

XV Krajowa Konferencja

POMIARY KOROZYJNE W OCHRONIE ELEKTROCHEMICZNEJ

XV National Conference
CORROSION MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMICAL PROTECTION

Hotel MOŚCICKI 17-19.10.2018 r. Spała

BADANIA INTENSYWNE - WYBRANE ASPEKTY POMIARÓW I OBLICZEŃ

**INTENSIVE RESEARCH - SELECTED SPATIAL
PARAMETERS AND CALCULATIONS**

Paweł Stochaj

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy instytut Badawczy
Zakład Przesyłania i Dystrybucji Gazu
Laboratorium Badań Armatury i Technik Eksploatacji Gazociągów

Słowa kluczowe: ochrona katodowa, pomiar potencjału, pomiary intensywne
Keywords: cathodic protection potential measurement, intensive research

Streszczenie

W referacie omówiono zagadnienia skuteczności ochrony katodowej. Zaprezentowano pokrótce metodę eliminacji spadków napięcia z mierzonej wartości potencjału metodą 3-elektrodową. Pokrótce przedstawiono czynniki wpływające na poprawność uzyskanych wyników badań metodami pomiarów intensywnych. Omówiono wyniki pomiarów na przykładach i przeprowadzono krótką ich analizę.

Summary

The paper discusses the issues of cathodic protection effectiveness. The method of elimination of voltage drops from the measured value of the potential using the 3-electrode method was briefly presented. The factors influencing the correctness of the obtained test results with the methods of intensive research are briefly presented. The results of the measurements on the examples were discussed and a short analysis was carried out.

Wprowadzenie

Ochronę przed korozją można realizować w sposób bierny lub czynny.

Ochrona bierna jest realizowana za pomocą różnego rodzaju systemów powłokowych, których zadaniem jest odizolować chronioną konstrukcję stalową od elektrolitu glebowego lub wody, która może być źródłem korozji. Korozja może powstawać w miejscach defektów powłoki ochronnej, które mogły powstać w czasie budowy rurociągu czy też zbiorników ale również z winy osób trzecich. Te ekspozowane powierzchnie stali aby zabezpieczyć przed korozją chroni się za pomocą ochrony czynnej, która współpracuje z ochroną bierną. Ochrona czynną jest ochrona katodowa, której zadaniem jest przeciwdziałać korozji w taki sposób, aby jej szybkość była na akceptowalnym poziomie tzn. aby korozja nie zagrażała konstrukcji w stopniu uniemożliwiającym jej bezpieczne użytkowanie w określonym okresie czasu.

Ochrona katodowa jest jedną z najbardziej popularnych technik ochrony elektrochemicznej. Ochrona elektrochemiczna jest ochroną przed korozją uzyskana w wyniku regulacji elektrycznej potencjału korozyjnego, który jest różnicą potencjałów mierzonych pomiędzy konstrukcją mierzoną a elektrodą odniesienia, które umieszczone są w tym samym środowisku elektrolitycznym. Ochrona katodowa jest elektrochemicznym obniżeniem potencjału konstrukcji do poziomu, w którym szybkość korozji stali ulega znacznemu zmniejszeniu [4].

Dostarczając do ekspozowanych powierzchni rurociągu prąd elektryczny powoduje się przesunięcie potencjału w kierunku ujemnym (katodowym). Prąd ten może pochodzić z zewnętrznego źródła np.: prostownika. Dopływa do powierzchni metalu z ziemi za pośrednictwem układu uziomu anodowego, który połączony jest dodatni biegun źródła prądu lub za pośrednictwem ogniwa, które powstaje przez połączenie rurociągu z anodą galwaniczną, która jest ujemną elektrochemicznie w stosunku do chronionego rurociągu.

Dla danego typu stali występują różne wartości potencjału ochrony E_p [2], które zależne są od:

- rezystywności gruntu,
- natężenia prądu,
- rozmiaru i kształtu defektu powłoki ochronnej,
- temperatury konstrukcji,
- działalności bakterii powodujących korozję mikrobiologiczną.

