Korozní rychlost katodicky „chráněné“ oceli v prostředí uhličitánů

Corrosion rate of cathodically „protected“ steel in carbonate environment

Wienerová K., Kouřil M., Novák P.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha

E-mail: kourilm@vscht.cz

Jedním ze způsobů vysvětlení mechanismu ochranné funkce katodické ochrany je katodická pasivace. Vlivem katodické reakce dochází v okolí úložného zařízení k alkalizaci půdy, která usnadňuje přechod železa do pasivního stavu. K zapasivování oceli však dojde pouze v případě, že vložený ochranný potenciál má kladnější hodnotu než pasivační potenciál. Cílem práce bylo určit závislost pasivačního potenciálu a korozní rychlosti na korozním potenciálu v prostředí uhličitanu s různým pH s využitím elektrochemických metod a rezistometrické techniky. Korozní rychlost železa při dlouhodobé expozici byla určena pomocí rezistometrického čidla. Hodnota pasivačního potenciálu klesá s rostoucí hodnotou pH. Ocel se v prostředí uhličitanu pasivuje při běžném ochranném potenciálu -850 mV/CSE dosažením pH 11. Pod touto hodnotou ocel koroduje v aktivním stavu, a to pro úložná zařízení nepřijatelnou korozní rychlostí ($> 0,01$ mm/rok).

Cathodic passivation is one of the possible explanations of the protective mechanism of cathodic protection. Cathodic reaction taking place in the vicinity of buried equipment results in alkalisation of soil, which facilitates transmission of iron in a passive state. However, the passivation of steel occurs only if the impressed protection potential is more positive than the passivation potential. The goal of this paper was to identify the passivation potential and corrosion rate dependence on the corrosion potential in carbonates with variable pH using electrochemical methods and a resistometric technique. We were measuring the corrosion rate of iron during a long-term exposure by a resistometric probe. The passivation potential drops with growing pH. Steel gets passivated in carbonates at a usual protection potential of -850 mV/CSE by reaching pH 11. Below this point, steel corrodes in an active state at a corrosion rate of (> 0.01 mm/year), which is unacceptable for buried equipment.

ÚVOD

K ochraně ocelových zařízení v půdě se nejčastěji využívá povlakování polymerními materiály (asfaltem napuštěná tkanina, polyethylen) v kombinaci s katodickou polarizací. Polarizace slouží jako doplňková ochrana v případě, že se povlak poruší, a ocel se tak dostane do kontaktu s korozním prostředím. Vloženým proudem posouváme potenciál oceli směrem k zápornějším hodnotám, a tím snižujeme korozní rychlost v aktivitě [1].

Mechanismus působení katodické ochrany může být odlišný.

Při korozi úložných zařízení dochází k alkalizaci přiléhajícího okolí [2-8]. Nejprve vlivem katodické reakce, kterou je v tomto případě redukce kyslíku $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ [3], a po vyčerpání kyslíku disociací $Fe(OH)_2$ vzniklého anodickou reakcí [9]. Alkalizace půdy vede ke změně tvaru anodické křivky. Na začátku polarizace má anodická křivka průběh odpovídající kovu korodujícímu v aktivitě. Postupným zvyšováním pH prostředí se průběh mění na křivku odpovídající kovu s přechodem aktivní-pasivní. Vložený ochranný potenciál se pak nachází v oblasti pasivity kovu. Tento jev nazýváme katodickou pasivací.

V případě koroze železa v prostředí o pH 8 až 13 je podle diagramu potenciál-pH pasivní vrstva tvořená magnetitem. V diagramu pro železo [10] je vyznačená křivka závislosti pasivačního potenciálu na pH, kterou naměřil Pourbaix. Pokud má však vložený ochranný potenciál zápornější hodnotu než potenciál pasivační, pak magnetit ochrannou funkci nemá, a železo koroduje v aktivitě. Přítomnost pasivní vrstvy na polarizovaném povrchu oceli dokazují také případy vzniku lokalizované koroze v oblasti ochranného potenciálu [11, 12].

Cílem práce bylo určit závislost pasivačního potenciálu a korozní rychlosti na korozním potenciálu v prostředí uhličitanu s různým pH s využitím elektrochemických metod a rezistometrické techniky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Rychlost anodické reakce uhlíkové oceli byla určena dvěma nezávislými metodami, a to potenciostatickou polarizací dvojelektrody a pomocí rezistometrického čidla.

