



**Освітній компонент:
Моніторинг повітряного та
техногенного середовища**

Лекція №7

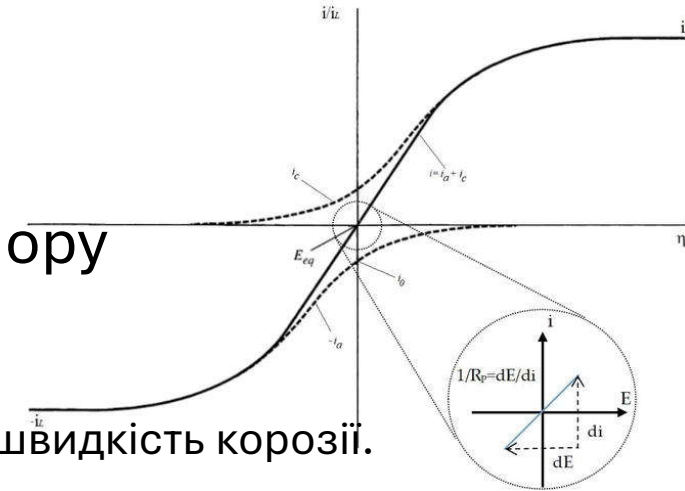
**Метод поляризаційного опору для
визначення миттєвої швидкості корозії**

Лектор: доцент кафедри технології електрохімічних виробництв, д.т.н.
Георгій Степанович Васильєв

Зміст лекції

1. Теоретичні засади методу поляризаційного опору

1. Виведення рівнянь методу поляризаційного опору.
2. Зв'язок поляризаційного опору і швидкість корозії металу.
3. Визначення констант перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії.



2. Принцип вимірювання поляризаційного опору металу.

1. Будова межі поділу фаз метал/електроліт.
2. Еквівалентна схема заміщення міжфазної межі.
3. Діаграми зміни струму та напруги при поляризації електроду.

3. Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору.

1. Первинні вимірювальні перетворювачі (датчики корозії).
2. Індикатори швидкості корозії.
3. Розробки кафедри технології електрохімічних виробництв в сфері корозійного моніторингу.



Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Рівноважний стан металу

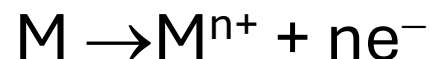
Поведінку металу в розчині, в загальному вигляді, можна описати рівнянням:



В умова рівноваги, швидкість прямої (розчинення) і зворотної (осадження) реакції рівні між собою і кількісних змін в системі не відбувається.

$$j_a = j_c = j_0$$

За прикладання зовнішньої поляризації (наприклад, підключення електрода до позитивного полюсу джерела струму), система вийде зі стану рівноваги і метал почне розчинятися. Рівновага зміститься в сторону переважного перебігу анодної реакції:



Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Кінетика Фольмера для електрохімічних процесів

Рівняння Фольмера описує залежність швидкості електродної реакції від перенапруги (η), яка виникає на електроді. Перенапруга — це різниця між реальним потенціалом електрода та його рівноважним значенням.

$$\eta = E_i - E^0$$

Формула має вигляд:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}} \right]$$

- j — густина струму, яка є мірою швидкості реакції (A/m^2),
- j_0 — густина струму обмінної реакції, тобто швидкість прямої та зворотної реакцій у рівноважному стані ($\eta = 0$),
- α_a і α_c — анодний і катодний коефіцієнти переносу (зазвичай $0 < \alpha < 1$),
- F — стала Фарадея ($96485 \text{ C}/\text{mol}$),
- η — перенапруга (В),
- R — газова стала ($8.314 \text{ J}/\text{mol}/\text{K}$)
- T — абсолютна температура (К).

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Інтерпретація рівняння Фольмера

1. Анодна реакція (окиснення):

Коли перенапряга позитивна ($\eta > 0$), швидкість анодної реакції збільшується, оскільки зростає ймовірність віддачі електронів:

$$j_a = j_0 e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}}.$$

2. Катодна реакція (відновлення):

Коли перенапряга негативна ($\eta < 0$), швидкість катодної реакції зростає завдяки збільшенню кількості електронів, що приєднуються:

$$j_c = -j_0 e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}}.$$

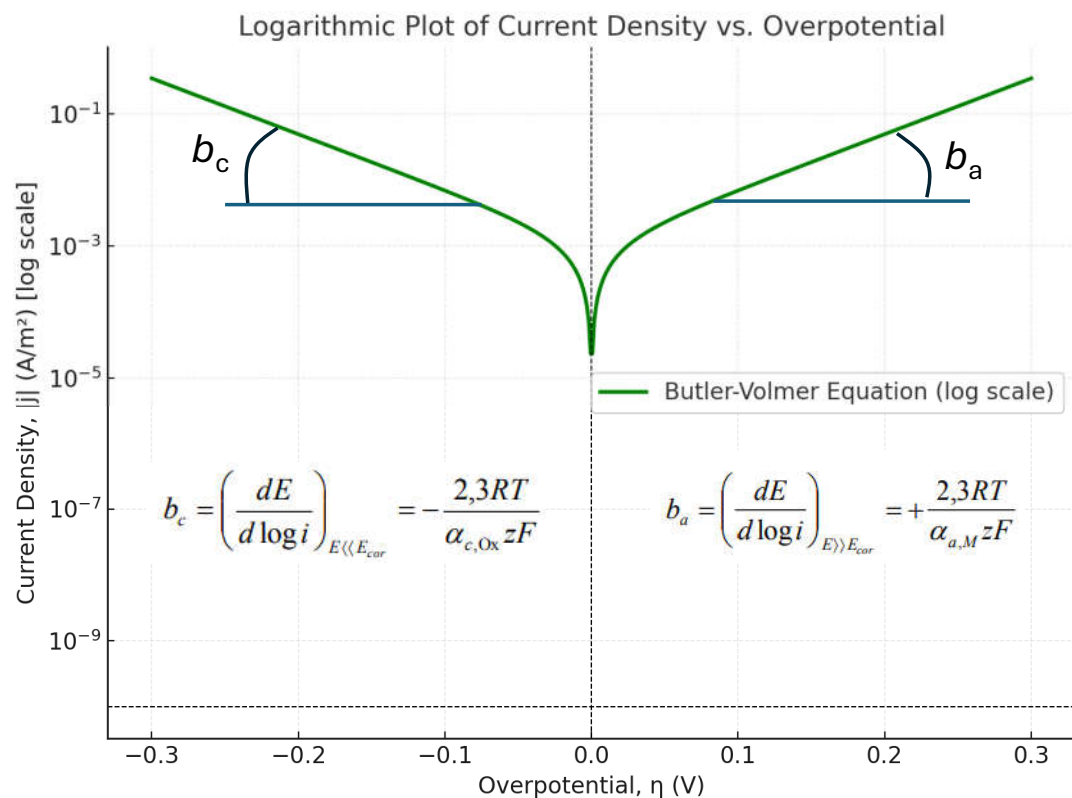
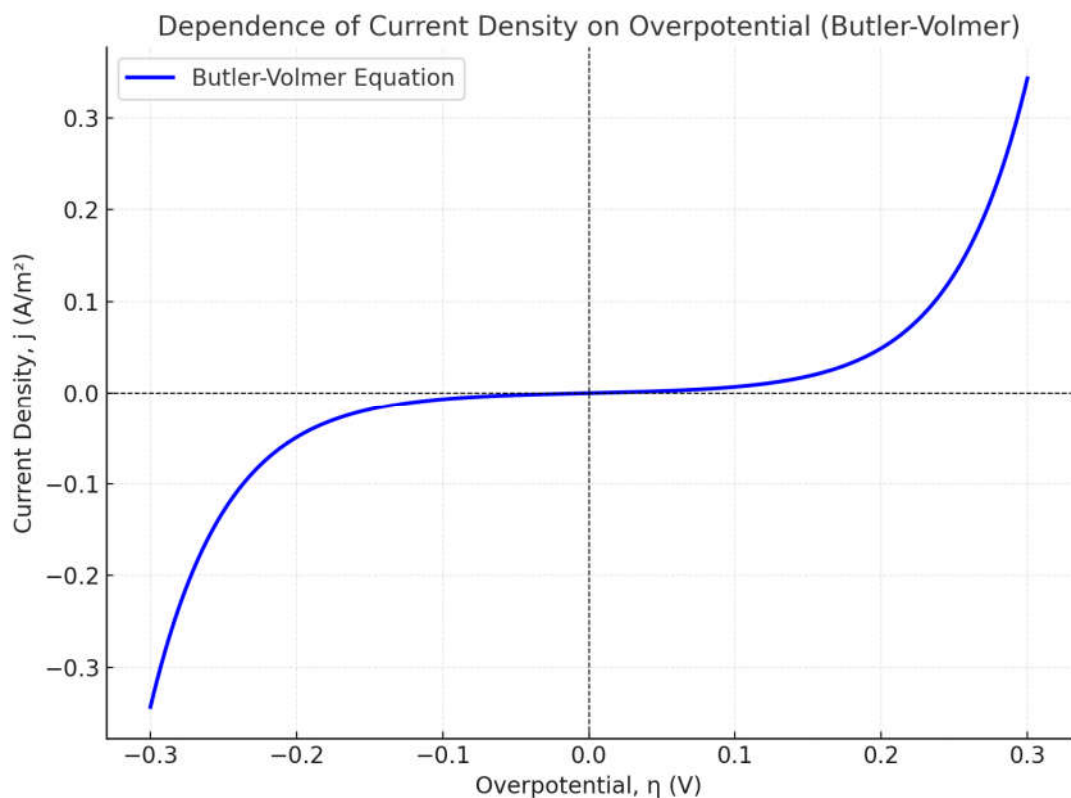
3. Рівновага ($\eta = 0$):

