



**SONDA KOROZYJNA
- STARA KONCEPCJA, NOWE WYKONANIA**

**CORROSION PROBE
- AN OLD IDEA AND NEW WORKMANSHIP**

Jezmar Jankowski, Wojciech Sokólski

SPZP CORRPOL, 80-718 Gdańsk, ul. Elbląska 133A

Słowa kluczowe: sondy korozyjne, elektrody symulujące, elektrody odniesienia
Keywords: corrosion probes, coupons, reference electrode

Streszczenie

Przedstawiono budowę i charakterystykę techniczną sond korozyjnych wytwarzanych aktualnie w SPZP CORRPOL. Opisano dokładniej elementy składowe sond, tj. stacjonarną elektrodę siarczano-miedziową oraz stalowe elektrody symulujące. Przedstawiono wybrane przykładowe rozwiązania sond korozyjnych wyposażonych w jedną lub dwie elektrody symulujące o powierzchni od 1 do 20 cm². Pokazano najnowsze rozwiązania sond korozyjnych, jakie stanowią: sonda korozyjna wyposażona w pułapkę jonów miedzi oraz sonda stanowiąca połączenie czujnika rezystancyjnego z miniaturową elektrodą odniesienia.

Summary

The construction and technical characteristics of the corrosion probes made currently in SPZP CORRPOL have been presented. The component elements of the probes, thus the permanent copper/copper sulphate electrode as well as the steel coupons have been described more precisely. The chosen examples of the corrosion probes equipped with one or two steel coupons having the surface area from 1 to 20 cm² have been presented. The newest solutions of the corrosion probes have been demonstrated such as corrosion probe equipped with the copper ions trap and the corrosion probe combining the electrical resistance probe with a small reference electrode.

Wprowadzenie

Pojęcie „sonda korozyjna” oznacza w technice ochrony elektrochemicznej elektrodę odniesienia przeznaczoną do instalowania na stałe w środowisku korozyjnym wraz z jedną lub kilkoma elektrodami symulującymi zespolonymi z nią konstrukcyjnie. Obecnie elektrody symulujące wykonane są z metalu, z którego wykonana jest konstrukcja podlegająca ochronie katodowej (najczęściej ze stali węglowej). Wszystkie elektrody posiadają wyprowadzone na zewnątrz przewody elektryczne, które doprowadza się do najbliższego punktu kontrolno-pomiarowego. W ten sposób uzyskuje się zintegrowany, wielofunkcyjny element pomiarowy, który pozwala dokładniej mierzyć i analizować skuteczność ochrony elektrochemicznej różnego typu konstrukcji metalowych.

Koncepcja sondy korozyjnej w technice ochrony katodowej ma już swoją długą historię. Początki jej stosowania sięgają lat 70. ubiegłego wieku. Zebrano w tym zakresie stosunkowo bogate doświadczenia oraz opublikowano wiele prac [1-12]. Również w kraju stosowane były z powodzeniem sondy korozyjne. Namiastką takiej sondy była także płytką stalowa przeznaczona do oceny prądu wpływającego do i wypływającego z rurociągu opisana w normie BN-85/2320-01.

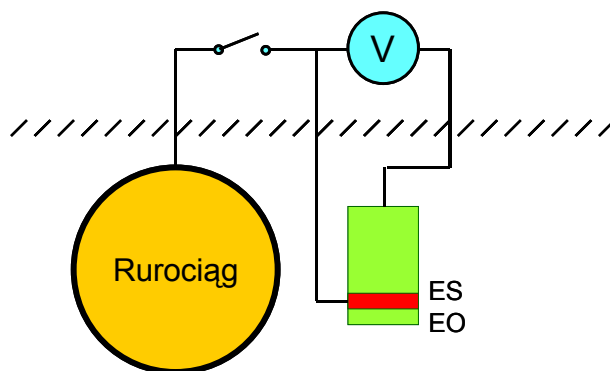
W niniejszej pracy przedstawiono aktualne rozwiązania sond korozyjnych opracowane w SPZP CORRPOL nawiązujące do dawnych koncepcji, ale różniące się pod względem wykonania.

