

УДК 544.6.076

Электрохимические методы и компьютерные программы для оценки коррозионного состояния металла¹

В.Э. Касаткин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Аннотация

Металлические конструкции, детали машин и технологического оборудования могут подвергаться коррозии в силу термодинамической неустойчивости некоторых металлов при контакте с внешней средой. Это относится, в первую очередь, к «черным металлам» и проявляется как при их нахождении в естественных условиях, так и в технологических средах. Поэтому в процессе их эксплуатации требуется выполнять контроль их коррозионного поведения и при необходимости использовать защитные меры. Среди методов мониторинга коррозии выделяются методы, основанные на принципах электрохимии, поскольку сам механизм коррозии металлов при контакте с электролитами подчиняется законам электрохимической кинетики. При этом измеряются электрические параметры (потенциал, ток, сопротивление, импеданс), что позволяет легко осуществить это с использованием современной микропроцессорной техники и создавать программно-аппаратные комплексы для исследования и контроля коррозионного состояния металлов. Среди множества методов и принципов интерпретации результатов электрохимических измерений для оценки коррозионного состояния металлов, известных на сегодняшний день, не всегда легко выбрать оптимальный метод для решения конкретной задачи. Особенно это относится к специалистам, связанным с контролем коррозионного состояния объектов, но не имеющих фундаментальной электрохимической подготовки. Данный обзор обобщает основные методы исследования коррозии, основанные на электрохимических измерениях, и показывает их возможности и взаимосвязь используемых параметров. Кроме того, приводится описание программного обеспечения, созданного для реализации описанных методов с использованием потенциостатического комплекса IPC-FRA.

¹ Работа проводилась в рамках научно-исследовательской темы (2022–2024 гг.): «Химическая стойкость материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер ЕГИСУ 122011300078-1, № FFZS-2022-0013)

Ключевые слова: электрохимические методы, мониторинг коррозии, поляризационное сопротивление, электрохимический импеданс.

Поступила в редакцию 08.10.2024 г.; После доработки 10.10.2024 г.; Принята к публикации 10.10.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-140](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-140)

1. Введение

В процессе эксплуатации в природных условиях и технологических средах оборудование из металлов и сплавов подвергается коррозионным разрушениям. Возникающий ущерб не ограничивается лишь потерей массы или снижением прочности, собственно, металлоконструкции. Нужно учитывать возможность последующей «цепной реакции», приводящей к выходу из строя всего комплекса, деталью которого является элемент, подвергшийся коррозионному разрушению. При этом также возникает угроза загрязнения окружающей среды как продуктами коррозии металла, так и протечкой технологических жидкостей и газов, заключенных в конструкциях из металлов (трубопроводы, цистерны, баллоны и др.). Поэтому мониторинг коррозионного состояния металлов в различных средах является актуальным [1].

Коррозия – это самопроизвольный процесс, обусловленный меньшей термодинамической устойчивостью некоторых металлов по сравнению с их окисленными соединениями. Она протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии (и ростом энтропии) [2, 3]. Поэтому принципиально исключить коррозию металлов невозможно. Однако ее можно и нужно значительно ограничить при использовании различных методов: создание специальных сплавов; пассивация поверхности металла специальной обработкой; нанесение защитных покрытий на металл; использование ингибиторов коррозии, добавляемых в коррозионную среду, либо непосредственно на поверхность изделия; применение протекторной или катодной защиты.

Металлы, находящиеся в контакте с растворами, обладающими ионной проводимостью, а также с некоторыми газами, особенно в присутствии влаги, корродируют по электрохимическому механизму [1, 2]. Поэтому использование электрохимических методов для мониторинга коррозионного состояния металла не только вполне оправдано, но и представляется весьма удобным для объективной регистрации скорости этого процесса. Очевидно, что регистрация электрических характеристик электрохимического процесса таких, как ток, заряд, потенциал, сопротивление (импеданс), может быть легко реализована средствами современной электроники. А в сочетании с компьютерной и микропроцессорной техникой позволяет создавать аппаратно-программные комплексы для мониторинга коррозии металлов как в лабораторных, так и в полевых условиях.

2. Кулонометрические методы

Все электрохимические методы основываются на законе Фарадея [2], который устанавливает пропорциональность массы подвергнутого электрохимическому превращению металла m и пропущенным через систему зарядом q (Кл) за время τ (сек):

$$m = Z \cdot q, \quad (1)$$

где: $Z = n \cdot M / F$ (г/Кл) – электрохимический эквивалент металла, n – число электронов, M – молекулярная масса, F – постоянная Фарадея ($F = 96485,338$ Кл·моль⁻¹).

Используя (1), массовую скорость коррозии K в единицу времени, отнесенную к единице геометрической поверхности металла, можно определить, как:

$$K = \frac{Z \cdot q}{S \cdot \tau} = Z \cdot i_{\text{corr}}, \quad (2)$$

где i_{corr} – плотность тока коррозии.

С учетом плотности металла ρ уравнение (2) можно переписать для расчета скорости коррозионных потерь по толщине K_D :

$$K_D = Z \cdot i_{\text{corr}} / \rho \quad (3)^2$$

Все электрохимические методы оценки скорости коррозии металлов можно разделить на две группы:

1. По концентрации ионов металла, перешедшего в раствор при коррозии.
2. По плотностям тока или поляризационному сопротивлению при наложении на систему внешней поляризации.

Достоинством первой группы методов является полное отсутствие воздействия на образец в процессе коррозионного эксперимента. Однако при низких скоростях коррозии концентрация ионов окисляющегося металла в растворе может быть мала. Это требует применять чувствительные методы анализа состава раствора. Одним из электрохимических методов для решения этой задачи является полярография. Особенно высокую чувствительность имеет метод квадратно-волновой инверсионной полярографии с накоплением [4]³.

Другой метод может быть основан на измерении заряда, потребовавшегося на окисление или восстановление анализируемого иона при характерном для него потенциале. В классической кулонометрии при помощи потенциостата на инертном электроде (платина, стеклоуглерод) задают поляризацию при характерном потенциале, обеспечивающем восстановление или окисления анализируемого иона, и

² В уравнениях (2) и (3) может присутствовать масштабирующий коэффициент для приведения к требуемым размерностям величин (сек – час – год) и (мкм – мм – см – м).

³ Этот метод реализован на потенциостатах серии «Экотест» при помощи специализированной программы POLINA [5].

регистрируют изменение тока до минимального фоновому уровню. Затем, интегрируют ток за все время электролиза и по (1) определяют массу продукта коррозии. В работе [6] предложена модификация этой кулонометрической методики, не требующая ожидания снижения тока до полной выработки раствора. Электролиз при характерном потенциале электропревращения анализируемого иона (продукта коррозии металла)⁴ проводится в течение 2–3 минут, и регистрируется кинетика снижения тока во времени. Затем при помощи специальной программы ELFAN⁵ (Рисунок 4А) определяются параметры кинетического уравнения спада тока⁶:

$$I = I_0 \cdot e^{-k\tau}, \quad (4)$$

где: I_0 – начальный ток электролиза, k – кинетическая константа.

