

Twardosz Grzegorz
Instytut Elektrotechniki Przemysłowej
POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WPLYW ZMIENNOŚCI POLARYZACJI NA INTENSYWNOŚĆ PROCESÓW KOROZYJNYCH STALI

Wprowadzenie

W strefie oddziaływania prądów błędzących ocenę stopnia zagrożenia korozyjnego metalowych konstrukcji podziemnych przeprowadza się w oparciu o przepisy zawarte w PN-77/E-0530/00 i PN-77/E-05030/01 [1-2], obliczając wartość średnią potencjału badanej konstrukcji podziemnej na podstawie pomiaru prowadzonego w ciągu co najmniej 20 minut. Jeżeli wartość średnia potencjału jest bardziej ujemna od wartości potencjału spoczynkowego, to przyjmuje się, że nie następuje korozyjne zagrożenie urządzenia. Gdy wartość średnia potencjału jest bardziej dodatnia od wartości potencjału spoczynkowego, przyjmuje się, że występuje zagrożenie metalowej konstrukcji podziemnej. Podane kryterium oceny stopnia zagrożenia korozyjnego metalowych konstrukcji podziemnych przez prąd błędzący budzi szereg wątpliwości w przypadku występowania znakoprzemiennych wartości potencjału w stosunku do wartości potencjału spoczynkowego. Dziuba niejednokrotnie [3-4] zwracał uwagę, że w takim przypadku ocena stopnia zagrożenia, oparta wyłącznie na wartości średniej potencjału, może prowadzić do znacznych błędów. Nie bierze się w ogóle pod uwagę faktu, że gdy potencjał urządzenia, wskutek zmiany kierunku prądu błędzącego, przyjmuje na dostatecznie długi okres czasu wartości bardziej dodatnie od potencjału spoczynkowego, to może występować zjawisko intensywnej korozji. Nie uwzględnia się też możliwego wpływu częstotliwości zmian znaku potencjału względem potencjału spoczynkowego, czy wreszcie zakresu zmian potencjału

Zaletą polskich przepisów jest natomiast wielka prostota obliczania wyniku pomiaru potencjału i całkowita jednoznaczność jego interpretacji.

Szersze badania zjawiska wpływu prądu zmiennego na intensywność procesów korozyjnych prowadzili tylko nieliczni. Wzmienię tu można prace Fuchsa i in. [5], Michajłowskiego [6-7], oraz Sokólskiego [8].

W przepisach RFN, czechosłowackich, radzieckich i angielskich brak jest wskazówek co do sposobu interpretacji wyniku pomiaru potencjału w przypadku występowania znakoprzemiennych wartości potencjału w stosunku do potencjału spoczynkowego.

W normie NRD [9] podano, że w strefie występowania znakoprzemiennych wartości potencjału metalowej konstrukcji podziemnej w stosunku do wartości potencjału spoczynkowego korozyjne zagrożenie nie wystąpi, jeżeli anodowy udział prądu wymiany /polaryzacja anodowa/ nie przekracza 30 % w stosunku do całkowitej polaryzacji.

Anodowy udział prądu wymiany jest to stosunek sumy dodatnich powierzchni w odniesieniu do wartości potencjału spoczynkowego do całkowitej powierzchni określonej przez przebieg zmian potencjału konstrukcji względem elektrody odniesienia w czasie trwania pomiarów. W normie nie podano jednak sposobu obliczania tego współczynnika.

Przedmiotem pracy są badania laboratoryjne nad wpływem szybkości zmian kierunku prądu płynącego przez próbkę oraz wpływem zmian amplitudy prądu na intensywność procesów korozyjnych stali.

Zakres i metodyka badań

Wpływ prądu zmiennego na polaryzację elektrod, w tym i na intensywność procesów korozyjnych, badano w warunkach laboratoryjnych na próbkach stalowych. Badania właściwe poprzedzono badaniami wstępnymi, w których określono:

- sposób przygotowania próbek do badań,
- czas trwania badań,
- sposób prowadzenia badań właściwych,
- dokładność i precyzję metody badawczej.