При відсутності перенапряги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, і густина струму дорівнює нулю:

$$j = j_a - j_c = 0.$$

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Графічна інтерпретація рівняння Фольмера для електрохімічного процесу



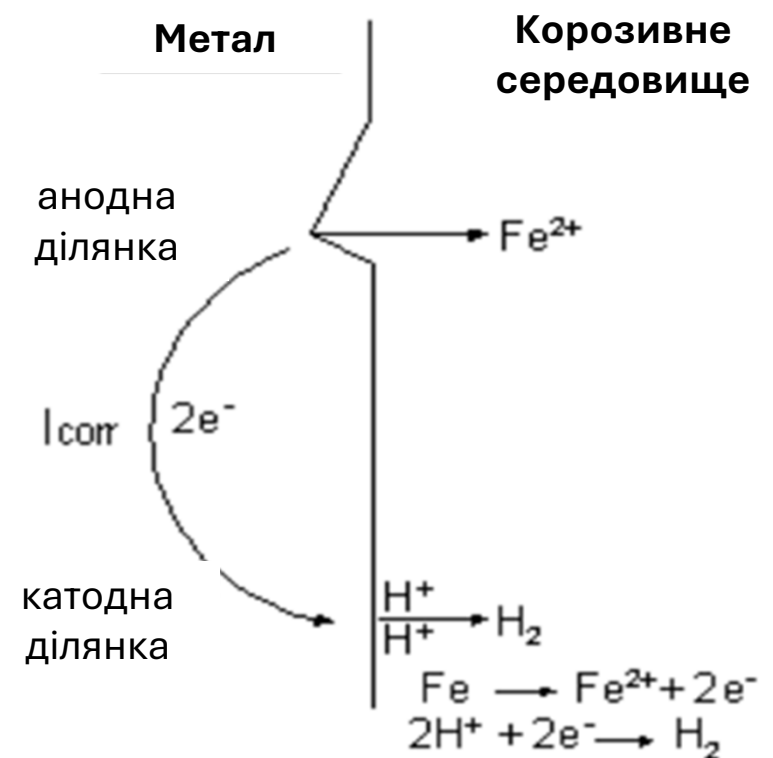
Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Стан поверхні металу в умовах корозії

Коли металевий електрод занурюється в електропровідну рідину, що містить окисники, він піддається корозії за електрохімічним механізмом.

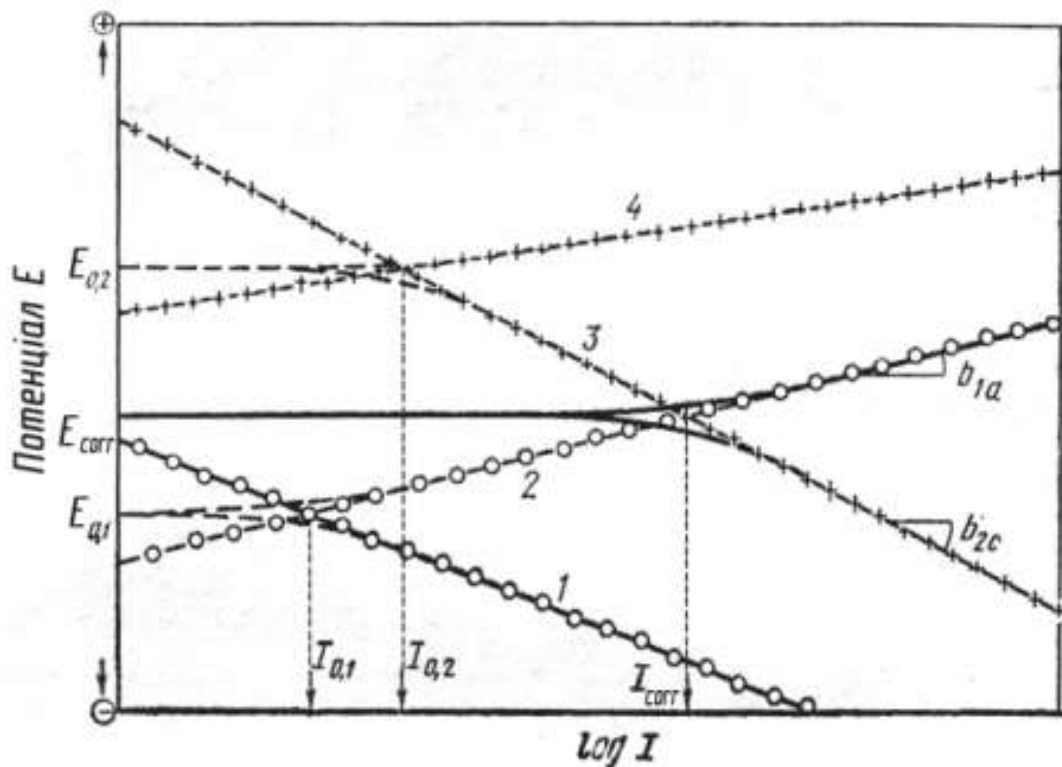
Цей процес включає дві одночасні взаємодоповнюючі реакції. На **анодних ділянках** метал буде переходити з твердої поверхні в розчин і, таким чином, залишати надлишок електронів на поверхні металу.

