



**MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTYWANIA ANOD JAKO ELEKTROD
PORÓWNAWCZYCH W POMIARACH POLARYZACJI KONSTRUKCJI
CHRONIONYCH KATODOWO**

**THE POSSIBILITY OF USE OF ANODES IN CATHODIC PROTECTION SYSTEMS
AS REFERENCE ELECTRODES IN MEASUREMENTS OF THE POLARISATION
OF CATHODICALLY PROTECTED STRUCTURES**

Jan Nowatkowski, Szczepan Malinowski, Aleksander Stankiewicz

Instytut Morski w Gdańsku
Zakład Korozji Morskiej

Słowa kluczowe: ochrona katodowa, pomiar polaryzacji, elektrody porównawcze
Keywords: cathodic protection, polarisation measurements, reference electrodes

Streszczenie

W pracy opisano sposób oceny stopnia spolaryzowania chronionej katodowo konstrukcji, oparty na pomiarze napięcia między anodą i masą konstrukcji chronionej po przerwaniu przepływu prądu w obwodzie ochrony katodowej. Omówiono wpływ dynamiki zmian potencjału konstrukcji chronionej oraz anody na wybór optymalnego momentu wykonania pomiaru. Scharakteryzowano różne materiały anodowe ze względu na odtwarzalność ich potencjału w wodzie morskiej po przerwaniu przepływu prądu.

Summary

It has been described the method of evaluation of the degree of polarisation of cathodically protected structure based on the measure of voltage between the anode and the structure to be protected after switch off the protective current. It has been also described the influence of the dynamic of the potential changes both the anode and protected structure on the choice of the optimum moment for taking the measure of voltage. It has been characterised the repeatability of potentials of various anode materials after switch off the current.

Wprowadzenie

Pomiar potencjału polaryzacji konstrukcji chronionych katodowo odbywa się z reguły z użyciem technicznych elektrod odniesienia, takich jak elektroda siarczano-miedziowa, chlorosrebrna lub cynkowa, umieszczonych w odpowiednim miejscu - zwykle w pobliżu powierzchni chronionej - na stałe lub na czas pomiaru. W wielu przypadkach konieczne jest eliminowanie błędów pomiaru, związanego z istnieniem znacznych omowych spadków napięcia w elektrolicie między elektrodą pomiarową i polaryzowaną katodowo powierzchnią konstrukcji (tzw. składowa IR). Konieczność eliminacji błędów IR występuje najczęściej przy pomiarach polaryzacji konstrukcji znajdujących się w elektrolicie o dużej rezystywności, lub w przypadku gdy powierzchnia chronionej konstrukcji jest pokryta powłoką o wysokich własnościach izolacyjnych i małej porowatości.

Zastosowanie anody jako elektrody porównawczej

Eliminację błędów IR osiąga się najczęściej przez przeprowadzenie pomiaru potencjału, tj. pomiaru napięcia między elektrodą porównawczą i konstrukcją chronioną, w momencie wyłączenia prądu ochrony katodowej. Jeżeli zachodzi konieczność stosowania takiej metodyki pomiaru, to wówczas można, przynajmniej w niektórych przypadkach, zastąpić pomiar potencjału konstrukcji z użyciem specjalnych technicznych elektrod odniesienia pomiarem napięcia między masą konstrukcji chronionej a masą anody zastosowanej w instalacji ochrony katodowej.

Napięcie mierzone między masą konstrukcji chronionej katodowo a anodą, z której płynie prąd polaryzujący tą konstrukcję, określone jest równością:

$$U_{(t)} = (E_{K(t)} - E_{A(t)}) + IR_e$$

gdzie: $U_{(t)}$ — jest mierzonym napięciem przy natężeniu prądu I ,

$E_{K(t)}$ — jest potencjałem konstrukcji polaryzowanej katodowo prądem I
(wartość względem NEK),

$E_{A(t)}$ — jest potencjałem anody polaryzowanej prądem I (wartość względem NEK),

W_{re} — jest rezystancją elektrolitycznej części obwodu ochrony katodowej (rezystancją elektrolitu między anodą a konstrukcją chronioną katodowo).

Równanie to jest w zasadzie słuszne tak dla obwodów ochrony katodowej zasilanych z zewnętrznego źródła prądu, jak i dla obwodów galwanicznej ochrony katodowej, z tym że w tym ostatnim przypadku wartość I jest zawsze równa zero.