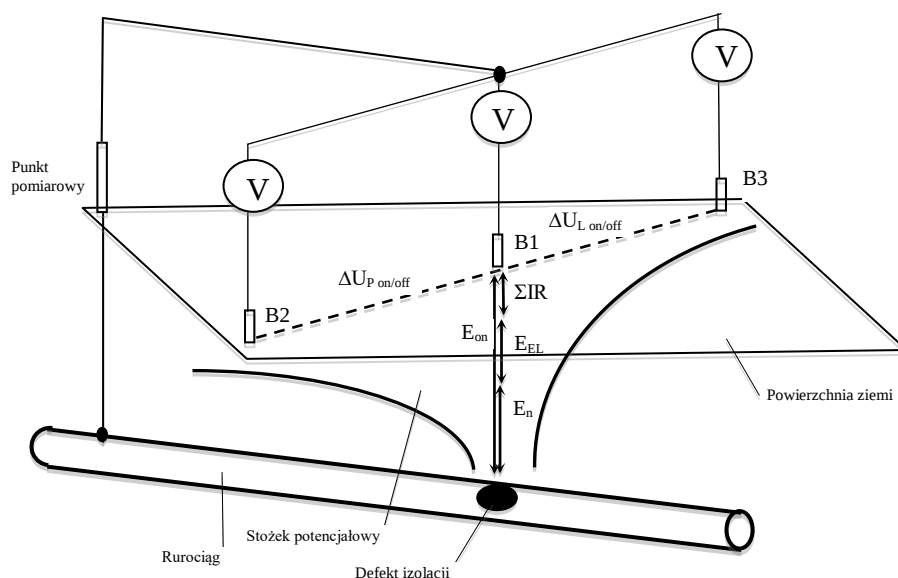
Norma PN-EN 12954:2004 określa nie tylko potencjał ochrony E_p , ale także wyznacza graniczne wartości potencjału, których przekroczenie może być przyczyną powstawania zjawiska katodowego odpajania powłoki ochronnej lub nawodorowania stali prowadzącego do kruchości wodorowej stali o wysokiej wytrzymałości.

Potencjał rurociągu, którego szybkość korozji jest mniejsza niż 0,01 mm/rok jest potencjałem ochrony, który wyraża się zależnością:

$$E \leq E_p \quad (1)$$

Zgodnie z zależnością (1) potencjał rurociągu powinien być równy lub bardziej ujemny od potencjału ochrony. Jednakże pomiar potencjału rurociągu jest trudny do zrealizowania z powodu ograniczeń jakie wynikają z techniki pomiarowej. Najczęściej

pomiar wykonuje się z powierzchni ziemi jak najbliżej rurociągu, co powoduje wprowadzenie do mierzonej wartości potencjału określonego błędu (Rysunek 1).



Rys 1. Schemat sytuacyjny ustawienia elektrod podczas pomiarów metodą 3 – elektrodową

gdzie: E_{on} – potencjał załączeniowy defektu
 ΣIR – spadki napięcia wywołane sumą prądów przepływających pomiędzy defektem powłoki a ziemią
 E_{EL} – polaryzacja elektrochemiczna defektu
 E_n – potencjał korozyjny defektu
 $B1, B2, B3$ – przenośne elektrody odniesienia

W ziemi między rurociągiem a elektrodą znajdują się przepływające w różnych kierunkach różnego rodzaju prądy:

- prąd ochrony katodowej,
- prądy ogniów utworzonych w ramach jednej konstrukcji lub pomiędzy stykającymi się konstrukcjami,
- prądy błądzące.

Prądy te powodują powstawanie spadków napięcia w ziemi, które powodują, że mierzona wartość potencjału (E_{IRfree}) nie jest wolna od spadków napięcia IR . W obszarach o gorszej polaryzacji, do których wpływa prąd wyrównawczy obszary te są bardziej elektroujemne niż w rzeczywistości. W przeciwieństwie do obszarów o lepszej polaryzacji, z których prąd wypływa, obszary te są bardziej elektrododatnie. Błąd pomiaru

będzie zatem się zwiększał wraz ze zwiększeniem odległości elektrody względem badanej konstrukcji.

W związku z powyższym wartość potencjału załączeniowego E_{on} nie może być brana pod uwagę jako wiarygodna wartość potencjału rurociągu w miejscu defektu. Potencjał ten jest mierzony podczas przepływu ochrony katodowej. Jeśli prąd ten jest jedynym prądem wywołującym spadek napięcia w przestrzeni między gazociągiem a elektrodą odniesienia, to z wartość potencjału wyłączeniowego E_{off} zmierzonego podczas chwilowego odłączenia prądu ochrony katodowej można porównać z wartością kryterium. Jeśli jednak badany rurociąg znajduje się w zróżnicowanym gruncie lub styka się z obcymi konstrukcjami metalowymi, to po wyłączeniu prądu ochrony katodowej w ziemi nadal będą przepływać prądy błądzące pochodzące z różnych źródeł. Prądy błądzące mogą powstać w wyniku nierównomiernego napowietrzania gleby lub w wyniku powstawania ogniw utworzonych z obcymi katodami takimi jak zbrojenia żelbetu lub miedziane uziomy i anodami takimi jak bednarka. Innym źródłem spadków napięcia mogą być prądy błądzące. Ocena skuteczności ochrony katodowej na podstawie wartości potencjału wyłączeniowego E_{off} jest niewiarygodna.