Надлишок електронів потече до сусідніх ділянок, що називаються **катодними ділянками**, де вони будуть споживатися окислювальними речовинами з корозивної рідини. Простий приклад розчинення заліза в кислому розчині



Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору



Теоретична поляризаційна крива для кородуючого металу, що показує взаємодію окислювальних і відновних реакцій, складових корозійного процесу: 1, 2, 3, 4 – відповідно сили струму I_{1c} , I_{1a} , I_{2c} , I_{2a}

При корозії сила струму при потенціалі E виражається як сума парціальних струмів реакцій

$$\begin{aligned}
 I &= I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} = \\
 &= I_{01} \left[\exp\left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{01}}{b'_{1c}}\right) \right] + \\
 &+ I_{02} \left[\exp\left(\frac{E - E_{02}}{b'_{2a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{02}}{b'_{2c}}\right) \right].
 \end{aligned}$$

Складовими катодної реакції для металу і анодної для окисника при потенціалі корозії можемо знехтувати, тоді отримаємо:

$$I = I_{1a} + I_{2c} = I_{01} \exp\left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}}\right) - I_{02} \exp\left(-\frac{E - E_{02}}{b'_{2c}}\right).$$

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору

При потенціалі корозії E_{corr} сила зовнішнього струму дорівнює нулю, тобто

$$I_{1a}(E_{\text{corr}}) = |I_2(E_{\text{corr}})| = I_{\text{corr}} \quad I_{\text{corr}} - \text{сила струму корозії}$$

Тоді силу струму корозії можна виразити через рівність

$$I_{\text{corr}} = I_{01} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{01}}{b'_{1a}}\right) = I_{02} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{02}}{b'_{2c}}\right)$$

Комбінація рівнянь дає вираз

$$I = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right) \right].$$

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору

З останнього рівняння знайдемо похідну від струму за потенціалом E , отримаємо

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{I_{01}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{E - E_{01}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{02}}{b'_{2c}} \exp\left(\frac{E_{02} - E}{b'_{2c}}\right).$$

При потенціалі корозії ($E = E_{\text{corr}}$) похідна від струму буде:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{I_{01}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{01}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{02}}{b'_{2c}} \exp\left(\frac{E_{02} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right).$$

Комбінуючи рівняння таким чином

$$I_{01} = I_{\text{corr}} \exp\left[\frac{(E_{01} - E_{\text{corr}})}{b'_{1a}}\right], \quad I_{02} = I_{\text{corr}} \exp\left[\frac{(E_{\text{corr}} - E_{02})}{b'_{2c}}\right].$$

Отримаємо

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_{\text{corr}}} = I_{\text{corr}} \left[\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right].$$

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору

З останнього рівняння випливає, що **силу струму корозії можна розрахувати за кутом нахилу кривої потенціал – сила струму** при потенціалі корозії за відомих значеннях постійних b'_{1a} і b'_{2c} . Ці константи відповідають куту нахилу анодної (b_a) і катодної (b_c) ділянок кривої Тафеля, тому:

$$b_a = 2,303b'_{1a} = \partial E / \partial \log I_{1a},$$

$$b_c = 2,303b'_{2c} = \partial E / \partial \log I_{2c}.$$

Таким чином, рівняння можна привести до вигляду параметрів, що визначаються експериментально:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{\text{corr}}} = I_{\text{corr}} \left[2,303(b_a + b_c) / b_a b_c \right].$$

Це рівняння показує, що «поляризаційна провідність» $(\partial I / \partial E)$ прямо пропорційна силі струму корозії I_{corr}

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору

Відношення $(\partial E / \partial I)_{E_{\text{corr}}}$, згідно зі Стерном, називають поляризаційним опором. Відповідно метод розрахунку сили струму корозії на основі вимірів поляризаційного опору називають методом поляризаційного опору. Визначаючи поляризаційний опір з відношення

$$R_p = (\partial E / \partial I)_{E_{\text{corr}}}$$

і комбінуючи константи

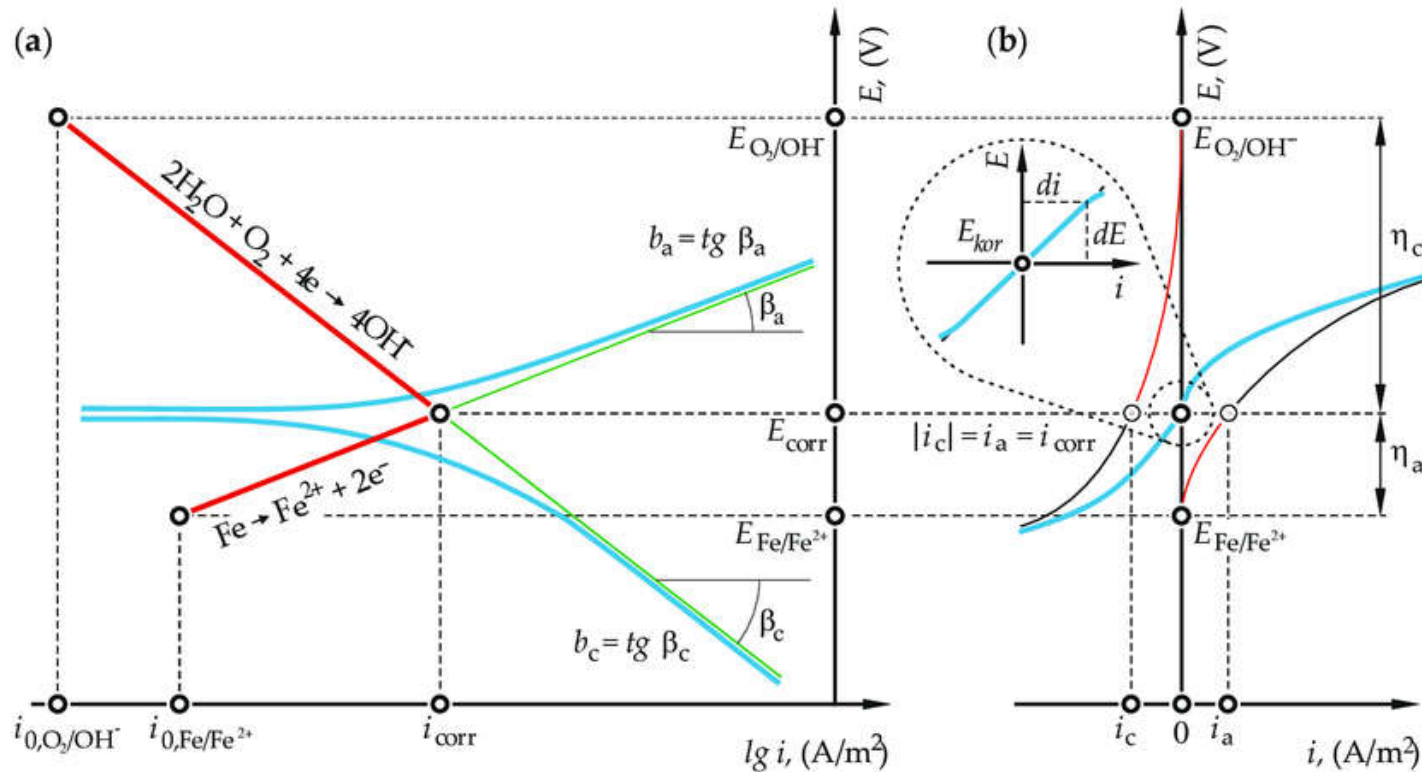
$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} = \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2a}} \right)^{-1},$$

можна розрахувати силу струму корозії за такою формулою:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{\text{corr}}} \quad \text{або} \quad I_{\text{corr}} = B / R_p.$$

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Виведення рівнянь методу поляризаційного опору



Порівняння способів побудови показує, що побудова повної поляризаційної кривої (а) дає можливість визначати силу струму корозії i_{corr} і нахил кривої Тафеля. Розгляд поляризаційної кривої поблизу потенціалу корозії (b) дозволяє визначати тільки величину R_p . Цінність методу полягає в тому, щоб забезпечити проведення великого числа вимірювання у короткий проміжок часу (кілька хвилин) в умовах невеликих швидкостей корозії.

