



中华人民共和国国家标准

GB/T 39482.3—2020

涂漆和未涂漆金属试样的电化学 阻抗谱(EIS) 第3部分:从模拟电解池 获得数据的处理和分析

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic
specimens—Part 3: Processing and analysis of data from dummy cells

(ISO 16773-3:2016, MOD)

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 39482《涂漆和未涂漆金属试样的电化学阻抗谱(EIS)》分为4个部分:

- 第1部分:术语和定义;
- 第2部分:数据采集;
- 第3部分:从模拟电解池获得数据的处理和分析;
- 第4部分:涂覆和未涂覆聚合物试样的谱图示例。

本部分为GB/T 39482的第3部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用ISO 16773-3:2016《涂漆和未涂漆金属试样的电化学阻抗谱(EIS) 第3部分:从模拟电解池获得数据的处理和分析》。

本部分与ISO 16773-3:2016相比结构有所调整,附录A列出了本部分与ISO 16773-3:2016的章条编号对照情况的一览表。

本部分与ISO 16773-3:2016相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录B中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本部分起草单位:中国科学院海洋研究所、中国船舶重工集团公司第七二五研究所、常州光辉新材料研究所有限公司、南方电网调峰调频发电有限公司、中海油常州涂料化工研究院有限公司、海虹老人涂料(广州)有限公司、江苏道蓬科技有限公司、青岛理工大学。

本部分主要起草人:赵霞、穆志超、李定林、王晶晶、赵绍洪、金祖权、段继周、黄彦良、武春梅、崔定伟、陈满、侯保荣、于泳、张文慧。

涂漆和未涂漆金属试样的电化学
阻抗谱(EIS) 第3部分:从模拟电解池
获得数据的处理和分析

1 范围

GB/T 39482 的本部分规定了一种用于评估高阻抗涂漆试样 EIS 试验装置的程序。为实现这一目的,采用模拟电解池来模拟高阻抗涂漆试样。基于所述的等效电路,本部分给出了采用模拟电解池提高测试方案可信度的指南,包括试验测试、曲线拟合和数据表示。

本部分适用于从模拟电解池获得的涂漆和未涂漆金属试样的 EIS 数据的处理和分析。

注:由于测试的性质,高阻抗涂漆试样的测试更容易受外界因素的电磁干扰。因此,本部分考虑使用合适的模拟电解池放入法拉第箱中来测试高阻抗试样。但是,大多数生产厂商提供了低阻抗和中阻抗范围辅助的模拟电解池,用于在相对较低阻抗范围内 EIS 试验装置的检验。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 16773-2:2016 涂漆和未涂漆金属试样的电化学阻抗谱(EIS) 第2部分:数据采集(Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens—Part 2: Collection of data)

3 模拟电解池的描述

3.1 总则

一组含有四个等效电路的装置(模拟电解池)用于检验总体的试验装置。模拟电解池应单独安装,采用 A 和 B 两种类型的等效电路(见图 1)。这四个电解池限定的电路元件数值见表 1。ISO/TR 16208 中描述了具有低阻抗值 $10\ \Omega\sim 1\ 000\ \Omega$ 的模拟电解池。

注:第 9 章中,实验室间的测试结果用于评估本方法的精密度。在实验室间测试过程中,参与实验室还测量了第五个模拟电解池,该电解池由带有未知元件数值的等效电路 B 组成。

3.2 模拟电解池元件

每个模拟电解池由电阻器和电容器组成,并且直接焊接在印刷电路板上(见图 1 和图 2)。这种电阻器和电容器的组合系统(等效电路)常被用于测试高阻抗涂漆试样。

注:由于电路 A 和 B 的总电阻很高,模拟电解池的电阻可以忽略不计。通常情况下, R_1 和 R_2 的电阻值要高于 $100\ M\Omega$,而电解池的电阻大约在 $100\ \Omega\sim 500\ \Omega$ 。因此,电解池的电阻在这种类型的 EIS 应用中影响并不明显。

四个模拟电解池中各元件数值的选择应基于以下考虑:

——模拟电解池 1 应能检验测试设备的输入电阻和电容;

