

# ELEKTROCHEMICZNE POLARYZACYJNE BADANIA KOROZYJNE

## ELECTROCHEMICAL POLARISATION CORROSION TESTING

Igor Skalski<sup>1</sup>, Waldemar Serbiński<sup>2</sup>, Beata Majkowska<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centrum Techniki Okrętowej S.A., Zakład Badawczo–Rozwojowy

Ośrodek Materiałoznawstwa, Korozji i Ochrony Środowiska

80–369 Gdańsk, Al. Rzeczypospolitej 8, skalgo@cto.gda.pl

<sup>2, 3</sup>Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej

ul. G. Narutowicza 11/12, 80–952 Gdańsk,

wserbins@pg.gda.pl<sup>2</sup>, bmajkows@mech.pg.gda.pl<sup>3</sup>

*Słowa kluczowe: badania korozyjne, elektrochemiczne badania polaryzacyjne*

*Key words: corrosion testing, electrochemical polarisation testing*

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono sposoby określania szybkości korozji metali na podstawie analizy krzywych polaryzacyjnych.

### SUMMARY

Methods of corrosion rate determination based on electrochemical polarisation curves analysis are presented in the paper.

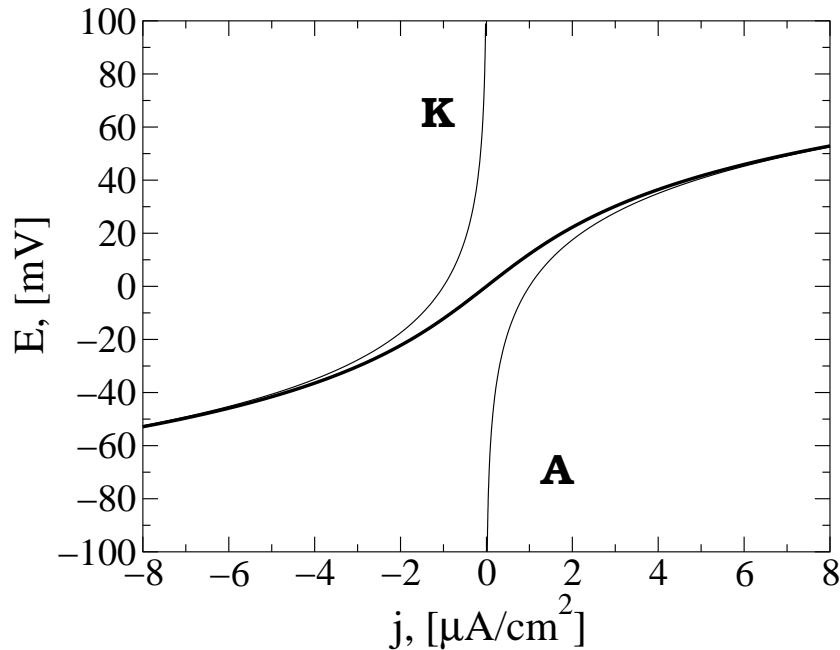
### WSTĘP

Elektrochemiczne metody badania korozji pozwalają na określenie chwilowej szybkości korozji badanej próbki. Znaczna jest, w porównaniu do metod grawimetrycznych, szybkość pomiaru.

Elektrochemiczne badania polaryzacyjne należą do klasycznych metod badania korozji, które są stosunkowo dobrze poznane i szeroko stosowane. Pozwalają zarówno na szacowanie szybkości korozji, jak i na określanie charakteru procesów cząstkowych. Celem badania polaryzacyjnego, któremu poddaje się próbkę korozyjną eksponowaną w środowisku korozyjnym, jest zarejestrowanie zależności prądowo—potencjałowych w określonym zakresie potencjału albo prądu. Krzywe polaryzacyjne można rejestrować na dwa sposoby. W przypadku badań potencjostatycznych zmieniana jest wartość potencjału próbki i rejestrowana jest wartość prądu. W badaniach galwanostatycznych przez powierzchnię próbki przepływa prąd elektryczny o określonej wartości, zaś mierzona jest wartość potencjału. Badania o których mowa są zwykle prowadzone w warunkach zbliżonych do statycznych: wartość narzucona układowi jest utrzymywana tak długo, aż wartość odpowiedzi ustabilizuje się.

