



Stary problem

Kryteria ochrony katodowej stalowych konstrukcji podziemnych

– nowe spojrzenie

Wojciech Sokółski
SPZP CORRPOL Gdańsk





Problem:

Ochrona elektrochemiczna metalowych konstrukcji (obiektów) podziemnych (podwodnych) wymaga zastosowania odpowiedniego prądu wpływającego od strony elektrolitu do powierzchni metalu („gołego” lub pokrytego mniej lub bardziej szczelną powłoką ochronną) – tak aby szybkość procesów elektrochemicznych związanych z utlenianiem metalu (korozją) była wskutek tego oddziaływania całkowicie zahamowana lub była na tyle mała, aby mogła być zaakceptowana z technicznego punktu widzenia.

Pytania:

1. Jaką przyjąć „miarę” (kryterium) skuteczności działania takiego zabezpieczenia przeciwkorozyjnego?
2. Jaka mierzalna wielkość dająca się łatwo określić ma związek z procesami elektrochemicznymi (korozyjnymi), które przebiegają w niedostępnym miejscu pod warstwą ziemi (wody)?

Jakie przyjąć w określonych warunkach i do określonych zastosowań kryterium ochrony elektrochemicznej?

Pierwsze zastosowanie ochrony katodowej 1824 r. - ochrona katodowa miedzianych kadłubów okrętów wojennych



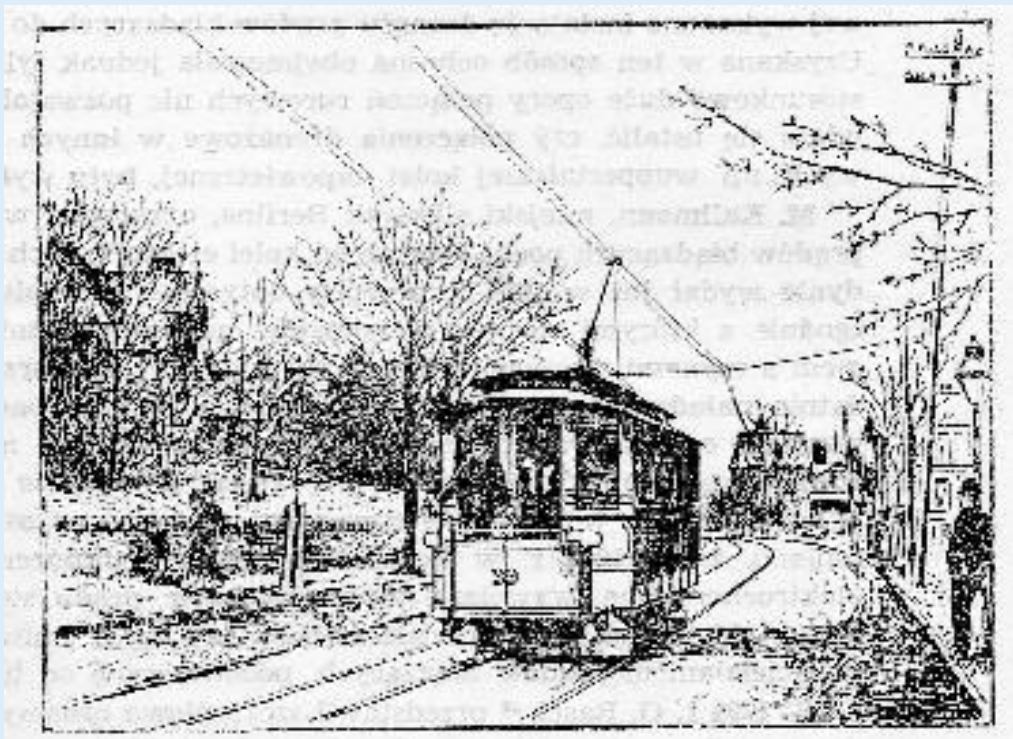
Sir Humphry Davy

Kryterium wizualne

Zastosowanie żelaznych gwoździ do mocowania blach miedzianych na drewnianych kadłubach statków floty brytyjskiej spowodowało widoczne gołym okiem zahamowanie procesów korozyjnych poszycia miedzianego.

Jego laborant Michael Faraday, twórca podstaw elektrochemii, bez wątpienia uczestniczył w pracach nad pierwszym zastosowaniem ochrony katodowej w wodzie morskiej.

Pierwsze zaprezentowanie silnika elektrycznego do napędu kolei elektrycznej nastąpiło w roku 1879 przez Wernera Siemens



Pierwszy tramwaj elektryczny zastąpił tramwaj konny i wyjechał na ulice Berlina w roku 1881 (Siemens), a w 1890 londyńskie metro (istniejące już od 1863 r.) zmieniło trakcję parową na elektryczną.

Pierwszą lokomotywę elektryczną zbudowano w USA w roku 1892.

Pojawia się nowe zjawisko – korozja wywołana przez prądy błędne...



... i pierwsze techniki zabezpieczenia rurociągów przed tym zjawiskiem...

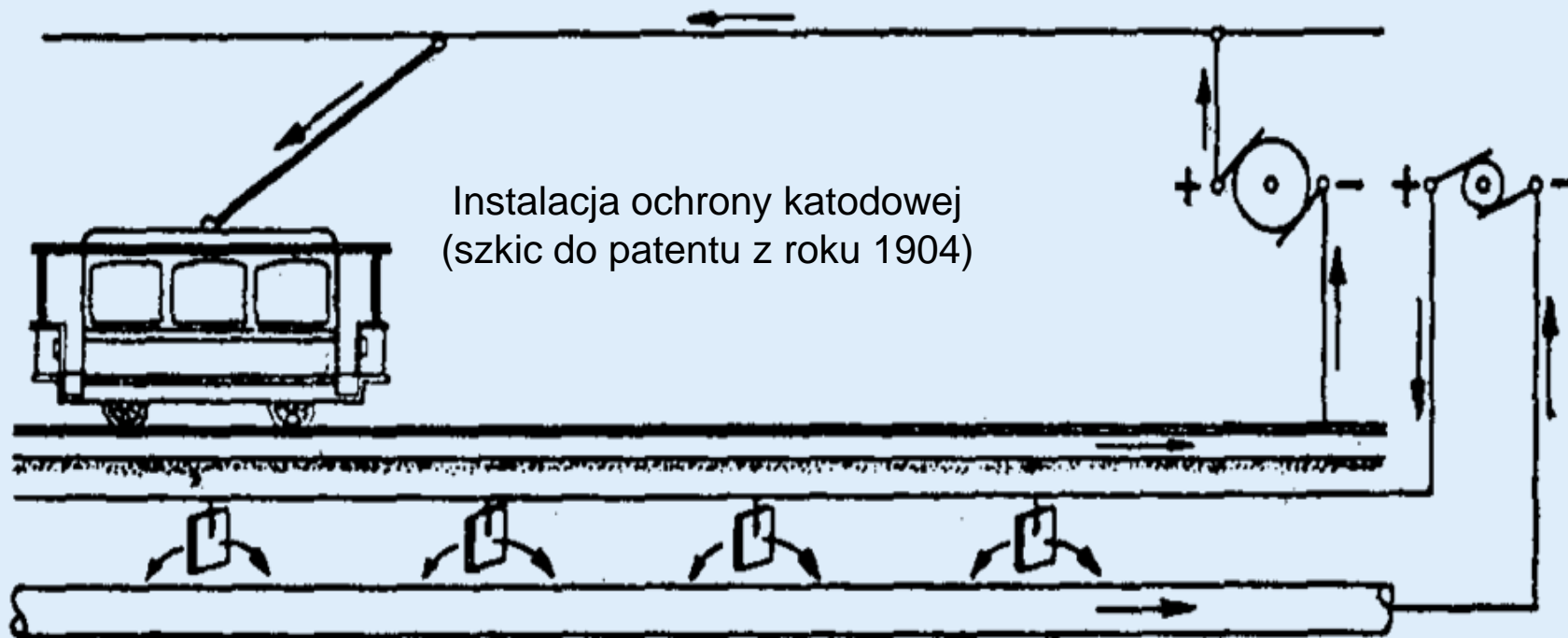


Kryterium kierunku przepływu prądu

Na podstawie obserwacji uszkodzeń korozyjnych podziemnych rurociągów w strefach prądów błędnych przyjęto następujące kryteria ochrony elektrochemicznej (zabezpieczenia przeciwkorozyjnego przed prądami błędzającymi):

1. Jeśli stały prąd wypływa z metalu do ziemi, to na powierzchni, na której zachodzi ten proces, następuje przyspieszenie procesów korozyjnych i występują uszkodzenia korozyjne konstrukcji podziemnych
2. Jeśli prąd stały wpływa z ziemi do powierzchni metalowej, to w miejscu tym następuje zahamowanie procesów korozyjnych i nie występują tam ubytki korozyjne.

