Keddad, H. Takenouti, New methods for the study of organic coatings by EIS, *Prog. Org. Coatings.* 41 (2001) 93–98. doi:10.1016/s0300-9440(00)00155-7.
- [63] J. Kittel, N. Celati, M. Keddad, H. Takenouti, Influence of the coating–substrate interactions on the corrosion protection: characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating, *Prog. Org. Coatings.* 46 (2003) 135–147. doi:10.1016/s0300-9440(02)00221-7.
- [64] A. Mischczyk, T. Schauer, Electrochemical approach to evaluate the interlayer adhesion of organic coatings, *Prog. Org. Coatings.* 52 (2005) 298–305. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.09.006.
- [65] K.N. Allahar, Q. Su, G.P. Bierwagen, D.-H. Lee, Monitoring of the AC-DC-AC Degradation of Organic Coatings Using Embedded Electrodes, *CORROSION.* 64 (2008) 773–787. doi:10.5006/1.3278445.
- [66] Q. Su, K.N. Allahar, G.P. Bierwagen, Application of embedded sensors in the thermal cycling of organic coatings, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2381–2389. doi:10.1016/j.corsci.2008.06.010.
- [67] Q. Zhou, Y. Wang, G.P. Bierwagen, Influence of the composition of working fluids on flow-accelerated organic coating degradation: Deionized water versus electrolyte solution, *Corros. Sci.* 55 (2012) 97–106. doi:10.1016/j.corsci.2011.10.006.
- [68] Q. Zhou, Y. Wang, G.P. Bierwagen, Flow accelerated degradation of organic clear coat: The effect of fluid shear, *Electrochim. Acta.* 142 (2014) 25–33. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.082.
- [69] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1558–1566. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.010.
- [70] D.D. Shreeram, S. Li, V. Bedekar, H. Cong, G.L. Doll, Effect of reverse pulse time on electrodeposited Ni-W coatings, *Surf. Coatings Technol.* 325 (2017) 386–396. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.06.037.
- [71] F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E. O'Grady, P.M. Natishan, Impedance studies of the passive film on

- Corros. Sci. 82 (2014) 227–238. doi:10.1016/j.corsci.2014.01.020.
- [93] J. Zhu, L. Xu, M. Lu, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion of 3Cr Pipeline Steel in Simulated CO₂-Saturated Oilfield Formation Waters, CORROSION. 71 (2015) 854–864. doi:10.5006/1494.
- [94] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 1—Electrochemical Tests to Determine the Correlation of Probe Current to Actual Corrosion Damage in Synthetic Groundwater, CORROSION. 61 (2005) 293–301. doi:10.5006/1.3280638.
- [95] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, S.J. Yang, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 2—Correlation of Sensor Output to Actual Corrosion Damage of Pipeline in Soil and Tap Water Environments, CORROSION. 62 (2006) 522–532. doi:10.5006/1.3279911.
- [96] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, J.-Y. Koo, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 3—Correlation of Probe Current to Cathodic Protection and Stray Current, CORROSION. 63 (2007) 951–957. doi:10.5006/1.3278313.
- [97] Y. Zhao, E. Zhou, Y. Liu, S. Liao, Z. Li, D. Xu, T. Zhang, T. Gu, Comparison of different electrochemical techniques for continuous monitoring of the microbiologically influenced corrosion of 2205 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, Corros. Sci. 126 (2017) 142–151. doi:10.1016/j.corsci.2017.06.024.
- R.-W. Bosch, Electrochemical impedance spectroscopy for the detection of stress corrosion cracks in aqueous corrosion systems at ambient and high temperature, Corros. Sci. 47 (2005) 125–143. doi:10.1016/j.corsci.2004.05.018.
- Pressure Vessel Cladding Flaw, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) C177–C187. doi:10.1149/2.004404jes.
- [85] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, V. Lehtovuori, S. Peltonen, S. Penttilä, T. Saario, Composition, Structure, and Properties of Corrosion Layers on Ferritic and Austenitic Steels in Ultrasupercritical Water, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B464. doi:10.1149/1.2337166.
- [86] H.R. Zebardast, S. Rogak, E. Asselin, Electrochemical detection of corrosion product fouling in high temperature and high pressure solution, Electrochim. Acta. 100 (2013) 101–109. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.108.
- [87] M. Fulger, D. Ohai, M. Mihalache, M. Pantiru, V. Malinovschi, Oxidation behavior of Incoloy 800 under simulated supercritical water conditions, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 288–293. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.004.
- [88] M. Fulger, M. Mihalache, D. Ohai, S. Fulger, S.C. Valeca, Analyses of oxide films grown on AISI 304L stainless steel and Incoloy 800HT exposed to supercritical water environment, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 147–157. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.05.007.
- [89] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, S. Penttilä, T. Saario, Surface film electrochemistry of austenitic stainless steel and its main constituents in supercritical water, J. Supercrit. Fluids. 43 (2007) 333–340. doi:10.1016/j.supflu.2007.06.005.
- [90] C.L. Zeng, W. Wang, W.T. Wu, Electrochemical impedance models for molten salt corrosion, Corros. Sci. 43 (2001) 787–801. doi:10.1016/s0010-938x(00)00108-6.
- [91] N.N. Aung, X. Liu, Effect of SO₂ in flue gas on coal ash hot corrosion of Inconel 740 alloy – A high temperature electrochemical sensor study, Corros. Sci. 76 (2013) 390–402. doi:10.1016/j.corsci.2013.07.012.
- [92] N.N. Aung, X. Liu, Effect of temperature on coal ash hot corrosion resistance of Inconel 740 superalloy,

Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as an NDT Method in Corrosion Monitoring and Analysis

Hassan Abdollah-Pour

Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran
habd@semnan.ac.ir

Abstract:

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a powerful method for investigating various electrochemical systems. The technic involves application of a small amplitude alternative current (AC) perturbation to the electrochemical system and recording its response, and therefore it is considered a non-destructive monitoring technic. This article describes the scientific fundamentals for the EIS method, instrumentation of the method, especially different electrode configurations (2 or 3 electrode systems and comb-shaped or interdigitated electrodes), and also various fields where corrosion monitoring and analysis has been carried out by EIS. These include: atmospheric corrosion, concrete corrosion, analysis of performance of surface films and coatings, study of inhibitors, high temperature corrosion and oxidation, corrosion in gas and oil industries, microbiologically influenced corrosion (MIC) and stress corrosion cracking (SCC). The most recently published literature has been surveyed and typical equivalent circuit models, capabilities of the EIS technic and limitations of the technic are highlighted for each application. This article is a free translation and re-composition of two chapters about IES from references [1] and [2].

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Corrosion monitoring, Non-destructive evaluations.