W ramach badań wstępnych przeprowadzono próby ślepe i bez polaryzacji, jako porównawcze przy kontroli ubytków masy. W badaniach właściwych stosowano próbki wykonane ze stali St-3, okrągłe o powierzchni jednostronnej 20 cm^2 oraz grubości 1 mm. Elektrolitem była ciecz naturalna tzn. woda wodociągowa z sieci miejskiej m. Poznania. Czas trwania badań właściwych był równy 168 h. Jako elektrodę pomiarową zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową typu KPS-65-K602. Elektrodą pomocniczą był drut platynowy. Badania właściwe prowadzono dla trzech różnych częstotliwości zmian składowej przemiennej napięcia polaryzującego elektrodę badaną, a mianowicie: 0,1; 0,01 oraz 0,001 Hz. Są to częstotliwości zmian spotykane w praktyce. Przy każdej z badanych częstotliwości wykonywano po 4 serie pomiarów. Na każdą serię badań składało się 6 równoległych i w takich samych warunkach przeprowadzanych prób. Żądane zmiany potencjału elektrody badanej uzyskiwano dzięki szeregowemu połączeniu zasilacza stabilizowanego z tranzystorowym generatorem funkcyjnym.

Badania obejmowały:

- pomiary potencjałów polaryzowanych elektrod stalowych,
- pomiary natężenia prądu płynącego przez badane elektrody,
- określenie ubytków wagowych i szybkości korozji elektrod,
- obserwacje wizualne elektrod w czasie trwania badań i po ich zakończeniu.

Szczegółowy opis metodyki badań podano w [10].

Wyniki badań i ich omówienie

Najważniejsze uzyskane wyniki badań szybkości korozji stali St-3 polaryzowanej prądem zmiennym o różnej częstotliwości przedstawiono w formie graficznej na rys. 1-6.

Na rys. 1 przedstawiono typowe przebiegi zmian potencjału próbki i prądu płynącego przez próbkę dla częstotliwości zmian prądu 0,1 Hz. Zakreskowane pola oznaczają strefę anodową, tj. przepływ prądu od próbki do elektrolitu, oraz potencjał próbki bardziej dodatni od potencjału spoczynkowego. Charakter zmian przebiegów potencjału i prądu z rys. 1 jest identyczny. Wynika stąd, że elektrodę badaną można traktować jako rezystancję. Identyczność kształtów przebiegów potencjału i prądu płynącego przez próbkę z kształtem napięcia polaryzującego układ elektroda badana - elektroda pomocnicza może wskazywać, że pod wpływem okresowych zmian kierunku prądu uległa zakłóceniu elektryczna warstwa podwójna [11]. Analiza przebiegów pozwala również na wyciągnięcie wniosku, że wartość chwilowa potencjału próbki określa jednoznacznie kierunek przepływu prądu przez próbkę.

Zjawiska interpretowanego jako przebiecie elektrycznej warstwy podwójnej nie zaobserwowano dla częstotliwości zmian prądu płynącego przez próbkę równych 0,01 i 0,001 Hz. Przykładowe przebiegi zmian potencjału elektrody oraz prądu płynącego przez próbkę dla częstotliwości 0,01 Hz przedstawiono na rys. 2. Przebiegi zmian prądu płynącego przez próbkę wskazują wyraźnie na charakter czynno-pojemnościowy układu elektroda badana-elektrolit. Z analizy przedstawionych przebiegów wynika ważny wniosek praktyczny. W strefie występowania znakoprzemiennych wartości potencjału próbki w stosunku do potencjału spoczynkowego znak potencjału nie określa jednoznacznie kierunku prądu płynącego przez elektrodę. Pomimo tego że prąd wypływa z elektrody do elektrolitu, wartość potencjału jest bardziej ujemna od potencjału spoczynkowego. Odmiennosc przebiegów dla częstotliwości 0,01 i 0,001 Hz jest

bardzo interesująca i wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych badań.

