

Sledování koroze kovů měřením elektrochemického šumu a měřením akustické emise

Miroslav Varner, ČKD Blansko Strojírny, a. s., Blansko

Abstrakt

Poškozování kovů obvyklými typy koroze (celková, bodová, štěrbinová, korozní praskání, korozní únava) je možné detekovat měřením signálů elektrochemického šumu a měřením signálů akustické emise. Uvádí se charakteristiky signálů umožňující sledování koroze a identifikaci jejího typu a obě metody sledování koroze se porovnávají z hlediska jejich aplikace v provozu.

Úvod

Koroze kovů je fyzikálně – chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení vlastností kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami [1].

Ve vyspělých státech dosahují korozní ztráty asi 5 % hrubého domácího produktu. Podle odborných odhadů lze aplikací současných technologií protikorozní ochrany snížit ztráty o 20 až 30% [1]. Protikorozní opatření zahrnují vhodnou volbu materiálu, odpovídající konstrukční strategii, úpravu prostředí a elektrochemickou ochranu [2], [3] a [4]. Významnými zdroji informací návrhu protikorozní ochrany a ověření její účinnosti jsou korozní zkoušky a korozní monitoring.

Vedle zjišťování korozních úbytků materiálů, např. měřením tloušťky stěn potrubí a plášťů tlakových nádob, lze ke sledování koroze využít měření elektrochemického šumu a měření akustické emise.

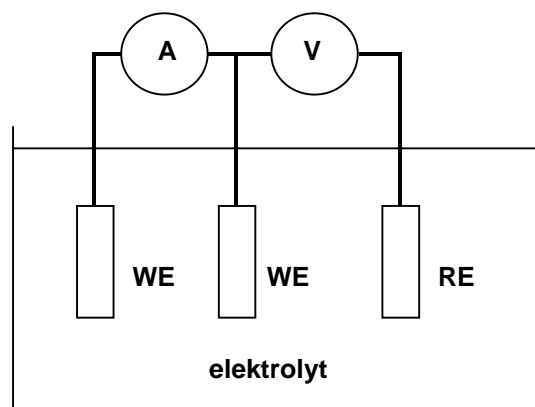
Měření elektrochemického šumu

Elektrochemický šum (EŠ) jsou fluktuace signálu elektrochemického potenciálu a korozního proudu generované korodujícím kovem. Elektrochemický potenciál má vztah k řídicím termodynamickým silám reakce. Korozní proud odráží přímo rychlost reakcí – jejich kinetiku. Každý typ koroze je doprovázen EŠ specifických znaků. Přehled současného stavu poznatků o měření a vyhodnocování EŠ publikoval Cottis [5].

Snímač EŠ je obvykle sestaven ze tří elektrod v jednom ze tří uspořádání:

1. WE – RE – CE,
2. WE – WE – RE,
3. WE – WE – WE,

kde WE je pracovní elektroda vyrobená ze sledovaného kovu, CE je čítecí elektroda (např. Pt) a RE je referenční elektroda (např. kalomelová elektroda). Snímač EŠ v 1. uspořádání se používá v laboratořích při elektrochemických studiích s polarizací pracovní elektrody WE [6]. V podmínkách volné koroze tj. bez řízení polarizace pracovní elektrody se používá 2. uspořádání snímače EŠ (pracovní elektrody jsou obvykle stejně velké – jsou symetrické), umožňující současné měření šumu potenciálu U a korozního proudu I [7], [8]. Tento typ snímače je vhodný ke sledování koroze zařízení za provozu. Je rovněž vhodný při studiu speciálních případů koroze – např. při stanovení citlivosti vůči



obr. 1

koroznímu praskání a při sledování vzniku a růstu korozně únavových trhlin. V obou případech je jedna pracovní elektroda nezatížena, druhá pracovní elektroda je podrobena mechanickému namáhání a je zřejmé, že i při stejné velikosti ploch pracovních elektrod představuje tato dvojice pracovních elektrod heterogenitu v korozním systému - jsou asymetrické [9]. Schéma měření EŠ se snímačem EŠ – 2. uspořádání je na obr.1. Třetí uspořádání snímače EŠ, které sestává ze tří identických pracovních elektrod, se používá v případech, kdy nelze referenční elektrodu použít [10].