Теоретичні засади методу поляризаційного опору

Визначення констант перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії

Існує кілька шляхів визначення константи B у рівнянні $I_{\text{corr}} = B/R_p$

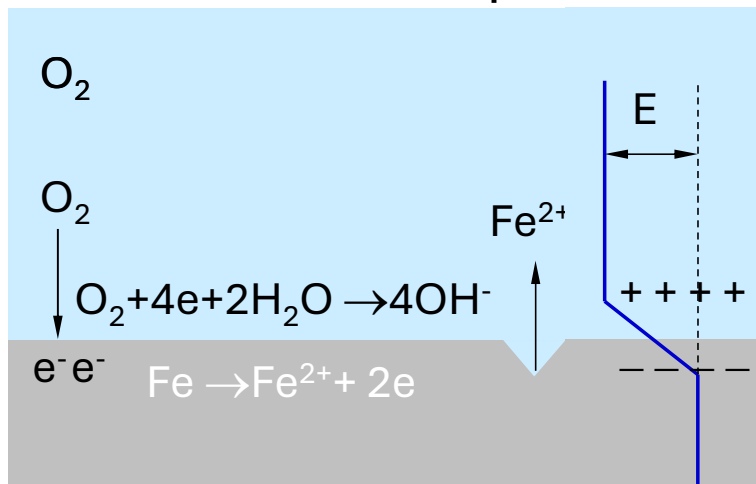
1. **За лінійним ділянкам кривих Тафеля**, отриманих за даними паралельних експериментів для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах випробувань.
2. Постійні Тафеля знаходять **за літературними даними** для відповідних або подібних корозійних систем.
3. Використовують **розрахункові значення**, наведені в таблиці.

b_a , мВ	Значення B , мВ, при постійній Тафеля b_p , мВ			
	30	40	120	∞
30	6,51	7,44	10,42	13,03
40	7,44	8,68	13,03	17,37
120	10,42	13,03	26,05	52,11
∞	13,03	17,33	52,11	–

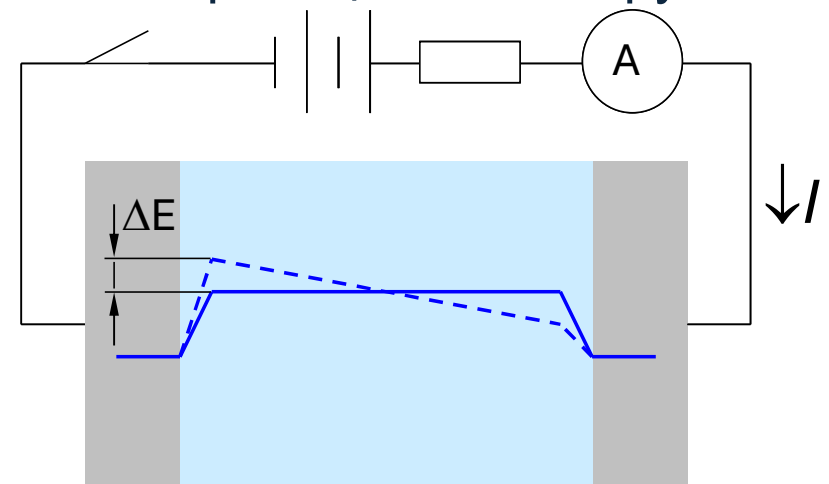
4. Постійні Тафеля **визначають на тих самих графіках**, які будували для знаходження поляризаційного опору.
5. Шляхом калібрування **на основі даних** визначення швидкості корозії **іншими методами** (за втратою маси зразків).

Принцип вимірювання поляризаційного опору металу

Будова межі поділу фаз метал/електроліт



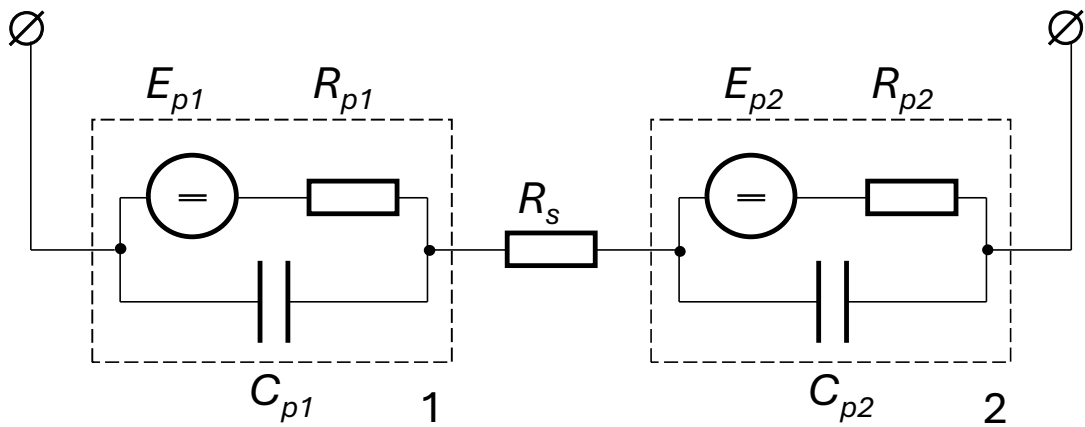
Вимірювання поляризаційного опору



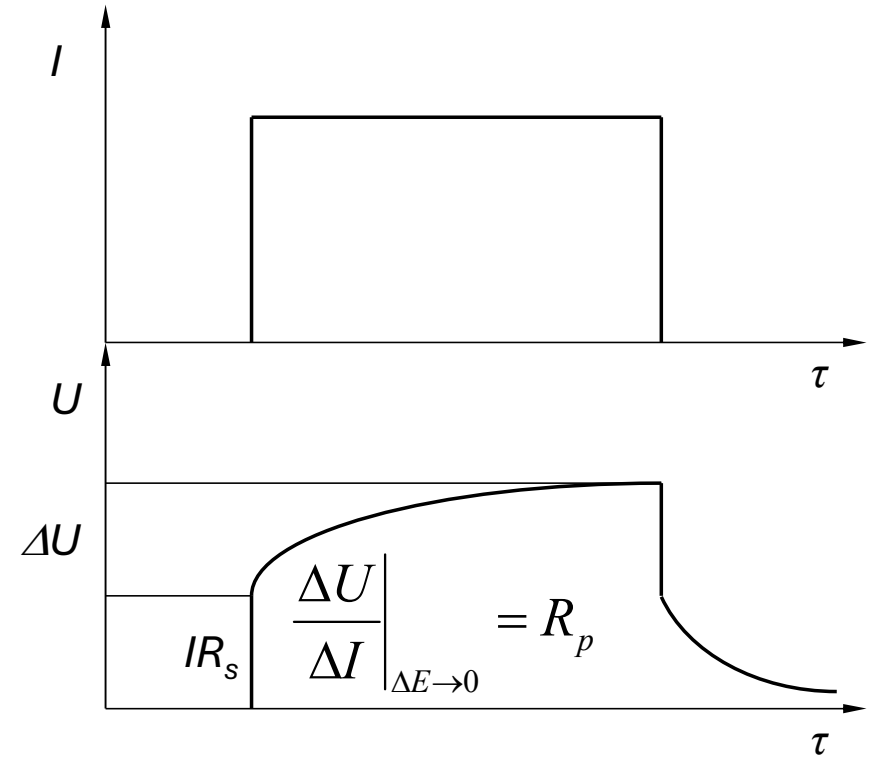
$$\left. \frac{\Delta E}{I} \right|_{\Delta E \rightarrow 0} = R_p$$