1. Zastosowanie sondy korozyjnej

Idea sondy korozyjnej polega na tym, że symuluje ona fragment chronionej katodowo konstrukcji metalowej, a dzięki temu, że stanowi ona ściśle zdefiniowany element o określonej powierzchni i geometrii, który można włączać do ochrony i okresowo odłączać, pozwala on badać lokalne warunki ochrony katodowej znacznie dokładniej niż w przypadku dokonywania pomiarów bezpośrednio na dużej konstrukcji. W przypadku konstrukcji pokrytych powłoką izolacyjną sonda taka, a ściślej biorąc sprzężona z nią elektroda symulująca, odzwierciedla zachowanie się konstrukcji w miejscach defektów powłoki, przy czym uzyskiwana informacja dotyczy defektów o wielkości odsłoniętej powierzchni metalowej porównywalnej z powierzchnią elektrody. Dlatego też w praktyce często stosuje się sondy korozyjne wyposażone w kilka elektrod symulujących o zróżnicowanej powierzchni, które pozwalają oceniać skuteczność ochrony katodowej konstrukcji z uszkodzeniami różnej wielkości. Należy jednak pamiętać, że na cechy elektrochemiczne elektrody symulującej składa się nie tylko polaryzacja zewnętrzna z obwodu ochrony katodowej, ale także ogniwo galwaniczne, które tworzy wspólnie z konstrukcją podziemną. Istniejąca siła elektromotoryczna takiego ogniwa może mieć istotne znaczenie w interpretacji pomiarów.

Na rys. 1 pokazano najprostszy schemat aplikacyjny sondy zawierającej jedną elektrodę symulującą. Sondę korozyjną umieszcza się w pobliżu chronionego katodowo obiektu, np. rurociągu i zwierza z nim elektrycznie. Zakłada się, że potencjał elektrody symulującej wyrównuje się po pewnym czasie z potencjałem konstrukcji. Po rozłączeniu obwodu (np. poprzez wyłączenie zainstalowanego na zewnątrz odłącznika)

można zmierzyć poprawnie potencjał wyłączeniowy konstrukcji z wyeliminowaniem omowego spadku napięcia IR.



Rys. 1. Schemat aplikacyjny sondy korozyjnej

Zakres uzyskiwanych informacji za pomocą współczesnych sond korozyjnych jest znacznie szerszy. Sonda korozyjna umożliwia m.in.:

- pomiar potencjału konstrukcji przy włączonym i wyłączonym prądzie polaryzującym,
- pomiar potencjału elektrody symulującej zarówno w warunkach połączenia z konstrukcją, jak i po jej odłączeniu, czyli w sposób pośredni pomiar potencjału załączeniowego i wyłączeniowego konstrukcji (w przybliżeniu),
- pomiar różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami stalowymi (jeśli jest ich więcej), co umożliwia określenie warunków polaryzacji. Jeżeli jedna z elektrod jest odłączona od konstrukcji, albo gdy różnią się one powierzchnią – określenie warunków polaryzacji w zależności od wielkości oczekiwanego defektu w powłoce izolacyjnej,
- pomiar prądu stałego płynącego pomiędzy elektrodą stalową a konstrukcją (w wielu przypadkach, np. oddziaływania prądów błędnych, określa się nie tylko natężenie, ale i kierunek przepływu prądu), a także prądu przemiennego, np. w strefach oddziaływania linii elektroenergetycznych wysokiego napięcia,
- rezystancję pomiędzy elektrodą stalową lub elektrodami stalowymi, a konstrukcją, co charakteryzuje sondę korozyjną w danym miejscu,
- jeśli elektroda symulująca posiada specjalną konstrukcję - możliwy jest także korozymetryczny pomiar wielkości ubytków jej masy, co wprost umożliwia wyciągnięcie wniosków o skuteczności ochrony katodowej.