Уравнение (4) с найденными константами интегрируется на условно бесконечное время выработки раствора, и находится полный заряд, требуемый для полного электропревращения анализируемых ионов для расчета по (1):

$$q = \int_0^{\infty} I_0 \cdot e^{-k\tau} d\tau = I_0 / k. \quad (5)$$

Этот метод оказался достаточно быстрым по сравнению с классической кулонометрией, где необходимо продолжать электролиз до полной выработки раствора. При этом он обеспечивает чувствительность и воспроизводимость на уровне спектральных методов анализа.

Таблица 1. Сравнительная оценка потерь массы Δm Ст20 в 3% NaCl при pH = 5,5 при экспозиции 168 и 672 ч [6].

Метод измерения	Ион	168 ч		672 ч	
		Δm , г	S_r	Δm , г	S_r
Весовой Экспресс- кулонометрия	–	0,040±0,002	0,05	0,15±0,02	0,14
	Fe ³⁺	0,0127±0,0001	0,008	0,050±0,002	0,04
	Fe ²⁺	0,0092±0,0003	0,03	0,0378±0,0008	0,02
	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	0,0219±0,0002	0,009	0,088±0,002	0,02

⁴ В частности, при коррозии сплавов железа в растворе отдельно анализируют два компонента: для иона Fe²⁺ можно выбрать потенциал его окисления до Fe³⁺, а для иона Fe³⁺, наоборот, провести его восстановление до Fe²⁺. В дальнейшем отдельные заряды, потребовавшиеся на электропревращение этих ионов, можно суммировать для расчета массы прокорродировавшего металла.

⁵ Electrochemical Faraday Analysis. Программа управляет работой потенциостата и выполняет необходимые расчеты.

⁶ В данном примере приводятся уравнения для раствора содержащего продукты окисления стали в виде ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

3. Методы на базе поляризационных измерений

Вторая группа методов основана на закономерностях электрохимической кинетики. При контакте металла с электролитом на его поверхности одновременно протекают два взаимно противоположных процесса: окисление металла, приводящее к его коррозии и восстановление деполаризатора (например, ионов H^+ или активных форм кислорода и других окислителей). Между токами, затрачиваемыми на эти реакции, устанавливается равновесие. При коррозии без наложения внешней поляризации эти токи равны по величине, но противоположны по знаку. Поэтому внешний ток в такой системе отсутствует. Поверхность металла (в пределах локального участка) можно считать эквипотенциальной. На ней устанавливается так называемый «потенциал открытой цепи» или стационарный, коррозионный потенциал E_{corr} . Этот потенциал является компромиссом между потенциалами анодной реакции окисления металла и катодной реакции восстановления деполаризатора.

Графически это отражает диаграмма Эванса [7], из которой видно (Рисунок 1), что потенциал открытой цепи устанавливается при равенстве анодных и катодных токов парциальных реакций 1 и 2. При этом анодный ток соответствует току коррозии металла I_{corr} . Суммарная поляризационная кривая 3 представляет собой алгебраическую сумму кривых 1 и 2. В области перекрытия эти парциальные кривые взаимно нейтрализуют друг друга. Вне этой зоны суммарная кривая все более приближается к одной из парциальных ветвей.

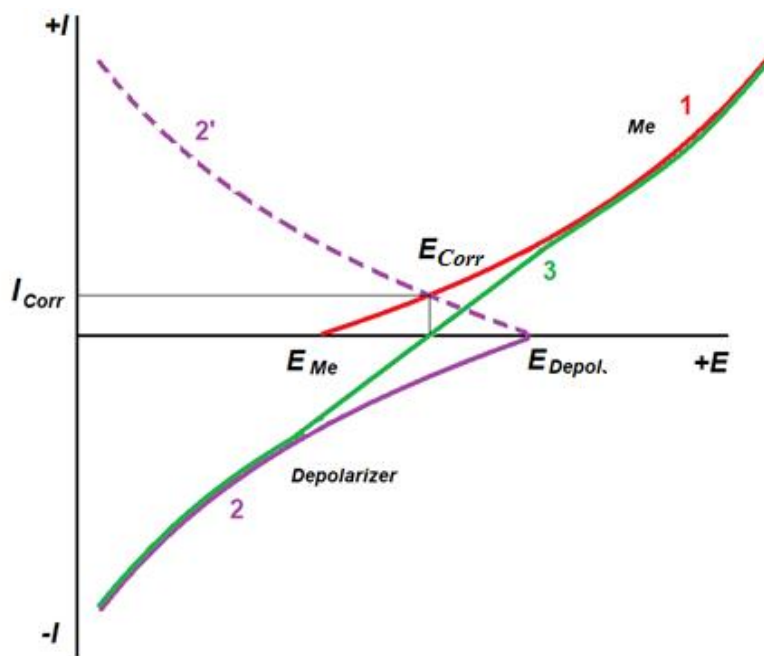


Рисунок 1. Коррозионная диаграмма Эванса: 1 – парциальная анодная поляризационная металла, 2 – парциальная катодная поляризационная кривая деполаризирующей реакции, 2' – катодная кривая «по модулю» для определения потенциала и тока коррозии, 3 – суммарная поляризационная кривая коррозионного процесса.

Величина E_{corr} позволяет качественно оценивать коррозионное состояние данной системы. При помощи диаграммы Пурбе по значению E_{corr} для исследуемого металла можно определить его термодинамическую устойчивость в данном типе электролита, а также возможные формы продуктов его окисления. Некоторые продукты (например, малорастворимые оксиды) могут способствовать пассивации металла и снижать скорость коррозии. В любом случае, измеряя лишь величину E_{corr} невозможно количественно определить скорость коррозии, а только оценить нахождение системы в некоторых границах, где повышается опасность коррозии. При этом сами границы устойчивости металла к коррозии следует предварительно определить экспериментально. Тем не менее, мониторинг состояния системы по величине E_{corr} широко используется на практике ввиду простоты измерения. Нужен лишь высокоомный вольтметр, и не требуется накладывать на исследуемый объект внешнюю поляризацию, которая может нарушить его состояние. Такой метод мониторинга может использоваться как для лабораторных испытаний, так и в полевых условиях для реальных объектов.

3.1. Экстраполяция тафелевских поляризационных кривых

Для количественного определения скорости коррозии применяют различные методики, связанные с наложением на систему внешней поляризации. Непосредственно в эксперименте ток коррозии измерить невозможно, поскольку он протекает в теле металла и не регистрируется во внешней цепи.

Традиционно для определения тока коррозии используют поляризационные кривые, снятые с малой скоростью развертки вблизи потенциала E_{corr} и построенные в полулогарифмических координатах, поскольку зависимость тока от потенциала в широком интервале имеет экспоненциальный характер (Рисунок 2) [2, 8].

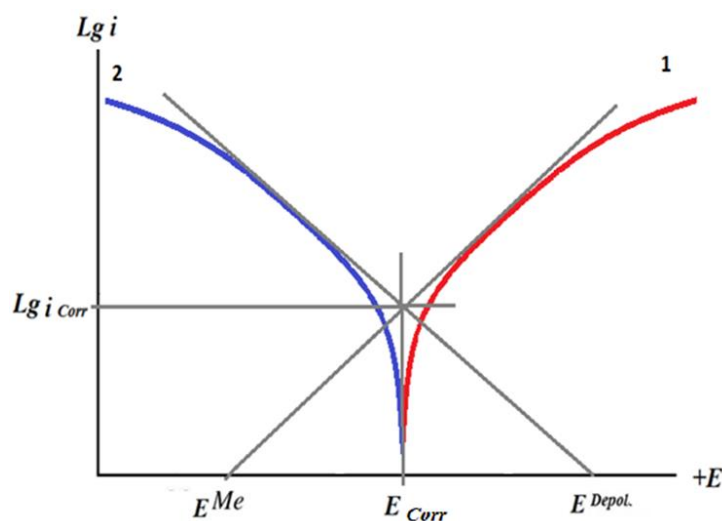


Рисунок 2. Поляризационная диаграмма коррозионного процесса в тафелевских координатах: 1 — анодная ветвь поляризационной кривой, 2 — катодная ветвь поляризационной кривой.