Принцип вимірювання поляризаційного опору металу

Еквівалентна схема заміщення міжфазної межі

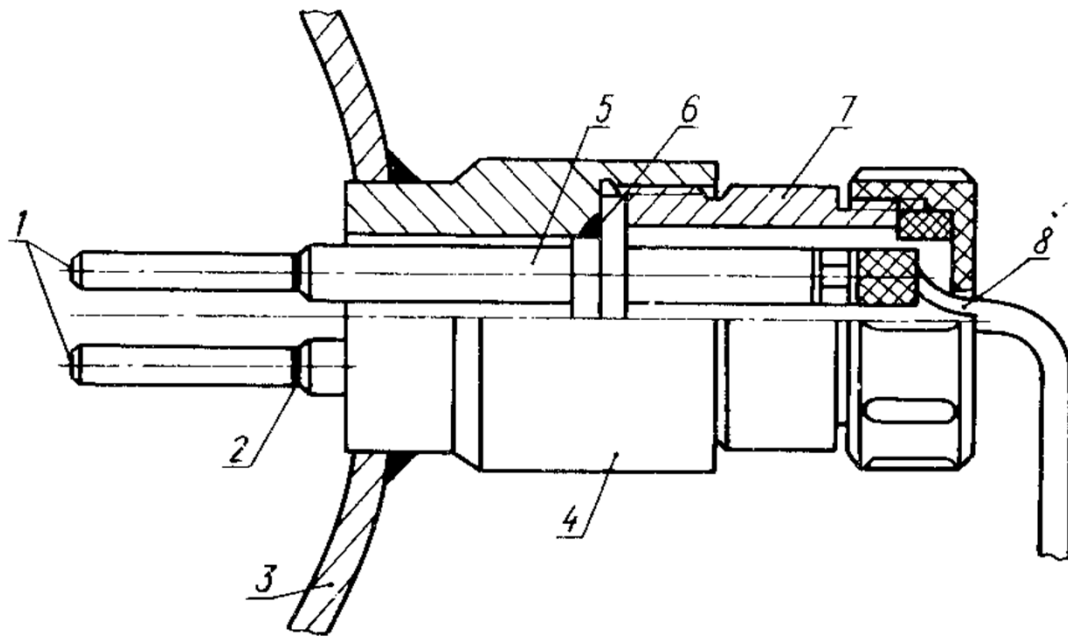


Діаграми зміни струму та напруги при поляризації електроду



Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Первинні вимірювальні перетворювачі (датчики корозії)



Датчик корозії ДК-1:

1 – електроди; 2 – ущільнювальні кільця; 3 – трубопровід; 4 – патрубок; 5 – тримач електродів; 6 – ущільнювальне кільце; 7 – гайка притискна; 8 – вивід.

Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Індикатори швидкості корозії



<http://www.rohrbackcosasco.com>

<https://www.caproco.com/>

<https://emt-pipe.com/>

<https://www.alspi.com/ms.htm>



Розробки кафедри технології електрохімічних виробництв в сфері корозійного моніторингу

Перший вітчизняний корозиметр Р5035, в основу роботи якого покладено метод поляризаційного опору, був розроблено фахівцями кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ» під керівництвом професора Юрія Герасименка у 1976 р.



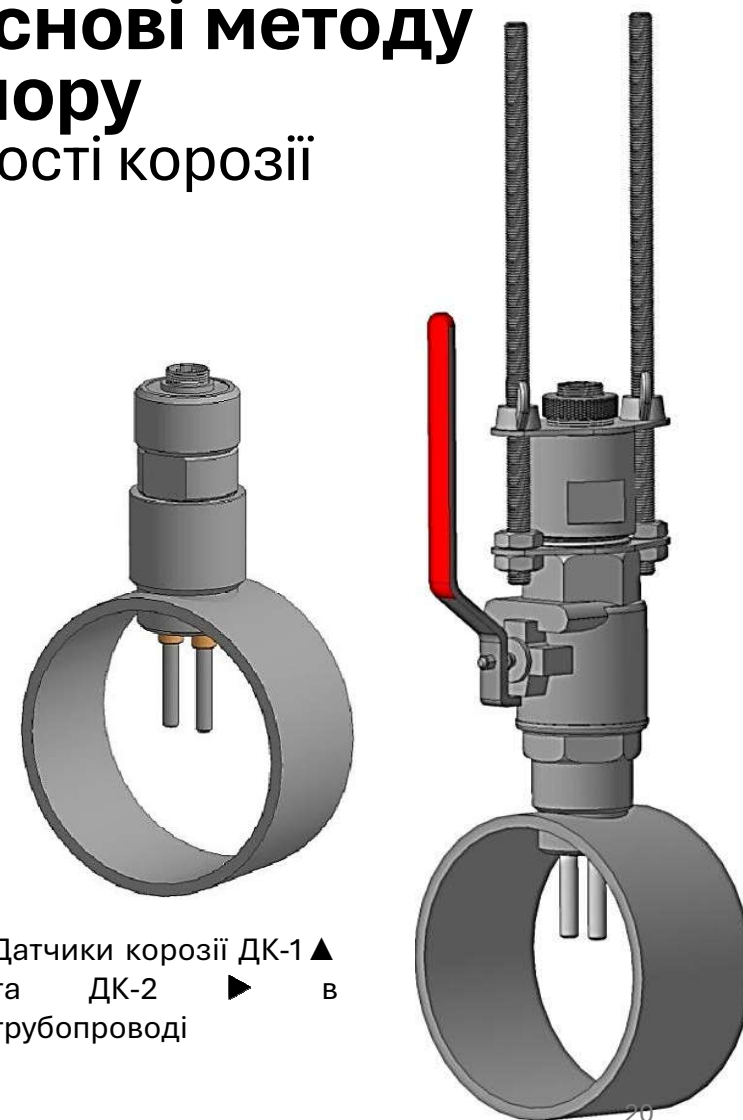
На фото Юрій Герасименко демонструє перший вітчизняний корозиметр завідувачу кафедри Леву Антропову



Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Двохелектродні датчики швидкості корозії

Параметр	Датчик корозії ДК-1	Датчик корозії ДК-2
Кількість електродів	2	
Розмір електродів	Довжина 30 мм, діаметр 6 мм	
Матеріал електродів	Сталь Ст20, або інші матеріали	
Спосіб встановлення	Жорстко, для заміни електродів слід злити робоче середовище	Через лубрикатор, датчик замінюється без зупинки системи
Тиск в системі, МПа	6,4	1,6
Температура в системі, °С	80	



Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Розвиток стаціонарних корозиметрів