——模拟电解池 2~模拟电解池 4 应具备检验评估软件和阻抗测试设备的能力,以区分电阻器/电容器组合电路的微小差别。

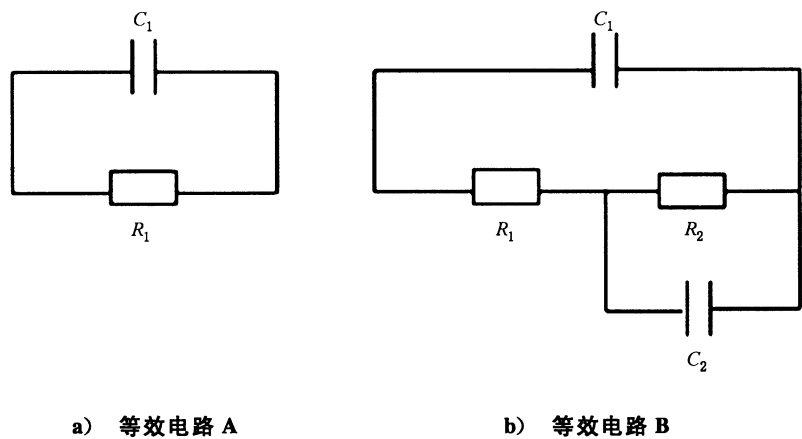


图 1 模拟电解池的等效电路

表 1 模拟电解池元件的数值

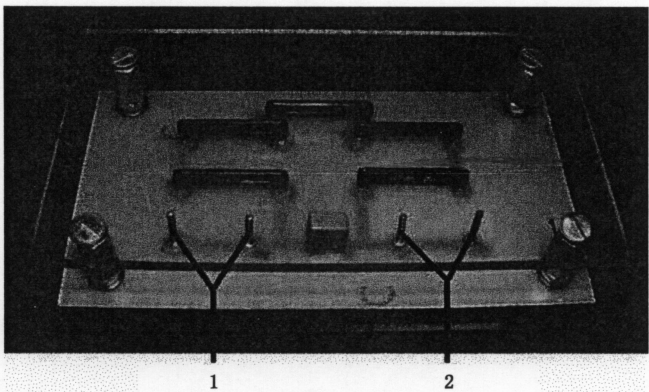
模拟电解池	电路	R_1 GΩ	R_2 GΩ	C_1 nF	C_2 nF
1	A	50	—	0.15	—
2	B	1	10	0.15	0.47
3	B	1	0.2	0.1	20
4	B	0.1	0.1	10	10

3.3 元件的精度要求

低于 $10^9\ \Omega$ 电阻器的精度要求是±2%，高于 $10^9\ \Omega$ 电阻器的精度要求是±5%。电容器的精度要求为±5%。这些规格的电阻器和电容器均可以从市场上获得。

3.4 电路描述

通常，高阻抗涂层的测试仅需要双电极装置，但是，电化学工作站能提供三电极或四电极的连接体系。为简化模拟电解池与电化学工作站的连接，每个电解池应有四个连接器（见图 2），并成对连接。为了避免印刷电路板被指印等污染，每个模拟电解池应在其上方和底部安装丙烯酸塑料板进行保护。



说明：
1,2——连接器对。

图 2 实验室间测试用的模拟电解池照片

4 步骤

为了降低电磁波干扰,所有的测试应在法拉第箱中进行。

注: 四个模拟电解池都允许合理地使用屏蔽技术(即法拉第箱),以帮助找到实验室中电磁噪声最低的位置。

在零电压的直流状态下,根据生产商推荐的恒电压模式进行测量,测试振幅为 20 mV(峰值到零点)。

以图 2 中的连接器对 1 或连接器对 2 连接电化学工作站的工作电极,另外一个连接器对连接电化学工作站的参比电极和辅助电极,构成双电极体系。

对于模拟电解池 1,推荐使用的频率范围为 5×10^{-3} Hz~ 10^3 Hz。对于模拟电解池 2~模拟电解池 4,推荐使用的频率范围为 10^{-2} Hz~ 10^4 Hz。每个单独的测试,需要 30 min~40 min,对于模拟电解池 1,则需要大约 1 h。

