

УДК 620.193.01

## ДВОСТУПІНЧАТИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО, Г. С. ВАСИЛЬЄВ

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"*

Проаналізовано негативний вплив поляризаційної ємності кородувальних електродів на точність визначення швидкості корозії. Імпеданс електрода внаслідок впливу осадів має аномально велику ємність (десятки тисяч  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Труднощі вимірювання поляризаційного опору  $i$ , відповідно, швидкості корозії під час гальваностатичної поляризації виникають через невизначеність моменту повного зарядження ємності, а отже, і моменту кінця вимірювання. Виведено аналітичну залежність істинного значення швидкості корозії від різних струмів поляризації під час вимірювання, яку перевірено за допомогою дослідного макета джерела постійного струму з гальваностатичною поляризацією та реєстрацією напруги поляризації на еквівалентній схемі заміщення двох-електродного корозійного давача. Отриманий двоступінчатим методом результат не залежить від поляризаційної ємності і часу перехідного процесу, тоді як час вимірювання суттєво менший, ніж час повного (98%) зарядження поляризаційної ємності, і прийнятний для корозійних вимірювань.

**Ключові слова:** швидкість корозії, поляризаційний опір, поляризаційна ємність, малоуглецева сталь, нейтральне водне середовище.

Серед електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів найпоширеніший метод лінійної поляризації або поляризаційного опору [1–3]. В літературі розглянуті як переваги, так і недоліки, пов'язані з вимірюванням ним швидкості корозії. Останні стосуються визначення меж лінійності і анодної, і катодної поляризації, внеску паралельних (спряжених) реакцій, які протікають за корозійного потенціалу, частки омичного складника під час поляризації, впливу дрейфу корозійного потенціалу, різниці початкових потенціалів кородувальних електродів та інших аспектів, що впливають на точність визначення поляризаційного опору.

Важливою проблемою під час вимірювання є вплив поляризаційної (псевдо) ємності. Особливо це стосується електродів, що кородують у нейтральних водних середовищах. За тривалої експозиції на поверхні такого електрода утворюються багатошарові плівки продуктів корозії та осадів солей жорсткості. Імпеданс електрода внаслідок впливу цих осадів має аномально велике значення ємності (десятки тисяч  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) [4]. Схему заміщення електрода можна подати як ланцюг паралельного з'єднання поляризаційних опор  $R_p$  та ємності  $C_p$  (див. рисунок). Поляризаційний опір вимірюють за гальваностатичної поляризації електрода. Після вмикання струму протікає перехідний процес, обумовлений зарядом поляризаційної ємності, та змінюється потенціал електрода.

Труднощі вимірювання поляризаційного опору  $i$ , відповідно, швидкості корозії під час гальваностатичної поляризації виникають через невизначеність моменту повного зарядження ємності, що зумовлює невизначеність моменту кінця вимірювання. Зокрема, за різних умов протікання корозії час ви-

*Контактна особа:* Г. С. ВАСИЛЬЄВ, e-mail: vassilyev@voliacable.com

мірювання може коливатися від декількох секунд до декількох годин залежно від значень поляризаційних опору і ємності.

Поляризаційну ємність електродів у водних розчинах оцінювали різні автори. Зауважено [5], що поляризаційна ємність залізного електрода після 20 діб витримки в 0,1 М NaCl за доступу повітря досягає 4200  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . За 10 днів перебування у 0,5 М NaCl + 0,1 М NaHCO<sub>3</sub> + 0,03 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наближається до 58000  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [6]. Виявлено [7], що впродовж 250 h витримки поляризаційна ємність маловуглецевої сталі знаходилась в межах 5000...12000  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  в артезіанській воді, де на металі утворюються щільні карбонатні плівки; 40000...70000  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  – у морській воді, де нарощуються товсті пухкі плівки продуктів корозії. Показано [4], що після утворення на поверхні електродів оксидних плівок ємність подвійного електричного шару збільшується від 700...1500 до 8000... 30000  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  з тривалістю експозиції від одного дня до одного року. Вперше показано [4], що зміна поляризаційної ємності спричинена фарадеївськими процесами.

Проблеми, пов'язані з впливом  $C_p$  на вимірювання поляризаційного опору, детально розглянуті раніше [5–10]. Запропоновано [6] ускладнити схему заміщення до двох RC-ланцюгів, що мають різні сталі часу. Подальше ускладнення схем заміщення і методики вимірювання пропонують автори праць [7, 8]. Таку необхідність пояснюють протіканням окисно-відновних реакцій і обмеженням транспортних процесів у шарі продуктів корозії, що виникають під час поляризації.