Лабораторний корозиметр P5126



Стаціонарний корозиметр CIK-2

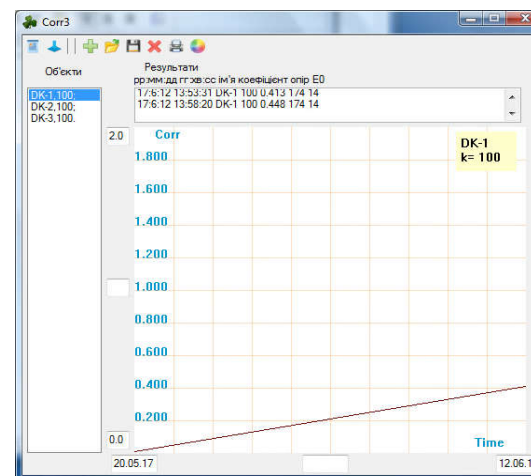


Стаціонарний корозиметр CIK-3

Параметр	P5126	CIK-2	CIK-3
Діапазон вимірювання, мм/рік	0,0006-50	0.020-2.000	
Коефіцієнт перерахунку K	Вводиться користувачем 25-600	Фіксований 100	
Кількість каналів	8	1	
Виконання електронної схеми	Аналогове		
Живлення	220 В, 50 Гц		
Вихідний сигнал	Напруга 0...2000 мВ пропорційно швидкості корозії	Замикання клем при перевищенні заданого ступеня корозії (встановлюється вручну 0.02-0.08 мм/рік)	Стандартний струмовий вихід 4...20 мА пропорційно швидкості корозії
Зчитування результатів	Результат можна передати на ПК через АЦП	Ручне, запис в журнал	Результат можна передати на контроллер для архівації

Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Розвиток портативних корозиметрів



Портативні корозиметри ПІК-1, ПІК-2 та ІК-4п

Вікно програми корозиметра ІК-4п

Параметр	ПІК-1	ПІК-2	ІК-4п
Діапазон вимірювання, мм/рік	0.020-2.000		
Коефіцієнт перерахунку К	Фіксований 100	Вводиться користувачем 25-600	
Похибка вимірювання	10 %	5%	
Виконання електронної схеми	Аналогове	Цифрове, моно-полярний процесор	Цифрове, біполярний процесор
Живлення	6 шт. ААА (9 В)	1 шт. 9 В	4 шт. ААА (6 В)
Зчитування результатів	Ручне, запис в журнал	Збереження в пам'яті приладу	
Комп'ютерна обробка результатів	-	Розроблене програмне забезпечення	

Побудова корозиметрів на основі методу поляризаційного опору

Системи корозійного моніторингу



Електронний блок САКМ-1



Електронний блок –ІК-4с

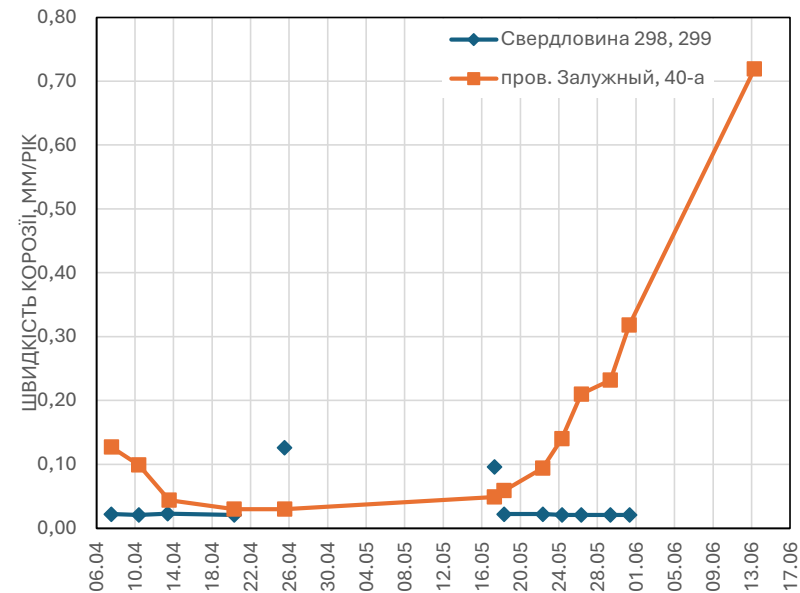
Параметр	САКМ-1	ІК-4п
Діапазон вимірювання, мм/рік	0,020-2,000	
Коефіцієнт перерахунку К	Вводиться користувачем 25-600	
Похибка вимірювання	5%	
Живлення	220 В, 50 Гц	
Вихідний сигнал	Протокол MODBUS	RS-485
Кількість каналів	9	2
Зчитування даних	COM-порт	SD-карта
Комп'ютерна обробка результатів	Програма Remote access для контролера Unitronics	Програма власної розробки
Ємність архіву	3500	1000
Інтервал опитування	1...59 хв.	3 хв., 1-24 год.
Керування протикорозійним захистом	Не передбачено	Комутація живлення клапану, дозатору

Застосування методу поляризаційного опору для корозійного контролю

Періодичний корозійний моніторинг

Призначення: оцінка швидкості корозії металу в режимі реального часу в водному агресивному середовищі. Оцінка ефективності протикорозійної обробки води.

Сфери застосування: нафтогазовидобувна, нафтопереробна галузі в системах збору, переробки, зберігання і транспорту нафти та газу, трубопровідний транспорт, комунальне господарство в системах тепловодопостачання, в водних промислових оборотних системах охолодження та нагрівання і інших системах, де протікає електрохімічна корозія металів і сплавів.

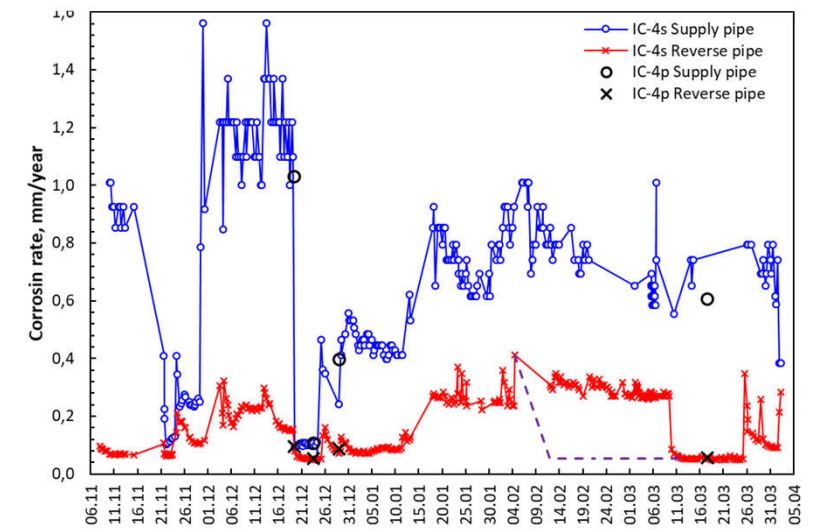
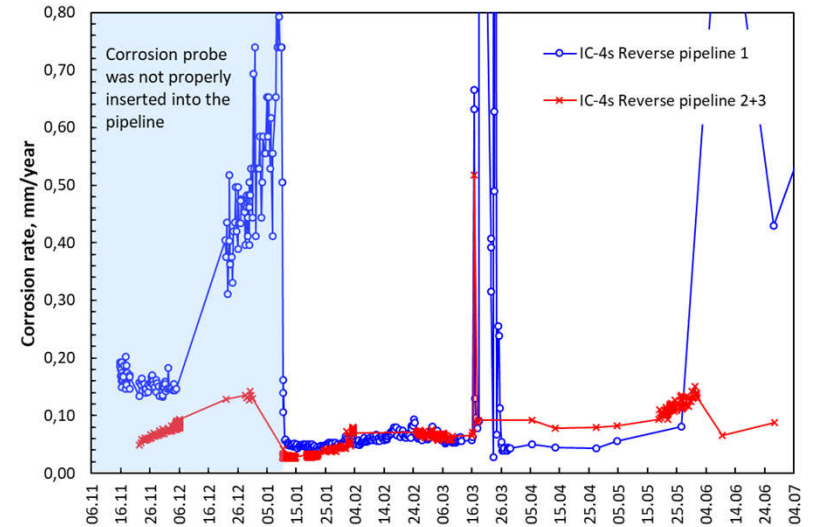