Pomiary intensywne

Istnieje kilka technik monitorowania zagrożenia korozyjnego oraz skuteczności ochrony katodowej podziemnych konstrukcji. Metody te należą do grupy pomiarów intensywnych. Pomiary intensywne to nazwa metod polegających na pomiarze wzdłuż rurociągu jego potencjału i spadków napięcia na powierzchni ziemi w pobliżu osi rurociągu w miejscach defektów lub w niewielkich odległościach od siebie.

W wersji klasycznej metoda pomiarów intensywnych służy do oceny skuteczności działania ochrony katodowej w defektach powłoki. W przypadku pomiarów takich jak CIPS (Close Interval Potential Surveys), które są rozwinięciem klasycznej metody pomiarów intensywnych metodę tę używa się jako narzędzie do wykrywania stref uszkodzeń powłoki izolacyjnej między poszczególnymi krokami pomiarowymi. W klasycznych pomiarach intensywnych stacje ochrony katodowej są synchronicznie wprowadzane w tryb on/off za pomocą specjalnych przerywaczy synchronizowanych z sygnałem GPS lub DSF77.

Klasyczne pomiary intensywne można podzielić na:

- 2 – elektrodowe
- 3 – elektrodowe.

Metoda 2 – elektrodowa polega na pomiarach potencjałów on/off rurociągu oraz spadku napięcia on/off na powierzchni ziemi w kierunku poprzecznym do trasy rurociągu na stałej odległości.

Metoda 3 – elektrodowa jest rozwinięciem metody 2 – elektrodowej [3].

W metodzie tej wykonuje się równocześnie pomiary potencjału elektrodą odniesienia umieszczoną nad rurociągiem oraz pomiaru napięć w obydwu kierunkach poprzecznych od osi rurociągu w odległości ok. 10 m od jego osi. Biorąc pod uwagę średnią wartość napięć można wyeliminować wpływ obcych spadków napięć w ziemi. Zarówno dla metody 2 i 3 elektrodowej można obliczyć potencjał wolny od składowej omowej z zależności:

$$E_{IRfree} = E_{off} - DU_{off} \frac{E_{on} - E_{off}}{DU_{on} - DU_{off}} \quad (2)$$

gdzie:

E_{off} – potencjał wyłączeniowy defektu,

E_{on} – potencjał załączeniowy defektu,

ΔU_{off} – poprzeczny gradient wyłączeniowy napięcia,

ΔU_{on} – poprzeczny gradient załączeniowy napięcia.

Najlepsze rezultaty zastosowania metody trzelektrodowej uzyskuje się po wcześniejszym dokładnym znalezieniu defektów powłoki izolacyjnej np.: metodą DCVG [1]. Zastosowanie metody trzelektrodowej może być problematyczne jeśli:

- mierzone wartości gradientów załączeniowych i wyłączeniowych potencjału są małe i nie różnią się wystarczająco od siebie,
- mierzony defekt znajduje się na tyle daleko od punktu pomiarowego, że wyniesienie elektrody odniesienia staje się uciążliwe,
- gazociąg znajduje się w obrębie stożka lub stożków obcych katod, anod lub szyn trakcji elektrycznej,
- oddziaływanie prądów błądzących ma charakter silnie dynamiczny,
- udział w pomiarach dość liczego zespołu pomiarowego,
- wykonywanie pomiarów w trudnym terenie może być trudne co może obniżyć wydajność pomiarów.