Pierwsze metody ochrony przed prądami błędzącymi pojawiły się już na przełomie XIX i XX wieku: sekcjonowanie rurociągów i drenaże elektryczne, ale także i ochrona katodowa

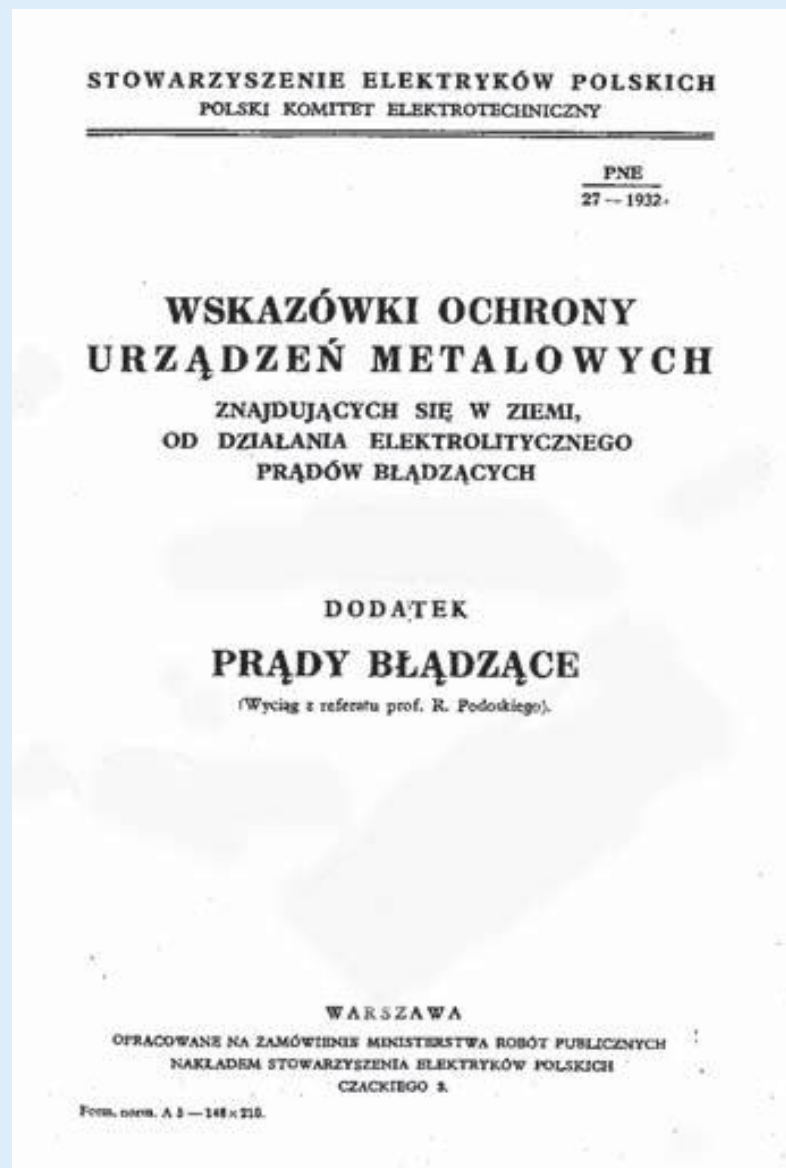


Elektrochemiczny charakter prądów błędzących potwierdził prof. Fritz Haber dopiero w roku 1920



Również w Polsce w okresie międzywojennym poświęcano wiele uwagi w związku z korozją podziemnych rurociągów (wodociągi, gaz miejski) powodowanych przez trakcje tramwajową w miastach.

Pierwsza polska norma PNE 27-1932 dot. prądów błędnych opracowana przez prof. R. Podolskiego (1932)





Potencjałowe kryterium ochrony katodowej

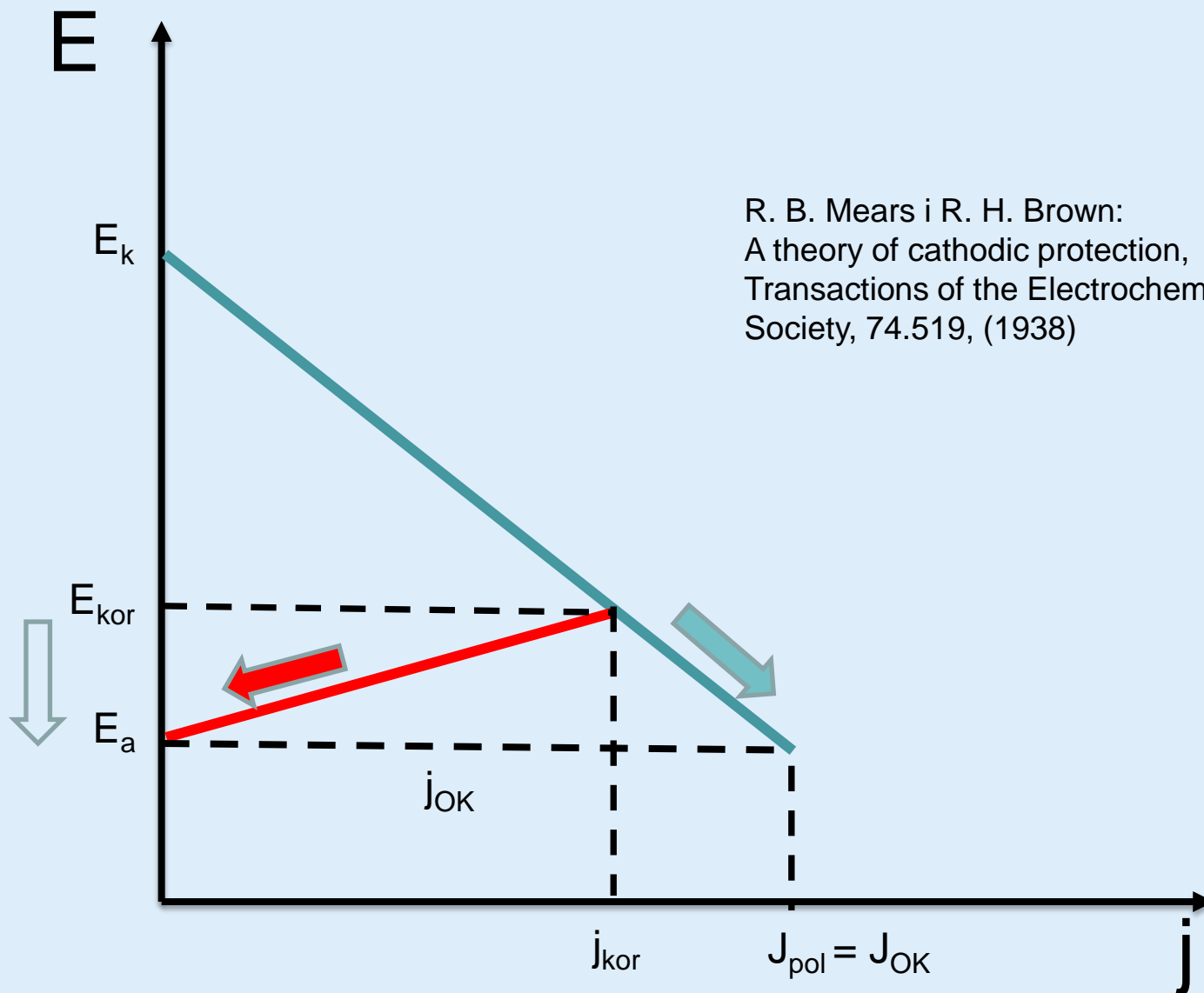
Kryterium skutecznego stosowania ochrony katodowej rurociągów w ziemi określone zostało na podstawie doświadczeń przemysłowych zebranych przez Kuhn'a dopiero w roku 1933, gdy metodę tę upowszechniono do zabezpieczenia przeciwkorozyjnego naftociągów w USA.

Zostało ono zweryfikowane niezależnie przez Hoar'a w 1937 oraz Mears'a i Brown'a w roku 1938. (1-4). Wskazywało ono polaryzację katodową stali w ziemi do potencjału **-0,85 V** wgl. elektrody **Cu/nas. CuSO₄** jako wystarczającą do zahamowania procesów korozyjnych w warunkach aerobowych oraz wartość potencjału -0,95 V w warunkach anaerobowych.

Kryterium to powszechnie stosowane jest do dnia dzisiejszego i podawane jest we wszystkich współczesnych normach dot. ochrony katodowej rurociągów podziemnych.