W momencie przzerwania prądu w obwodzie ochrony (tj. po czasie t rzędu mikrosekund od chwili gdy natężenie prądu I stanie się równe zero) napięcie między konstrukcją chronioną a anodą wyniesie:

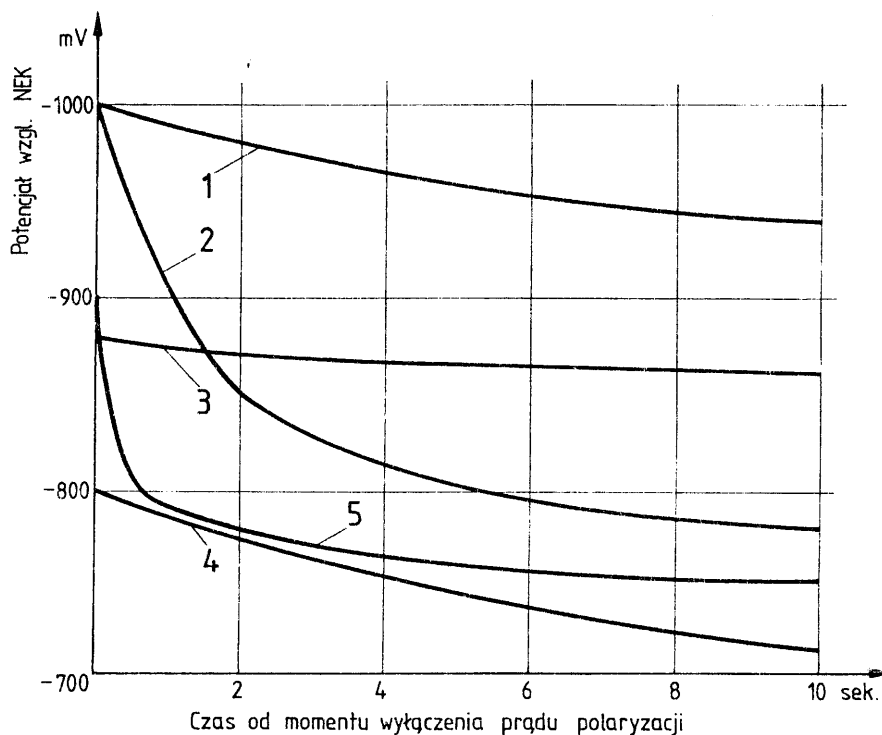
$$U_{t=0} = E_{K, t=0} - E_{A, t=0}$$

Mierzone napięcie $U_{t=0}$ jest równe (lub prawie równe) potencjałowi polaryzacji katodowej chronionej konstrukcji przy natężeniu prądu ochrony I (tj. $E_{K(t)}$) względem elektrody, która była zastosowana jako anoda w układzie ochrony katodowej. Oczywiście do określenia

wartości potencjału polaryzacji konstrukcji w skali standardowej (np. względem NEK) konieczna jest znajomość wartości $E_{A,t=0}$.

Określenie w opisany sposób potencjału polaryzacji katodowej po czasie dłuższym niż rzędu mikrosekund (np. rzędu milisekund, a nawet sekund) jest w zasadzie możliwe, nawet z niewielkim błędem jeżeli w danym przypadku wartość $E_{K(t)}$ nie ulegnie zbyt dużym zmianom w porównaniu z wartością $E_{K,t=0}$, a ponadto wartość $E_{A(t)}$ będzie znana i odtwarzalna w kolejno przeprowadzanych pomiarach.

W praktyce spotykane są różne przebiegi czasowe potencjału chronionej katodowo konstrukcji, po wyłączeniu prądu polaryzacji. Charakterystyka przebiegu takiej „depolaryzacji” zależy od wielu czynników, a między innymi od: środowiska elektrolitycznego, wartości potencjału polaryzacji konstrukcji chronionej katodowo, rodzaju i stanu powłok ochronnych na powierzchni konstrukcji. Na rys. 1 przedstawiono wybrane przebiegi czasowe potencjału różnych konstrukcji w ciągu pierwszych 10 sekund od chwili przzerwania przepływu prądu ochrony.



Rys. 1. Wybrane przykłady przebiegu czasowego potencjału chronionych katodowo konstrukcji po wyłączeniu prądu polaryzacji (konstrukcje zamurzone w wodzie morskiej: krzywe 1, 2 i 5 — dla konstrukcji niemalowanych, krzywe 3 i 4 — dla konstrukcji malowanych).

