

# Bestuderen van het initieel contact tussen organische coatings en waterige oplossingen met instantane impedantie

**i** VUB-SURF  
Benny Wouters

*Organische coatings worden veelal gebruikt voor de corrosiebescherming van metalen. Daarbij is een prangende vraag wanneer deze coatings zodanig gedegradieerd zijn dat ze niet meer voldoen om hun primaire taak te vervullen. Het falen van een organische coating begint met de opname van water. Dit water zorgt ervoor dat de coating kan gaan zwellen, en sneller ionen opneemt. Het is dus belangrijk om te weten hoe snel het water in de coating wordt geabsorbeerd.*

## ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Een belangrijke techniek om de wateropname te bestuderen is **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Deze techniek meet de impedantie op het systeem in functie van de frequentie. De meeste van deze metingen gebeuren potentiostatisch: dit wil zeggen dat de potentiaal (de spanning) wordt opgelegd en de stroom wordt gemeten. Het signaal is meestal sinusvormig, waarbij de verschillende frequenties een voor een worden opgelegd en opgemeten. Deze klassieke meting wordt hierdoor ook een single sine impedantiemeting genoemd.

Het gemeten frequentiebereik van een EIS meting bevat verschillende grootteordes, waardoor zeer veel informatie over het systeem kan worden gedetecteerd. Verschillende chemische en fysische processen, zoals (elektro-)chemische reacties, massatransport, adsorptie en absorptie hebben elk een bepaalde snelheid waaraan ze gebeuren. Door het elektrochemische systeem te meten bij verschillende frequenties, kan de invloed van elk van deze processen apart worden opgemeten. Dit geeft de kracht aan van de EIS meting.

Een impedantiemeting kan op twee verschillende manieren worden voorgesteld.

Aangezien tijdens deze meting verschillende sinussen worden aangelegd, spreken we hier over wisselspanning. Een impedantie bestaat dan ook uit twee factoren: de amplitude van de impedantie, en de faseverschuiving ten opzichte van het opgelegde signaal. Klassiek kan dit dus worden voorgesteld door een Bode plot, waar zowel de amplitude als de fase apart worden voorgesteld ten opzichte van de frequentie. Een andere manier van voorstellen is de Nyquist plot. Deze maakt gebruik van complexe getallen, wat een andere manier is om een impedantie voor te stellen. Het reëel deel en imaginair deel van de impedantie wordt dan op een grafiek voorgesteld. Hierbij verliest de data meestal wel de frequentie informatie.

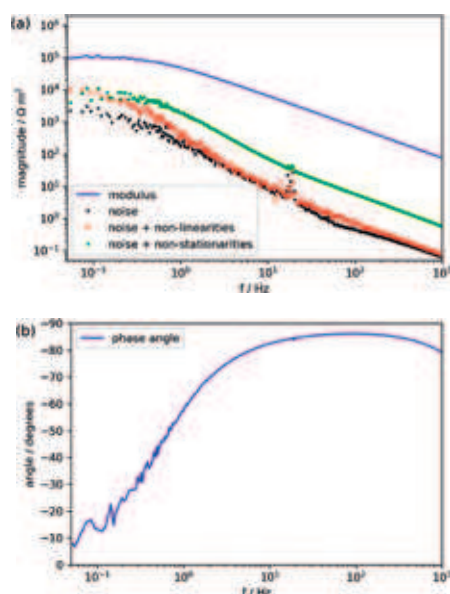
Een impedantiemeting moet aan **drie voorwaarden** voldoen: **causaliteit, lineariteit en stationariteit**. Causaliteit betekent dat het opgemeten signaal enkel de respons mag zijn van het opgelegde signaal. Een lineair systeem mag enkel een verandering in de amplitude en de fase teweeg brengen: andere vervormingen in het signaal zorgen ervoor dat het signaal ook informatie bevat bij frequenties die niet gemeten worden, dit zijn dan harmonische frequenties van het opgemeten signaal. Stationariteit betekent dat het systeem niet mag veranderen tijdens de meting.