Dvojelektroda (Obr. 1) se skládá ze dvou částí o stejné exponované ploše. Jednou částí je korozivzdorná ocel (AISI 316L) a druhou je uhlíková ocel, jejíž korozní

rychlost stanovujeme. Vzorky jsou navzájem oddělené izolací tak, aby nebyly ve vodivém spojení. Rychlost dílčí anodické reakce (korozní rychlost) při určitém potenciálu vložení pomocí protielektrody je odvozena ze dvou po sobě změřených celkových proudů (Obr. 2), které odpovídají součtu anodických a katodických proudů uhlíkové a korozivzdorné oceli. Při zapojení obou elektrod je tedy celkový proud dodávaný potenciostatem roven součtu obou katodických proudů a obou anodických, z nichž anodický proud na korozivzdorné oceli je nulový: $I_{C1} = I_{A,UO} + 2 I_{K,UO}$. Po odpojení korozivzdorné oceli, kdy je polarizována pouze uhlíková ocel, je celkový proud roven součtu pouze anodické a katodické reakce na uhlíkové oceli: $I_{C2} = I_{A,UO} + I_{K,UO}$. Z řešení těchto dvou rovnic získáme hodnotu dílčího anodického proudu, z níž je s využitím Faradayových zákonů možné vypočítat korozní rychlost při daném potenciálu. Výpočet je platný tehdy, pokud korozivzdorná ocel, která je za všech volených podmínek v pasivitě, má zanedbatelnou korozní rychlost ($I_{A,KO} = 0$), a rychlost katodické reakce na obou materiálech je stejná ($I_{K,UO} = I_{K,KO}$). To nepochybně

Obr. 1. Schéma dvojelektrody
Fig. 1. A double-electrode scheme

Obr. 2. Příklad záznamu měření dvojelektrody
Fig. 2. An example of a curve measured by means of the double-electrode

Obr. 3. Schéma laboratorní odporové sondy
Fig. 3. A laboratory electrical resistance probe scheme

platí v intervalu potenciálu, v němž je rychlost redukce kyslíku řízena rychlostí difúze kyslíku ke kovovému povrchu (oblast limitního řízení).

Rezistometrická sonda (Obr. 3) je vyrobená z ocelové fólie o tloušťce 25 μm a skládá se z měrné a referenční části. Referenční část je chráněna epoxidovým povlakem před expozicí v elektrolytu. Ze změny tloušťky měrné části sondy, která je dána změnou elektrických odporů obou částí, lze v daném časovém intervalu vypočítat korozní rychlost:

$$\Delta h = h_0 \left(1 - \frac{R_R}{R_M} \cdot \frac{R_{M,0}}{R_{R,0}} \right)$$

kde Δh je změna tloušťky měrné části, h_0 je počáteční tloušťka měrné části, R_R je elektrický odpor referenční části, R_M je elektrický odpor měrné části.

Jako elektrolyt byl použit roztok KHCO_3 o koncentraci 0,5 mol l^{-1} , jehož pH je 8,2, a stejný roztok, jehož pH bylo upraveno pomocí koncentrovaného KOH na hodnotu 10. Výsledky pro roztoky o pH 11, 12 a 13 byly prezentovány v předchozí práci [10].

Doba expozice dvojelektrody byla 40 min v elektrolytu se sníženým obsahem kyslíku. Snížení limitní proudové hustoty kyslíku vháněním dusíku do elektrolytu zvyšuje přesnost určení rychlosti anodické reakce na uhlíkové oceli. Rezistometrická sonda byla exponována většinou tři dny v elektrolytu, v němž byla naopak udržována rovnovážná koncentrace kyslíku vháněním vzduchu.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Závislosti korozní proudové hustoty na korozním potenciálu mají při pH 10 až 13 tvar odpovídající materiálu s přechodem aktivní-pasivní. Při pH 10 (Obr. 4) byla nejvyšší korozní rychlost při krátkodobé expozici (na dvojelektrodě) zaznamenána při potenciálu -650 mV/ACLE . V maximu křivky korozní rychlost dosahuje hodnoty 1,5 mm/rok, což je hodnota nepřijatelná pro liniová zařízení. Navíc má změřený pasivační potenciál kladnější hodnotu, než je -730 mV/ACLE (-850 mV/CSE). Při tomto běžném ochranném potenciálu v roztoku o pH 10 tedy ocel koroduje v aktivním stavu, jak potvrzují měření dlouhodobá pomocí odporové sondy. Pasivační potenciál změřený odporovou sondou má hodnotu -710 mV/ACLE . Nejvyšší korozní rychlost změřená odporovou sondou při tomto potenciálu byla 0,42 mm/rok. Z výsledků obou měření vyplývá, že ocel v prostředí uhličitánu o pH 10 koroduje při ochranném potenciálu -730 mV/ACLE v aktivním stavu, a to nepřijatelnou korozní rychlostí.