1. R. H. Kuhn: Cathodic protection of underground pipelines from soil corrosion, Proceedings of the American Petroleum Institute, [IV] 14.153, (1933).
2. L. F. Scherer: Oil and Gas Journal, (1939)
3. T. P. Hoar: Journal of the Electrodepositors Technical Society, 14, (1937)
4. R. B. Mears i R. H. Brown: A theory of cathodic protection, Transactions of the Electrochemical Society, 74.519, (1938)

Teoria ochrony katodowej wg R. B. Mears'a i R. H. Brown'a





Dalsza powolna ewolucja kryterium ochrony katodowej

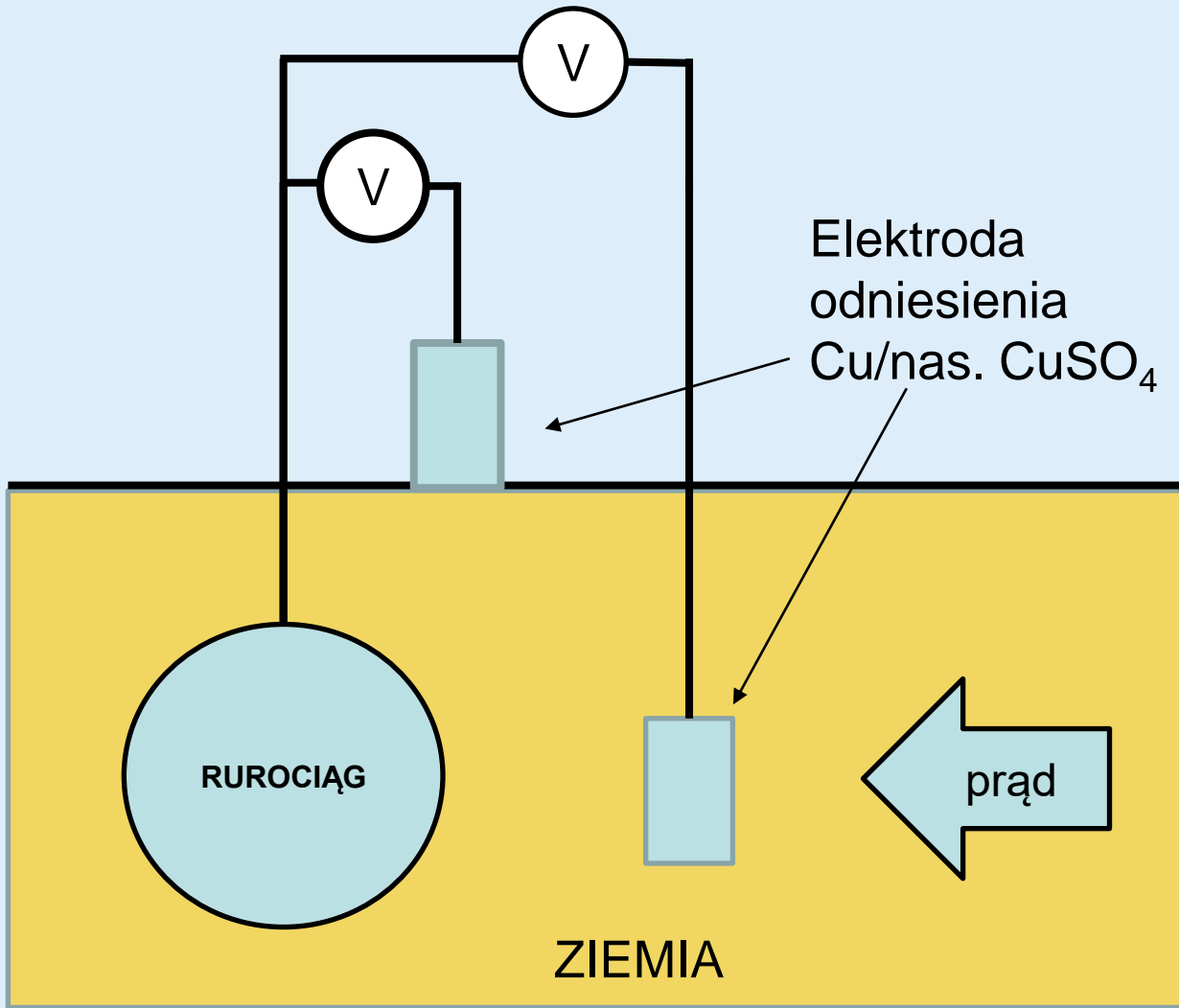
Pomimo znaczącego postępu w rozwoju elektrochemii:

- 1938 – Warner i Traud - potencjał mieszany
- 1947 – utworzenie NACE (kryteria ochrony katodowej – nowe propozycje: 100 i 300 mV polaryzacja katodowa)
- 1947 – Marcel Pourbaix – podstawy termodynamiki elektrodowej
- 1957 – Stern i Gary – podstawy kinetyki elektrodowej
- 70-te – polaryzacja liniowa, omowy spadek napięcia IR
- 80-te – elektrody symulujące
- 90-te – kryteria kinetyczne (pomiar szybkości korozji)

Od czasu, kiedy okazało się, że można wykonać bezpośredni pomiar ubytków korozyjnych za pomocą technik korozymetrycznych na chronionych obiektach przemysłowych (np. czujnikach rezystometrycznych) określono w normach (np. EN 12954:2004) jako kryterium uznano dopuszczalną wartość szybkości korozji:

10 $\mu\text{m}/\text{rok}$ (CEN), **25** $\mu\text{m}/\text{rok}$ (NACE) i **5** $\mu\text{m}/\text{rok}$ (Australia)