Częściej stosowane są metody potencjostatyczne, ponieważ pozwalają na zaobserwowanie takich zmian układu, które przy badaniach galwanostatycznych nie ujawniają się. Natomiast zaletą badań galwanostatycznych jest wysoka stabilność układu pomiarowego.

Celem pracy jest syntetyczne przedstawienie metodyki analizy wyników elektrochemicznych polaryzacyjnych badań korozyjnych, stanowiących dane do określania odporności korozyjnej badanych metali funkcjonalnych.



Rys. 1. Prądy cząstkowe reakcji kontrolowanej aktywacyjnie; (A) — krzywa opisująca anodowy proces cząstkowy, (K) — krzywa opisująca katodowy proces cząstkowy; krzywe modelowano dla wartości:  $E_{kor} = 0$  mV,  $J_{kor} = 1$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $T = 293\text{K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $b_a = 59$  mV,  $b_k = 59$  mV.

#### ANALIZA KRZYWYCH POLARYZACYJNYCH

Na krzywą polaryzacyjną składają się co najmniej dwa procesy cząstkowe:

- proces anodowy — zwykle jest związany z reakcją roztwarzania metalu albo stopu,
- proces katodowy — stanowi reakcję depolaryzacji.

Najczęściej spotykane są trzy rodzaje procesów depolaryzacyjnych

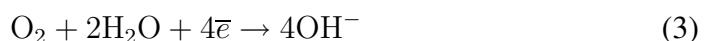
- w środowiskach kwaśnych — depolaryzacja wodorowa



- w środowiskach kwaśnych — depolaryzacja tlenowa

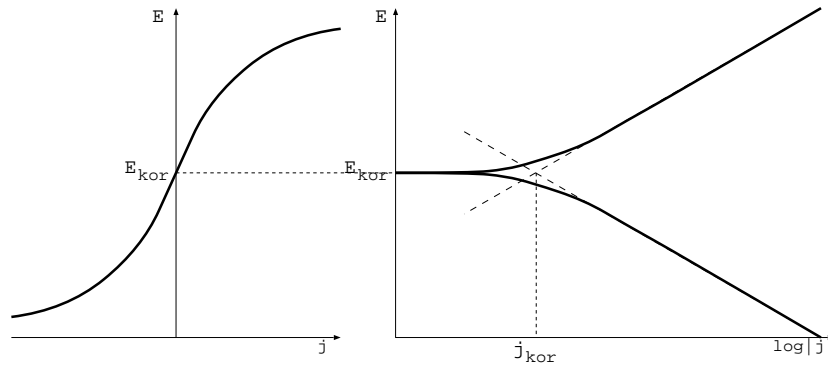


- w środowiskach obojętnych i zasadowych — depolaryzacja tlenowa



Wartości prądów procesów cząstkowych reakcji korozyjnej równoważą się w pobliżu potencjału korozyjnego metalu — rys. 1. Na wykresie przedstawiono też krzywą sumaryczną, rejestrowaną podczas badania polaryzacyjnego.

Na podobieństwo do prawa Ohma



Rys. 2. Krzywa polaryzacji przedstawiona na wykresie liniowym i półlogarytmicznym

$$R = \frac{U}{I} \quad (4)$$

na podstawie krzywych polaryzacyjnych wyznacza się rezystancję procesu korozyjnego  $R_p$ , a wartość tę nazywa się rezystancją polaryzacji

$$R_p = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (5)$$

gdzie:  $\eta$  — polaryzacja (różnica pomiędzy wartością potencjału polaryzacji i potencjału korozyjnego),  $i$  — prąd polaryzacji.