На этой диаграмме представлены плотности тока, регистрируемые во внешней цепи при наложении на систему внешней поляризации. В области недалеко от потенциала $E_{\text{сог}}$ регистрируемые токи снижаются и меняют знак, так как в соответствии с диаграммой Эванса происходит взаимная нейтрализация катодной и анодной парциальных реакций. На полулогарифмических осях это выглядит в виде заостренного V-образного участка. При этом его минимальное значение отображает логарифм наименьшего по модулю регистрируемого тока.

На участках катоднее и аноднее области перекрытия парциальных кривых на рисунке 1, на поляризационной кривой рисунка 2 наблюдаются прямолинейные участки, подчиняющиеся уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (6)$$

В этом уравнении для каждой из ветвей η относится к перенапряжению соответствующей реакции (отклонение от $E_{\text{Ме}}$ или E_{Depol}), i – плотность тока, a и b – константы:

$$a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log i_0, \quad b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}, \quad (7)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, α – коэффициент переноса, i_0 – ток обмена соответствующей реакции. Наклон тафелевских участков b поляризационных кривых по мере удаления от $E_{\text{сог}}$ может изменяться по разным причинам. В частности, это может быть связано с изменением природы и/или механизма электрохимической реакции [2, 3, 8], а также влиянием омического фактора.

Поскольку каждая из парциальных кривых 1 и 2 (2') на рисунке 1 подчиняется уравнению (6), следовательно, точка, где они взаимно компенсируются по токам, может быть найдена по экстраполяции прямолинейных участков поляризационной кривой в полулогарифмических координатах до их пересечения (Рисунок 2). Этот метод позволяет графически определить значения логарифма тока коррозии и $E_{\text{сог}}$.

Этот метод тафелевских кривых широко используется в коррозионных исследованиях. Однако он применим лишь в лабораторных условиях, поскольку для него требуется использовать потенциостат, обеспечивающий развертку потенциала и регистрацию тока, изменяющегося в ходе поляризации на несколько порядков (обычно от мА до долей мкА). Для получения четко выраженных прямолинейных тафелевских участков нужно обеспечить хорошую подготовку поверхности металла и равномерное распределение тока по его поверхности. На этот фактор влияет форма электрода и его расположение в ячейке относительно вспомогательного электрода⁷ и

⁷ В некоторых случаях необходимо использовать несколько вспомогательных электродов для более равномерного распределения тока на электроде, например, для поляризации двустороннего плоского образца.

электрода сравнения. Кроме того, в высокоомных средах прямолинейность участков может нарушаться из-за влияния омического фактора с ростом плотности тока. Поэтому при использовании метода тафелевских кривых для определения тока коррозии необходим определенный опыт определения границ линейных участков для построения экстраполирующих прямых.

3.2. Методы на базе измерения поляризационного сопротивления

При небольшой поляризации металла вблизи потенциала коррозии E_{corr} изменение тока суммарной поляризационной кривой 3 на рисунке 1 вблизи потенциала коррозии оказывается пропорционально сдвигу потенциала dE . На поляризационной кривой это выглядит в виде линейного участка в прямых координатах, природа которого обусловлена взаимным влиянием парциальных кривых 1 и 2 в области перекрытия. Отношение dE/dI представляет собой важный параметр процесса, называемый поляризационным сопротивлением R_{pol} .

В 50-е годы прошлого века было эмпирически обнаружено, что скорость коррозии оказывается обратно пропорциональной поляризационному сопротивлению, измерить которое экспериментально значительно легче, чем наклоны тафелевских кривых [9, 10]. Если скорость коррозии выразить через параметр I_{corr} , формально это можно представить уравнением:

$$I_{\text{corr}} = B / R_{\text{pol}}, \quad (8)$$

где B – эмпирический коэффициент пропорциональности, зависящий от коррозионной системы.

Значения коэффициента B для конкретных систем определяли различными методами, в том числе сопоставляя потери массы металла при коррозии и измеряемое значение R_{pol} [10]. В классических работах [11, 12] Штерн и Гири установили взаимосвязь кинетических параметров парциальных катодной и анодной реакций с величиной коэффициента B :

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (9)$$

где b_a и b_c – коэффициенты уравнения Тафеля (6) для анодного и катодного участка поляризационной кривой соответственно. Таким образом, если для определенной системы предварительно исследована кинетика электродных реакций, можно рассчитать значение B и измерить скорость коррозии.

Для выполнения мониторинга скорости коррозии по поляризационному сопротивлению образец металла периодически поляризуют относительно текущего

потенциала E_{corr} на малую величину (например, $dE = 10 \text{ мВ}^8$) и по возникшему току определяют R_{pol} . Затем по формуле (8) находят I_{corr} и по формулам (2) и (3) рассчитывают текущие показатели коррозии.

На данном принципе работают специализированные приборы коррозиметры [13]. Это также можно осуществить при помощи потенциостата под управлением специальной программы [14].

Данный метод поляризационного сопротивления относительно прост для реализации и почти не нарушает состояние объекта при малых dE . Нужно учитывать, что скорость коррозии, определяемая данным методом, не является точной, поскольку рассчитывается по предварительно заданной константе B , которая может значительно измениться с течением времени при изменении состояния металла. Например, для активного состояния стали обычно тафелевские коэффициенты принимают значения $b_a = 120 \text{ мВ}$ и $b_c = 120 \text{ мВ}$, что дает $B = 26 \text{ мВ}$. В пассивном состоянии коэффициент $b_a = \infty$, что вдвое увеличит коэффициент $B = 52 \text{ мВ}$ [12]. Поэтому величины скоростей коррозии, рассчитанные данным методом, нужно принимать, как оценочные. Они могут отличаться от истинных, как правило, в сторону завышения (иногда в 2 и более раз). Также для более точных результатов иногда приходится выполнять калибровку измерений по результатам гравиметрии [15]. Кроме того, нужно учитывать, что метод поляризационного сопротивления дает мгновенные значения коррозии, а гравиметрия – интегральные.

Методика на основе коррозиметра может быть использована при лабораторных испытаниях различных материалов, а также в полевых условиях. В последнем случае используют образцы-свидетели из материала исследуемого объекта, помещенные в коррозионную среду, взаимодействующую с объектом.

3.3. Модифицированный метод Мансфельда

Хотя измерение поляризационного сопротивления не представляет сложности, для мониторинга скорости коррозии этим методом необходимо предварительно определить тафелевские наклоны в отдельном эксперименте либо использовать для расчета коэффициента B их теоретические значения. Чтобы надежно определить тафелевские наклоны поляризационных кривых, требуется поляризовать объект от потенциала коррозии как в катодную, так и в анодную области, по крайней мере, на 100 мВ. Однако в отдельных случаях этого может оказаться недостаточно. Очевидно, что это воздействие на металл будет тем сильнее, чем шире границы изменения потенциала. Это может необратимо изменить его состояние и привести к протеканию реакций с компонентами раствора (и ингибиторами). Для преодоления этих проблем Ф. Мансфельд предложил модификацию метода поляризационного сопротивления,

⁸ Величина сдвига потенциала должна быть минимальна, чтобы не вызвать необратимых изменений состояния металла, но при этом достаточной, чтобы зарегистрировать возникший ток.

