

УДК 620.193

МЕТОДИКА І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ**Ю.Й. Стрілецький**

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел.(8-03422)424-30, e-mail: momental@rambler.ru

Рассмотрены основные математические зависимости и методика определения скорости коррозии с помощью метода линейного поляризационного сопротивления. Приведена структурная схема коррозиметра, работающего по методу линейного поляризационного сопротивления с двумя электродами и компенсацией сопротивления электролита. Описан алгоритм работы устройства.

There are considered formulas and principles of determination of corrosion rate by Linear Polarization Resistance method (LPR). The structure flowchart of LPR based corrosion rate meter with two electrodes and IP compensation are showed. Also operative algorithm of this devices is showed.

Для контролю швидкості корозійних процесів використовують різні методи. Найпростіший метод базується на вимірюванні швидкості корозії за втратою маси зрізця, що виготовлений із того ж матеріалу і знаходяться в таких умовах, що й досліджуваний об'єкт. Після очистки зрізця і його зважування втрату маси зрізця переводять в усереднений показник швидкості корозії в мм за рік. Такі дослідження проводять протягом тривалого часу, затрачаючи місяці, а інколи й роки.

Більшу оперативність забезпечують методи, що основані на визначенні кінетики електрохімічної реакції. До таких методів відносять методи лінійної поляризації, поляризаційних кривих, електрохімічної імпедансної спектроскопії і електрохімічного шуму. Вказані методи дають можливість визначати різні параметри електрохімічної реакції, що супроводжують процес корозії.

Втрату матеріалу в процесі корозії як основний параметр корозії описує закон Фарадея. Згідно закону Фарадея кількість речовини m , що прореагувала на електроді при протіканні через нього постійного струму пропорційна цьому струму і часу експозиції, визначаються так [1]:

$$m = \frac{MIt}{Z_{Me}F}, \quad (1)$$

де M – молекулярна маса металу електроду; I – струм, що протікав через електроліт; t – час

експозиції; Z_{Me} – валентність металу електроду; F – стала Фарадея, що дорівнює 96485 Кл/моль.

Якщо поділити цю кількість речовини на час експозиції і площу поверхні, то отримають такий вираз для питомої швидкості корозії r .

$$r = \frac{m}{tS} = \frac{Mi_{KOP}}{Z_{Me}F}, \quad (2)$$

де $i_{KOP} = I/S$ – густина струму корозії.

Отже маючи густину струму корозії можна визначити кількість речовини, що втрачається з визначеної поверхні контрольованого об'єкту за певний проміжок часу.

Стерн і Гірі представили таку залежність між струмом корозії і поляризаційним опором[2]:

$$i_{KOP} = \frac{B}{SR_{пол}}, \quad (3)$$

де B – константа з розмірністю мВ; S – площа поверхні електродів в $см^2$.

Константа B теоретично визначається із співвідношення[2]:

$$B = \frac{|\beta_a \beta_c|}{|\beta_a| + |\beta_c|}, \quad (4)$$

де β_a , β_c – нахил анодної і катодної кривої Тафеля. Для кожної електрохімічної системи

значення B буде індивідуальним. На практиці цей коефіцієнт можна визначити після тривалої експозиції шляхом зважування.

Якщо прийняти параметри S та B як відомі, то струм корозії можна визначити за величиною поляризаційного опору [2]. Для визначення поляризаційного опору використовують метод лінійної поляризації і метод електрохімічної імпедансної спектроскопії.

Простішим є метод лінійної поляризації. За цим методом використовують закон Ома для ділянки кола, якою в даному випадку буде електрохімічна комірка (рис.1). Два однакові електроди розміщують в один електроліт. Якщо електроди з одного матеріалу і однакової площі, то вважають, що частка їх поляризаційного опору у вимірюваному поляризаційному опорі є однаковою.