Znajomość wartości rezystancji polaryzacji  $R_p$  pozwala na wyznaczenie szybkości procesu korozyjnego, wyrażonej gęstością prądu korozyjnego  $j_{kor}$  korzystając z równania Sterna—Geary’ego

$$j_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 (b_a + b_k) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (6)$$

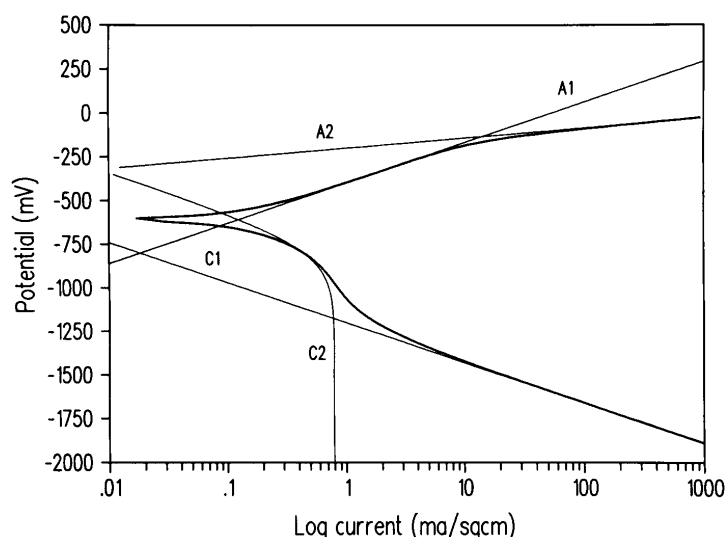
Stała  $B$  jest zależna od wartości współczynników Tafela  $b_a$  i  $b_k$ .

W przypadku prostego procesu korozyjnego takiego, którego szybkość nie jest ograniczona szybkością transportu substancji do lub od powierzchni elektrody, współczynniki  $b_a$  i  $b_k$  można określić na podstawie nachylenia prostoliniowych odcinków, gdy krzywa jest wykreślona w układzie półlogarytmicznym — wartość współczynnika Tafela stanowi różnicę potencjałów przypadającą na dekadę prądową. Można też wtedy wyznaczyć szybkość procesu korozji, wyrażoną gęstością prądu korozyjnego, przedłużając odcinki prostoliniowe tak, jak przedstawiono na rys. 2. Do analizy numerycznej takich przypadków z powodzeniem jest stosowane równanie Butlera—Volmera [1, 2]

$$j_i = j_{kor} \left\{ \exp \left( \frac{2,3(E_i - E_{kor})}{b_a} \right) - \exp \left( \frac{-2,3(E_i - E_{kor})}{b_k} \right) \right\} \quad (7)$$

gdzie:  $j_i$  — gęstość prądu polaryzacji,  $j_{kor}$  — gęstość prądu korozyjnego,  $E_i$  — potencjał polaryzacji,  $E_{kor}$  — potencjał korozyjny,  $b_a$  — anodowy współczynnik Tafela,  $b_k$  — katodowy współczynnik Tafela.

Często spotykane przypadki, gdy występują znaczące ograniczenia dyfuzyjne, są opisane równaniem



Rys. 3. Modelowanie procesu korozyjnego złożonego z dwóch reakcji cząstkowych anodowych A1 i A2 oraz dwóch reakcji cząstkowych katodowych C1 i C2 [5]

$$j_i = j_{kor} \left\{ \left( 1 - \frac{j_{ia}}{j_{da}} \right) \cdot \exp \left( \frac{2,3(E_i - E_{kor})}{b_a} \right) - \left( 1 - \left| \frac{j_{ik}}{j_{dk}} \right| \right) \cdot \exp \left( \frac{-2,3(E_i - E_{kor})}{b_k} \right) \right\} \quad (8)$$

gdzie:  $j_{ia}$  — gęstość prądu cząstkowej reakcji anodowej,  $j_{ik}$  — gęstość prądu cząstkowej reakcji katodowej.

W literaturze [3] równanie to przedstawiono w postaci dogodnej do obliczeń numerycznych.