Pomiary i ocena wyników pomiarów wykonanych metodą 3 – elektrodową

Metoda 3 – elektrodowa została upowszechniona w normie DIN 50925: 1992, a następnie znalazła się w normie europejskiej PN-EN 13509: 2005. Zamieszczony w normie sposób pomiaru odnosi się do pomiarów wykonywanych w jednakowych odstępach (krokiem pomiarowym) lub w określonych miejscach defektów powłoki. O ile jeśli defektów jest dużo na długości kroku pomiarowego to zostaną one „objęte” pomiarami. Jest to spowodowane faktem, że elektrody prawie zawsze będą umieszczone w pobliżu jakiegoś defektu lub nad defektem. Tego typu „scanning” powierzchni rurociągu jest wątpliwy ponieważ na długich odcinkach pomiędzy defektami mierzy się potencjały i gradienty nie związane z konkretnymi defektami. Podczas pomiarów wylicza się mnóstwo niepotrzebnych i fałszywych wartości nie przydatnych, które nie są potencjałami E_{IRfree} . Metoda scanningu jest całkowicie nieprzydatna przy silnych oddziaływaniach prądów błądzących z bliskich jak i z dalekich źródeł oraz gdy powłoka ochronna rurociągu jest wysokiej jakości.

Wykonując pomiary potencjałów i gradientów w miejscach wcześniej zlokalizowanych defektów można wyznaczyć wartości potencjałów E_{IRfree} tych defektów, które będą wolne od spadków omowych napięcia w ziemi. W ciągu kilku minut rejestruje się mierzone wartości chwilowych potencjałów i spadków napięcia. Jeśli jednak rurociąg podlega oddziaływaniu prądów błądzących to zmierzenie wartości chwilowych jest niewystarczające. Należy odpowiednio zwiększyć długość pomiarów, a wyniki należy opracować statystycznie.

Mierzone gradienty ΔU_{on} i ΔU_{off} będą średnimi arytmetycznymi wartościami gradientów zmierzonych w dwu prostopadłych kierunkach, gdyż przepływ prądów

wyrównawczych i błędnych po obu stronach rurociągu może się kształtować niejednakowo. Jak wynika ze wzoru (2) jeżeli po wyłączeniu prądu ochrony katodowej w ziemi nie płynie prąd ($\Delta U_{\text{off}} = 0$) to $E_{\text{IRfree}} = E_{\text{off}}$ – jest to przypadek, gdzie potencjał wyłączeniowy jest miarodajny dla określenia skuteczności ochrony katodowej w defekcie. Jeśli po wyłączeniu prądu ochrony katodowej w ziemi nadal płynie prąd, i to w kierunku do defektu, to E_{IRfree} jest mniej ujemny od E_{off} . Jeżeli po wyłączeniu prądu ochrony katodowej w ziemi nadal płynie prąd, ale w kierunku od defektu, to E_{IRfree} jest bardziej ujemny od E_{off} . Potencjały E_{IRfree} mierzone względem elektrody Cu/nas. CuSO_4 można uznać za wiarygodne jeśli znajdują się w przedziale od -0,2 do ok. -1,25 V. Jeżeli stosunek ΔU_{on} do ΔU_{off} jest duży i wynosi przynajmniej 3 to najczęściej otrzymujemy wartości potencjałów E_{IRfree} mieszczące się w zakresie -0,2 do -1,25V. Ten warunek dotyczy zarówno przypadków gdy obydwa gradienty są dodatnie tj. gdy prąd płynie w kierunku do gazociągu przy włączonej i przy wyłączonej ochronie katodowej jak przypadku gdy obydwa gradienty są ujemne i prąd płynie w kierunku od gazociągu przy włączonej i wyłączonej ochronie katodowej. Jednak ten drugi przypadek nie dotyczy katodowej polaryzacji defektu więc powinien zostać odrzucony. Ponadto gdy gradient załączeniowy ΔU_{on} jest dodatni tj. prąd płynie w kierunku do rurociągu, a gradient wyłączeniowy ΔU_{off} jest ujemny prąd wypływ z rurociągu otrzymamy również wiarygodne wyniki obliczeń. Jednak jeśli różnica E_{on} i E_{off} sięga 1V, a stosunek ΔU_{on} do ΔU_{off} wynosi ponad 3 to nie zawsze otrzymamy wiarygodnej wartości potencjału E_{IRfree} .

Poniżej w Tabeli 1 zebrano kilka przykładów wyników pomiarów i obliczeń.

Tabela 1. Przykładowe wyniki pomiarów potencjałów i gradientów uzyskane podczas badań potencjału E_{IRfree} na rurociągu.