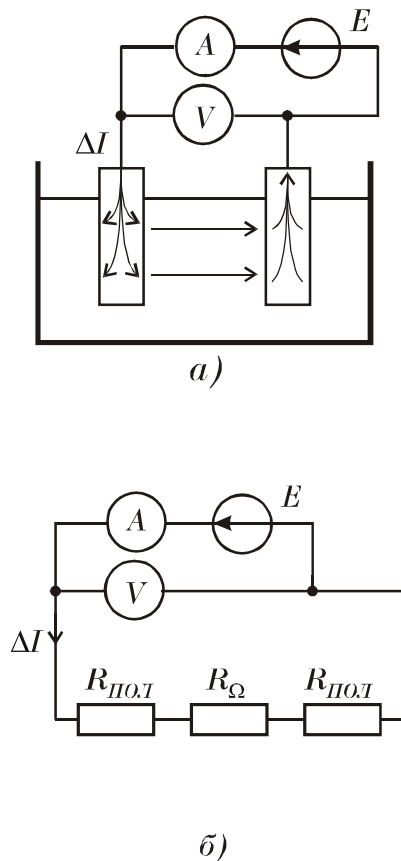


Рисунок 1- Схема поляризації досліджуваних електродів

Поляризаційний опір визначають за такою формулою:

$$R_{пол} = \frac{\Delta E_{пол}}{\Delta I_{пол}}$$

При відсутності зовнішнього струму в колі електродів їх різниця потенціалів наближається до напруги корозії $E_{кор}$. Тому, залишаючи зовнішню напругу близько напруги корозії, вимірюють струм після накладання поляризаційної напруги. Тоді

$$R_{пол} = \frac{\Delta E_{пол}}{I_{пол}} \quad (5)$$

Відомі два способи визначення $\Delta E_{пол}/I_{пол}$, а саме: потенціостатичний і гальваностатичний. При потенціостатичному способі створюють фіксовану напругу і вимірюють приріст струму, а при гальваностатичному створюють фіксований струм і визначають створену напругу. Здебільшого використовують потенціостатичний спосіб, оскільки необхідно обмежувати до 25мВ накладену напругу, щоб не порушити хід реакцій на поверхні електродів.

З схеми рис.1 видно, що окрім поляризаційних складових опору $R_{пол}$ накладений струм ΔI протікає і через електроліт, який має свій опір R_{Ω} . Чим більшим буде опір електроліту, тим більшим буде спад напруги на цьому опорі. Це призводить до появи помилки у вимірюванні приросту поляризаційної напруги.

Для усунення цієї помилки використовують два способи: спосіб відключення і спосіб змінного струму. Якщо накладену напругу вимкнути, то струм в колі миттєво зникає і відповідно зникає омична складова E_{Ω} на електродах (рис. 2). В цей момент напруга на електродах дорівнює поляризаційній напрузі. Однак через малу ємність електродів швидко зникає і поляризаційна складова, тому час, за який треба визначити напругу на електродах після вимкнення зовнішньої напруги потенціалу, має бути менший декількох мкс.

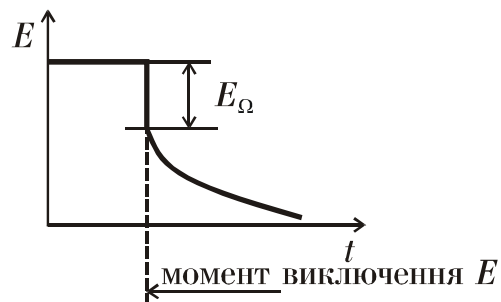


Рисунок 2- Виключення напруги поляризації

З рис. 2 видно, що напруга після вимкнення продовжує зменшуватися, отже виміряти напругу без помилки не вдається. В деяких випадках, вимірявши напругу декілька разів, можна екстраполювати до значення E_{Ω} [3].

На змінному струмі визначають реактивні характеристики електрохімічної комірки. В найпростішому випадку на поверхні електроду в електроліті утворюється поляризаційний шар, який можна представити як еквіваленту ємність, що шунтує поляризаційний опір [4]. Таким чином електрохімічна комірка в найпростішому випадку може бути замінена еквівалентною схемою (рис.3).

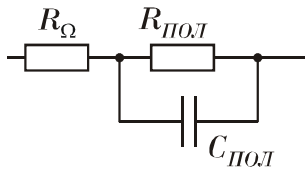


Рисунок 3 – Схема заміщення ділянок електроду в електроліті

Визначення $R_{ПОН}$ проводять на змінному чи імпульсному струмі після визначення сумарного опору кола $R_{\Sigma} = R_{\Omega} + R_{ПОН}$ на постійному струмі. Вважаючи, що на високій частоті поляризаційна ємність $C_{ПОН}$ шунтує поляризаційний опір, на змінному струмі вимірюють R_{Ω} і віднімають від R_{Σ} .

В деяких випадках на поверхні електроду утворюється два і більше поляризаційних шари. Наприклад, систему із пошкодженим ізоляційним покриттям пропонується замінити схемою, яка наведена на рис. 4 [5].