Na rys. 3 przedstawiono zależność pomiędzy szybkością korozji k , a wartością średnią całookresową V_{sr} potencjału próbki dla różnych częstotliwości. Jest to więc zależność szybkości korozji od kryterium zagrożenia przyjętego w przepisach PN-77/E-05030. Z przebiegów wg rys. 3 wynika, że przy częstotliwości 0,1 Hz szybkość korozji rośnie wraz z przesuwaniem się potencjału próbki w stronę dodatnią, co potwierdza słuszność sposobu oceny niebezpieczeństwa korozji przyjętego w PN. Ale dla niższych częstotliwości, tj. 0,01 i 0,001 Hz zależność jest odwrotna, szybkość korozji rośnie wraz ze wzrostem ujemnego potencjału próbki. Oznacza to, że kryterium zagrożenia korozją podane w PN traci sens w niektórych przypadkach występowania znakoprzemiennych potencjałów stali w stosunku do potencjału spoczynkowego.

Wyniki badań przedstawionych na rys. 3 dowiodły więc, że kryterium podane w PN nie może być traktowane jako uniwersalne, ponieważ w niektórych przypadkach może prowadzić do całkowicie błędnej oceny faktycznego stanu zagrożenia.

Na rys. 4 przedstawiono przebieg zależności pomiędzy szybkością korozji a wartością całookresową I_{gr+} prądu wypływającego z próbki do elektrolitu, czyli prądu upływu. Z przedstawionych przebiegów wynika ogólna prawidłowość, że w miarę zwiększania się wartości natężenia prądu upływu zwiększa się szybkość korozji. Jest to zgodne z wynikami badań Fuchsa i in. [5], a także tłumaczy przebiegi dla 0,01 i 0,001 Hz podane na rys. 3.

Wartości średnie natężenia prądu upływu dla częstotliwości 0,01 i 0,001 Hz są znacznie mniejsze od wartości natężenia prądu anodowego dla częstotliwości 0,1 Hz przy takim samym ubytku masy. Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, że na szybkość korozji ma wpływ nie tylko wartość prądu, lecz także czas trwania impulsu anodowego. Wniosek ten jest zgodny z wynikami badań Michajlovskiego [6-7].

li-

icjału
zmian
, tj.
próbki
zmianzystan-
u pły -
układ
że
oceniu
zwala
tencja-
i przeznej -
zmianprądu
ista -
próbkę
raduprze-
powaw-
sunku
a jedno-
imo tego
tencjału

Hz jest

Na podstawie rys. 4 można także wyciągnąć wniosek, że przy tej samej wartości natężenia prądu szybkość korozji maleje w miarę wzrostu częstotliwości. Jest to zgodne z wynikami badań Fuchsa i in. [5].

W celu porównania wyników badań z przepisami [9] przedstawiono na rys. 5 zależność pomiędzy szybkością korozji, a tzw. anodowym udziałem prądu wymiany. Wyniki badań uzyskane przez autora nie potwierdziły słuszności kryterium oceny zagrożenia korozyjnego podanego w przepisach NRD. Jest to szczególnie widoczne dla częstotliwości 0,01 i 0,001 Hz. Np. dla częstotliwości 0,01 Hz, stosując kryterium podane w przepisach [9], uznaje się za nieistotny 9-krotny wzrost szybkości korozji w stosunku do szybkości korozji w warunkach stacjonarnych. Jak widać, zasadniczą wadą kryterium zagrożenia korozyjnego podanego w przepisach NRD jest nieuwzględnienie wpływu częstotliwości.