Sposoby pomiaru potencjału metalowej konstrukcji podziemnej

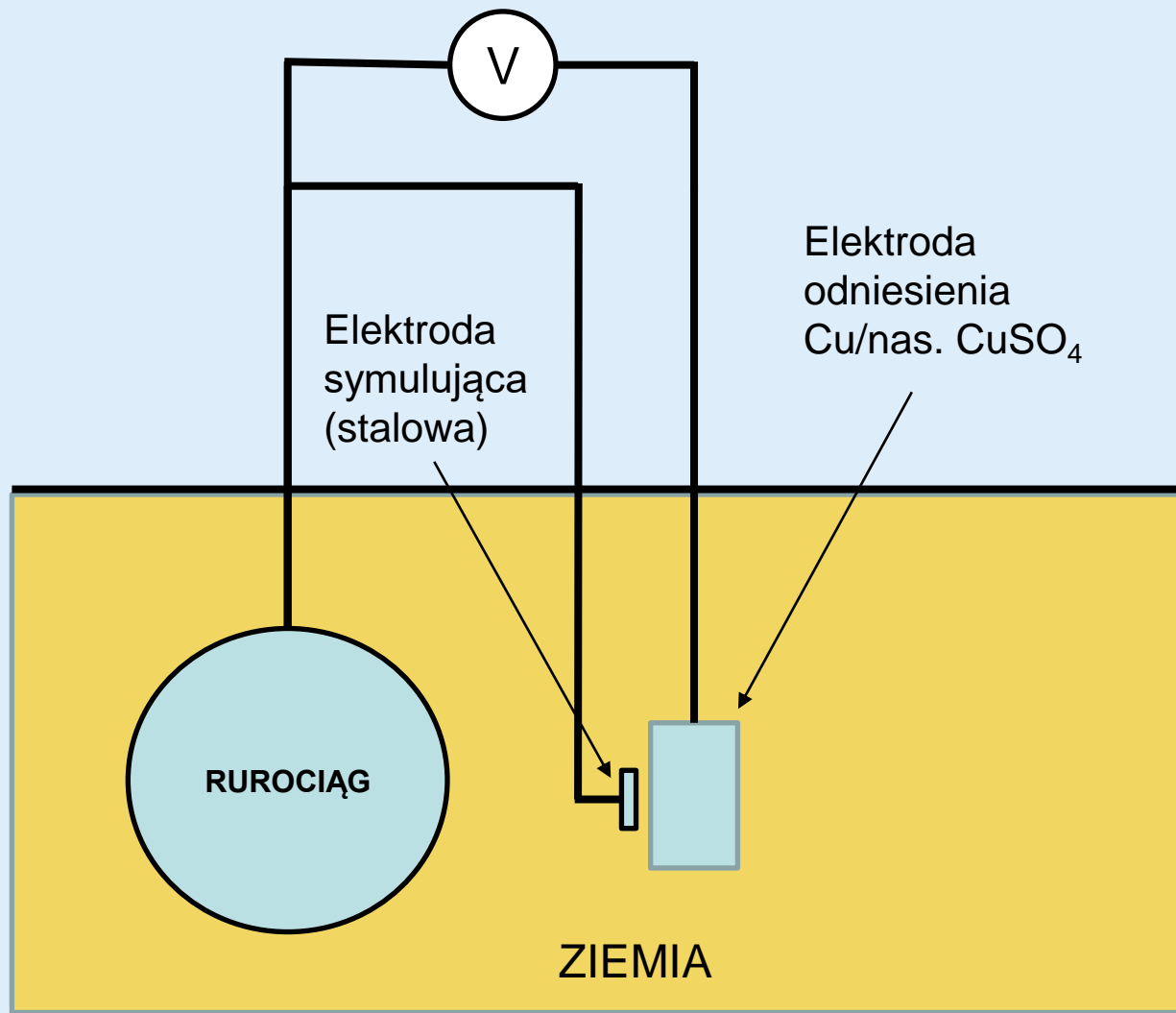


$$E_{\text{pom}} = E_p + IR$$

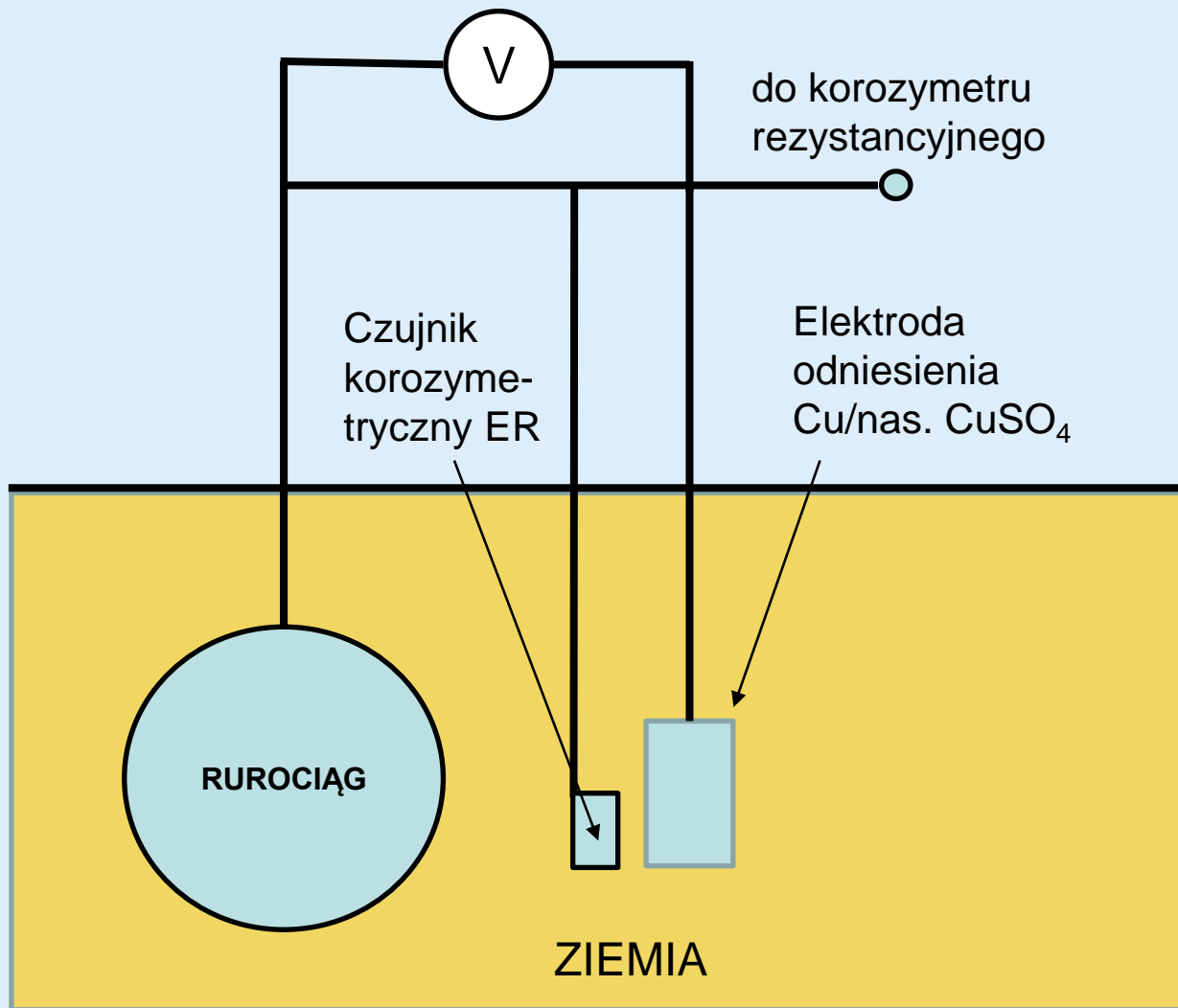
$$E_{300\text{mV}} = E_{\text{pom}}$$

$$E_{100\text{mV}} = E_p$$

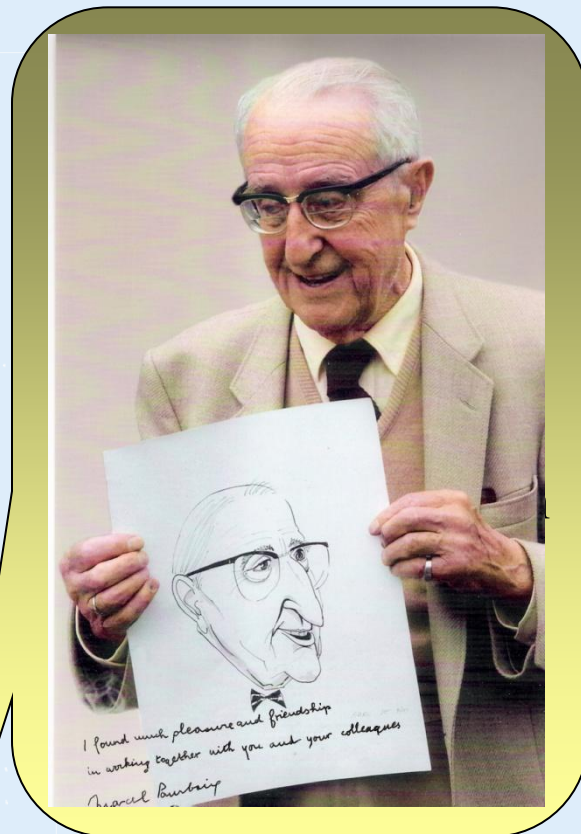
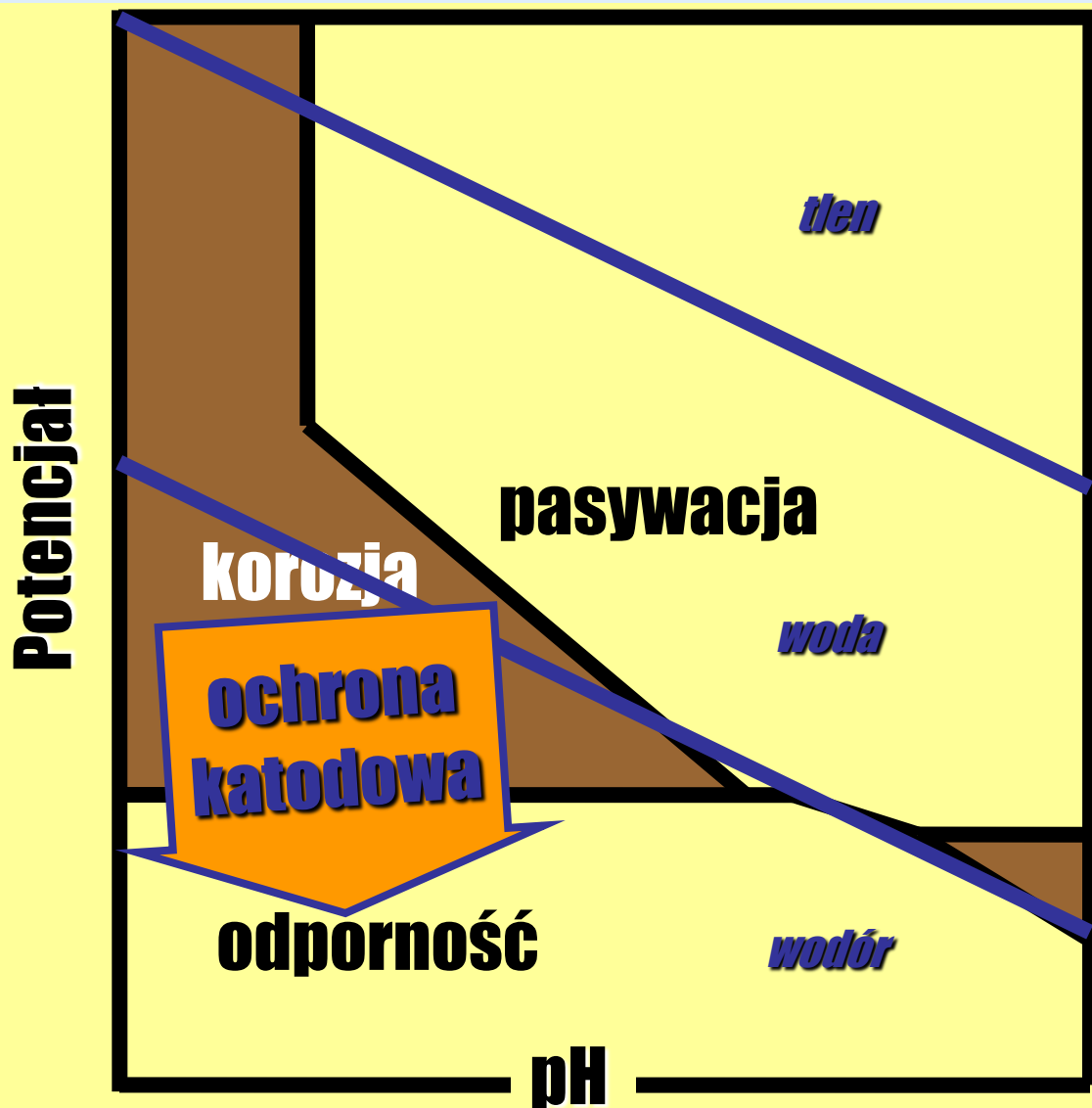
Sposoby pomiaru potencjału metalowej konstrukcji podziemnej z wykorzystaniem elektrody symulującej