Корозійний моніторинг на котельних



Результати визначення швидкості корозії ваговим та електрохімічним методами

№	Котельня	Трубопровід	Ваговий метод		Електрохімічний метод	
			Термін випробувань	Швидкість корозії, mm/year	Термін випробувань	Швидкість корозії, mm/year
1	Квартальна котельня	Прямий		0,22		0,253
2		Зворотній		0,33		0,313
3	Районна котельня 1	Підживлення	16.05.16 – 21.06.17	0,078	16.10.16 – 31.03.17	0,71
4		Зворотній		0,12		0,13
5	Районна котельня 2	Зворотній 1	08.06.16 – 17.08.17	0,079	16.11.16 – 24.06.17	0,105
6		Зворотній 2		0,041		0,079
7		Зворотній 3		0,058		



Залежності швидкості корозії від часу.

Застосування засобів корозійного моніторингу для визначення ефективності реагентної технології обробки теплоносія

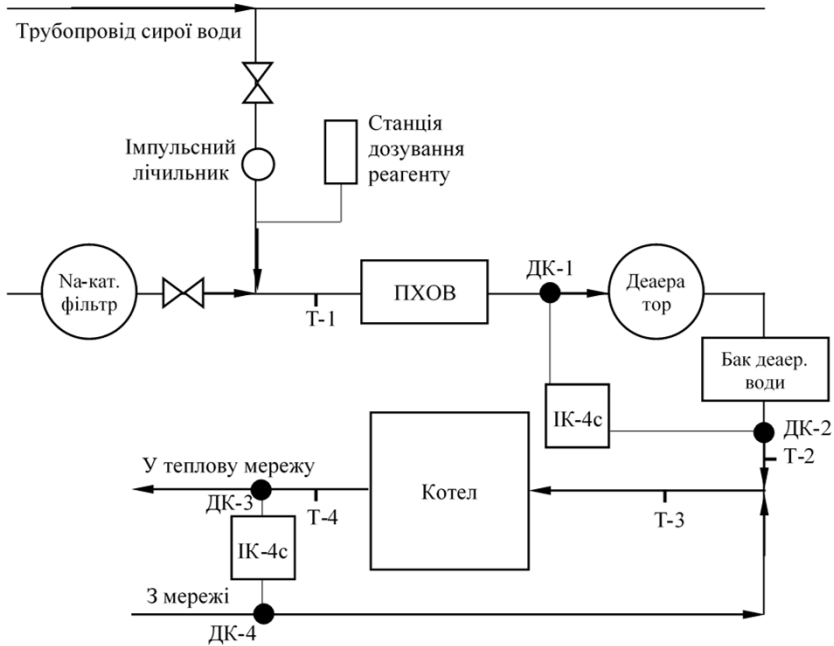


Схема встановлення обладнання на котельні

Графік заміщення хімічно очищеної води на оброблену реагентом

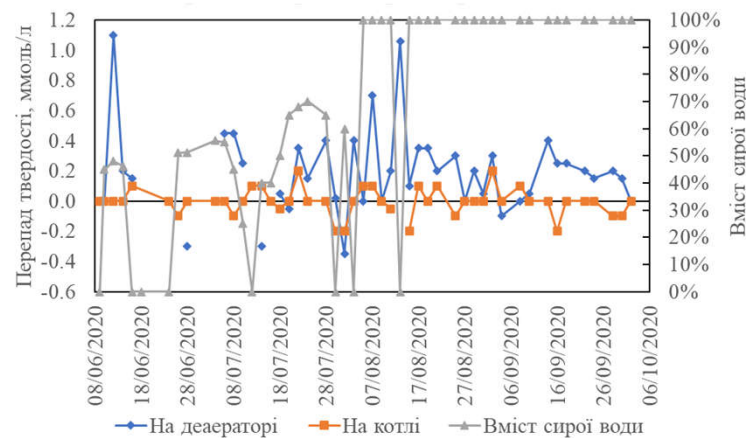
	09.06.20- 18.07.20	20.07.20 - 03.08.20	05.07.20 - 02.10.20
Хімічно очищена вода, %	50%	30%	0%
Вода, оброблена	50%	70%	100%



Твердість води в тепловій мережі та перепад твердості на нагрівальному обладнанні

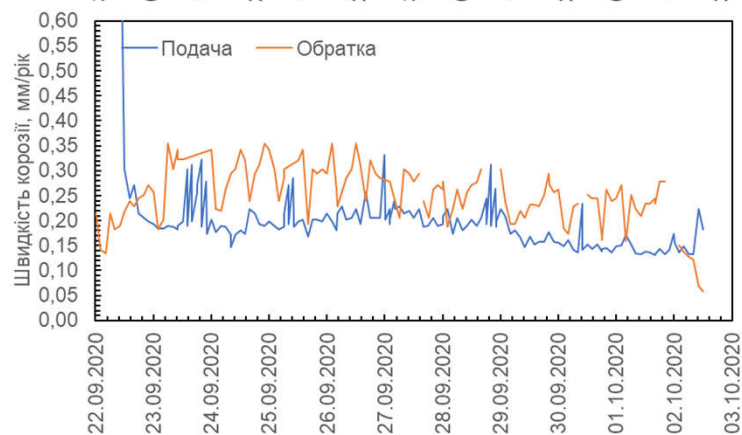
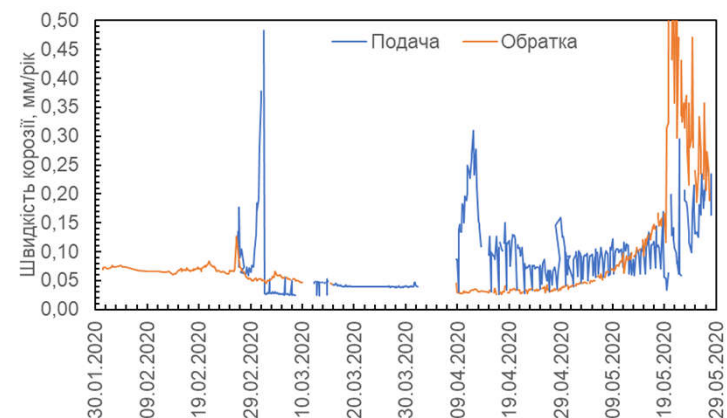


Внутрішня поверхня трубки котла

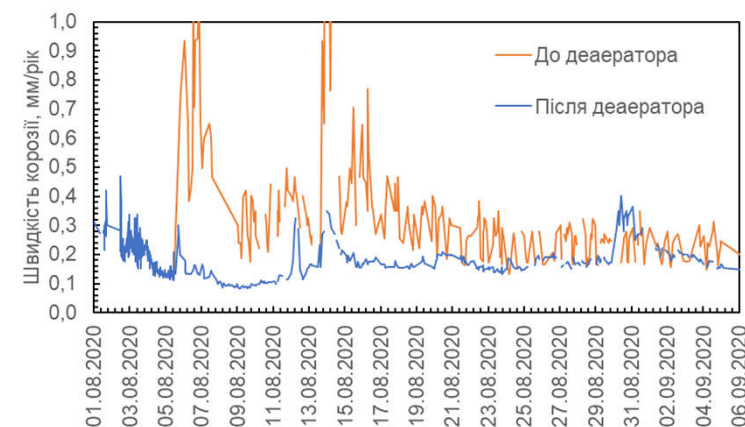


Корозійний моніторинг в умовах реагентної обробки теплоносія

Теплова мережа



Лінія підживлення



Економічний ефект лише на вартості водопідготовки становить 7,9 грн/м³ або 13,5 %
Річна економія коштів при споживанні 35 800 м³ води – майже 300 тис. грн. (на 2020 р.)

