

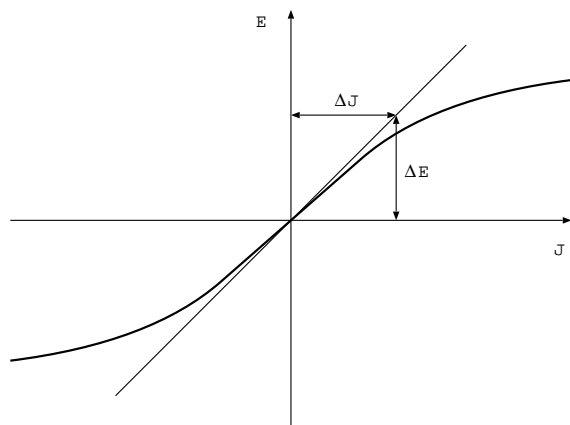
Monitorowanie szybkości korozji

Igor Skalski

skalgo@cto.gda.pl

2001 — 2016

1. Polaryzacja liniowa



Pomiar rezystancji polaryzacji polega na wyznaczeniu nachylenia krzywej polaryzacyjnej w punkcie określonym wartością potencjału korozyjnego (gdzie: $J = 0$)

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta J} = \left(\frac{\partial E}{\partial J} \right)_{\Delta E \rightarrow 0}$$

Szybkość korozji wyrażona gęstością prądu korozyjnego, w warunkach potencjału korozyjnego jest opisana równaniem Sterna – Geary’ego

$$J_{kor} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k)} = \frac{B}{R_p}$$

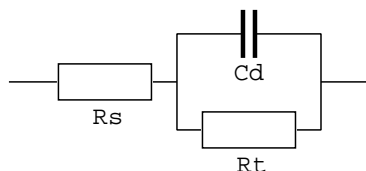
gdzie: b_a – anodowy współczynnik Tafela, b_k – katodowy współczynnik Tafela

Wartość stałej B należy wyznaczyć za pomocą osobnego badania polaryzacyjnego w większym zakresie zmiany potencjału. Można również skorzystać z danych literaturowych.

Stwierdzono, że dla większości przypadków układów korodujących wartość anodowego współczynnika Tafela b_a zawiera się pomiędzy 60 i 120 mV, a wartość współczynnika katodowego b_k jest większa od 60 mV. Przyjęcie niewłaściwych wartości współczynników, spełniających powyższe warunki spowoduje, że rzeczywista szybkość korozji znajdzie się w zakresie od -50 do +100% wartości oszacowanej.

2. Spektroskopia impedancyjna

Prosty proces korozyjny, którego szybkość jest warunkowana ograniczeniami aktywacyjnymi, może być opisany zastępczym obwodem elektrycznym, zwanym obwodem Randlessa



gdzie: R_s – rezystancja elektrolitu, R_t – rezystancja przejścia (opór przeniesienia ładunku), R_p – rezystancja polaryzacji, C_d – pojemność podwójnej warstwy dyfuzyjnej

Impedancja rezystancji jest równa tej rezystancji: $Z = R$, a impedancja pojemności jest opisana zależnością: $Z = \frac{1}{i\omega C}$, gdzie i jest jednością urojoną: $i = \sqrt{-1}$.

Impedancja równoległego połączenia rezystancji R_t i

pojemności C_d jest określona równaniem:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_t} + i\omega C$$

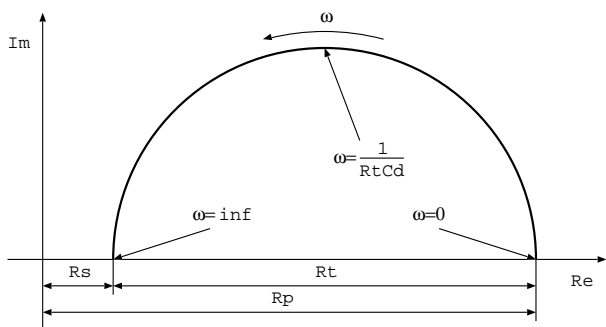
skąd

$$Z = \frac{R_t \cdot \frac{1}{i\omega C_d}}{R_t + \frac{1}{i\omega C_d}} = \frac{R_t}{1 + i\omega R_t C_d}$$