позволяющую в каждом отдельном измерении оперативно определять текущее значение коэффициента B . При этом отклонение потенциала от E_{corr} может не превышать 30 мВ в каждой полярности [16].

Данный метод основан на учете некоторой нелинейности поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии. Из рисунка 1 видно, что характер зависимости тока от потенциала вблизи E_{corr} (кривая 3) определяется формой парциальных поляризационных кривых анодного (кривая 1) и катодного (кривая 2) процессов в области их взаимного перекрытия. Ток для каждой парциальной кривой экспоненциально зависит от потенциала. Суммарный ток i поляризационной кривой можно выразить как зависимость от поляризации $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$ [17]:

$$i = i_{\text{corr}} \cdot \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (10)$$

Очевидно, что лишь при одинаковых кинетических параметрах парциальных реакций ($b_a = b_c$) ток суммарной поляризационной кривой будет иметь строго линейную зависимость от потенциала. Следовательно, в общем случае вблизи потенциала коррозии формируется квазилинейный участок, кривизна которого зависит от кинетики катодного и анодного процессов.

Если заменить в уравнении (10) i_{corr} , выразив его через R_{pol} , b_a и b_c из уравнений (8) и (9), получим:

$$i = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c) \cdot R_{\text{pol}}} \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (11)$$

Мансфельд предложил перегруппировать члены этого уравнения так, чтобы в правой части оказались переменная ΔE (поляризация) и неизвестные коэффициенты b_a и b_c :

$$2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{b_c}} \right) \quad (12)$$

При этом в левой части уравнения окажется плотность тока, являющаяся функцией от наложенной поляризации ΔE , и поляризационное сопротивление R_{pol} . Это сопротивление можно считать константой, поскольку его легко определить как касательную к поляризационной кривой при потенциале E_{corr} :

$$R_{\text{pol}} = dE / di \quad (13)$$

Тогда можно назначить новую функцию $Y = 2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}}$ с учетом предварительно найденного поляризационного сопротивления и построить ее зависимость от поляризации ΔE в координатах Мансфельда (Рисунок 3).

На рисунке 3 сплошной линией показана экспериментально полученная поляризационная кривая в данных координатах. Точками показаны значения, рассчитанные по (12), соответствующие указанным на рисунке кинетическим константам b_a и b_c . Очевидно, что кривизна квазилинейного участка, описываемого зависимостью $Y=f(\Delta E)$ определяется лишь значениями коэффициентов b_a и b_c , которые могут быть подобраны как исходя из теоретических предположений, так и из расчетов методами компьютерной оптимизации. В 70-е годы прошлого века, когда была предложена данная методика, последний метод не мог быть широко использован. В наше время применение компьютерной оптимизации не представляет серьезной проблемы в практике исследований. В частности, Мансфельд сообщает о разработке приложения «POLFIT» [18], которое обеспечивает необходимые вычисления для определения токов коррозии по квазилинейному участку поляризационной кривой.

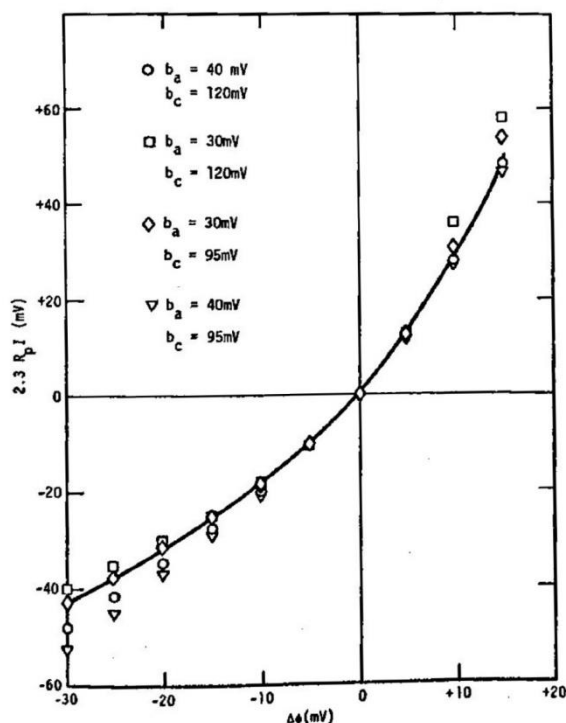


Рисунок 3. Пример поляризационной кривой в координатах Мансфельда [16].

Хотя данный метод не получил достаточного распространения при коррозионных исследованиях, в последнее время к нему возобновился интерес, в частности, для исследования коррозии арматуры в бетоне. Д. Шевцов [19] критически проанализировал теоретические допущения, принятые при выводе уравнений (9)–(11). Он показал, что хотя эти уравнения были выведены исходя из допущений о протекании катодной и анодной реакций в кинетической области на однородной поверхности металла с равномерным распределением тока, они остаются справедливыми и для коррозионных систем, где трудно обеспечить данные условия. Так же они действуют и при наличии питтинговой коррозии. Более того, катодный и/или

анодный процессы не обязательно должны обеспечиваться единственной реакцией. Поэтому коэффициенты уравнения (12) b_a и b_c должны отражать влияние всех анодных и катодных процессов, одновременно и независимо протекающих в квазилинейной области поляризационной кривой. Их следует рассматривать не в качестве истинных тафелевских наклонов, а как эффективные коэффициенты, обуславливающие характер зависимости тока и потенциала в данной области. Сравнение результатов, полученных методом Мансфельда, с результатами, полученными классическим методом поляризационного сопротивления, показали их большую точность по отношению к гравиметрическим измерениям. Например, для коррозии стальной арматуры в бетоне в условиях морской атмосферы метод поляризационного сопротивления завышает скорость коррозии в 10 раз, а по методу Мансфельда – лишь 2,3 раза [19]. Данный метод представляется перспективным и может использоваться наравне с методом поляризационного сопротивления.

3.4. Электрохимический импеданс

Метод электрохимического импеданса получил широкое применение в электрохимических и коррозионных исследованиях [20–21]. Импеданс, измеренный при потенциале коррозии, подобен измерению поляризационного сопротивления, однако поляризация образца в потенциостатическом режиме выполняется наложением гармонического переменноточкового сигнала малой амплитуды. Ответный сигнал тока также будет гармоническим и в общем случае может иметь сдвиг по фазе относительно наложенного сигнала по потенциалу. Таким образом, импеданс системы представляет собой вектор Z^* :

$$Z^* = Z \cdot \cos \varphi + j \cdot Z \cdot \sin \varphi, \quad (14)$$

здесь Z – модуль импеданса, равный отношению амплитуд переменноточковых сигналов потенциала и вызванного им тока, φ – взаимный сдвиг сигналов по фазе, j – мнимая единица.

Из (14) видно, что при отсутствии сдвига фаз импеданс соответствует поляризационному сопротивлению (13). Однако, поскольку в электрохимических системах обычно проявляются емкостные и диффузионные явления, в общем случае между сигналами тока и потенциалом возникает сдвиг фаз, величина которого зависит от частоты гармонического сигнала. Характер частотной зависимости определяется природой объекта.