2. Dotychczasowe rozwiązania sond korozyjnych

W nawiązaniu do wcześniej znanych i stosowanych rozwiązań warto przypomnieć sondę korozyjną Baeckmanna [6], która wniosła istotny postęp w technice pomiaru potencjału konstrukcji polaryzowanych. Jej budowę pokazuje rys. 2.

Pomimo swoich zalet sonda Baeckmanna nie znalazła w Polsce szerszego zastosowania w praktyce. Być może wpłynęła na to nietypowa dla techniki ochrony katodowej elektroda odniesienia, jaką jest elektroda kalomelowa. Przypomniana została tutaj budowa sondy Baeckmanna, ponieważ stanowi ona pewne odniesienie do obecnie stosowanych na świecie rozwiązań. Niektóre koncepcje przetrwały próbę czasu i celowe jest ich utrzymanie, zaś inne rozwiązania można już dzisiaj w znaczący sposób poprawić lub udoskonalić.



Rys. 2. Budowa sondy korozyjnej Baeckmanna

3. Sondy korozyjne opracowane w SPZP CORRPOL

Na bazie dotychczasowej wiedzy i doświadczeń postanowiono opracować sondę, która byłaby pozbawiona istotnych niedogodności i zyskała szerszą akceptację. Założono, że sonda taka powinna się składać z niezawodnej, stałej elektrody odniesienia siarczano-miedziowej, która jest elektrodą powszechnie uznaną w środowisku, oraz jednej lub kilku stalowych elektrod symulujących. Głównym celem było wyeliminowanie możliwości kontaktu stalowych płytek z jonami miedziowymi elektrody odniesienia. Zjawisko wydzielania jonów miedzi na powierzchni elektrod symulujących powszechnie postrzegane jest jako największe utrudnienie w posługiwaniu się tą techniką pomiarową.

3.1. Elektroda odniesienia

Biorąc pod uwagę dostępne elektrody odniesienia przyjęto jako podstawę do konstrukcji sondy korozyjnej stacjonarną elektrodę siarczano-miedziową typ EO-110/Cu prod. CORRPOL, o jakości której decydują m.in.:

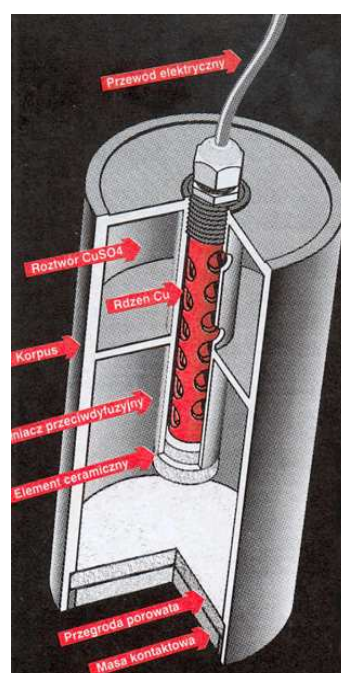
- wysoka czystość użytych materiałów stanowiących substraty potencjałotwórczej reakcji elektrodowej:
 - miedzi – zawierającej co najmniej 99,99% Cu, oraz

- roztworu wodnego siarczanu miedzi (odczynnik o stopniu czystości cz.d.a. rozpuszczony w wodzie destylowanej),
- specjalna obróbka elektrochemiczna rdzenia miedzianego,
- dostateczny do utrzymania stanu nasycenia zapas kryształów CuSO_4 ,
- podwójna obudowa z tworzywa sztucznego o wysokiej wytrzymałości,
- wypełniacz przeciwdyfuzyjny o konsystencji pasty spowalniający procesy dyfuzji na zewnątrz i do wewnątrz elektrody,
- dwie przegrody ceramiczne starannie dobrane pod względem rodzaju materiału i przepuszczalności,
- pułapka jonowa zabezpieczająca przed ucieczką jonów miedzi na zewnątrz elektrody,
- natychmiastowa gotowość elektrody do użycia dzięki zastosowaniu higroskopijnej masy kontaktowej na styku elektrody z gruntem.

Powyższe względy sprawiają, że przydatność tej elektrody do eksploatacji szacowana jest na ok. 30 lat. Schemat budowy elektrody przedstawiono na rys. 3.