每个频率数量级不应少于 6 个测试点。

如果采用 20 mV 的振幅得到的测试结果不理想,则应增大振幅。

5 数据分析

采用由电化学工作站制造商提供的合适的软件,用等效电路 A 分析模拟电解池(见表 1)的测试结果。记录曲线拟合的结果、电路元件的理论数值以及所采用的激发电位。

注: 不同的制造厂家之间所给数据的曲线拟合误差有差异,因此,无法进行直接比较。

用实测和拟合的数据绘制 Bode 图。

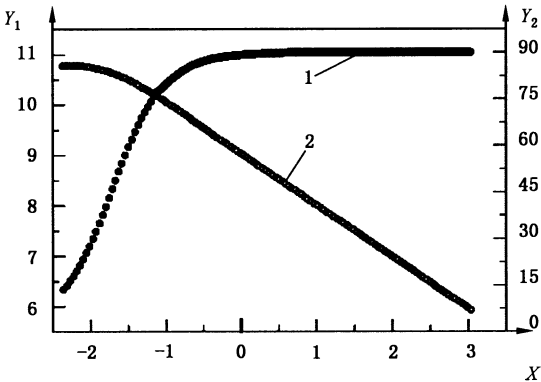
注: 虽然曲线拟合误差无法进行对比,但是根据 Bode 图可以判断测量数据的质量,尤其是在低频区域。

采用等效电路 B 重复分析电解池 2~电解池 4(见表 1)的测试结果。

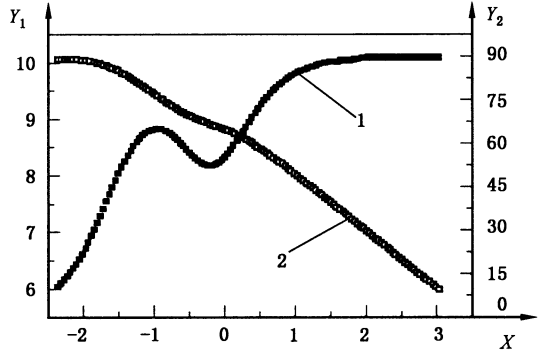
6 结果的表示

为了比对,应提供 Bode 图的测试结果。

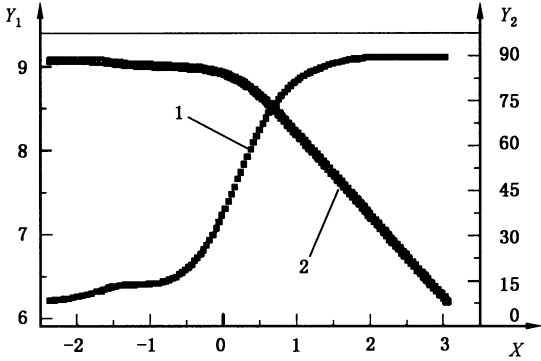
图 3 给出了采用不同模拟电解池获得的 Bode 图的形状。这些图采用拟合软件获得,能用于模拟电解池测试结果的对比。



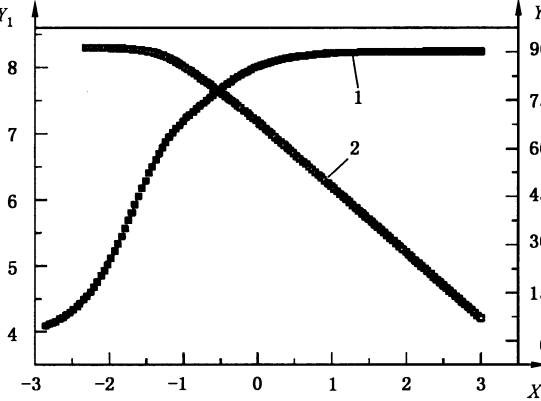
a) 电解池 1



b) 电解池 2

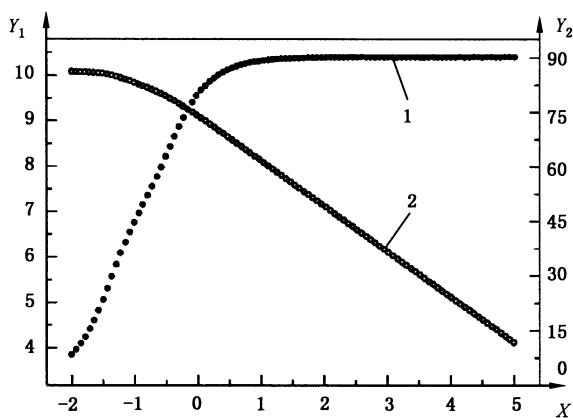


c) 电解池 3



d) 电解池 4

图 3 模拟电解池和未知电解池获得的拟合阻抗图谱中的 Bode 图



e) 电解池 5(元件的数值未知)