Таким образом, выполнив ряд измерений импеданса на разных частотах гармонического сигнала, по полученному спектру возможно определить характер взаимодействия активных и реактивных факторов в данной электрохимической системе. Одним из способов анализа частотной зависимости импеданса является подбор эквивалентной схемы – модели, составленной из набора простых элементов (резистор, емкость, индуктивность, элемент постоянной фазы и др.), структура и

номиналы элементов которой обеспечивают идентичность модельного и экспериментального спектра импеданса. Резистивные элементы эквивалентной схемы моделируют процессы, не вызывающие сдвига фаз. Они связаны сопротивлениями ионного переноса через различные участки моделируемого электрохимического объекта, а также сопротивлением фарадеевских реакций, вызывающих коррозионные процессы. Элементы, вызывающие сдвиг фаз, моделируют различные емкостные и диффузионные процессы, связанные с накоплением и неоднородностью зарядов вблизи поверхности электрода и в объеме электролита (например, формирование двойного электрического слоя). Вычленив из данной модели элементы (сопротивления), связанные с коррозионным процессом, можно оценить скорость коррозии, применяя подходы как в методе поляризационного сопротивления. Для анализа спектров импеданса в терминах эквивалентных схем используют компьютерное моделирование на основе алгоритмов оптимизации с использованием симплекс-метода [22].

Выбор структуры и расчет номиналов элементов эквивалентной схемы по экспериментально полученным спектрам электрохимического импеданса представляет собой творческий процесс. Если формально задать какую-либо схему и получить некоторый набор значений ее элементов, их можно осмысленно интерпретировать как параметры исследуемой системы. Важно, чтобы структура модели и набор ее элементов отвечали определенному представлению о природе объекта. При этом набор элементов схемы должен быть минимизирован (с учетом их влияния на результат оптимизации), чтобы сократить число степеней свободы данной модели. Кроме того, нужно анализировать получающиеся результаты на формальную возможность принимать отдельным элементам модели полученные значения. Например, если некоторый резистивный элемент в модели при расчете принимает слишком большое значение, его можно исключить из схемы (заменить разрывом цепи). Если, напротив, получается слишком низкое сопротивление, этот элемент также следует исключить из схемы – заменить короткозамкнутым участком. Что касается элемента постоянной фазы (CPE), следует обращать внимание на его фазовый фактор n , получающийся при моделировании. В некоторых случаях для упрощения модели элемент CPE целесообразно заменить емкостью, диффузионным элементом Варбурга или резистором (либо их комбинацией) в зависимости от приближения n к значениям 1, 0,5 или 0. После оптимизации модели следует повторить расчет и проанализировать результат на адекватность.

В любом случае выбранная эквивалентная схема адекватно описывает определенный частотный диапазон спектра импеданса. Чем шире частотный диапазон, тем сложнее может потребоваться структура модели. И, напротив, можно упростить модель, рассмотрев отдельно различные частотные участки экспериментального спектра импеданса.

Хотя для обработки спектров импеданса существует множество коммерческих приложений, с учетом вышеизложенных замечаний автором была разработана специальная программа DCS (Dummy Circuits Solver), ориентированная на работу с потенциостатическим комплексом IPC-FRA. Она позволяет в автоматическом и ручном режиме обрабатывать экспериментальные спектры импеданса в терминах эквивалентных схем и обеспечивает возможность гибкого управления процессом оптимизации результатов.

Таким образом, метод импедансной спектроскопии позволяет не только оценивать интенсивность коррозионных процессов, но и дает информацию об их механизме. Значительный объем информации о методах импедансной спектроскопии и анализа ее результатов не позволяет детально рассмотреть их в данной публикации. Применительно к процессам коррозии они даны, например, в [23–24].

В заключение стоит отметить, что, хотя электрохимический импеданс и измерение поляризационного сопротивления постоянным током во многом подобны (оба метода базируются на наложении небольшой поляризации образца относительно $E_{\text{сорт}}$ и регистрации токового отклика), для импеданса представляется возможным сразу учесть долю токов, не участвующих в фарадеевской реакции, вызывающей коррозию, и затрачиваемых на заряд емкостных структур объекта. Кроме того, при обработке спектров импеданса легко вычленяется омический фактор, связанный с электролитом, и способный завязать поляризационное сопротивление, измеряемое постоянным током.

4. Разработка программного обеспечения для мониторинга коррозии

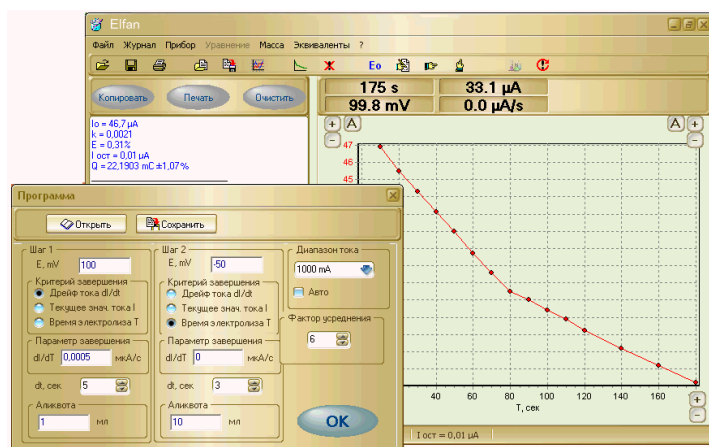
Современные электрохимические комплексы обеспечивают компьютерную регистрацию результатов эксперимента. Для их обработки и расчета показателей коррозии созданы специализированные программы, например, [25, 26]. Автором также было разработано программное обеспечение для обработки результатов вышеописанных методик. Эти программные пакеты для операционной системы Windows созданы с учетом формата данных и системы команд потенциостатов серии IPC [27]. Ряд таких программ упоминался ранее. Ниже будут более подробно рассмотрены две программы.

4.1. Программа CorrMeter

Программный пакет CorrMeter (Рисунок 4Б) позволяет реализовать на серийном потенциостате IPC режим работы коррозиметра, как описано в разделе 3.2. Измерительная ячейка может быть двух- или трехэлектродной. В опциях настройки программы задаются временные интервалы, управляющие периодичностью и длительностью включения поляризации, величиной сдвига потенциала dE , константами для материала исследуемого электрода, необходимыми для уравнений (2) и (3), и площадью поверхности электрода. Программа управляет работой

потенциостата, обеспечивая периодическую регистрацию потенциала коррозии и выполняет расчет поляризационного сопротивления R_{pol} после кратковременного наложения поляризации ΔE и измерения тока ΔI . По значению R_{pol} вычисляются массовые и толщинные показатели скорости коррозии с учетом встроенной в программу базы констант для различных металлов. Результаты отображаются графически на экране компьютера и сохраняются в файлах, что позволяет исследовать изменение коррозионной ситуации во времени.