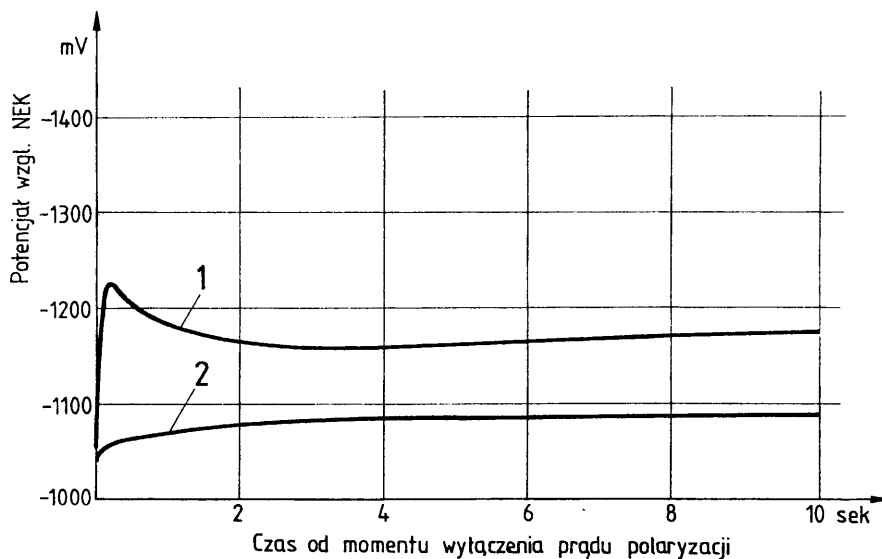
Na podstawie przedstawionych krzywych można byłoby wybrać dla każdego przypadku maksymalne wartości t , przy zastosowaniu których błąd w ocenie stanu spolaryzowania konstrukcji byłby mniejszy niż wymagana lub pożądana dokładność oceny.

Zastosowanie praktyczne metody

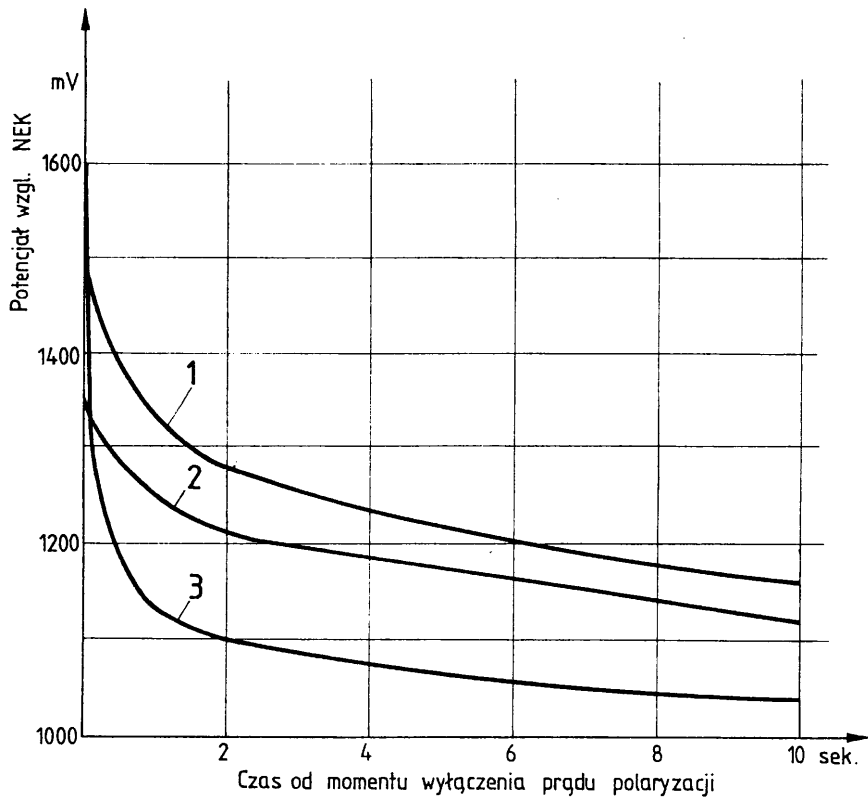
W technice ochrony katodowej zasilanej z zewnętrznego źródła prądu stosowane są anody z tytanu platynowanego, z żeliwa wysokokrzemowego z węgla grafitowanego, impregnowanego, stali i aluminium. W galwanicznej ochronie katodowej konstrukcji morskich stosuje się anody cynkowe lub aluminiowe (aktywowane indem). We wszystkich wymienionych przypadkach można by było wykorzystywać anody jako elektrody porównawcze przy pomiarze potencjału chronionej katodowo konstrukcji po przerwaniu przepływu prądu w obwodzie ochrony katodowej, a tym samym po przerwaniu przepływu prądu wypływającego z anod. Przeprowadzono pomiary przebiegów czasowych zmian potencjału elektrod, które pracowały przez pewien czas jako anody w środowisku wody morskiej przy gęstościach prądu anodowego:

- anody grafitowe i żelazokrzemowe i aluminiowe – 50 A/m^2 ,
- anody z tytanu platynowanego – 250 A/m^2 ,
- anody stalowe, cynkowe i Al-Zn-In – 10 A/m^2 .