Na rys. 6 przedstawiono zależność pomiędzy szybkością korozji a wartością średnią całokresową potencjału bardziej dodatniego od potencjału spoczynkowego, liczoną względem potencjału spoczynkowego. Przebieg tej zależności dla badanych częstotliwości ma charakter analogiczny, co pozwala przypuszczać, że właśnie ta wartość może stanowić podstawę do określenia kryterium oceny zagrożenia korozyjnego. Zależność $k = f / \Delta V_{\text{sr+}}$ / jest funkcją potęgową o postaci:

$$k = a / \Delta V_{\text{sr+}}^b \quad /1/$$

Ponieważ współczynniki a i b przyjmują różne wartości dla różnych częstotliwości, oznacza to, że są one funkcją częstotliwości. Okazało się, że są one funkcją liniową $1/f$. Poprawność wzoru /1/ sprawdzono dla częstotliwości 0,05 i 0,005 Hz. Wartości teoretyczne szybkości korozji były większe od rzeczywistości występujących nie więcej niż kilkanaście procent.

Jest dyskusyjne kiedy należy uznać, że zagrożenie korozyjne, scharakteryzowane przez wartość szybkości korozji, powodowane

prądami błędzącymi należy uznać za istotne.

Uzyskane wyniki wskazują na odmiennność mechanizmu procesu elektrodowego w przypadku występowania znakoprzebiegowych wartości potencjałów w stosunku do wartości potencjału spoczynkowego w porównaniu z mechanizmem procesu elektrodowego zachodzącym przy polaryzacji napięciem stałym.

Zaprezentowane wyniki podważają słuszność przyjętego w PN-77/E-05030 sposobu oceny niebezpieczeństwa korozji konstrukcji na podstawie obliczonej wartości średniej potencjału tej konstrukcji.

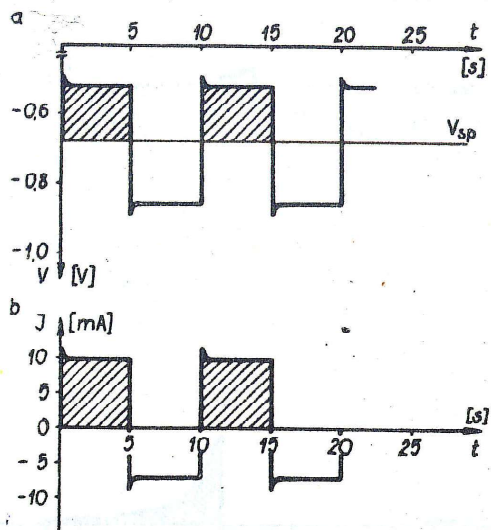
Z przedstawionej dyskusji wydaje się, że wartość średnia całookresowa potencjału bardziej dodatniego od potencjału spoczynkowego i częstotliwość zmian kierunku prądu są najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na szybkość korozji w strefach występowania znakoprzebiegowych wartości potencjału w stosunku do wartości potencjału spoczynkowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyprowadzenie zależności funkcyjnej pomiędzy w/w wielkościami a szybkością korozji.

Szybkość korozji obliczana wg wzoru /1/ może służyć jako dobry wskaźnik zagrożenia korozyjnego powodowanego prądem błędzącym, ponieważ pozwala na określenie ilościowej zależności pomiędzy współczynnikiem k a $\Delta V_{gr+} + f$. Wielkości ΔV_{gr+} i f można określić po zarejestrowaniu przebiegu zmian potencjału urządzenia względem elektrody odniesienia. Dotychczasowe badania ograniczone były do stali St-3 i kilku częstotliwości zmian kierunku prądu płynącego przez badaną próbkę. Wniosków z niniejszej pracy nie można dlatego uogólnić na pozostałe materiały środowiska i częstotliwości bez przeprowadzenia dalszych badań.