Po uwzględnieniu rezystancji R_s całkowita impedancja obwodu jest określona równaniem

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + i\omega R_t C_d}$$

Zależność impedancji tego obwodu od częstotliwości przepływającego prądu, przedstawiona na płaszczyźnie zespolonej Nyquista przedstawia się następująco

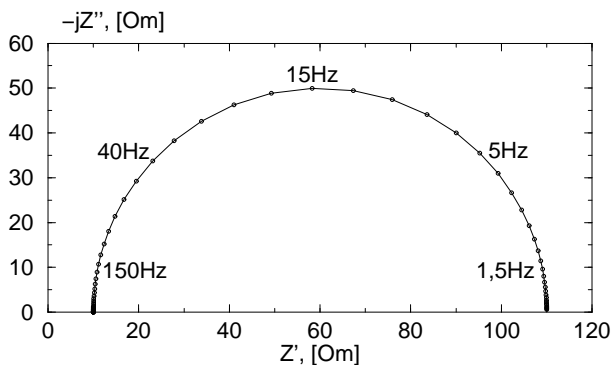


gdzie: R_s – rezystancja elektrolitu, R_t – rezystancja przejścia, R_p – rezystancja polaryzacji, C_d – pojemność podwójnej warstwy dyfuzyjnej, $\omega = 2\pi f$ – częstość (częstotliwość kąтова)

Znajomość wartości rezystancji przejścia R_t pozwala na określenie szybkości procesu korozyjnego:

$$J_{kor} = \frac{B}{R_t}$$

Na zamieszczonym poniżej rysunku przedstawiono zależność impedancji obwodu Randlessa, w którym $R_s = 10 \Omega$, $R_t = 100 \Omega$, $C = 10 \mu A$, $f = 0.1 \dots 100000 \text{ Hz}$, od częstości.



W wielu przypadkach zmierzone zależności w znacznym stopniu odbiegają od przedstawionych wyżej. Środek półokręgu leży poniżej osi wartości rzeczywistych. Powodem powyższego jest zazwyczaj rozwinięcie (porowatość) powierzchni oraz występowanie procesów dyfuzyjnych obejmujących produkty reakcji zachodzących na powierzchni elektrody.

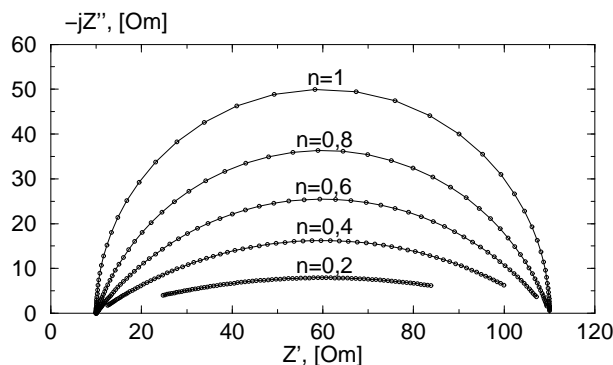
W takich sytuacjach w miejsce pojemności w obwodzie zastępczym należy umieścić element o stałym kącie fazowym CPA (ang. *constant phase angle*) którego impedancja jest określona zależnością $Z = \frac{1}{C(i\omega)^n}$ gdzie $0 < n < 1$. Dla $n = 1$ zależność element stałofazowy staje się kondensatorem (tzw. kondensatorem debayowskim).