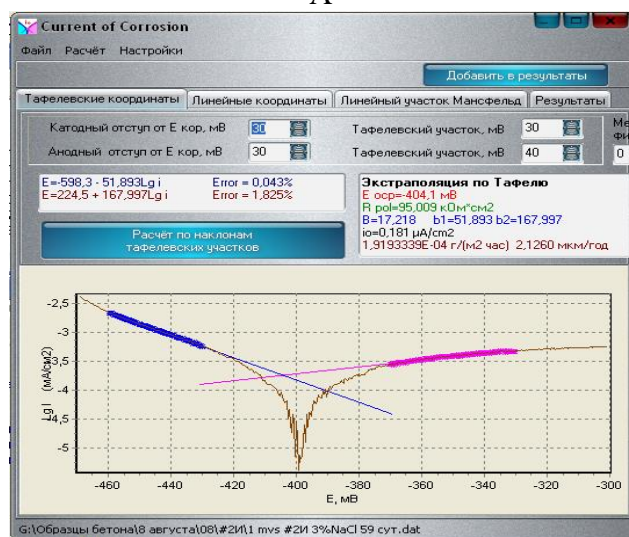
Подробное описание программы CorrMeter и примеры ее работы даны в [14].



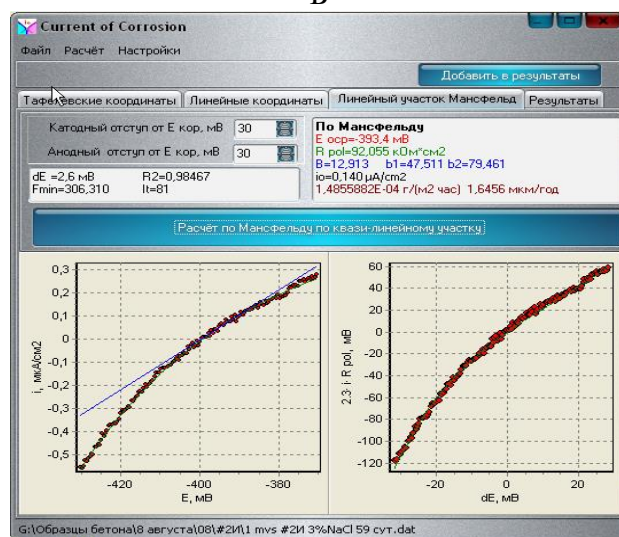
А



Б



В



Г

Рисунок 4. Интерфейс программ: А – Elfan; Б – CorrMeter; В, Г – CurrCorr.

4.2. Программа CurrCorr

Программа CurrCorr разработана для расчета тока коррозии из файлов поляризационных кривых, экспериментально полученных на потенциостатах серии ИРС, однако может использоваться и с другими приборами при соответствующем

согласовании формата файлов. В программе предусмотрено три независимых метода определения $I_{\text{сог}}$:

1. По экстраполяции тафелевских кривых.
2. По линейному поляризационному сопротивлению.
3. По методу Мансфелда.

Из рассчитанных значений $I_{\text{сог}}$ определяются массовые и толщинные показатели скорости коррозии. Для всех трех методов используется общий блок программы, алгоритм которого базируется на уравнениях (2) и (3) с возможностью редактирования констант для каждого металла.

Первый модуль, основанный на экстраполяции тафелевских кривых, обеспечивает представление данных в виде графика в полулогарифмических осях (Рисунок 4В). В отличие от подобных программ [25], не предусмотрено автоматическое выделение линейных участков графика, поскольку во многих случаях это может привести к ошибке. При помощи настроек пользователь задает границы потенциалов тафелевских линейных участков отдельно для катодной и анодной ветви поляризационной кривой. В этих заданных границах для каждого участка по экспериментальным точкам рассчитываются коэффициенты уравнения линейной регрессии вида:

$$E_c = a_c + b_c \cdot \log i \quad (15)$$

$$E_a = a_a + b_a \cdot \log i \quad (16)$$

В программе рассчитываются уровень погрешности между экспериментальными точками и аппроксимирующими прямыми, которые визуализируются на фоне экспериментальных значений. Это позволяет оценить корректность выбранных границ участков и при необходимости их скорректировать.

При сравнении выражений (15) и (16) с уравнением Тафеля (6), очевидно, что они отличаются использованием абсолютных потенциалов E_c и E_a вместо перенапряжения η . Это, соответственно, влияет на величины a_c и a_a . При этом коэффициенты b_c и b_a соответствуют тафелевским наклонам ветвей кривой.

Точка пересечения аппроксимирующих прямых в соответствии с рисунком 2 позволяет определить $E_{\text{сог}}$ и $\log i_{\text{сог}}$:

$$\log i_{\text{сог}} = \frac{b_a - b_c}{a_c - a_a} \quad (17)$$

$$E_{\text{сог}} = b + a_c \log i_{\text{сог}} \quad (18)$$

По значениям $i_{\text{сог}}$ в общем блоке программы определяются массовые и толщинные показатели коррозии. Величины b_a и b_c с помощью уравнений (8) и (9) используются для расчета коэффициента Штерна-Гири B , который позволяет

рассчитать R_{pol} по формуле (8). Эти значения могут быть использованы для расчета и сопоставления с другими методами.

Второй модуль программы позволяет определить наклон линейного участка поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии в заданных пользователем границах. Уравнение линейной регрессии в данном случае имеет вид:

$$E = E_{\text{corr}} + R_{\text{pol}} \cdot i \quad (19)$$

Как и в предыдущем методе, аппроксимирующая прямая отображается на фоне экспериментальных точек с расчетом погрешности аппроксимации. По величине найденного сопротивления R_{pol} и введенного пользователем коэффициента Штерна-Гири⁹ рассчитывается ток коррозии по формуле (8), который передается общему модулю для определения массовых и толщинных показателей коррозии. Кроме того, из найденного значения R_{pol} можно определить ток обмена i_0 для обратимой реакции [8], воспользовавшись формулой:

$$i_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot R_{\text{pol}}} \quad (20)$$

Третий модуль программы обеспечивает реализацию алгоритма Мансфельда, основанного на анализе кривизны квазилинейного участка поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии (Рисунок 4Г). Чтобы применить уравнение (12) экспериментальные данные поляризационной кривой нужно преобразовать, перейдя от абсолютных потенциалов E к поляризации ΔE . Для этого необходимо предварительно определить потенциал коррозии. Кроме того, нужно рассчитать величину R_{pol} , как касательную к поляризационной кривой при E_{corr} .

Таким образом, для реализации метода Мансфельда требуется предварительно определить два взаимно зависимых параметра. Если участок поляризационной кривой вблизи потенциала коррозии линейен, наклон ее и, следовательно, поляризационное сопротивление не зависят от погрешности нахождения потенциала коррозии E_{corr} . Однако в общем случае этот участок поляризационной кривой может иметь некоторую кривизну, и величина поляризационного сопротивления R_{pol} как касательная к поляризационной кривой в точке стационарного потенциала будет зависеть от погрешности определения E_{corr} . Это неизбежно отразится на результатах расчета коррозии по методу Мансфельда.

В свою очередь, погрешность определения потенциала коррозии может быть обусловлена рядом факторов. В частности, Мансфельд полагает, что она может быть вызвана омической погрешностью, особенно заметной в плохо проводящих средах [18]. По нашему мнению, значительное влияние на погрешность измерения E_{corr} может оказать систематический дисбаланс регистрирующего устройства при измерении

⁹ Могут быть использованы данные метода тафелевских кривых или метода Мансфельда.