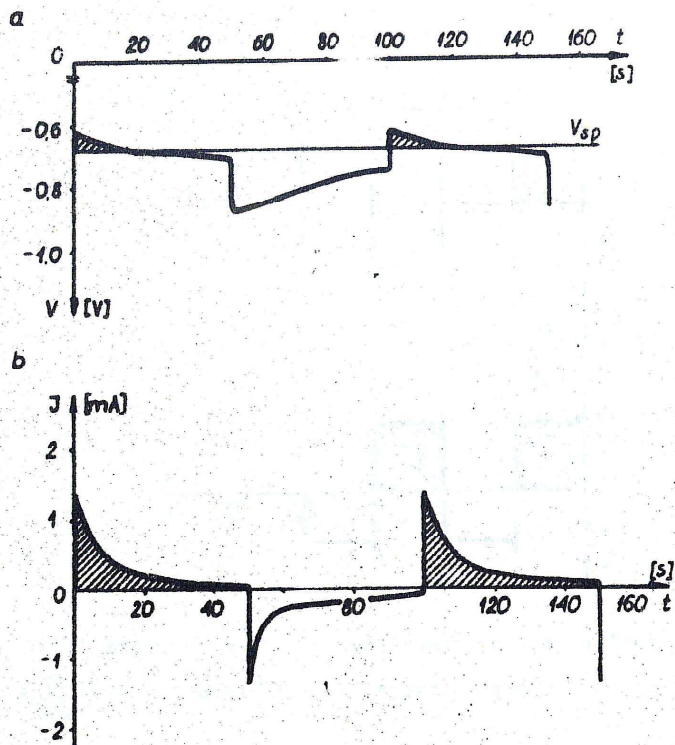
Badania takie są kontynuowane w Politechnice Poznańskiej.

LITERATURA

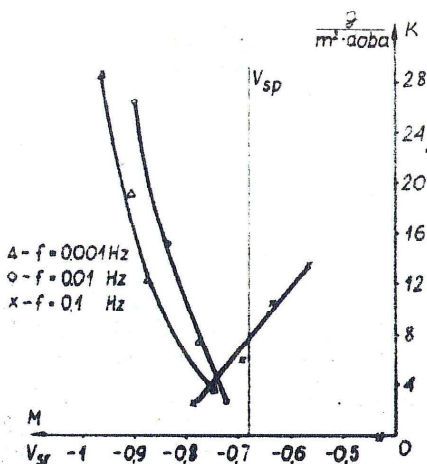
1. PN-77/E-05030/00. Ochrona przed korozją. Ochrona katodowa. Wspólne wymagania i badania.
2. PN-77/E-05030/01. Ochrona przed korozją. Ochrona katodowa. Ochrona metalowych konstrukcji podziemnych.
3. Dziuba Wł.: Niektóre aspekty pomiaru potencjału konstrukcji metalowej względem ziemi. Ochrona przed Korozją. 1975/11
4. Dziuba Wł.: Ocena niebezpieczeństwa korozji metalowej konstrukcji podziemnej w strefie oddziaływania prądów błędzących w świetle niektórych norm i przepisów. Ochrona przed Korozją. 1978/5.
5. Fuchs W., Steinrath, Barnes H.: Corrosion of iron by alternating current with relation to current density and frequency. Das Gas und Wasserfach. 1958/1
6. Michajlovskij J.N.: Korrozija metallov pod deystviem perezmennojo toka v premesivaemych sredach. Żurnal Fizičeskoj Chimii. 1964/4
7. Michajlovskij J.N.: Korrozija metallov pod deystviem perezmennojo toka v elektrolitičeskich sredach. Trudy III Meždunarodnogo Kongresa Korrozii Metallov. Moskva 1963
8. Sokółski W.: Praca doktorska. Politechnika Gdańska, 1980
9. TGL 18790. Schutz metallener Objekte vor Strömkorrosion durch Gleichspannungsanlagen. 1980
10. Twardosz G.: Praca doktorska. Politechnika Poznańska, 1983
11. Aksielrud G.A., Mołozanow A.D.: Rozpuszczanie ciał stałych. WNT. Warszawa 1981, s. 207.