Na rys. 2 ÷ 4 przedstawiono przebiegi czasowe potencjału badanych elektrod, w ciągu 10 sekund, po wyłączeniu prądu polaryzacji anodowej.

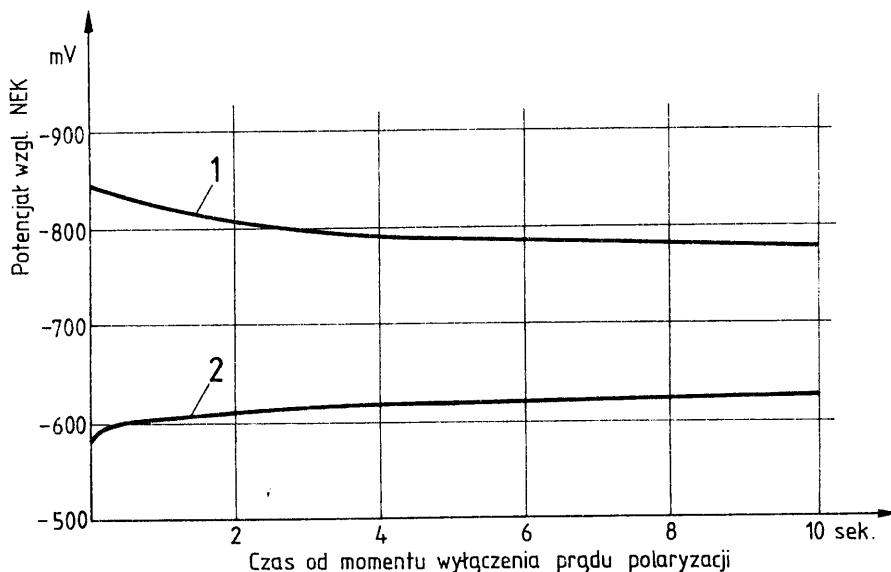


Rys.2. Przebiegi czasowe potencjału anody po rozwarciu obwodu ochrony katodowej (anody zamurzone w wodzie morskiej): krzywa 1 - dla anody ze stopu aluminium Al-Zn-In, krzywa 2 - dla anody z cynku stopowego ZnAlCd.



Rys. 3. Przebiegi czasowe potencjału anody po rozwarciu obwodu ochrony katodowej (anody zanurzone w wodzie morskiej): krzywa 1 - dla anody z tytanu platynowanego (Ti - Pt), krzywa 2 - dla anody z węgla grafitowanego impregnowanego, krzywa 3 - dla anody z żeliwa wysokokrzemowego ZrSi15Cr5.

Wartości potencjałów wymienionych anod, zastosowanych jako elektrody porównawcze, po czasach 0,1s; 1s; 5s i 10s od chwili wyłączenia przepływu prądu polaryzacji zestawiono w poniższej tabelicy. Odtwarzalność wartości potencjałów podanych w tabelicy okazała się dobra lub wystarczająca do uzyskania dokładności oceny potencjału polaryzacji chronionej katodowo konstrukcji (rozstęp wartości od 5mV do 20mV). Najmniejszą odtwarzalność mają elektrody tytan-platyna, grafit i żelazokrzem oraz anoda ze stopu Al-Zn-In.



Rys.4. Przebiegi czasowe potencjału anody po rozwarciu obwodu ochrony katodowej (anod zanurzone w wodzie morskiej): krzywa 1 - dla anody z aluminium przewodowego (Al 99,5), krzywa 2 - dla anody ze stali St3S.

Materiał anody	Potencjał względem NEK, V, po czasie t od chwili przzerwania przepływu prądu polaryzacji			
	t = 0,1s	t = 1s	t = 5s	t = 10s
Stop Al-Zn-In	1,175	1,185	1,165	1,175
Cynk stopowy ZnAlCd	1,055	1,065	1,080	1,090
Aluminium przewodowe(99,5 %)	0,840	0,825	0,790	0,780
Stal	0,590	0,600	0,620	0,625
Tytan platynowany(Ti - Pt)	1,48	1,33	1,22	1,16
Węgiel grafitowany, impregnowany	1,33	1,25	1,18	1,13
Zeliwo wysokokrzemowe ZSi15Cr5	1,30	1,13	1,07	1,04

Podsumowanie

Wykonane badania wskazują na możliwość wykorzystania w wodzie morskiej w instalacjach ochrony katodowej anod jako elektrod porównawczych. Pomiar wykonywany jest jako różnica potencjałów pomiędzy anodą a chronioną konstrukcją w ustalonym czasie od momentu rozwarcia obwodu ochronnego. Metoda sprawdzona została w instalacjach ochrony katodowej chłodnic okrętowych z anodami z platyny i platynowanego tytanu.