токов и потенциалов. Поскольку токи в процессе регистрации поляризационной кривой при прохождении точки $E_{\text{сог}}$ становятся бесконечно малыми (и меняют знак), даже небольшой дисбаланс регистратора на уровне наноампер может вызвать ошибку фактического определения значения бестокового потенциала в несколько милливольт. Это, в свою очередь, может повлиять на корректность определения наклона кривой потенциал–ток при ошибочном определении $E_{\text{сог}}$.

Для преодоления этого затруднения можно усложнить уравнение (12), добавив дополнительную подбираемую переменную ξ , учитывающую возможную погрешность нахождения $E_{\text{сог}}$, независимо от причины ее возникновения. Критерием корректности данного метода будет снижение погрешности аппроксимирующей зависимости по сравнению с экспериментальными точками.

Таким образом, уравнение (12) для трех подбираемых параметров (b_a , b_c , ξ) принимает вид:

$$2,303 \cdot i \cdot R_{\text{пол}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(e^{\frac{2,3(\Delta E + \xi)}{b_a}} - e^{\frac{-2,3(\Delta E + \xi)}{b_c}} \right) \quad (21)$$

Мы провели сравнительные расчеты по уравнениям (12) и (21) для одного и того же набора экспериментальных точек, сформированного из поляризационной кривой стали (Ст3) в щелочном растворе. Вид аппроксимирующих кривых, полученных в результате оптимизации параметров уравнений, приведен на рисунке 5, а численные значения параметров в таблице 2. Из полученных результатов видно, что при использовании уравнения (21) учет дополнительного параметра ξ позволяет повысить сходимость аппроксимирующей функции с экспериментальными точками. Даже небольшая поправка $\xi = 3,6$ мВ к значению $E_{\text{сог}}$ оказывает существенное влияние на результаты определения показателей коррозии.

Таблица 2. Параметры уравнения Мансфельда и показатели коррозии, определенные с их помощью.

Уравнение	b_a , мВ/дек	b_c , мВ/дек	ξ , мВ	Коэффициент корреляции R^2	Коэффициент Штерна-Гири B	$R_{\text{пол}}$, кОм/см ²	i_{corr} , мкА/см ²
(12) два параметра	43,310	60,958	–	0,9777	10,997	251,86	0,044
(21) три параметра	32,629	57,797	3,3	0,9927	9,057	285,18	0,032

Таким образом, для решения уравнения Мансфельда численным методом в разработанной программе используется принцип многомерной оптимизации с

последовательным приближением до достижения постоянного значения погрешности ξ .

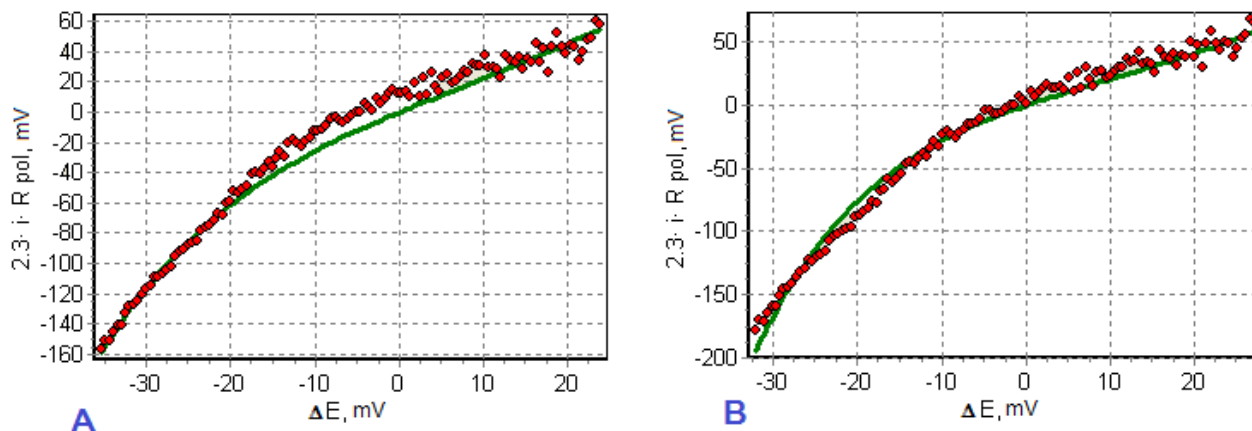


Рисунок 5. Пример оптимизации параметров функции Мансфелда. Красным показаны экспериментальные точки. Зеленая линия – результат оптимизации параметров уравнения. А – расчет для двух параметров b_a , b_c . В – расчет для трех параметров b_a , b_c , ξ .

В программе CorrCott для этого действует следующий алгоритм:

1. Перед первой итерацией задается отсутствие погрешности измерения ($\xi_0 = 0$) и при потенциале $E_{\text{сорт}}$, определенном по точке смены полярности тока при развертке рассчитывается R_{pol} , как касательная к поляризационной кривой. С учетом этих значений экспериментальные данные преобразуются как зависимость $Y = f(\Delta E)$, где $Y = 2,303 \cdot i \cdot R_{\text{pol}}$.

2. Используя алгоритмы симплекс-метода [22], программа выполняет трехфакторную оптимизацию и находит значения b_a , b_c и ξ , обеспечивающие наилучшее соответствие экспериментальным данным.

3.1. Если $|\xi_0 - \xi| > 1$ мВ, корректируется значение потенциала коррозии на величину ξ , и в этой точке повторно определяется R_{pol} . С учетом обновленного результата перестраивается зависимость $Y = f(\Delta E)$. Затем программа запоминает новое значение $\xi_0 = \xi$ и повторяет алгоритм оптимизации по пункту 2.

3.2. В противном случае, если $|\xi_0 - \xi| < 1$ мВ, процесс оптимизации завершается и по найденным значениям b_a и b_c вычисляется коэффициент Штерна-Гири B , позволяющий рассчитать показатели коррозии в общем модуле программы.

Адекватность расчета контролируется по уровню погрешности между аппроксимирующей зависимостью и экспериментальной поляризационной кривой и визуализируется на графике (Рисунок 4Г).

Пример расчета по данной программе показан в таблице 3.

Таблица 3. Результаты обработки поляризационных кривых образцов стали 08ПС, погруженных в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\% \text{NaCl}$ без и с добавкой ингибитора коррозии ИФХАН-80. Расчет по программе CurrCorr с использованием алгоритмов Тафеля и Мансфельда.

Электролит	Метод расчета	E_{corr} , мВ	b_c , мВ/дек	b_a , мВ/дек	B , мВ	I_{corr} , мкА/см ²	R_{pol} , кОм·см ²	Скорость коррозии, мкм в год
Без добавок	Тафель	–436	102,3	80,3	19,5	1,442	13,6	16,92
	Мансфельд	–436	120,0	68,0	18,9	1,687	11,2	19,79
+ 3% ИФХАН-80	Тафель	–276	61,1	90,8	15,9	0,058	273,5	0,68
	Мансфельд	–277	60,4	99,6	16,3	0,078	209,4	0,91

Из таблицы видны достаточно близкие результаты при использовании описанных методов. В последующих публикациях будут более подробно обсуждены возможности описанных методик при обработке экспериментальных данных.