Výsledky měření při pH 11 [10] (Obr. 5) ukazují podobné korozní chování oceli jako při pH 10. Oproti pH 10 zde pozorujeme vlivem vyššího pH posun pasivačního potenciálu záporným směrem, a to na hodnotu

–740 mV/ACLE. Při pasivačním potenciálu ocel dosahuje korozní rychlosti 0,5 mm/rok, což je opět hodnota nepřijatelná pro liniová zařízení. Měření pomocí odporové sondy jsou v tomto případě ve velmi dobré shodě s měřením na dvojelektrodě. Korozní rychlost uhlíkové oceli má při dlouhodobější expozici hodnotu 0,16 mm/rok při pasivačním potenciálu –760 mV/ACLE. Se zvyšující se dobou expozice sice korozní rychlost oceli klesá, je však stále nepřijatelná. Výsledky naznačují, že pokud dojde vlivem katodické reakce k alkalizaci půdy na hodnotu pH 11, může potenciostatická polarizace oceli na hodnotu běžného ochranného potenciálu –730 mV/ACLE vést ke korozi oceli vysokými korozními rychlostmi v okolí pasivačního potenciálu.

Obr. 4. Graf závislosti rychlosti anodické reakce železa na korozním potenciálu pro pH 10 naměřené pomocí dvojelektrody (40 min) a odporové sondy (3 dny)

Fig. 4. Anodic reaction rate of iron at pH 10 as a function of a potential of a potentiostatic polarization after a short-term measurement with the double-electrode (40 min) and after a long-term measurement with the electrical resistance probe (3 days)

Obr. 5. Graf závislosti rychlosti anodické reakce železa na korozním potenciálu pro pH 11 naměřené pomocí dvojelektrody (40 min) a odporové sondy (3 dny) [10]

Fig. 5. Anodic reaction rate of iron at pH 11 as a function of a potential of a potentiostatic polarization after a short-term measurement with the double-electrode (40 min) and after a long-term measurement with the electrical resistance probe (3 days) [10]

Při pH 12 [10] (Obr. 6) dochází k dalšímu posunu pasivačního potenciálu, a to na hodnotu –780 mV/ACLE. Nejvyšší korozní rychlost naměřená pomocí dvojelektrody se snížila na hodnotu 0,18 mm/rok. Nejvyšší korozní rychlost uhlíkové oceli naměřená pomocí odporové sondy se dokonce snížila na hodnotu 3 μ m/rok, což je hodnota přijatelná. Při pH 12 ocel koroduje nízkou korozní rychlostí v oblasti běžného ochranného potenciálu.

Při pH 13 (Obr. 7) je oblast zvýšené rychlosti anodické reakce široká, nachází se v rozmezí potenciálů –1 000 až –740 mV/ACLE. Nejvyšší korozní rychlost 0,2 mm/rok byla za těchto podmínek naměřena při potenciálu –980 mV/ACLE. Korozní rychlosti změřené

Obr. 6. Graf závislosti rychlosti anodické reakce železa na korozním potenciálu pro pH 12 naměřené pomocí dvojelektrody (40 min) a odporové sondy (3 dny) [10]

Fig. 6. Anodic reaction rate of iron at pH 12 as a function of a potential of a potentiostatic polarization after a short-term measurement with the double-electrode (40 min) and after a long-term measurement with the electrical resistance probe (3 days) [10]

Obr. 7. Graf závislosti rychlosti anodické reakce železa na korozním potenciálu pro pH 13 naměřené pomocí dvojelektrody (40 min) a odporové sondy (3 dny) [10]

Fig. 7. Anodic reaction rate of iron at pH 13 as a function of a potential of a potentiostatic polarization after a short-term measurement with the double-electrode (40 min) and after a long-term measurement with the electrical resistance probe (3 days) [10]

dlouhodobou expozicí jsou však v řádu desetin μm za rok, a tudíž zjištěný pasivační potenciál nemá praktický význam.