Sposoby pomiaru potencjału metalowej konstrukcji podziemnej oraz szybkości korozji za pomocą korozymetru rezystancyjnego

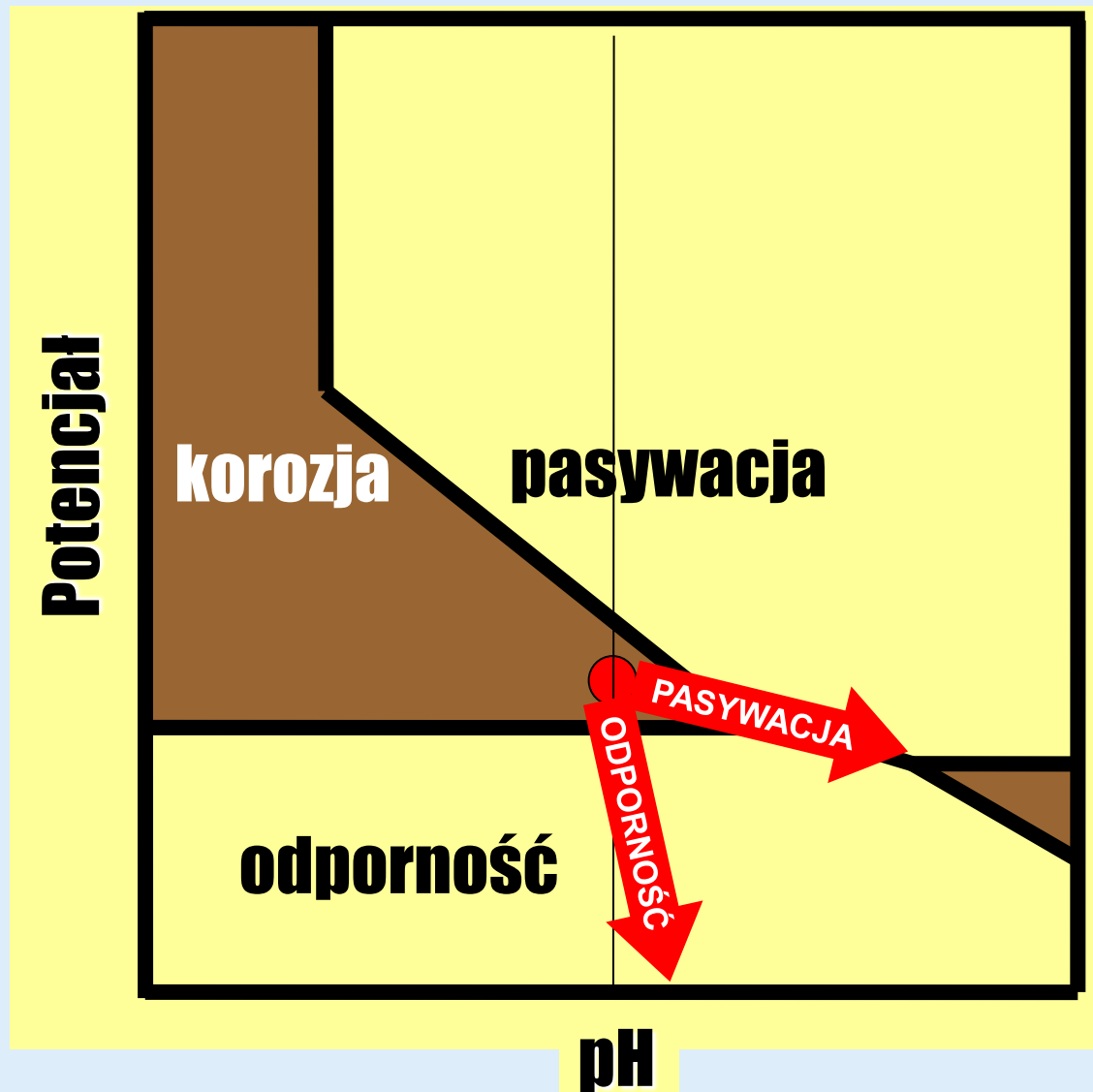


Jeszcze kilka słów o kinetyce elektrodowej...



W żartobliwej formie narysowane przez ucznia Marcela Pourbaix Alexa Pirsona opublikowany w Corrosion Science

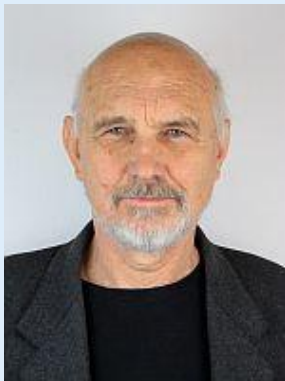
Odporność i pasywacja przy polaryzacji katodowej - nieśmiała sugestia Marcela Pourbaix



Czy pasywacja katodowa czy polaryzacja chemiczna?

- Polaryzacja katodowa powoduje przesunięcie potencjału w kierunku ujemnym
 - aż do uzyskania stanu odporności
(permanentna konwekcja i dyfuzja – jak w wodzie)
- Polaryzacja katodowa powoduje wzrost pH na powierzchni stali
 - aż do uzyskania stanu pasywnego
(ograniczona konwekcja i dyfuzja – jak w ziemi)

Pasywacja katodowa



Projekt UR ČR a.s. (2007 – 2011): Weryfikacja nowych metod pomiaru skuteczności ochrony katodowej.

Prowadzący: prof. Pavel Novák, WSzCh-T w Pradze, Czechy

Projekt dotyczył testów pilotażowych pasywacji katodowej stali węglowej w warunkach ochrony katodowej i zastosowania metody rezystometrycznej do pomiaru szybkości korozji urządzeń magazynujących.

- Novak, P., Kouril, M.: Cathodic protection in soil is cathodic passivation, *Ochrona przed Korozją*, 50 (2007) 338-340
- Novák, P., Kouřil, M., Bystrianský, J., Sokólski, W.: Sensor for monitoring changes in soil electrolyte and corrosion rate of cathodic polarized steel in soil, *Corrosion of Underground Structures 2007 - 15th International Conference and Exhibition of Techniques, Technologies and Materials Used in Corrosion Protection*, May 22-23.2007 Kosice, Slovakia.
- Novák P., Kouřil M., Msallamová Š, Hron T., Hruška J.: Significance of steel cathodic passivation in corrosion, *Proceedings of the 17th International Corrosion Congress, NACE, Las Vegas 2008*.
- Kouřil M., Novák P., Šotka D.: Korozní rychlost železa při katodické polarizaci v alkalickém prostředí. *Koroze a ochrana materiálů* 54 (2010) 182–186



Wnioski z przeprowadzonych badań (Pavel Novák)

Większość rozważań teoretycznych w literaturze dotyczącej ochrony katodowej jest w rozbieżności z danymi eksperymentalnymi, które wskazują, że:

w środowisku naturalnym z ograniczoną konwekcją (np. w ziemi, betonie) głównym efektem ochrony katodowej jest alkalizacja elektrolitu w pobliżu chronionej powierzchni, a główną reakcją na chronionej powierzchni powinna być redukcja tlenu.