Měřicí systém elektrochemického šumu musí mít nízkou úroveň elektrického šumu (potenciál max. $\pm 100 \mu\text{V}$, proud max. $\pm 10 \text{nA}$). Vzorkovací frekvence digitalizace signálů postačuje obvykle v řádu 0,001 Hz až 100 Hz. Při sledování korozní únavy musí

vzorkovací frekvence vyhovět požadavkům Shannon – Kotelnikova teorému nebo kritériu obálky procesu vůči frekvenci zatěžování [11]. Vlastní vyhodnocování signálu musí respektovat standardy metod vyhodnocování dat. Zvláštní pozornost je třeba věnovat všem potenciálním zdrojům systematických a náhodných chyb celého měřicího a vyhodnocovacího procesu (vnější vlivy, frekvence vzorkování a čas vzorkování signálu, filtrace signálu, splnění předpokladů použitých algoritmů výpočtů) [12]. Vizuální prohlídka signálů expertem je základním předpokladem odhadu typu koroze a efektivní volby metodiky vyhodnocování.

Po digitalizaci signálů EŠ lze snadno vyčíslit jejich statistiky [13]: výběrový průměr - m , druhou odmocninu výběrového 2. centrálního momentu - S , odmocninu výběrového 2. obecného momentu - RMS , výběrový koeficient šikmosti - A_3 , výběrový koeficient špičatosti - A_4 a funkci spektrální výkonové hustoty – PSD [11], [14].

Ukazuje se, že hodnoty koeficientu šikmosti a špičatosti signálů EŠ a hodnota tzv. localization index $LI = S/RMS$ [12], vypočítaná ze statistik šumu korozního proudu, umožňují identifikovat některé typy koroze - tab.1 a tab.2.

Tabulka 1: Hodnoty statistik signálu EŠ při některých typech koroze

typ koroze	potenciálový šum		šum korozního proudu	
	koeficient šikmosti A_3	koeficient špičatosti A_4	koeficient šikmosti A_3	koeficient špičatosti A_4
celková	$< \pm 1$	< 3	$< \pm 1$	< 3
bodová	$< - 1$	$>> 3$	$> \pm 2$	$>> 3$
transkrystalové praskání	+ 4	20	- 4	20
mezikrystalové praskání	- 6,6	18 až 114	1,5 až 3,2	6,4 až 15,6

Tabulka 2: Hodnoty LI (localization index) při některých typech koroze nebo etapách korozního poškozování

typ koroze	rozsah hodnot LI
celková	$0,001 < LI < 0,01$
smíšená	$0,01 < LI < 0,1$
lokalizovaná	$0,1 < LI < 1,0$
iniciace bodové koroze	$1 < LI$

Výsledky vyhodnocení variability signálů EŠ umožňují odhadnout korozní rychlost výpočtem velikosti polarizačního odporu R_p [15], [16]: $R_p = S_{potenciál}/S_{korozní\ proud}$.

V inkubační etapě vzniku korozně únavové trhliny v nerezavějící oceli v neutrálním vodném prostředí je generován harmonický signál korozního proudu s frekvencí mechanického namáhání [12], [17] a [18]. Po přechodu do etapy růstu korozně únavové mikrotrhliny se navíc pozoruje výskyt výkmitů šumu korozního proudu ve tvaru pily a jejich postupné zvětšování [19].

Měření akustické emise

Výskyt procesů charakterizovaných skokovými změnami energie, při nichž vznikají v tělesech napěťové vlny, je možné monitorovat měřením akustické emise (AE). Napěťové vlny se emitují např. v pevných látkách při fázových transformacích [20], při pohybu dislokací [21], při vzniku trhlin, při kavitaci v kapalinách [22] a v průběhu korozních procesů [23], [24]. AE nachází významné uplatnění při diagnostikování procesů porušování, zejména nádrží, tlakových nádob a potrubních systémů [25], při diagnostikování kavitace [26], [27], při studiu technologických procesů a mechaniky porušování těles a při experimentálním ověřování závěrů odvozených z teorie šíření elastických vln.

Při rychlém uvolnění většího množství energie elastické napjatosti, např. při diskretním skokovém zvětšení rozměru trhliny, je emitována napěťová vlna a signál AE měřený pomocí rezonančního snímače AE je ve formě tzv. události AE. Probíhají-li procesy téměř spojitě v čase, pozorujeme signál AE ve formě frekvenčně modulovaného šumu.