Na szczególną uwagę zasługuje zastosowany proces obróbki elektrochemicznej miedzi, który w dużej mierze kształtuje charakterystykę techniczną elektrody siarczano-miedziovej. Obróbka elektrochemiczna zapewnia elektrorafinację warstwy powierzchniowej, a więc wytworzenie na powierzchni rdzenia warstwy super czystej miedzi o silnie rozwiniętej powierzchni. Proces zapewnia 10-15-krotne rozwinięcie powierzchni fizycznej w stosunku do geometrycznej. Taka elektroda ma znacznie większą gęstość prądu wymiany i wytrzymuje znacznie większe obciążenie prądowe bez zmiany potencjału. Charakteryzuje się generalnie znacznie wyższą stabilnością potencjału. Nie wymaga stosowania do pomiaru potencjału woltomierzy o wysokiej rezystancji wewnętrznej.

Tabela 1 przedstawia charakterystykę techniczną tak wytworzonej elektrody siarczano-miedziovej. Na uwagę zasługuje jej wysoka odtwarzalność potencjału. Elektroda nadaje się do pracy w zakresie temperatury od -5 do 40°C , co nie sprawia problemów podczas jej eksploatacji pod ziemią. Każda elektroda jest skrupulatnie badana i zaopatrywana w atest techniczny ze zmierzoną wartością potencjału. Obecnie nie wolno stosować elektrod odniesienia, których potencjał nie jest potwierdzony certyfikatem wystawionym na podstawie wykonanego pomiaru jej potencjału przez producenta.



Rys. 3. Schemat budowy elektrody siarczano-miedziovej

Tabela 1. Charakterystyka techniczna elektrody

Cecha lub parametr	Element lub wartość
Element pomiarowy	półogniwo Cu/nas. CuSO ₄
Potencjałotwórcza reakcja elektrodowa	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
Potencjał wzgl. normalnej elektrody wodorowej	$E_{25^\circ} = 316 \pm 5 \text{ mV}$
Temperaturowy współczynnik potencjału	0,9 mV/°C
Zależność potencjału od stężenia CuSO ₄	ok. 18 mV/dekadę
Wymiary	Ø110 x 220 mm
Waga	3,2 kg
Przewód pomiarowy	YKOXs 1x4 mm ² o długości 4 m

3.2. Elektrody symulujące

Drugim, istotnym elementem sondy korozyjnej są stalowe elektrody symulujące umieszczone na korpusie elektrody odniesienia. W początkowym okresie wprowadzania do praktyki sond korozyjnych elektrody te charakteryzowały się stosunkowo dużą powierzchnią sięgającą 100 cm². Obecnie, w związku z coraz lepszą izolacją konstrukcji chronionych katodowo, istnieje tendencja zmniejszania powierzchni elektrod symulujących. Wynosi ona przeważnie od 1 do 10 cm², a zdarzają się również coraz częściej elektrody o powierzchni mniejszej niż 1 cm². Ze względu na zróżnicowaną polaryzację katodową powierzchni o różnej wielkości zachodzi potrzeba ustalania skuteczności ochrony katodowej jednocześnie na dwóch elektrodach stalowych. Oczekuje się, że spełnione będzie minimalne kryterium ochrony katodowej na próbce o większej powierzchni oraz nie będzie polaryzacja nadmierna na elektrodzie o powierzchni mniejszej.

Wychodząc naprzeciw powyższym trendom opracowano i przebadano sondy korozyjne z elektrodami stalowymi o powierzchniach w zakresie 1-20 cm² (zależnie od potrzeb użytkowników). Na fot. 4 i 5 pokazano sondy z dwiema elektrodami stalowymi o powierzchni odpowiednio 2 x 10 cm² (półpierścienie) i 2 x 1 cm² (krążki).