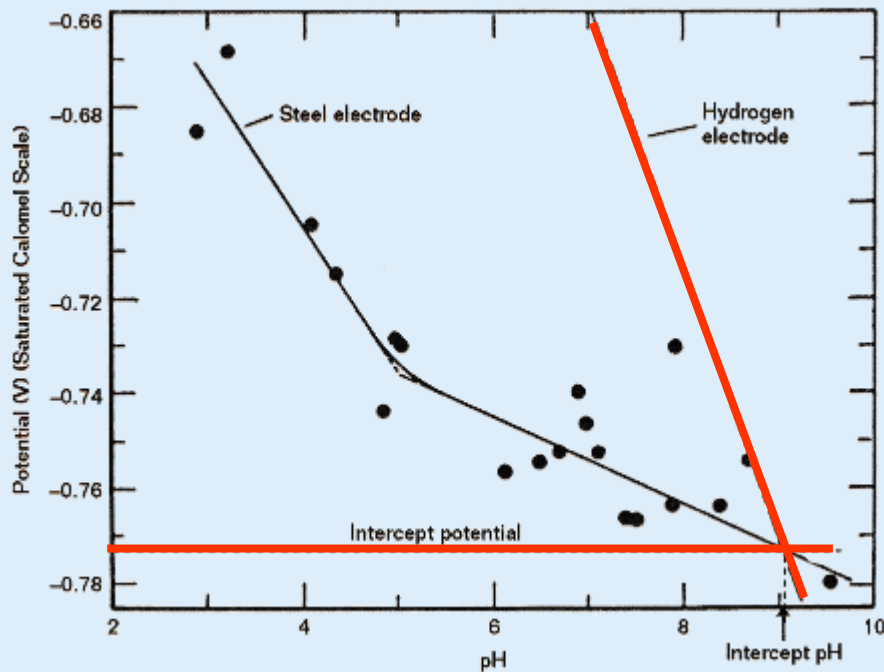
W warunkach najczęściej stosowanych do zakopanych stalowych konstrukcji w ziemi, ochrona katodowa stali węglowych może być charakteryzowana jako elektrochemiczna modyfikacja środowiska, w których to warunkach przy tradycyjnym potencjale ochrony rozwija się pasywacja stali na polaryzowanej powierzchni (**pasywacja katodowa**).



Polaryzacja chemiczna

R.A. Gummow, S. Sehgal and D. Fingas: An Alternative View of the Cathodic Protection Mechanism of Buried Pipelines, *Materials Performance*, 56 (2017), 3, 32-37

W.J. Schwerdfeger,
O. N. McDorman:
Potential and Current
Requirements for the
Cathodic Protection of
Steel in Soil,
Corrosion 11(1952) p.392

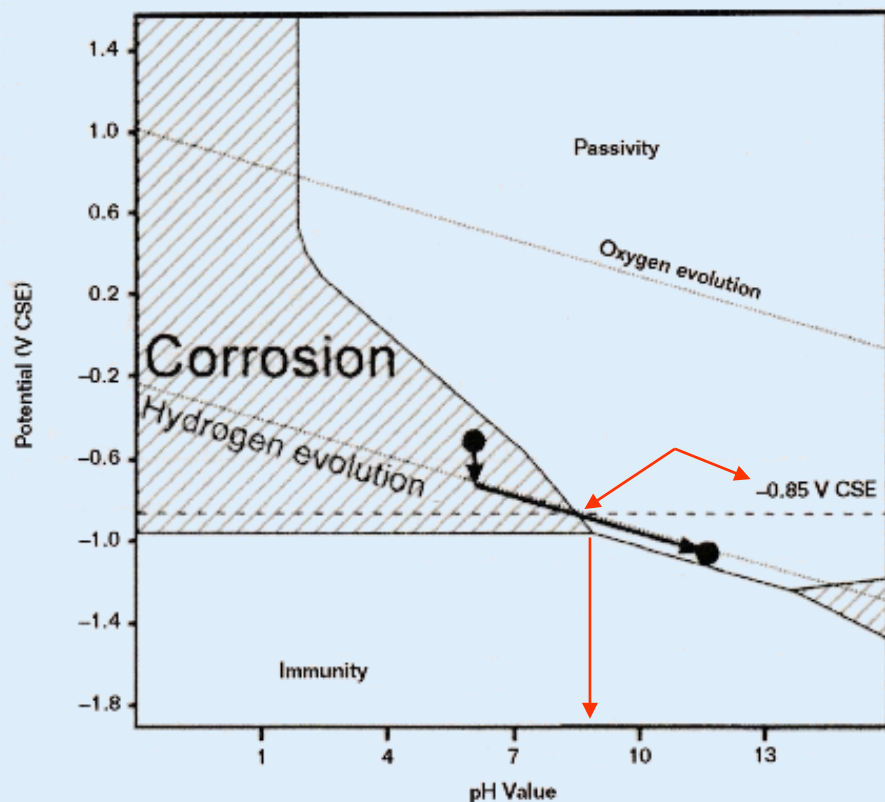


E=-845 mV CSE

pH~9

Zależność potencjału stali i elektrody wodorowej od pH gruntu

Wnioski:



M. Büchler, The Physical-Chemical Significance of the IR-Free Potential, International Congress and Technical Exhibition (Brussels, Belgium: CEOCOR, 2013, p.2.

1. Reakcja redukcji, która przenosi prąd ochrony katodowej z elektrolitu do konstrukcji zwiększa pH i zmniejsza stężenie rozpuszczonego tlenu w elektrolicie na granicy faz metal/środowisko.
2. W środowiskach nienatlenionych potencjał polaryzowanej stali bezpośrednio zależy od pH na granicy faz wywołanego przez ochronę katodową.
3. W środowiskach natlenionych potencjał polaryzowanej stali generalnie zależy od pH na granicy faz, które może być wysokie nawet gdy potencjał polaryzacji jest znacząco niższy od -850 mV wzgl. CSE.
4. W obu przypadkach mechanizm ochrony katodowej jest zależny od wysokiego pH wywołanego działaniem systemu ochrony katodowej i może być nazwany „**polaryzacją chemiczną**”.



Czy jest na to dowód, że podczas ochrony katodowej rurociągów podziemnych w defektach powłoki izolacyjnej w wyniku polaryzacji katodowej wytwarza się warstewka pasywna?

Czy zatem mechanizm ochrony katodowej rurociągów może polegać na wywołaniu stanu pasywnego na chronionej powierzchni stali?

Tak, jest na to dowód... i to namacalny...



Korozja chronionych katodowo rurociągów wywołana przez prąd przemienny!





Korozja stali powodowana przez prąd przemienny (AC) była przedmiotem badań już ponad 100 lat temu, a w latach 60-tych wykazano, że stanowi zaledwie niewielką część (1-4%) uszkodzeń korozyjnych jakie wywołuje odpowiadający mu prąd stały (DC).

Rozbudowa infrastruktury przemysłowej wymusiła stosowanie tzw. korytarzy energetycznych, w których prowadzone są równoległe obok siebie rurociągi ziemne i kable, linie elektroenergetyczne wysokiego napięcia, a także i koleje zasilane prądem przemiennym. Taka lokalizacja tych obiektów wywołuje silne wzajemne oddziaływania – między innymi indukowanie się w przewodach metalowych w rejonie linii wysokiego napięcia i trakcji prądów elektrycznych, które w pasożytniczy sposób rozplývają się w obiektach do tego nie przeznaczonych.

W roku 1986 po raz pierwszy odnotowano uszkodzenie wysokociśnieniowego gazociągu na terenie Niemiec i wykazano, że przyczyna awarii jest szkodliwe oddziaływanie prądu AC, a pracująca prawidłowo instalacja ochrony katodowej nie zahamowała tego zjawiska. Awaria ta zainicjowała szereg badań tego niespotykanego do tej pory zjawiska.

Typowe uszkodzenie rurociągu posiadającego sprawnie funkcjonującą ochronę katodową w wyniku oddziaływania indukowanych prądów przemiennych (AC)