Impedancja przedstawionego wcześniej obwodu, zawierającego element stałofazowy wprowadzony w miejsce pojemności, jest określona równaniem

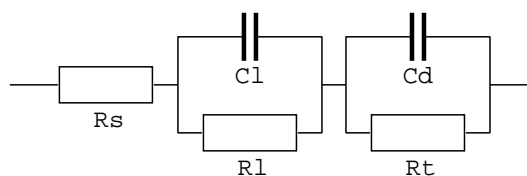
$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t C_d (i\omega)^n}$$

Na zamieszczonym poniżej rysunku przedstawiono za-

leżność impedancji obwodu od częstości dla różnych wartości n . $R_s = 10 \Omega$, $R_t = 100 \Omega$, $C = 10 \mu A$, $f = 0.1 \dots 100000 \text{ Hz}$.

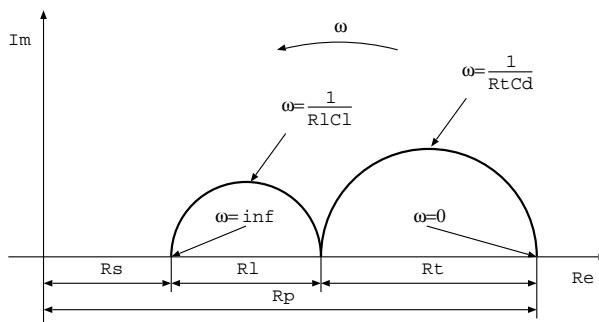


Na powierzchni elektrody korodującej zazwyczaj występują warstwy produktów korozji. Warstwy te charakteryzują się określoną pojemnością i rezystancją. Jeżeli wartości te są znaczące w porównaniu z wartościami charakteryzującymi podwójną warstwę elektryczną występującą na powierzchni metalu, elektryczny obwód zastępczy układu można przedstawić w postaci

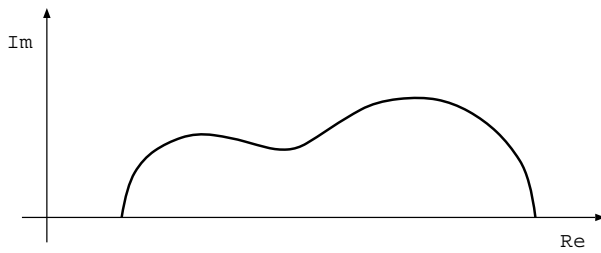


gdzie: R_t – rezystancja warstwy produktów korozji, C_t – pojemność tej warstwy

Zależność impedancji tego obwodu od częstości jest następująca



W praktyce rzadko uzyskuje się dwa półokręgi, które łatwo byłoby od siebie odseparować. W przypadku niekorzystnego stosunku wartości charakteryzujących obwód (ściślej: stałych czasowych obwodów), półokręgi nakładają się na siebie rozmywając uzyskany obraz. Sytuację taką przedstawiono na rysunku.



3. Szybkość korozji

Szybkość korozji wyrażoną ubytkiem masy z powierzchni jednostkowej oblicza się wg wzoru

$$V_c [g/(m^2 \cdot doba)] = \frac{\Delta m}{S[m^2] \cdot t[doba]}$$

Szybkość penetracji oblicza się stosując równanie

$$V_p [mm/rok] = \frac{[g/(m^2 \cdot doba)] \cdot 365}{1000 \cdot \rho[g/cm^3]}$$

Wartość szybkości korozji wyrażoną w postaci gęstości prądu korozyjnego można przeliczyć na szybkość penetracji (szybkość korozji wyrażoną w mm/rok) stosując zależność

$$V [mm/rok] = 3,26842 \cdot \frac{J_{kor} [\mu A/cm^2] \cdot M [g/mol]}{n \cdot \rho [g/m^3]}$$

dla reakcji roztwarzania żelaza

$$V_{Fe} [mm/rok] = 1,1612 \cdot 10^{-2} \cdot j_{kor} [\mu A/cm^2]$$

Obliczenie odwrotne

$$J_{kor} [\mu A/cm^2] = \frac{V [mm/rok] \cdot n \cdot \rho [g/m^3]}{3,26842 \cdot M [g/mol]}$$

gdzie: M – masa molowa, n – liczba przenoszonych ładunków elementarnych, ρ – gęstość metalu