Warto zauważyć, że dopasowanie modeli nieliniowych do zarejestrowanych danych pomiarowych jest zadaniem nietrywialnym i zwykle jest realizowane za pomocą metod iteracyjnych. Bardzo ważne jest w takich przypadkach właściwe zdefiniowanie funkcji błędu. Uzyskane rozwiązanie zależy również od wartości wstępnych przyjętych do obliczeń, oraz od zastosowanej metody obliczeniowej. Jak wykazały doświadczenia stosowanie szybkich metod gradientowych, w tym metody Marquardta — Levenberga, często prowadzi do uzyskania niewłaściwych wyników w postaci osiągnięcia lokalnego minimum funkcji, bądź minimum globalnego występującego poza zakresem wartości posiadających sens fizyczny. Stosunkowo dobre wyniki otrzymywano stosując proste i znacznie wolniej zbieżne metody, polegające na systematycznym przeszukiwaniu przestrzeni parametrów funkcji [4], chociaż i w takich przypadkach nieodzowne jest doświadczenie, szczególnie do weryfikacji uzyskanych wyników.

Złożone jest określenie szybkości korozji dla przypadków, w których w zakresie polaryzacji na badanej powierzchni przebiega więcej procesów cząstkowych. Często w procesie anodowym uwidaczniają się dwa procesy cząstkowe związane z utlenianiem metalu, zaś na krzywą katodową składają się — w pobliżu potencjału korozyjnego — proces depolaryzacji tlenowej oraz dla wartości bardziej elektroujemnych — proces depolaryzacji wodorowej — rys. 3.

Dla określenia szybkości korozji według równania 6 konieczne jest zarówno wyznaczenie wartości rezystancji polaryzacji, jak i współczynników Tafela.

„Liniowy” odcinek polaryzacji, występujący w pobliżu potencjału korozyjnego, pozwalający na wyznaczenie wartości polaryzacji liniowej poprzez dopasowanie linii prostej, jest liniowy tylko w specyficznych przypadkach, gdy wartości współczynników Tafela  $b_a$  i  $b_k$  są sobie równe [6]. Stąd stosowanie regresji liniowej w wielu przypadkach nie jest wskazane.

Jak wykazały obserwacje, wartość rezystancji polaryzacji  $R_p$  można stosunkowo łatwo wyznaczyć aproksymując wielomianem trzeciego stopnia wartości otrzymane podczas polaryzacji, w zakresie od  $\pm 25$  do  $\pm 50$  mV względem potencjału korozyjnego, przy czym zakres ten należy określić doświadczalnie. Nachylenie pochodnej wielomianu w warunkach bezprądowych (dla  $j=0$ ) stanowi wartość  $R_p$ . Warto zauważyć, że w wielu przypadkach nie jest konieczne określanie szybkości korozji, lecz można posłużyć się wyznaczonymi wartościami  $R_p$  do porównywania odporności korozyjnej metalu badanego w różnych warunkach, w których wartości współczynników Tafela, a więc i stałej  $B$ , zmieniają się w niewielkim stopniu.

Wartość anodowego współczynnika Tafela  $b_a$  zwykle można wyznaczyć odpowiednio wykreślając prostą na półlogarytmicznym wykresie polaryzacyjnym. Należy tylko upewnić się, że wyznaczone nachylenie jest właściwe dla reakcji bliższej wartości potencjału korozyjnego.

Wartości współczynników Tafela  $b_a$  i  $b_k$  można też szacować stosując zależności:

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\beta)nF} \quad (9); \quad b_k = \frac{2,303RT}{-\alpha nF} \quad (10)$$

gdzie:  $\alpha, \beta$  — współczynniki symetrii procesu elektrodowego (często  $\alpha \approx \beta \approx 0,5$ );  $R$  — uniwersalna stała gazowa,  $R=8,31431$  J·mol;  $F$  — stała Faradaya,  $F=96487$  As/mol;  $T$  — temperatura w skali Kelvina,  $25^\circ\text{C} \approx 298\text{K}$ ;  $n$  — liczba elektronów biorących udział w reakcji.