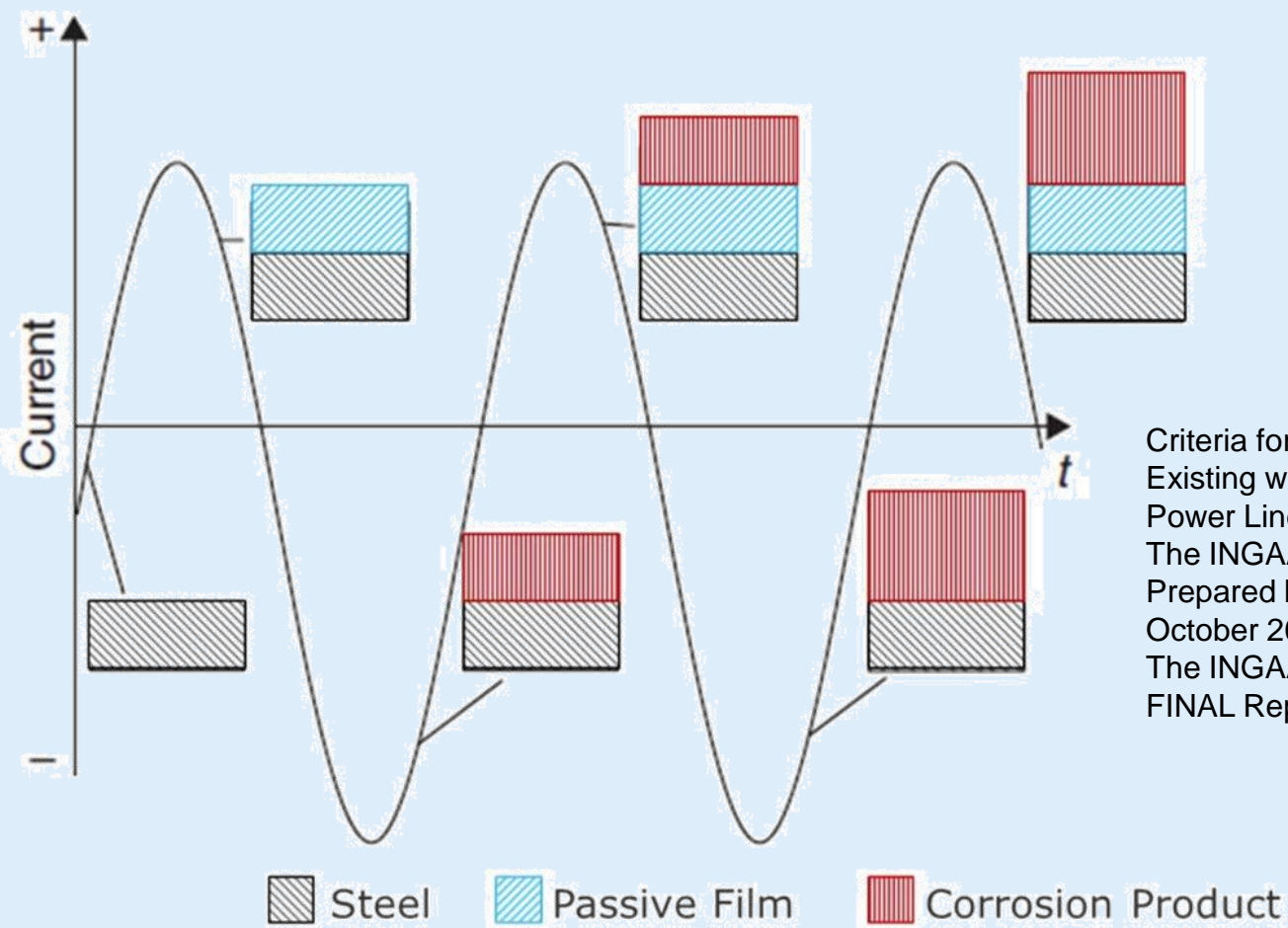
Typowe uszkodzenie rurociągu posiadającego sprawnie funkcjonującą ochronę katodową w wyniku oddziaływania indukowanych prądów przemiennych (AC)



Uszkodzenie rurociągu z poprzedniego zdjęcia po usunięciu produktów korozji (strzałką zaznaczone jest miejsce perforacji rurociągu)



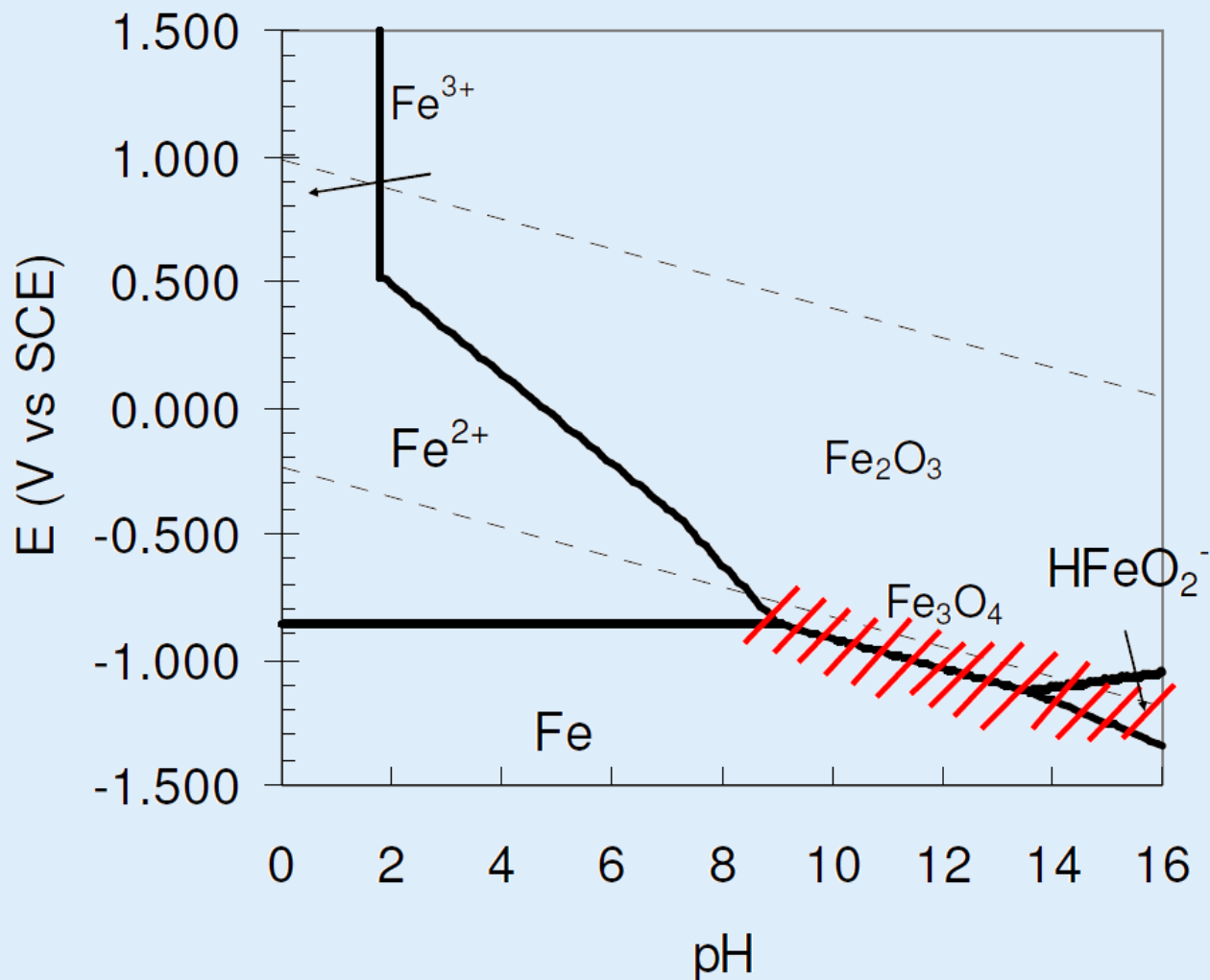
Mechanizm korozji żelaza w stanie pasywnym pod wpływem prądu AC



Criteria for Pipelines Co-Existing with Electric Power Lines Prepared For: The INGAA Foundation Prepared By: DNV GL October 2015 The INGAA Foundation FINAL Report No. 2015-04



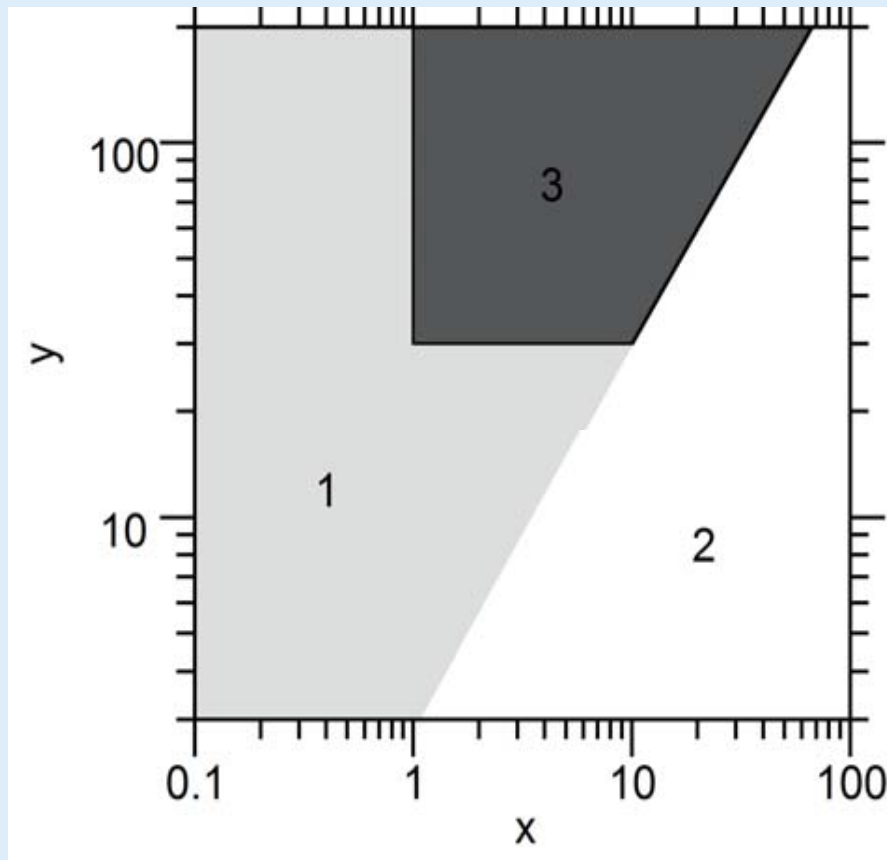
Zaznaczony obszar zagrożony korozją wywołaną przez prąd przemienny stałowych konstrukcji podziemnych posiadających ochronę katodową