V obou případech typů signálu je možné probíhající procesy hodnotit statistickými charakteristikami signálu AE jako je rozptyl, hustota pravděpodobnosti a spektrální výkonová hustota,

případně charakteristickými parametry signálu AE zejména četností překročení předem nastavených úrovní [11].

Vlastní anodické rozpouštění kovu se nepovažuje za významný zdroj signálu AE [28]. V průběhu koroze vzniká volný povrch, mění se napětí na povrchu kovu, uvolňují se dislokace, vznikají, uvolňují se a zanikají bubliny a praskají oxidická nebo solná víčka uzavírající korozní body. Generace AE při korozi je spojována právě s těmito procesy. Měření AE tedy detekuje "pouze" procesy, které korozi doprovázejí – měření AE je tedy nepřímá metoda sledování koroze.

Arora [23] studoval signály AE slitin aluminia v podmínkách celkové, bodové a štěrbinové koroze a korozního praskání. Zjistil sedm typů signálů AE s charakteristickými znaky časového průběhu signálu a spektra frekvencí. Výsledky ukazují, že při poškozování jednotlivými typy koroze se generují odlišné signály AE umožňující korozi detekovat a dokonce identifikovat její typ.

Koroze nerezavějících ocelí je rovněž doprovázena zvýšenou aktivitou AE.

S rostoucí rychlostí vzniku bodové koroze nerezavějící oceli typu 304L (Cr18 Ni9) roste rychlost událostí AE [29]. Iniciační transkrystalových trhlin v oceli 304L, dlouhých 10 μm, nebyla měřením AE detekována - veškerá aktivita AE byla přisouzena bodové korozi. Naproti tomu AE doprovázela vznik mezikrystalových trhlin dlouhých 200 μm a hlubokých 100 μm. Studium bodové koroze nerezavějící oceli typu 316 L (Cr17 Ni12 Mo2.5) [30] ukázalo, že po zvýšené aktivitě AE (generace událostí AE) při iniciaci bodů je při růstu bodů generován výrazný rezonanční signál AE. Emisním zdrojem je tření vodíkových bublin uvnitř bodu. Rezonanční charakter signálu je spojován s vývojem vodíkových bublin v uzavřeném prostoru bodu.

Výrazné události AE doprovázely korozní praskání nerezavějící oceli typu Cr13 Ni4 [9]. Výskyt událostí je korelován s výkmity šumu korozního proudu. Vznik korozně únavové trhliny v nerezavějící oceli typu Cr13 Ni6 je doprovázen mírně zvýšenou aktivitou AE – amplituda událostí je malá [19]. S rostoucím počtem kmitů tj. s růstem trhliny se četnost událostí AE a jejich amplituda zvětšuje.

Porovnání metod

Obě metody jsou porovnávány z hlediska jejich použití k monitorování koroze za provozu. Měření EŠ zejména šumu korozního proudu má přímou vazbu k poškozujícím procesům koroze. Měření AE při korozi detekuje jevy, které porušování korozí nezbytně doprovázejí. V obou případech signálů existují ukazatelé, umožňující sledování koroze a odhad typu koroze.

Předpokladem úspěšného monitorování koroze měřením EŠ je vhodné uspořádání snímače EŠ a jeho vhodné umístění. Je třeba dodržet podobnost řady parametrů, např. mechanické namáhání kovu včetně vnitřního pnutí, parametry proudění pracovního prostředí, přestup tepla atd. Nedodržení podobnosti těchto parametrů snímače EŠ a monitorovaného zařízení může vést k chybným závěrům při predikci typu a intenzity koroze monitorovaného zařízení. Z tohoto hlediska je výhodné použití metody měření EŠ pro sledování celkové a důlkové koroze zařízení s homogenními parametry pracovního prostředí.

Snímače AE detekují doprovodné jevy korozního poškozování monitorovaného zařízení. Sledují se tedy projevy konkrétního poškozování zařízení. Emitované napěťové vlny lze snímat na relativně velké vzdálenosti. Měření AE se uplatní při sledování zejména lokalizovaných typů koroze. Hodnověrnost výsledků měření AE není ovlivněna heterogenitou parametrů pracovního prostředí ani konstrukční složitostí zařízení. Výhodou sledování koroze měřením AE je jednoduchá možnost určení místa zdroje AE – lokalizace místa poškozování korozí.