Hoewel de voorwaarden wel worden verondersteld, is het bij een klassieke impedantiemeting niet altijd gemakkelijk om te weten of deze voorwaarden ook volledig vervuld zijn. Dit kan een groot probleem vormen: omdat de frequenties een voor een worden opgemeten, zal een verandering van het systeem tijdens de meting ervoor zorgen dat niet alle meetpunten hetzelfde systeem beschrijven. Hierdoor kan dit dus niet meer juist worden geïnterpreteerd. Afhankelijk van het frequentiebereik duurt een meting ongeveer 15 tot 60 minuten. Dit zorgt ervoor dat het niet mogelijk is om snel veranderende systemen te

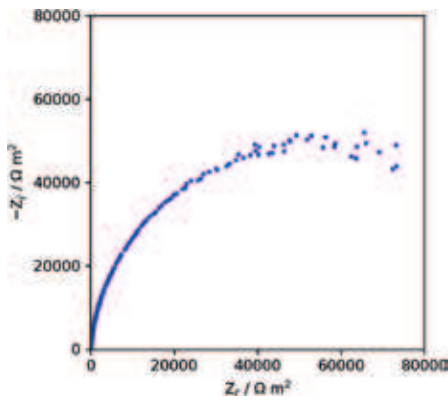
bestuderen. Dit is bijvoorbeeld het geval als een organische coating net in contact is gekomen met een waterige oplossing.

## INSTANTANE IMPEDANTIE

Een oplossing voor dit probleem komt uit een andere manier van een EIS meting uit te voeren, met de zogenaamde Odd Random Phase Electrochemical Impedance Spectroscopy (ORP-EIS). Dit is een multisine techniek, in tegenstelling tot de klassieke single sine metingen. Alle opgelegde frequenties van het spectrum worden hierbij tegelijkertijd opgemeten. Dit zorgt niet enkel voor een snellere meettijd; omdat de gemeten frequenties door een speciaal algoritme worden gekozen, is er ook meer informatie beschikbaar. Door de ruisniveaus van geëxciteerde frequenties te vergelijken met deze van niet-geëxciteerde frequenties, kan er bepaald worden of het systeem veranderd is tijdens de meting, en of het systeem lineair is bij de opgemeten frequenties. De basisvoorwaarden voor een EIS meting worden zo dus nagekeken bij elke meting.



**Figuur 2** De Bode plots van een ORP-EIS meting tonen de amplitude en de fasehoek per frequentie. De ruisniveaus duiden aan dat het systeem is veranderd tijdens de meting.

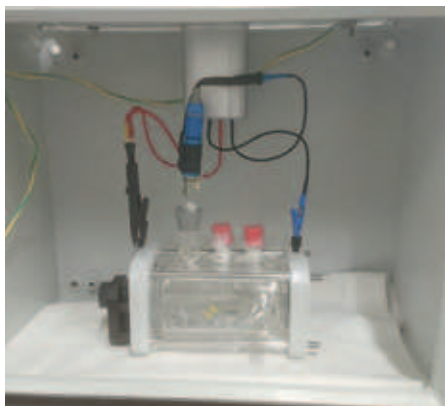


Figuur 3. Nyquist plot van de impedantiemeting getoond in Figuur 2.

Als blijkt dat het opgemeten systeem wel degelijk veranderd is, kan de meting alsnog gebruikt worden. Elke gemeten frequentie wordt namelijk gedurende de hele meting geregistreerd, waardoor de verandering van het systeem voor elke frequentie ook mee wordt gemeten. Dit signaal kan worden gemodelleerd met een som van polynomen om de verandering van de impedantie tijdens de meting te bekomen, voor elke frequentie, voor ieder moment. Dit noemen we de instantane impedantie, deze overkomt één van de grootste beperkingen voor EIS metingen.

### TOEPASSING OP ORGANISCHE COATINGS

Zoals eerder vermeld is het, door het snel veranderende systeem, niet mogelijk om het initieel contact tussen een coating en een waterige oplossing te meten met de klassieke EIS methode. De instantane impedantie methode zorgt ervoor dat deze informatie nu wel degelijk kan worden op-



Figuur 1. De opstelling voor het meten van wateropname in organische coatings, geplaatst in een Faraday kooi.

gemeten. Voor een optimale signaal-ruis verhouding gebeurt deze meting in een Faraday kooi, waarbij de coating in contact wordt gebracht met een elektrolyt in een corrosiecel. De impedantiemeting kan hierbij al gestart worden na 20 tot 40 seconden na immersie. Zie figuur 3.