说明：
 X —— $\log f$ [频率 f , 单位为赫兹 (Hz)];
 Y_1 —— $\log |Z|$ [阻抗 Z , 单位为欧姆 (Ω)];
 Y_2 —— $|\phi|$ [相位角 ϕ , 单位为度 ($^\circ$)];
1 —— 相位角 ϕ ;
2 —— 阻抗 Z 。

图 3 (续)

7 测试系统的验收标准

EIS 测试系统应能测试和提取模拟电解池中电容器和电阻器的数值。电子元件拟合数据与真实数据(见表 1)之间的误差不应超过模拟电解池中元件允许的精度限值。过大的数据误差表明 EIS 测试系统存在试验问题或者系统操作错误。

注：ISO 16773-2 给出了指南。

8 试验报告

如果需要模拟电解池测试文件的试验报告,至少应包括以下信息：

- a) 完全识别模拟电解池及其元件精度所必要的全部细节；
- b) 注明本部分编号；
- c) 如果与 ISO 16773-2:2016 中 6.7.2 的规定不同,应注明状态调节和试验过程中的温度和相对湿度；
- d) 使用的试验方法包括激发条件和试验持续时间,尤其是：
 - 1) 频率范围；
 - 2) 振幅；
- e) 采用相应的等效电路与测量数据进行拟合的结果,如第 5 章所示；
- f) 与规定试验方法的任何不同之处；
- g) 试验期间观察到的任何异常现象；
- h) 试验日期。

9 重复性和再现性

为了测定高阻抗体系的精密度数据,进行了实验室间的比对试验,详细情况如下。低阻抗体系精密度数据参见 ASTM G106。

主要来自欧美国家的十四家实验室参与了实验室间的比对试验,其目的是为了评估试验程序的重复性和再现性。每个实验室采用四个模拟电解池(见表 1)和第五个含有未知元件的电解池(等效电路 B)进行测试。测试和曲线拟合后的结果如表 2~表 6 所示。

在测量值可以接受的情况下(第 7 章),发现测量值的重复性非常好,实验室测量之间的偏差优于电路元件的精度。

电解池 1~电解池 5 进行测量的再现性可以通过表 2~表 6 进行评估。可以看出,并不是每一个实验室都能用电解池 1 进行足够精确的测试。所有的实验室采用电解池 2 都没有问题。尽管大多数实验室采用电解池 3 和电解池 4 都能测出准确的数值,但是对于某些实验室来说还有一定的难度。

表 2 电解池 1 测试的再现性

实验室	R GΩ	C pF	振幅 mV	R 的误差 %	C 的误差 %	总误差 %
1	28	195	50	44.0	30.0	74.0
2	44	180	50	12.0	20.0	32.0
3	50	155	20	0.0	3.3	3.3
4	50	150	20	0.0	0.0	0.0
5	52	170	20	4.0	13.3	17.3
6	52	155	20	4.0	3.3	7.3
7	52	155	20	4.0	3.3	7.3
8	52	160	20	4.0	6.7	10.7
9	54	155	20	8.0	3.3	11.3
10	54	155	20	8.0	3.3	11.3
11	54	210	14	8.0	40.0	48.0
12	56	160	20	12.0	6.7	18.7
13	58	155	20	16.0	3.3	19.3
14	N.A. ^a	N.A. ^a	20	N.A. ^a	N.A. ^a	N.A. ^a
平均值	50.46	165.77	—			
标准 偏差	7.53	18.35				
中值	52	155				
* N.A.=Not available (暂无)						

表 3 电解池 2 测试的再现性

实验室	R_1 GΩ	C_1 nF	R_2 GΩ	C_2 nF	振幅 mV	R_1 的 误差 %	C_1 的 误差 %	总误差 %	R_2 的 误差 %	C_2 的 误差 %	总误差 %
1	1.01	0.15	10.4	0.46	14	1	0	1	4	2	6
2	0.995	0.16	10	0.48	20	0.5	7	7	0	2	2
3	1.005	0.18	10.7	0.47	20	0.5	20	21	7	0	7
4	1.01	0.155	10.6	0.465	20	1	3	4	6	1	7
5	1.005	0.15	10.7	0.46	20	0.5	0	0	7	2	9
6	1.01	0.16	10.2	0.47	20	1	7	8	2	0	2
7	1.01	0.15	10.3	0.46	20	1	0	1	3	2	5
8	1	0.15	10.4	0.465	20	0	0	0	4	1	5
9	1.01	0.155	10.4	0.47	20	1	3	4	4	0	4
10	1.01	0.15	10.5	0.46	20	1	0	1	5	2	7
11	1	0.2	10.2	0.44	20	0	33	33	2	6	8
12	1.005	0.16	10.3	0.47	20	0.5	7	7	3	0	3
13	1.09	0.18	10.2	0.4	50	9	20	29	2	15	17
14	0.87	0.18	9.1	0.45	50	13	20	33	9	4	13
平均值	1.00	0.16	10.29	0.46	—						
标准 偏差	0.04	0.02	0.40	0.02							