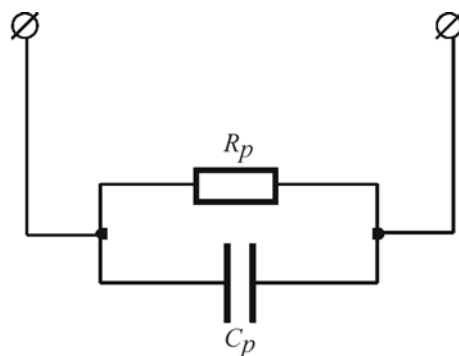
Низку праць присвячено спробам мінімізувати негативний вплив  $C_p$  на точність визначення поляризаційного опору [11, 12]. Запропоновано [11] режим форсованої поляризації, за якого під час проходження поляризувального струму вводять додаткові імпульси поляризації тієї ж полярності, але більшої амплітуди. Це скорочує час виміру і дає можливість досягти повнішої поляризації, внаслідок чого зменшується похибка вимірювань. Для подальшого збільшення точності вимірювання запропоновано [12] режим форсування перехідного процесу, пов'язаного з розрядом поляризаційної ємності.

Для промислових потреб час вимірювання є важливим фактором, що впливає на роботу систем регулювання корозійного процесу. Тому спробуємо вивести аналітичну залежність, за якою можна було б обчислити істинне значення швидкості корозії, незалежно від часу повного заряду поляризаційної ємності.

Для цього скористаємось рівнянням перехідного процесу в RC-ланцюгах з гальваностатичною поляризацією [9]:

$$u = IR_p(1 - e^{-t/R_p C_p}), \quad (1)$$

де  $u$  – напруга поляризації, що змінюється з часом;  $I$  – густина струму поляризації;  $R_p$  – граничний питомий поляризаційний опір;  $C_p$  – питома поляризаційна ємність;  $t$  – час поляризації;  $R_p C_p = \tau$  – стала часу. Тут



Еквівалентна схема заміщення кородувального електрода в розчині:  $R_p$  – поляризаційний опір;  $C_p$  – поляризаційна ємність.

Equivalent circuit of a metal-solution interface in the solution:  $R_p$  – polarization resistance;  $C_p$  – polarization capacity.

$$u = U|_{t \rightarrow \infty}; u/I = r_p; r_p = K/I_p^t; R_p = K/I_p,$$

де  $r_p$  – проміжний поляризаційний опір;  $I_p^t$  – швидкість корозії, пов’язана з цим опором;  $I_p$  – істинна швидкість корозії, пов’язана з граничним поляризаційним опором;  $K$  – коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору на швидкість корозії.

Рівняння (1) можна подати так:

$$\frac{K}{I_p^t} = R_p(1 - e^{-t/R_p C_p}) = \frac{K}{I_p}(1 - e^{-t/R_p C_p}). \quad (2)$$

Скоротимо рівняння (2) на величину  $K$  у лівій і правій частинах:

$$\frac{1}{I_p^t} = \frac{1}{I_p}(1 - e^{-t/R_p C_p}).$$

Виділимо експоненту

$$e^{-t/R_p C_p} = 1 - I_p/I_p^t \quad (3)$$

і прологарифмуємо рівняння (3):

$$-\frac{t}{R_p C_p} = \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^t}\right). \quad (4)$$

Складемо систему рівнянь для двох значень  $t_1$  і  $t_2$ :

$$\begin{cases} -\frac{t_1}{R_p C_p} = \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^{t_1}}\right); \\ -\frac{t_2}{R_p C_p} = \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^{t_2}}\right). \end{cases} \quad (5)$$

Введемо умову

$$t_2 = 2t_1. \quad (6)$$

З урахуванням умови (6) система (5) набуває вигляду

$$\begin{cases} -\frac{t_1}{R_p C_p} = \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^{t_1}}\right); \\ -\frac{2t_1}{R_p C_p} = \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^{2t_1}}\right). \end{cases} \quad (7)$$

Знайдемо  $C_p$  з першого рівняння системи (7):

$$C_p = -\frac{t_1}{\frac{K}{I_p} \ln\left(1 - \frac{I_p}{I_p^{t_1}}\right)}. \quad (8)$$