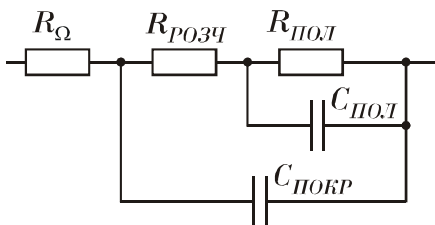


Рисунок 4 – Схема заміщення ділянки електроду вкритого ізоляційним покриттям

Визначення поляризаційного опору в цьому випадку проводять методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, аналізуючи діаграми Найквіста.

Для вимірювання швидкості корозії методом лінійної поляризації було створено пристрій, структурна схема якого наведена на рис. 5.

Пристрій працює під керуванням мікропроцесорного блоку 3. Зовнішня напруга $\Delta E_{ПОН}$ прикладається через повторювач напруги 1 до вимірювальної комірки 2. За допомогою перетворювача струм-напруга 5 струм $\Delta I_{ПОН}$, що утворився внаслідок накладання напруги $\Delta E_{ПОН}$ через повторювач 7 потрапляє в мікропроцесорний блок 3.

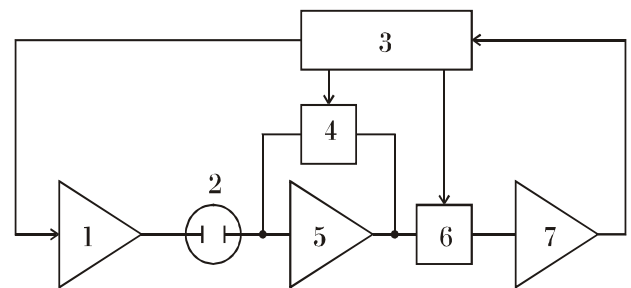


Рисунок 5 – Структурна схема корозиметра

Для виключення омичної складової R_{Ω} поляризаційного опору $R_{ПОН}$ і зміни діапазону вимірювання використовуються блоки ключів 4 та 6. Перед початком вимірювання пристрій визначає врівноважений потенціал на електродах комірки 2. Врівноваженим потенціал вважається через відсутність струму між коміркою і зовнішнім джерелом напруги. До комірки прикладається додатній приріст напруги $\Delta E_{ПОН}$. Через 30с експозиції визначається приріст струму комірки. Далі прикладається від'ємний приріст напруги і через 30с визначається від'ємний приріст струму комірки. За відомою напругою приросту і вимірним струмом визначається поляризаційний опір.

При використанні електродів із визначеною площею поверхні за результатами вимірювання поляризаційного опору можна знайти швидкість корозії в мм за рік.

Результати вимірювання записуються у енергонезалежну пам'ять. Оскільки вимірювання проходять на протязі 1хв, то мінімальна періодичність вимірювань 2хв, а максимальна – 30 днів. Вимірювання можуть проводитися в ручному і автоматичному режимах. В автоматичному режимі вимірювання

починаються в будь-який час протягом року, що дає можливість оптимізувати автономну роботу пристрою.

Знайдені схемотехнічні рішення дали можливість зберегти працездатність пристрою при зниженні напруги живлення до 3В. Тому пристрій в автономному виконанні може записувати дані протягом трьох місяців. Його можна використовувати в лабораторних умовах для досліджень дії інгібіторів корозії. В польових умовах пристрій може бути використаним для фіксування швидкості корозії на аварійних ділянках трубопроводу, на яких було знайдено пошкодження ізоляційного покриття.

Література

1. *Химический энциклопедический словарь.* Гл.ред. Кнунянц И.Л.– М.: Сов. энциклопедия, 1983.– 792с.

2. *Tang Luping. Calibration of the Electrochemical methods for the corrosion rate measurement of steel in concrete. Nordtest project No.1531-01. SP Swedish National Testing and Research Institute. SP Report 2002:25.*

3. *Understanding iR Compensation. Gamry Instruments. http://www.gamry.com/App_Notes/Understanding_IR_Compensation/Understanding_IR_Compensation.htm*

4. *Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия Изд.2-е, перераб. и доп. Учебник университетов и хим.технологич. специальностей вузов.- М.: Высшая школа, 1969. -512 с.*

5. *EIS on Coatings - Potentiostat Limitations. Gamry Instruments. www.gamry.com/App_Notes/EIS_Of_Coatings/EIS_Of_Coatings.htm*