De correcte meetmethode toepassen voor een meting is de eerste stap naar juiste informatie. Een tweede belangrijke stap is het correct uitvoeren van het kwantificeren van deze data. Meestal wordt hierbij een EIS spectrum gebruikt van een zogenaamd elektrisch equivalent circuit. Hierbij wordt elk chemisch en fysisch proces dat wordt opgemeten voorgesteld met een elektrische component die een gelijkaardig impedantiegedrag vertoont. Zo kan een coating bijvoorbeeld voorgesteld worden door een parallelschakeling van een weerstand en een condensator: door de lage geleidbaarheid van een coating fungeert een coating bij hoge frequenties als een capaciteit, en pas bij lage frequenties wordt de weerstand ervan het dominerende signaal. Deze twee fenomenen – de weerstand en de capaciteit van de coating – vormen de basis voor de analyse van een dergelijke meting.

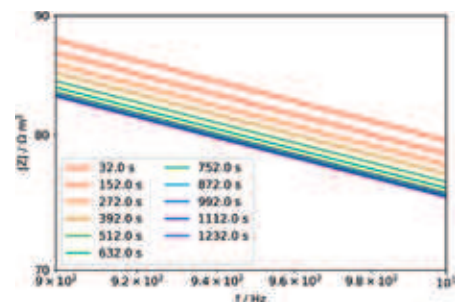
De complexe chemie van een organische coating betekent dat deze elektrische voorstelling niet altijd klopt, door imperfecties in de coating reageert deze niet als een ideale condensator bij hoge frequenties. Dit elektrische element wordt dan vervangen door een zogenaamd Constant Phase Element (CPE). Dit is vergelijkbaar met een condensator, maar heeft een fase-draaiing die niet exact  $-90^\circ$  is, maar zich meestal tussen  $-75^\circ$  en  $-90^\circ$  bevindt.

Het probleem dat zich hierbij stelt is als we de wateropname willen berekenen aan de hand van de opgemeten capaciteit van de coating. Het is namelijk niet eenvoudig om uit een CPE terug de capaciteit te halen. Een in de literatuur veel gebruikte vergelijking, de vergelijking van Brug, kan meestal niet gebruikt worden. Hier worden echter veel fouten tegen gemaakt. Er zijn complexere modellen die een organische coating meer fysisch modelleren, maar er is ook een eenvoudigere oplossing hiervoor:

Deze oplossing is om helemaal geen gebruik te maken van een elektrisch equivalent circuit, maar enkel van de impedantie die opgemeten is bij de hogere frequenties. Uit dit deel van het impedantie-spectrum kan rechtstreeks de capaciteit worden berekend. Dit is wel enkel geldig bij systemen waar enkel de coating wordt opgemeten, en geen andere processen. De capaciteit van de coating moet hierbij de enige invloed zijn op de impedantie in dit frequentiebereik.

### INITIËLE WATEROPNAME IN ORGANISCHE COATINGS

De opgemeten capaciteit van coatings kan dan gebruikt worden om de wateropname te bepalen. Een droge coating die nog niet in contact is gekomen met water heeft enkel het polymeer als diëlektricum. Naarmate er water wordt opgenomen in de coating, verandert dit diëlektricum in een combinatie van polymeer en water; waardoor opgemeten de capaciteit verandert. Deze verandering van capaciteit kan worden omgezet naar een waterfractie, waarbij er twee mogelijke modellen worden voorgesteld: een logaritmisch model (de Brasher-Kingsbury vergelijking) of een lineair model. Bij de gemeten coatings is er al opgemerkt dat er inderdaad wateropname voorkomt gedurende de eerste 20 minuten. Deze initiële wateropname wordt niet gemeten met de klassieke EIS methode, die meestal pas 2 uur na de immersie van de coating kunnen beginnen met meten, omdat het systeem nog teveel aan het veranderen is tijdens deze periode. Dit benadrukt de noodzaak voor de instantane impedantiemeting. ■



Figuur 4. De amplitude van de instantane impedantie toont de verandering van de capaciteit van de coating tijdens de meting.