Rys. 4. Widok sondy korozyjnej z dwiema elektrodami symulującymi 2 x 10 cm²



Rys. 5. Widok sondy korozyjnej z dwiema elektrodami symulującymi 2 x 1 cm²

Elektrody umieszczone są w górnej części sondy korozyjnej, w dość znacznej odległości od membrany ceramicznej, roboczą powierzchnią do góry, co zapewnia dobry kontakt z gruntem. Zastosowanie dwóch elektrod symulujących zapewnia dodatkowe możliwości pomiarowe dające również pełniejszą ocenę skuteczności ochrony katodowej. Jedną z elektrod łączy się zwykle z konstrukcją chronioną, zaś druga pozostaje swobodnie korodująca umożliwiając porównanie parametrów elektrochemicznych (potencjału, rezystancji polaryzacyjnej) stali chronionej katodowo w stosunku do stali niezabezpieczonej przed korozją.

Przebadano także różne wersje sond korozyjnych z jedną elektrodą symulującą o dużej powierzchni, np. równej 20 cm^2 (fot. 6) oraz kombinację dwóch różnych elektrod stalowych w postaci pierścieni otaczających powierzchnię boczną elektrody (fot. 7). Można tu stosować różne kombinacje połączeń, aby uzyskać żądane pole powierzchni elektrody symulującej.



Rys. 6. Widok sondy korozyjnej z jedną pierścieniową elektrodą symulującą (20 cm^2)



Rys. 7. Widok sondy korozyjnej z dwiema pierścieniowymi elektrodami symulującymi

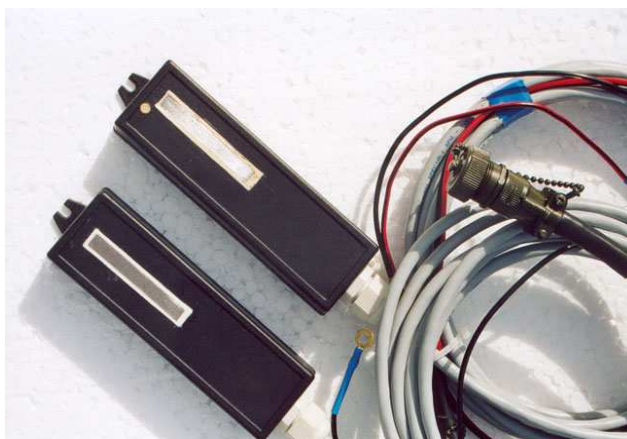


Rys. 8. Widok sondy korozyjnej z elektrodą symulującą o powierzchni 1 cm^2 wbudowaną w przegrodę ceramiczną elektrody odniesienia

Zbadana także odwrotną lokalizację stalowej elektrody symulującej o powierzchni 1 cm^2 umieszczoną tuż przy membranie ceramicznej. Takie rozwiązanie, nawiązujące do koncepcji sondy Baeckmanna, minimalizuje udział omowego spadku napięcia IR przy pomiarach potencjału elektrody symulującej. Nie należy obawiać się w tym przypadku osadzania się na jej powierzchni miedzi, gdyż elektroda odniesienia wyposażona jest w pułapkę jonów miedzi, które nie mogą wydostawać się na zewnątrz elektrody.

Widoczną przestrzeń pod membraną ceramiczną należy przed umieszczeniem elektrody w ziemi wypełnić starannie gruntem rodzimym, aby zapewnić możliwie dokładnie takie same warunki ekspozycji sondy, jak chronionej konstrukcji.

Nowe możliwości zapewnia wykorzystanie w charakterze sondy korozyjnej czujnika rezystancyjnego zespolonego z elektrodą odniesienia. Rozwiązanie takie w postaci płaskiego czujnika o powierzchni eksponowanej stali 5 cm^2 bez elektrody i wyposażonego w kalomelową elektrodę odniesienia pokazano na rys. 9.



Rys. 9. Widok sondy korozyjnej w postaci czujnika rezystancyjnego o powierzchni 5 cm^2 scalonego z kalomelową elektrodą odniesienia

Tego typu sonda pozwala na bezpośredni pomiar szybkości korozji stali w warunkach ochrony katodowej i powiązanie obserwowanego stopnia hamowania procesu korozji z wartością potencjału polaryzacji. Takie podejście pozwala na dobór parametrów ochrony katodowej do konkretnych warunków środowiskowych, a więc na pełną optymalizację ochrony katodowej.