Підставимо рівняння (8) в друге рівняння системи (7):

$$-\frac{2t_1 I_p K \ln(1 - I_p/I_p^{t_1})}{R_p C_p} = \ln(1 - I_p/I_p^{2t_1}). \quad (9)$$

Після скорочень у рівнянні (9) отримаємо:

$$\frac{\ln(1 - I_p/I_p^{2t_1})}{\ln(1 - I_p/I_p^{t_1})} = 2. \quad (10)$$

Розв’яжемо рівняння (10) відносно  $I_p$ . Для цього пропотенціюємо його:

$$1 - \frac{I_p}{I_p^{t_2}} = \left(1 - \frac{I_p}{I_p^{t_1}}\right)^2,$$

$$1 - \frac{I_p}{I_p^{t_2}} = 1 - \frac{2I_p}{I_p^{t_1}} + \frac{I_p^2}{(I_p^{t_1})^2}; \quad (11)$$

перенесемо все у ліву частину рівняння (11)

$$\frac{I_p^2}{(I_p^{t_1})^2} + I_p \left( \frac{1}{I_p^{t_2}} - \frac{2}{I_p^{t_1}} \right) = 0, \quad I_p^2 + I_p \left( \frac{(I_p^{t_1})^2}{I_p^{t_2}} - \frac{2(I_p^{t_1})^2}{I_p^{t_1}} \right) = 0;$$

і за умови (6) остаточно отримаємо:

$$I_p = 2I_p^{t_1} - \frac{(I_p^{t_1})^2}{I_p^{t_2}}. \quad (12)$$

Формулу (12) перевіряли за допомогою дослідного макета джерела постійного струму (300  $\mu$ A) з гальваностатичною поляризацією та реєстрацією напруги поляризації (див. таблицю;  $u_1$  та  $u_2$ ). Еквівалентна схема заміщення двохелектродного корозійного давача така ж, як на рисунку, де  $R_p$  – сума поляризаційних опорів обох електродів,  $C_p$  – половина поляризаційної ємності кожного з електродів. Площа електродів по 6  $\text{cm}^2$ , матеріал електродів – сталь 20.

#### Визначення швидкості корозії двоступінчатим методом

$C_p$ , $\mu\text{F}$	$R_p$ , $\Omega$	$u_1$	$u_2$	$I_p^{t_1}$	$I_p^{t_2}$	$I_p^i$	$I_p^t$	$\delta$ , %	$4\tau$ , s
		mV							
2000	5120	42,9	62,5	0,035	0,024	0,019	0,0195	-2,56	41
6800	5120	28,8	46,9	0,052	0,032	0,020	0,0195	2,56	139
6800	1979	19,7	26,8	0,076	0,056	0,049	0,0505	-2,97	54
6800	1009	13,5	15,0	0,111	0,100	0,099	0,0991	-0,10	27

Для перевірки двоступінчатого методу визначення швидкості корозії значення поляризаційних ємностей вибрані для сталевих електродів, які кородують у водному середовищі [4]. Значення поляризаційного опору відповідають швидкостям корозії  $I_p$  в межах 0,02...0,1 mm/year. Напруги поляризації  $u_1$ ,  $u_2$  отримані за допомогою дослідного макета для вказаних значень  $R_p$  та  $C_p$  при  $t_1 = 17$  s,  $t_2 = 2t_1 = 34$  s. Параметри  $I_p^{t_1}$ ,  $I_p^{t_2}$  розраховували за формулою  $I_p = K/R_p$  для кожного значення  $t_1$  і  $t_2$ , відповідно. Коефіцієнт перерахунку  $K = 100 \text{ Om}\cdot\text{mm}/\text{year}$  [13];  $4\tau$  – час перехідного процесу, за який поляризаційна ємність заряджається на 98%. Значення істинної швидкості корозії  $I_p^i$  розраховували за формулою (12), використовуюючи результати вимірювання  $I_p^{t_1}$ ,  $I_p^{t_2}$  (див. таблицю), і порівнювали зі значеннями  $I_p^t$ , знайденими теоретично, як результат від ділення коефіцієнта перерахунку  $K$  на поляризаційний опір  $R_p$ .

Як видно із таблиці, відхилення значень швидкості корозії, розрахованих за формулою (12), від теоретичних не перевищує 3% для різних  $R_p$  та  $C_p$ . Таким чином, у запропонованому двохступінчатому методі визначення швидкості корозії отриманий результат не залежить від поляризаційної ємності і тривалості перехідного процесу, тоді як час вимірювання ( $t_2$ ) здебільш суттєво коротший, ніж час заряду поляризаційної ємності на 98%, і є прийнятним для корозійних вимірювань.