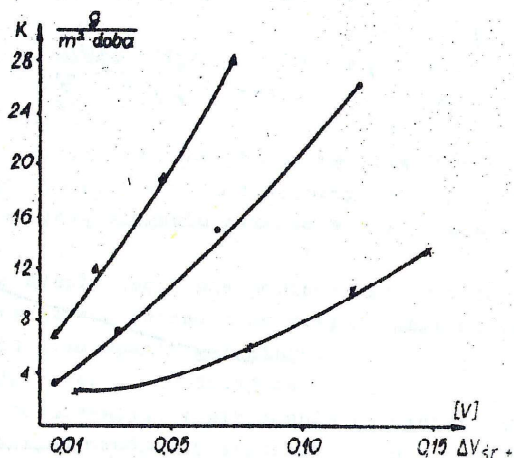
Rys.1 Przebiegi zmian potencjału próbki /a/ i prądu /b/ płynącego przez próbkę w funkcji czasu dla $f = 0,1\text{Hz}$



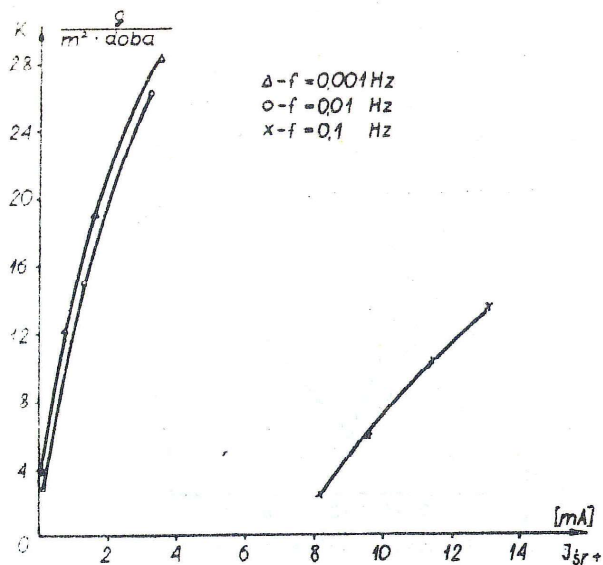
Rys.2 Przebiegi zmian potencjału próbki /a/ i prądu /b/ płynącego przez próbkę w funkcji czasu dla $f = 0,01\text{Hz}$



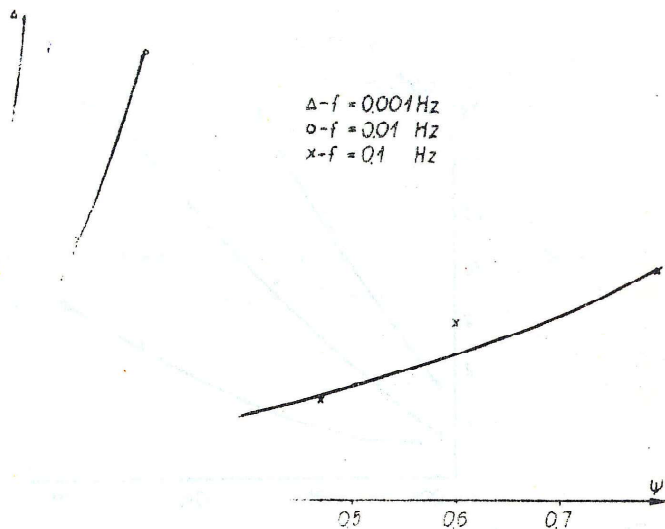
Rys.3 Szybkość korozji stali St-3 w funkcji wartości średniej całookresowej potencjału



Rys.6 Szybkość korozji stali St-3 w funkcji wartości średniej całookresowej potencjału bardziej dodatniego od potencjału anodowego liczonej względem potencjału korozyjnego



prędkość stali St-3 w funkcji wartości średniej prądu



dr Zofia

Metody i

1. Wprow

Hutni.
 cach
 Metoda
 zaczął
 Nowe
 nia me
 powłok
 Prawid
 nie wż

- być
 - wyst
 brak
 czać
 - małą
 - plas
 dost
 gu w
 - odpow
 nie u
 ładun
 ciągu
 Powł
 natom
 grunt
 - wysok.
 cych
 jących
 niw wj