Система контролю корозії на основі корозійного моніторингу

Призначення: неперервний корозійний моніторинг в режимі реального часу в водному агресивному середовищі з автоматичним дозуванням реагентів (інгібіторів) для зниження швидкості корозії металу.

Склад обладнання: стаціонарний індикатор швидкості корозії ІК-4с та два датчики швидкості корозії ДК-1 або ДК-2, бак для реагенту та виконавчий механізм (шаровий клапан з електричним приводом BELIMO).

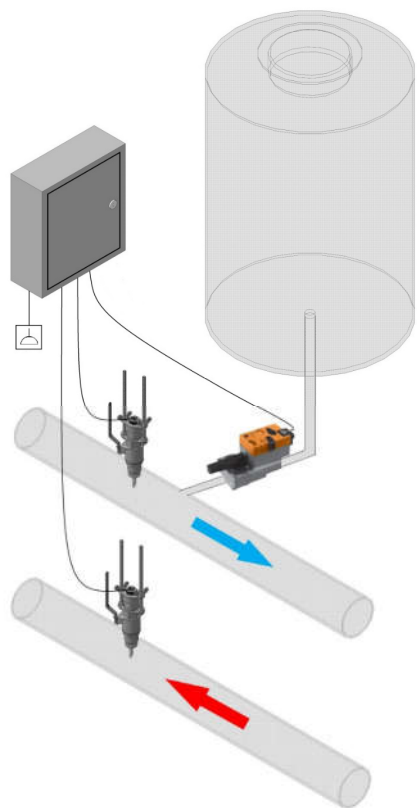
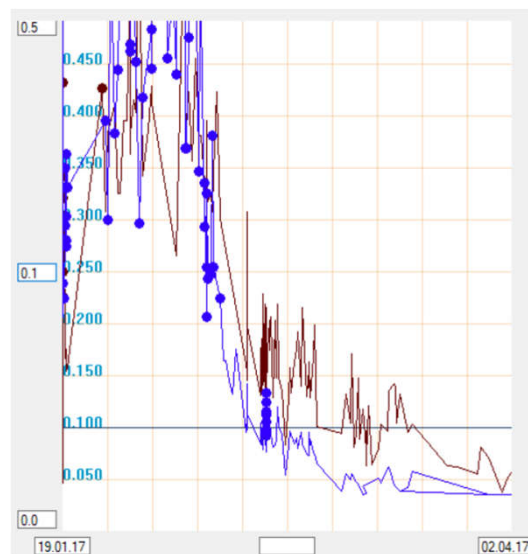


Схема системи корозійного контролю



Графік зниження швидкості корозії



Фото встановленого обладнання

Нормативе забезпечення корозійного моніторингу

СТАНДАРТ ЖИТЛОВО - КОМУНАЛЬНОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ	ДЕРЖАВНІ БУДІВЕЛЬНІ НОРМИ УКРАЇНИ
<p>Системи централізованого господарсько-питного водопостачання та комунального тепlopостачання</p> <p>ЗАХИСТ ПРОТИКОРОЗІЙНИЙ.</p> <p>ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ ТА МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ</p> <p>СОУ ЖКГ 41.00-35077234. 010:2008</p>	<p>ТЕПЛОВІ МЕРЕЖІ</p> <p>ДБН В.2.5-39:2008</p> <p>Зміна № 1</p> <p><i>Видання офіційне</i></p>
<p>1 РОЗРОБЛЕНО: Національний технічний університет України «НТУУ КПІ», м.Київ та Товариство з обмеженою відповідальністю «Проектний інститут «Енергокомунпроект», м.Харків.</p>	<p>ТЕПЛОВІ МЕРЕЖІ</p> <p>1 РОЗРОБЛЕНО: ПАТ "УкрНДінжпроект"</p> <p>2 РОЗРОБНИКИ: П. Зембицький (керівник розробки); П. Матічин</p> <p>3 ЗАТВЕРДЖЕНО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Мінрегіону України від від 27.12.2017 р. № 341, чинна з 2018-07-01</p>
<p>6 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ</p> <p>6.1 Загальні вимоги до виконання корозійних випробувань – згідно з ДСТУ 3895, ГОСТ 9.905, ГОСТ 9.908.</p> <p>6.2 Корозійні вимірювання повинні визначати ступінь корозії систем централізованого господарсько-питного водопостачання та тепlopостачання за корозивністю води в залежності від показників швидкості корозії (таблиця 5.1).</p> <p>6.3 Швидкість корозії визначають електрохімічним методом згідно з ДСТУ 3895, а в окремих випадках додатково гравіметричним методом згідно з ГОСТ 9.502.</p> <p>6.4 Корозійні вимірювання проводять із застосуванням засобів вимірювальної техніки типу ПІК, СІК, P5126, P5126M, які можна використовувати як індикатори швидкості корозії згідно з ДСТУ 2681, та датчиків, які є первинними вимірювальними перетворювачами - ЕП. Зазначені ЗВТ повинні бути підготовлені до роботи згідно експлуатаційній документації на конкретний тип ЗВТ.</p>	<p>ТЕКСТ ЗМІНИ</p> <p>І. П.15.3 розділу 15 "Захист трубопроводів від корозії" викласти в наступній редакції:</p> <p>"15.3 Для контролю за внутрішньою корозією на подавальних та зворотних сталевих трубопроводах водяної теплової мережі, на виводах із джерела теплової енергії слід встановлювати систематичний контроль за внутрішньою корозією трубопроводів:</p> <ul style="list-style-type: none">– за індикаторами внутрішньої корозії;– за допомогою корозиметрів і датчиків швидкості корозії відповідно до СОУ ЖКГ 41.00-35077234.010:2008."

Література для самостійного опрацювання та поглибленого вивчення теми

1. Васильєв Г.С., Васильєва С.М., Герасименко Ю.С., Лінючева О.В. Корозійно-екологічний моніторинг повітряного і водного середовищ. – Київ: Політехніка, 2021. – 274 с.
2. Васильєв Г.С. Розвиток методу поляризаційного опору та побудова на його основі приладів корозійного контролю / Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С. – Київ: Політехніка, 2019. – 288 с.
3. Чвірук В.П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / В.П. Чвірук, С.Г. Поляков, Ю.С. Герасименко. – К. : Академперіодика, 2007. – 324 с.
4. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. CRC Press.
5. Mansfeld, F. (1976). The polarization resistance technique for measuring corrosion currents. In *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6* (pp. 163-262). Boston, MA: Springer US.