表 4 电解池 3 测试的再现性

实验室	R_1 GΩ	C_1 nF	R_2 GΩ	C_2 nF	振幅 mV	R_1 的 误差 %	C_1 的 误差 %	总误差 %	R_2 的 误差 %	C_2 的 误差 %	总误差 %
1	1.000	0.101	0.200	20.0	14	0	1	1	0	0	0
2	0.970	0.103	0.195	19.0	20	3	3	6	2.5	5	8
3	1.010	0.100	0.220	24.0	20	1	0	1	10	20	30
4	1.000	0.099	0.200	20.0	20	0	1	1	0	0	0
5	1.005	0.101	0.200	20.0	20	0.5	1	1	0	0	0
6	0.990	0.100	0.200	19.0	20	1	0	1	0	5	5
7	1.000	0.100	0.200	21.0	20	0	0	0	0	5	5
8	1.000	0.101	0.200	20.0	20	0	1	1	0	0	0
9	0.980	0.100	0.400	30.0	20	2	0	2	100	50	150
10	1.000	0.101	0.200	20.0	20	0	1	1	0	0	0
11	1.000	0.170	0.200	20.0	20	0	70	70	0	0	0

表 4 (续)

实验室	R_1 GΩ	C_1 nF	R_2 GΩ	C_2 nF	振幅 mV	R_1 的 误差 %	C_1 的 误差 %	总误差 %	R_2 的 误差 %	C_2 的 误差 %	总误差 %
12	1.000	0.102	0.195	21.0	20	0	2	2	2.5	5	8
13	6.000	0.120	1.200	0.5	50	500	20	520	500	98	598
14	4.000	0.110	1.000	31.0	50	300	10	310	400	55	455
平均值	1.57	0.11	0.34	20.39	—						
标准 偏差	1.51	0.02	0.33	6.90							

表 5 电解池 4 测试的再现性

实验室	R_1 GΩ	C_1 nF	R_2 GΩ	C_2 nF	振幅 mV	R_1 的 误差 %	C_1 的 误差 %	总误差 %	R_2 的 误差 %	C_2 的 误差 %	总误差 %
1	0.100	10	0.1	10	14	0	0	0	0	0	0
2	0.105	9.9	0.1	10.9	20	5	1	6	0	9	9
3	0.205	11.5	0	0	20	105	15	120	100	100	200
4	0.100	9.9	0.1	9.6	20	0	1	1	0	4	4
5	0.100	9.7	0.1	9.7	20	0	3	3	0	3	3
6	0.095	9.85	0.105	9.2	20	5	1.5	6.5	5	8	13
7	0.100	9.7	0.1	9.7	20	0	3	3	0	3	3
8	0.100	10	0.1	9.5	20	0	0	0	0	5	5
9	0.100	9.7	0.1	9.7	20	0	3	3	0	3	3
10	0.100	9.7	0.1	9.6	20	0	3	2	0	4	4
11	0.105	10	0.1	10.5	20	5	0	5	0	5	5
12	N.A.*	N.A.*	N.A.*	N.A.*	20	N.A.*	N.A.*	N.A.*	N.A.*	N.A.*	N.A.*
13	0.180	10	0.19	3	50	80	0	80	90	70	160
14	0.130	9.9	0.17	4	50	30	1	31	70	60	130
平均值	0.12	9.99	0.11	8.11	—						
标准 偏差	0.03	0.47	0.04	3.43							
* N.A.=Not available (暂无)											

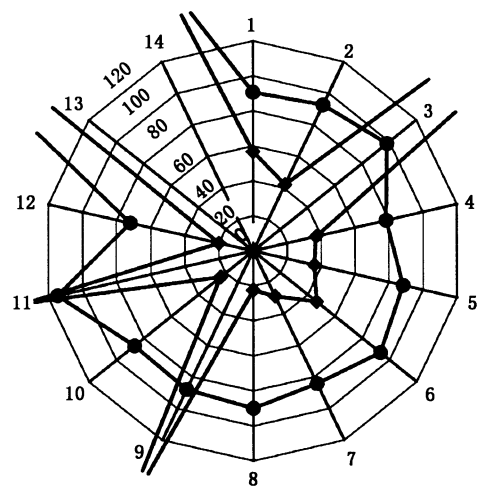
表 6 电解池 5 测试的再现性(元件的数值未知)