Podsumowanie

Prawidłowe użytkowanie sond korozyjnych wymaga stosowania określonych zasad opartych na zdobytej wiedzy i doświadczeniu.

- Sondy korozyjne powinny możliwie dokładnie odzwierciedlać zjawiska chemiczne, fizyczne i elektrochemiczne, jakie mają miejsce w uszkodzeniach powłoki izolacyjnej na konstrukcji chronionej katodowo. Nie można oceny badań z użyciem sond symulujących ograniczać do zjawisk wyłącznie elektrycznych.

- Najbliższe otoczenie sond powinno mieć takie same właściwości jak przy powierzchni chronionej konstrukcji. W przypadku oceny zabezpieczenia konstrukcji podziemnych należy sondy starannie obłożyć gruntem rodzimym takim, jaki otacza chroniony katodowo obiekt. Należy rozróżnić tutaj grunt rodzimy i podsypkę piaskową.
- Należy unikać oddziaływania dyfundującego z elektrody odniesienia elektrolitu (zwłaszcza CuSO_4) na powierzchnię stalowych elektrod symulujących. Nowym rozwiązaniem jest stosowanie w tym celu elektrod wyposażonych w pułapki jonowe.

Zaprezentowane rozwiązania konstrukcyjne sond korozyjnych zbudowanych na bazie stałej stabilnie trwałej elektrody siarczano-miedziowej i stalowych elektrod symulujących z elektrodami pojedynczymi lub podwójnymi o różnej powierzchni ($1\text{-}20\text{ cm}^2$), stanowiących z nią jednolitą konstrukcję, charakteryzują się niezawodną pracą w środowisku gruntu. Pozwalają więc na wiarygodną ocenę skuteczności ochrony katodowej. Zaleca się ich stosowanie wszędzie tam, gdzie pomiar potencjału konstrukcji jest niepewny i obciążony błędem związanym z omowym spadkiem napięcia IR. Automatyzację pomiarów za pomocą sond i elektrod symulujących można zrealizować za pomocą odłączników magnetycznych montowanych na stałe w terenie.

Literatura

- [1] Kasahara K., T. Sato, H. Adachi: *Mater. Perform.*, **18** (No.3) 21 (1979).
- [2] Polak J.: *Ochrona przed Korozją*, **XXIII**, 1 (1980).
- [3] Martin B.A.: *Mater. Perform.*, **20**, (No. 1), 52 (1981).
- [4] Polak J.: *Mater. Perform.*, **22**, (No. 8), 12 (1983).
- [5] Polak J., J. Mrazek: *Plyn*, **63**, 246, (1983).
- [6] Baeckmann W., W. Prinz: New developments in measuring the effectiveness of cathodic protection, *Corr. Australasia*, Vol. 8, No.1, 4-9 (1983).
- [7] Turnipsed S.P., G. Nekoksa: CORROSION'95, Paper No. 348, NACE International, Orlando 1995.
- [8] Gummow R.A.: *Mater. Perform.*, **37**, (No. 8), 24 (1998).
- [9] Stears C., R. Degerstedt, O. Moghissi, L. Bone: *Field Program on the Use of Coupons to Monitor Cathodic Protection of an Underground Pipeline*, CORROSION/1997 - Conference Paper no. 97564.
- [10] Nekoksa G.: *Criteria for Design of Cathodic Protection Probes with Coupons*, CORROSION/1998 - Conference Paper no. 98677.
- [11] Hosokawa Y., F. Kajiyama: *New CP Maintenance Concept for Buried Steel Pipeline Current Density-based CP Criteria and on-line Surveillance System for CP Rectifiers*, CORROSION/2004 - Conference Paper no. 04047.
- [12] Hosokawa Y., F. Kajiyama, Y. Nakamura: *New Cathodic Protection Criteria Based on Direct and Alternating Current Densities Measured Using Coupons and Their Application to Modern Steel Pipelines*, Corrosion 3/2004.