**РЕЗЮМЕ.** Проанализировано негативное влияние поляризационной емкости корродирующих электродов на точность определения скорости коррозии. Импеданс электрода в результате влияния осадков имеет аномально большую емкость (десятки тысяч  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Трудности измерения поляризационного сопротивления и, соответственно, скорости коррозии при гальваностатической поляризации возникают из-за неопределенности момента полного заряда емкости, а следовательно, и момента начала измерения. Выведена аналитическая зависимость истинного значения скорости коррозии от разных токов поляризации во время измерения, которую проверили с помощью опытного макета источника постоянного тока с гальваностатической поляризацией и регистрацией напряжения поляризации на эквивалентной схеме замещения двухэлектродного коррозионного датчика. Полученный двухступенчатый метод определения скорости коррозии результат не зависит от поляризационной емкости и времени переходного процесса, тогда как время измерения существенно меньше времени заряжения поляризационной емкости на 98% и приемлемо для коррозионных измерений.

**SUMMARY.** A negative influence of polarization capacity of corroding electrodes was analyzed. The electrodes impedance due to the influence of surface films has abnormal capacity values (up to thousands  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Difficulties encountered when measuring polarization resistance, and therefore the corrosion rate, are caused by uncertainty with the duration of charging (polarization) required for the transition process to reach constant values of polarization. The analytical relationship between the true corrosion rate and polarization current during measurement has been developed. The relationship was verified using the experimental setup of the direct current source with galvanostatic polarization that registered polarization voltage employing an equivalent circuit of the two-electrode corrosion transducer. The proposed two-step corrosion measurement method gives results that do not depend on polarization capacity values and on the duration of the transition process. At the same time the measurement time is significantly shorter than the time of 98% charging of the polarization capacity and is suitable for corrosion measurements.

1. Мансфелд Ф. Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Под ред. М. Фонтана, Р. Стэйл. – М.: Металлургия, 1980. – 6. – С. 259–265.
2. Залкинд Ц. И., Колотыркин Я. М. Непрерывный контроль коррозии работающего оборудования // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1981. – 8. – С. 181–216.
3. Антропов Л. И., Герасименко М. А., Герасименко Ю. С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1966. – 2, № 2. – С. 115–121.
4. Борискин А., Герасименко Ю. Поляризационная емкость корродирующих стальных электродов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. № 4: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів, 2004. – 1. – С. 41–46.
5. Prazak M. The polarization resistance method for corrosion testing // Werkstoffe und Korrosion. – 1974. – 25, № 2. – P. 104–112.
6. Azzetti N. Corrosion rate measurement by polarization resistance on hindered surfaces exhibiting pseudo-capacitance // J. Appl. Electrochemistry. – 1976. – 6. – P. 139–146.
7. Герасименко Ю. С., Кулешова Н. Ф., Король И. А. Оценка поляризационной емкости малоуглеродистой стали в нейтральных средах с помощью измерителя P5035 // Защита металлов. – 1988. – 24. – С. 887–890.
8. Като М., Кояма М. Модифицированный метод поляризационного сопротивления. Измерение поляризационного сопротивления из начальных переходных кривых при постоянном токе // Босеку гидзюцу. – 1985. – 34, № 4. – С. 215–221.
9. Ijsseling F. P. Application of electrochemical methods of corrosion rate determination to systems involving corrosion product layers // B. Corrosion J. – 1986. – 21, № 2. – P. 95–101.
10. Jones D. A., Greene M. D. Electrochemical measurement of low corrosion rates // Corrosion. – 1966. – 22, № 7. – P. 198.
11. А. с. №1790291 G 01N 27/48. Измеритель поляризационного сопротивления / Ю. С. Герасименко, И. А. Король, А. В. Борискин.
12. А. с. №1831111 G 01N 27/26. Измеритель поляризационного сопротивления / И. А. Король, А. В. Борискин, Ю. С. Герасименко.
13. Коррозионно-индикаторная установка типа УК-2 / Ю. С. Герасименко, Н. Ф. Кулешова, А. В. Борискин, В. И. Сорокин, Н. В. Федченко // Водоснабжение и санитарная техника. – 1989. – № 11. – С. 23.

Одержано 27.05.2009