实验室	R_1 GΩ	C_1 nF	R_2 GΩ	C_2 nF	振幅 mV	R_1 的 误差 %	C_1 的 误差 %	总误差 %	R_2 的 误差 %	C_2 的 误差 %	总误差 %
1	7.5	0.125	5	0.43	14	50	4.2	54	33	2.4	36
2	7.5	0.125	5	0.44	20	50	4.2	54	33	4.8	38
3	4.5	0.105	10	0.24	20	10	12.5	22.5	33	42.9	76
4	7.5	0.12	5.5	0.42	20	50	0	50	27	0	26
5	7.5	0.125	5	0.42	20	50	4.2	54	33	0	33
6	7.5	0.12	4.5	0.43	20	50	0	50	40	2.4	42
7	7.5	0.12	5	0.42	20	50	0	50	33	0	33
8	5	0.125	8	0.09	20	0	4.2	4.2	6.7	79	85
9	7.5	0.12	5	0.4	20	50	0	50	33	4.8	38
10	7.5	0.12	5	0.43	20	50	0	50	33	2.4	36
11	7.5	0.13	4.5	0.36	20	50	8.3	58	40	14.3	54
12	7	0.125	5.5	0.42	20	40	4.2	44	27	0	27
13	16.5	0.15	12.5	0.09	50	230	25	255	67	79	145
14	11.5	0.15	9.5	0.07	50	130	25	155	27	83	110
平均值	8.00	0.13	6.43	0.33	—						
标准 偏差	2.90	0.01	2.53	0.14							

电解池 5 的元件数值如下：

- a) $R_1=5\text{ G}\Omega$;
- b) $C_1=0.12\text{ nF}$;
- c) $R_2=7.5\text{ G}\Omega$;
- d) $C_2=0.42\text{ nF}$ 。

对所有参与比对试验的实验室来说,采用未知数值元件的电解池 5 进行拟合,其结果的精密度明显差于其他已知元件数值的电解池（见图 4）。



说明：
坐标轴 1～坐标轴 14，每个坐标轴代表一个参与比对试验的实验室。
◆——电解池 1～电解池 4 所有测试结果误差的总和；
●——电解池 5 测试结果的总误差。

图 4 实验室间的测试结果图示说明

附 录 A
(资料性附录)

本部分与 ISO 16773-3:2016 的章条编号对照情况

表 A.1 给出了本部分与 ISO 16773-3:2016 的章条编号对照情况的一览表。

表 A.1 本部分与 ISO 16773-3:2016 的章条编号对照情况

本部分的章条编号	ISO 16773-3:2016 的章条编号
1	1
2	—
3	2
4	3
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8
附录 A	—
附录 B	—
参考文献	参考文献

附 录 B
(资料性附录)

本部分与 ISO 16773-3:2016 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分与 ISO 16773-3:2016 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本部分与 ISO 16773-3:2016 的技术性差异及原因

本部分的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了“本部分适用于从模拟电解池获得的涂漆和未涂漆金属试样的 EIS 数据的处理和分析”	符合 GB/T 1.1 中“范围”的编写要求
2	增加了第 2 章“规范性引用文件”，将国际标准参考文献中的 ISO 16773-2:2016 纳入规范性引用文件中	符合 GB/T 1.1 的编写要求
4	增加了图 2 的试验接线连接说明	进一步对电解池与电化学工作站的连接进行说明
4	增加了数据点的数量要求	明确数据点的数量要求，使标准技术内容更完善

参 考 文 献

- [1] ISO/TR 16208 Corrosion of metals and alloys—Test method for corrosion of materials by electrochemical impedance measurements
 - [2] ASTM G106 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
涂漆和未涂漆金属试样的电化学
阻抗谱(EIS) 第3部分:从模拟电解池
获得数据的处理和分析

GB/T 39482.3—2020

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 28 千字
2020年11月第一版 2020年11月第一次印刷

*

书号: 155066·1-66033 定价 21.00 元



GB/T 39482.3-2020

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

打印日期: 2020年12月9日



库七七 www.kqqw.com 提供下载