Выводы

1. Приведен обзор разных методов мониторинга коррозионного состояния металла, основанных на электрохимических принципах. Из рассмотренных методов лишь измерения потенциала коррозии могут быть непосредственно реализованы в натурных условиях. Однако этот метод не позволяет получить количественные показатели скорости коррозии, а лишь оценивать переход от активного растворения к пассивации металла. Остальные методы рассчитаны на использование преимущественно в лабораторных условиях и позволяют количественно оценить скорость коррозии образца металла.
2. Сопоставлены возможности рассмотренных методов, и показано, как одни и те же показатели коррозии могут быть получены различными путями. При этом численные значения полученных показателей коррозии могут отличаться.
3. Приводится описание специализированных компьютерных программ, предназначенных для мониторинга коррозионных характеристик объектов. Данные программы были разработаны автором применительно к системе команд и формату данных потенциостатического комплекса ИРС. Однако некоторые из программ (DCS и CurrCorr), не связанные с управлением потенциостатом, могут быть использованы для обработки результатов, полученных на других приборах, при условии согласования формата данных.
4. Обсуждение результатов расчета коррозионных характеристик, полученных по различным методикам, описанным выше, будет представлено в последующих публикациях.

Список литературы:

1. O.O Joseph, S. Banjo, S.A. Afolalu and K.O. Babaremu, Global and economic effects of corrosion – An overview, *AIP Conf. Proc.*, 2022, **2437**, no. 2, 1–5. doi: [10.1063/5.0092286](https://doi.org/10.1063/5.0092286)
2. Л.И. Антропов, *Теоретическая электрохимия (учебник)*, Москва, Высшая школа, 1984, 509 с.
3. Н.Д. Томашов и Г.П. Чернова, *Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы*, Москва, Металлургия, 1986, 358 с.
4. Ф. Выдра, К. Штулик и Э. Юлакова, *Инверсионная вольтамперометрия*, Москва, Мир, 1980, 278 с.
5. К.В. Сурмелева, П.М. Зайцев, В.Э. Касаткин и Д.В. Красный, Приборы серии «Экотест» и их применение в производствах гальванотехники, *Мир гальваники*, 2010, № 3, 45–51.
6. А.Е. Кузмак, Кулонометрическая регистрация продуктов коррозии на стеклоглеродном электроде, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, **8**, № 4, 305–311.
7. U.R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*, London, Arnold, 1960, 1118 pp.
8. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий и Г.А. Цирлина, *Электрохимия*, Москва, Химия, КолосС, 2006, с. 672.
9. K.F. Bonhoeffer and W. Jena, Über das elektromotorische Verhalten von Eisen, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1951, **55**, no. 2, 151–153 (in German). doi: [10.1002/bbpc.19510550215](https://doi.org/10.1002/bbpc.19510550215)
10. R.V. Skold and T.E. Larson, Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data, *Corrosion*, 1957, **13**, no. 2, 69–72. doi: [10.5006/0010-9312-13.2.69](https://doi.org/10.5006/0010-9312-13.2.69)
11. M. Stern and A.L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, no. 1, 56–63. doi: [10.1149/1.2428496](https://doi.org/10.1149/1.2428496)
12. M. Stern, A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data, *Corrosion*, 1958, **14**, no. 9, 60–64. doi: [10.5006/0010-9312-14.9.60](https://doi.org/10.5006/0010-9312-14.9.60)
13. Н.Г. Ануфриев, Е.Е. Комарова и Н.Е. Смирнова, Универсальный коррозиметр для научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 1, 42–48.
14. Н.Г. Ануфриев и В.Э. Касаткин, Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии ИРС, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **25**, № 3, 52–62. doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6)
15. Y. Liu and R.E. Weyers, Comparison of guarded and unguarded linear polarization CCD devices with weight loss measurements, *Cem. Concr. Res.*, 2003, **33**, no. 7, 1093–1101. doi: [10.1016/S0008-8846\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00018-8)

-
16. F. Mansfeld, Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**, no. 4, 515–518. doi: [10.1149/1.2403489](https://doi.org/10.1149/1.2403489)
 17. F. Mansfeld, Determination of the corrosion current by the polarization resistance method, in: *Advances in Corrosion Science and Corrosion Protection Technology*, Eds.: M.G. Fontana and R.W. Staehle, Springer, 2012, vol. 6, 174–268.
 18. F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, no. 12, 3178–3186. doi: [10.1016/j.corsci.2005.04.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012)
 19. Д.В. Шевцов, Метод поляризационного сопротивления для оценки скорости коррозии арматурной стали в бетоне в присутствии хлоридов, дис. канд. хим. наук: 2.6.9, защищена 11.04.24, Воронеж, 2023, с. 239.
 20. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова и В.В. Елкин, *Электрохимический импеданс*, Москва, Наука, 1991, с. 328.
 21. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., Edited (University of North Carolina, Chapel Hill), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005, 596 pp.
 22. A. Schrijver, *Theory of Linear and Integer Programming*, John Wiley & Sons, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto, 1998, 484 pp.
 23. С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдриков и Б.Л. Журавлев, *Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях (учебное пособие)*, Казань, КНИТУ, 2012, с. 96.
 24. H.H. Hernández, A.M.R. Reynoso, J.C.T. González, C.O.G. Morán, J.G.M. Hernández, A.M. Ruiz, J.M. Hernández and R.O. Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, 2020, 35 pp. doi: [10.5772/intechopen.94470](https://doi.org/10.5772/intechopen.94470)
 25. R. Siva, R. Prabhakar and V. Muralidharan, Corrocal-A computer program for corrosion current density determinations from polarization experiments, *Indian J. Chem. Technol.*, 2002, **9**, 148–153.
 26. Yu.A. Puchkov, S.G. Babich, G.S. Fomin and K.N. Romanenko, A system of computer-aided methods for investigating electrochemical corrosion, *Met. Sci. Heat Treat.*, 1996, **38**, 228–231. doi: [10.1007/BF01397026](https://doi.org/10.1007/BF01397026)
 27. В.Э. Касаткин, Л.Н. Солодкова и Ю.В. Кондрашов, Потенциостаты серии IPC: практика применения в электрохимических методах исследования. Часть 1. Анализатор органических добавок «Кориан-3», *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2011, **19**, № 2, 27–34.

Electrochemical methods and computer programs for estimating the corrosion state of metal

V.E. Kasatkin

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

Abstract

Metal structures, machine parts and technological equipment can be subject to corrosion due to thermodynamic instability of some metals in contact with the external environment. This applies primarily to “ferrous metals” and manifests itself both when they are found in natural conditions and in technological environments. Therefore, it is necessary to monitor their corrosion behavior during operation and use protective measures if necessary. Among the methods of corrosion monitoring stand out methods based on the principles of electrochemistry, because the mechanism of metal corrosion in contact with electrolytes is subject to the laws of electrochemical kinetics. In this case, electrical parameters (potential, current, resistance, impedance) are measured, which makes it possible to easily accomplish this using modern microprocessor technology and create hardware-software complexes for research and control of the metal corrosion state. Among the many methods and principles of the electrochemical measurement results interpretation for the assessment of the metal corrosion state known to date, it is not always easy to choose the optimal method for a particular problem. This is especially true for professionals associated with the control of the corrosion condition of objects, but who have no fundamental electrochemical training. This review summarizes the main methods of corrosion investigation based on electrochemical measurements and shows their capabilities and the relationship of the parameters used. In addition, a description of the software developed to implement the described methods using the IPC-FRA potentiostatic system is given.

Keywords: *electrochemical methods, corrosion monitoring, polarization resistance, electrochemical impedance.*