L.V. Nielsen: Role of Alkalization in AC Induced Corrosion of Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements, CORROSION/2005, paper no. 188

Korozja AC wg ISO 18086

y - gęstość prądu przemiennego A/m²



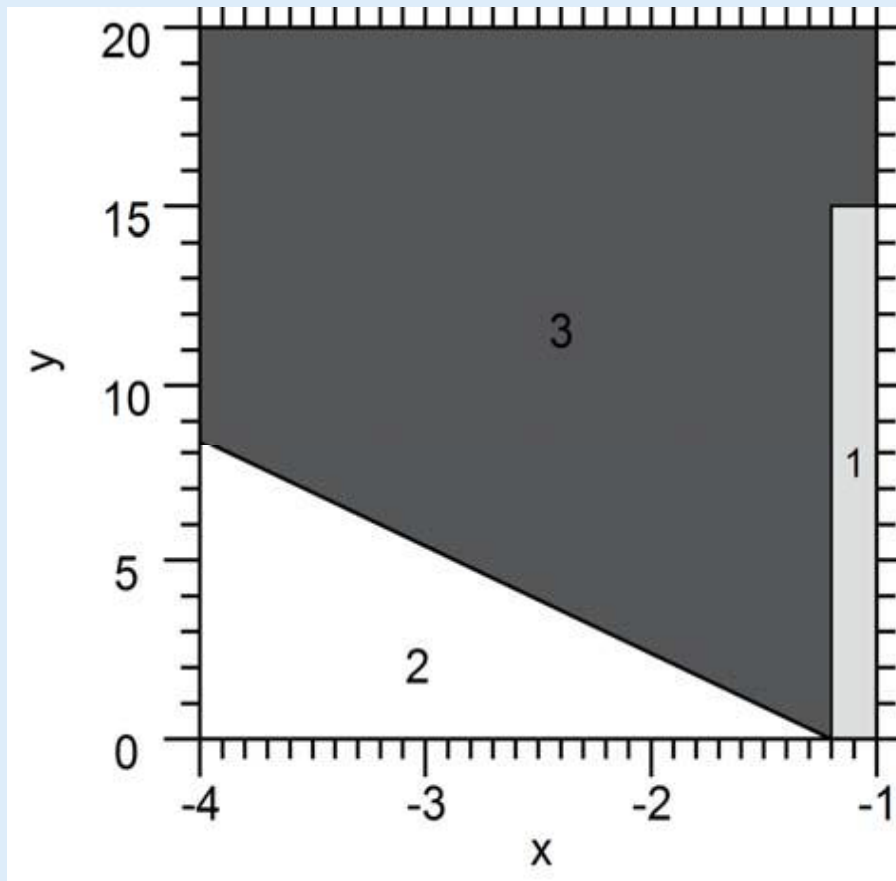
x - gęstość prądu stałego
A/m²

Zaznaczone obszary:

- 1 „łagodna ochrona katodowa”
- 2 „bardziej ujemna ochrona katodowa”
- 3 korozja obiektu stalowego posiadającego ochronę katodową wywołaną przez prąd przemienny

Korozja AC wg ISO 18086

y – napięcie U_{a.c.} [V]



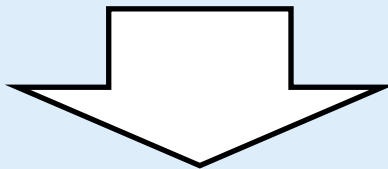
x – potencjał załączeniowy E_{on} [V CSE]

Zaznaczone obszary:

- 1 „łagodna ochrona katodowa”
- 2 „bardziej ujemna ochrona katodowa”
- 3 korozja obiektu stalowego posiadającego ochronę katodową wywołaną przez prąd przemienny

Ochrona przed korozją AC chronionych katodowo rurociągów

- a. Obniżenie indukowanego napięcia pomiędzy rurociągiem a ziemią
- b. Obniżenie natężenia prądu przemiennego
- c. Zmniejszenie gęstości prądu ochrony katodowej (!)



Trudne do zrozumienia i akceptacji przez służby zajmujące się eksploatacją ochrony katodowej rurociągów (przeważnie elektrycy)!



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

STRESZCZENIE

- W referacie przedstawiono rozwój historyczny i współczesne poglądy dotyczące zasadniczego problemu technicznego w technologii ochrony elektrochemicznej metalowych konstrukcji podziemnych jakim jest ocena jej skuteczności. Wynika on z faktu, że poddawanie ochronie przeciwkorozyjnej powierzchni metalowe (np. zakopanych w ziemi stalowych rurociągów czy zbiorników) nie są bezpośrednio dostępne do oceny postępu procesu korozyjnego podczas ich wieloletniej eksploatacji. Także stopień agresywności środowiska jakim jest ziemia nie może być dostatecznie dobrze zdefiniowane, bo zależy nie tylko od składu chemicznego, struktury i tekstury gruntu, ale także i od zewnętrznych oddziaływań elektrycznych (np. prądów błędzących, indukowanych prądów przemiennych) oraz od jakości i stopnia degradacji warstwy izolacyjnej na zabezpieczanej konstrukcji. Te same czynniki mają też zasadniczy wpływ na trudny do oceny z powierzchni ziemi rozptył w niej prądu ochrony katodowej.
- Z powyższych względów skuteczność ochrony katodowej ocenia się w sposób pośredni z wykorzystaniem tzw. kryteriów ochrony katodowej, tj. na podstawie dających się zmierzyć wielkości fizykochemicznych i elektrycznych powiązanych z mechanizmem ochrony elektrochemicznej stali w ziemi.
- W miarę postępu wiedzy i gromadzonych doświadczeń, począwszy od XIX wieku aż do dnia dzisiejszego, kryteria ochrony katodowej zmieniają się, a w ślad za tym także metodyka pomiarowa oraz przepisy i normy techniczne. Zmieniają się także i poglądy dotyczące samego mechanizmu ochrony stalowych konstrukcji podziemnych pod wpływem polaryzacji katodowej. Wspomniane powyżej kwestie omówione zostały w kontekście historycznym na tle rozwoju zarówno elektrochemii jak również postępu ogólnotechnicznego.
- W szczególności zwrócono uwagę na pojawiające się w ostatnich latach nasilenie szkodliwego oddziaływania na chronione katodowo rurociągi podziemne prądów przemiennych indukowanych z przebiegających w sąsiedztwie napowietrznych linii elektroenergetycznych. Zaobserwowane w tych warunkach uszkodzenia rurociągów, które zabezpieczone były wg uznanych kryteriów ochrony katodowej, ponownie dało impuls do podjęcia badań nad korozyjnym oddziaływaniem na powierzchnie stalowe prądu przemienne. W ich rezultacie zweryfikowany został pogląd na mechanizm ochrony katodowej stalowych konstrukcji podziemnych, zaproponowano adekwatne do tej sytuacji kryteria ochrony katodowej oraz powstały nowe normy techniczne dotyczące zasad stosowania ochrony katodowej w takich warunkach.
- Największym sukcesem tych prac jest już utrwalenie się poglądu, sygnalizowanego wcześniej przez niektórych elektrochemików, że efekt zmniejszenia szybkości procesów korozyjnych podczas ochrony katodowej nie tyle jest związany z polaryzacją katodową powierzchni stalowej, co towarzyszącej jej silnej alkalizacji, która prowadzi do zahamowania korozji wskutek pasywacji. Zaproponowano także nowe określenia tych zjawisk: „pasywacja katodowa” lub „polaryzacja chemiczna”.
- Niestety, pomimo wyraźnego postępu w rozumieniu zjawisk towarzyszących ochronie katodowej, nie zostało jeszcze sformułowane wynikające z tych doświadczeń nowe kryterium ochrony katodowej. Zasadniczą przeszkodą jest brak techniki pomiaru pH bezpośrednio na powierzchni konstrukcji podziemnej.