Také při pH 8,2 byl zaznamenán tvar závislosti odpovídající přechodu aktivní–pasivní. Ovšem pouze při krátkodobém měření pomocí dvojelektrody. Při měření korozní rychlosti rezistometrickou sondou trvající 3 dny se projevila malá pufrací schopnost základního roztoku hydrogenuhličitanu o pH 8,2. pH roztoku se během měření zvyšovalo a na konci měření dosahovalo až hodnoty 9,5. Nestabilita pH ovlivnila výsledky měření pomocí rezistometrické sondy. Dvojelektrodou byla při pH 8,2 zaznamenána nejvyšší korozní rychlost uhlíkové oceli při potenciálu -600 mV/ACLE (Obr. 8).

Nově změřená data byla shrnuta do grafu závislosti pasivačního potenciálu na pH (Obr. 9). Pasivační potenciály oceli určené dvěma nezávislými metodami jsou pro dané pH v dobré shodě.

Obr. 8. Graf závislosti rychlosti anodické reakce železa na korozním potenciálu pro pH 8,2 naměřené pomocí dvojelektrody (40 minut) a odporové sondy (3 dny)

Fig. 8. Anodic reaction rate of iron at pH 8.2 as a function of a potential of a potentiostatic polarization after a short-term measurement with the double-electrode (40 min) and after a long-term measurement with the electrical resistance probe (3 days)

Obr. 9. Graf závislosti pasivačního potenciálu na pH

Fig. 9. A passivating potential as a function of pH

ZÁVĚR

Dvě principiálně nezávislé metody potvrdily, že při katodické polarizaci na hodnoty potenciálu blízké běžnému ochrannému potenciálu -850 mV/CSE je ocel v aktivním stavu a v použitém modelovém prostředí na bázi uhličitanu koroduje nepřijatelnou korozní rychlostí. Růst pH prostředí, ke kterému dochází u katodicky chráněného povrchu v půdě, posouvá pasivační potenciál směrem k zápornějším hodnotám. Při pH 12 je již ocel při běžném ochranném potenciálu -730 mV/ACLE (-850 mV/CSE) v pasivním stavu. Z porovnání výsledků krátkodobé a dlouhodobé expozice plyne, že s rostoucí dobou expozice rychlost anodické reakce klesá. V prostředí o vysoké koncentraci uhličitánů může dojít vlivem katodické ochrany při nedostatečné alkalizaci ke korozi oceli nepřijatelně vysokou korozní rychlostí.

Poděkování

Práce byla vypracována v rámci grantu FR-TII/362 (MPO) a účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2011).

Literatura

- Goidanich, S.; Lazzari, L.; Ormellese, M. AC corrosion – Part 1: Effects on overpotentials of anodic and cathodic processes. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 491–497.
- Bardal, E. Determination of pH during periodic cathodic polarization of electrodes. *Corros. Sci.* **1969**, *9*, 887–901.
- Tkalenko, M.; Tkalenko, D.; Kublanovskiy, V. Change in the pH of solutions and the cathodic passivation of metals under the conditions of electrochemical protection in aqueous media. *Materials Science* **2002**, *38* (3), 394–398.
- Freiman, L.; Kuznetsova, E. Model investigation of the peculiarities of the corrosion and cathodic protection of steel in the insulation defects on underground steel pipelines. *Protection of metals* **2001**, *37* (5), 484–490.
- Glass, G.; Chadwick, J. An investigation into the mechanisms of protection afforded by a cathodic current and the implications for advances in the field of cathodic protection. *Corros. Sci.* **1994**, *36* (12), 2193–2209.
- Perdomo, J.; Chabica, M.; Song, I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of previously corroded surfaces and wet and dry cycles. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 515–532.
- Bertolini, L.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Pastore, T. Repassivation of steel in carbonated concrete induced by cathodic protection. *Materials and corrosion* **2003**, *54*, 163–175.
- Perdomo, J.; Song, I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size. *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 1389–1415.
- Lyon, S. Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels. *Shreir's corrosion*; Elsevier, 2010; Chapter Electrochemistry, pp 1703–1704; Vol.3.
- Kouřil, M.; Novák, P.; Šotka, D. Korozní rychlost železa při katodické polarizaci v alkalickém prostředí. *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, *54* (4), 182–186.
- Goidanich, S.; Lazzari, L.; Ormellese, M. AC corrosion. Part 2: Parameters influencing corrosion rate. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 916–922.
- Bardal, E. pH and potential measurements on mild steel and cast iron during periodic cathodic polarization at 20°C and 90°C. *Corros. Sci.* **1971**, *11*, 371–382.