Doświadczalnie wyznaczone wartości stałej  $B$  dla wielu metali i stopów eksponowanych w różnych środowiskach są dostępne w wielu publikacjach. Obszerny zbiór danych zamieszczono w [7].

Wartość stałej  $B$  często zawiera się w zakresie od 26 do 52 mV.

### SZYBKOŚĆ PENETRACJI

Szybkość korozji wyrażoną gęstością prądu korozyjnego można przeliczyć na t.zw. liniową szybkość korozji korzystając z I prawa Faradaya, które określa masę  $m$  substancji roztworzonej za pomocą prądu  $i$  przepływającego przez jednostkową powierzchnię jako

$$m = kit = \frac{Mit}{nF} \quad (11)$$

gdzie:  $k$  — współczynnik elektrochemiczny,  $t$  — czas,  $n$  — liczba przenoszonych ładunków elementarnych,  $F$  — stała Faradaya,  $M$  — masa molowa.

Przy uwzględnieniu współczynników pozwalających na stosowanie praktycznych jednostek, szybkość korozji liniowej jest określona równaniem

$$V \text{ [mm/rok]} = 3,26842 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M \text{ [g]} \cdot j_{kor} \left[ \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \right]}{n \cdot \rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]} \quad (12)$$

gdzie:  $j_{kor}$  — gęstość prądu korozyjnego,  $\rho$  — gęstość metalu.

Przykładowo dla reakcji roztwarzania żelaza



$M=55,85$  g,  $n=2$ ,  $\rho=7,86$  g/cm<sup>3</sup>, skąd:

$$V_{Fe} [\text{mm/rok}] = 1,1612 \cdot 10^{-2} \cdot j_c [\mu\text{A}/\text{cm}^2] \quad (14)$$

#### PODSUMOWANIE

- Podobnie, jak w przypadku większości elektrochemicznych badań korozyjnych, wyniki pomiarów polaryzacyjnych odnoszą się do całej, rzeczywistej powierzchni badanej próbki. W przypadku występowania korozji lokalnej wyniki mogą być obciążone znacznymi błędami.
- Badania elektrochemiczne pozwalają na określenie szybkości procesu przebiegającego na powierzchni próbki badanej. Nie zawsze przeważającym procesem jest korozja.
- Stosunkowo łatwo wyznaczalnym parametrem procesu korozyjnego jest rezystancja polaryzacji. Wartość rezystancji polaryzacji często z dobrym przybliżeniem może być stosowana jako miara odporności korozyjnej materiału.
- Współczynniki Tafela można wyznaczyć z zarejestrowanych zależności prądowo—potencjałowych na drodze numerycznej bądź graficznej. Znając procesy cząstkowe zachodzące na powierzchni korodującej można je też obliczyć. Wartości stałej  $B$  wyznaczone dla wielu metali eksponowanych w różnych środowiskach są dostępne w literaturze.

#### LITERATURA

1. Oldham K. B., Myland J. C.: Fundamentals of Electrochemical Science, Academic Press, Inc., 1994.
2. Bockris J. O'M., Reddy K. N. A., Gamboa-Aldeco M.: Modern Electrochemistry 2A, Kluwer Academic, 2000.
3. Jankowski J.: Wpływ ogniwa trójelektrodowego Sn–FeSn<sub>2</sub>–stal na korozję blachy białej, Rozprawa Doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, 1995.
4. Skalski I.: Wyznaczanie parametrów korozyjnych za pomocą zmodyfikowanej metody przeszukiwania przestrzeni parametrów, Ochrona przed korozją, XLII, 1, 1999, 16–17.
5. Devereux O. F., Yeum K. S.: Modelling Electron transfer, Diffusional Effects, Passivation, and Ohmic Loss in Multi-Reaction Polarization Curves, Computer Modelling in Corrosion, ASTM STP 1154. R.S.Munn, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992, pp. 126–142.
6. Mansfeld F.: Misconceptions and Misnomers, Corrosion, 61, 11, November 2005, 1019–1021.
7. Grauer R., Moreland P. J., Pini G.: A literature review of polarisation resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate, Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, 1982.