Przykład	E_{on} [V]	E_{off} [V]	ΔU_{on} [mV]	ΔU_{off} [mV]	ρ [Ωm]	E_{IRfree} [V]
1	-1,48	-1,09	24	22,9	329	7,03
2	-1,51	-1,18	7	-32	54	-1,45
3	-1,39	-1,02	11	-43	27	-1,31
4	-1,29	-0,98	144	61	1052	-0,75
5	-1,33	-1,05	49	-32	198	-1,16
6	-1,41	-0,99	27	-19	52	-1,16
7	-1,38	-1,03	81	19	35	-0,92
8	-1,19	-0,91	39	12	437	-0,79

W przykładzie 1, mała różnica między gradientami napięcia w defekcie świadczy o tym, że gradienty te nie są związane z prądem ochrony katodowej defektu, a wartość E_{IRfree} jest wynikiem arytmetycznym nie mającym nic wspólnego z wartością potencjału wolnego od spadków napięcia. Wartości E_{IRfree} obliczone w przykładzie 2 i 3 są zbyt elektroujemne i znajdują się poza zakresem wiarygodnym, a wartość gradientów załączeniowych można ocenić jako zbyt małą by uznać je za wiarygodne.

Dla przykładów 4, 7 i 8 wyniki obliczeń E_{IRfree} w defektach są wiarygodne. Świadczą o tym duże stosunki gradientów załączeniowych do wyłączeniowych. Ponad to kryterium ochrony katodowej jest w tych defektach spełnione. Podobnie w przykładzie 5 i 6 gdzie stosunki gradientów są małe, ale gradienty wyłączeniowe zmieniają znak.

Przy interpretacji wyników należy wziąć pod uwagę jeszcze wątpliwości związane z wystąpieniem bardzo małych gradientów na granicy błędów odczytu, które mogą być spowodowane różniącymi się potencjałami elektrod odniesienia. Ponadto zgodnie z [1] i [3] nie należy obliczać E_{IRfree} jeśli zmierzona wartość gradientu załączeniowego ΔU_{on} jest mniejsza niż 20 mV. Jednak jeśli przyjąć, że wyniki pomiarów gradientów są wiarygodne i nie są obciążone błędem oraz są związane z konkretnym defektem, to może taka sytuacja świadczyć, że rozpatrujemy wartość pomiaru E_{IRfree} w miejscu małego defektu.

Podsumowanie

W stosowanych technikach pomiarowych oceny skuteczności ochrony katodowej stosuje się powszechnie kilka technik pomiarowych takich jak: metoda wyłączeniowa, metody sondy pomiarowej czy też techniki intensywne w tym metodę 3 – elektrodową. Korozja podziemnego rurociągu występuje w miejscach nieszczelności powłoki izolacyjnej podczas styku z elektrolitem glebowym. Miejsca te zabezpiecza się za pomocą ochrony katodowej współpracującej z powłoką izolacyjną. Zatem pojęcie skuteczności ochrony katodowej rurociągu odnosi się nie do rurociągu, lecz do defektów powłoki. Wartość potencjału chronionej konstrukcji względem otaczającego środowiska elektrolitycznego jest miarą skuteczności ochrony katodowej. Wartość ta jeśli spełnia kryterium ochrony jest odpowiednio elektryczna.

Mierzony potencjał jest mierzony względem elektrody odniesienia ustawionej w pewnej odległości od eksponowanej powierzchni rurociągu. Niestety w warunkach terenowych nie ma możliwości pomiaru potencjału na granicy faz metal – elektrolit. W mierzonej wartości potencjału mieszczą się spadki napięcia pochodzące bezpośrednio od prądu ochrony katodowej, prądów błądzących i prądów wyrównawczych makroogniw korozyjnych, które nieustannie fałszują rzeczywistą wartość potencjału. Do pomiaru wartości potencjału defektu gdy niemiarodajna jest metoda wyłączeniowa oraz metoda sondy symulującej najlepiej jest zastosować metodę pomiarowo – obliczeniową 3-elektrodową. Metoda ta jest bardzo skuteczna gdy pomiary i obliczenia wykonuje się dla wcześniej wyznaczonych defektów powłoki np.: metodą DCVG, a następnie analizuje się i ocenia wiarygodność otrzymanych wyników.

Literatura

- [1] DIN 50925:1992 „Nachweis der Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes”,
- [2] PN-EN 12954:2004 „Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach lub w wodach - Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów”,
- [3] PN-EN 13509:2005 „Metody pomiarowe w ochronie katodowej”,
- [4] PN-EN 50162:2006 „Ochrona przed korozją powodowaną przez prądy błądzące z układów prądu stałego”.