Snímače EŠ je nutno umístit přímo do pracovního prostředí monitorovaného zařízení. Umístění snímačů EŠ je podmíněno konstrukčními úpravami zařízení. Snímače AE se instalují vně korozního systému, a lze je na monitorované zařízení instalovat dodatečně, bez nároků na úpravy konstrukce. Údržba a oprava snímačů je jednodušší v případě snímačů AE.

Měření EŠ a měření AE jsou vhodné pro trvalé monitorování koroze zařízení. Získané poznatky o korozi umožňují včasný protikorozní zásah a v krajním případě odvrácení porušení integrity provozovaného zařízení.

Závěr

1. Poškozování kovů obvyklými typy koroze (celková, bodová, štěrbinová, korozní praskání, korozní únava) je možné detekovat měřením signálů elektrochemického šumu a měřením signálů akustické emise
2. Charakteristiky signálů elektrochemického šumu i akustické emise umožňují predikovat typ koroze a jeho intenzitu.

3. Sledování celkové a bodové koroze zařízení je možné realizovat pomocí měření elektrochemického šumu.
4. Sledování lokalizovaných typů koroze zařízení zejména s heterogenitou prostředí, se složitou konstrukcí a odlišným provozním namáháním uzlů zařízení je vhodné realizovat pomocí měření akustické emise. Měření akustické emise umožňuje snadnou lokalizaci míst poškozování.

Literatura:

1. NOVÁK, P.: Koroze kovových materiálů v elektrolytech, Sborník přednášek z III. mezinárodní konference: Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí, FS VUT Brno, 2003
2. ČÍHAL, V.: Korozivzdorné oceli a slitiny, Academia, 1999, Praha
3. von BAECKMANN, W. – SCHWENK, W. – PRINZ, W.: Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Gulf Publishing, 1997, Houston, USA
4. PRAŽÁK, M. - VARNER, M.: Cathodic protection on stainless steel in sea water, British Iron and Steel Institute, No.19535, January, 1981
5. COTTIS, R. A.: Interpretation of Electrochemical Noise Data, Corrosion, 57, 2001, pp. 265-285
6. PETEK, A. – DOLEČEK, V. – VLACHY, V.: Stochastic Analysis of Current Fluctuations During General Corrosion of Stainless Steel in Sulfuric Acid, Corrosion, 53, 1997, pp. 928 – 934
7. PISTORIUS, P. C.: Design Aspects of Electrochemical Noise Measurements for Uncoated Metals: Electrode Size and Sampling Rate, Corrosion, 53, 1997, pp. 273 – 283
8. JOSKA, L. – BYSTRIANSKÝ, J.: Studium korozního chování dvoufázové oceli na základě elektrochemického šumu, Sborník přednášek z III. mezinárodní konference: Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí, FS VUT Brno, 2003
9. VARNER, M.: Corrosion current noise -resource for corrosion fatigue crack initiation modeling, Sborník přednášek z II. mezinárodní konference: Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí, FS VUT Brno, 2001
10. LEGAT, A. – DOLEČEK, V.: Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise, Corrosion, 51, 1995, pp. 295 – 300
11. ČAČKO, J. – BÍLÝ, M. – BUKOVECZKY, J.: Meranie, vyhodnocovanie a simulácia prevádzkových náhodných procesov, VEDA, 1984, Bratislava
12. HOLCOMB, G., H. - COVINO, B., S. - EDEN, D.: State-of-the Art Review of Electrochemical Noise Sensors, www.netl.gov
13. LIKEŠ, J. – MACHEK, J.: Matematická statistika, SNTL, 1983, Praha
14. BEAUNIER, L. et al.: Comparison of Spectral Analysis with Fast Fourier Transform and Maximum Entropy Method. Application to the Role of Molybdenum Implantation on Localized Corrosion of Type 304 Stainless Steel, Electrochemical Noise for Corrosion Applications, ASTM STP 1277, 1996
15. JOSKA, L. – NOVÁK, P.: Polarizační odpor – standardní technika monitorování koroze, Sborník přednášek z II. mezinárodní konference: Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí, FS VUT Brno, 2001
16. MANSFELD, F. – SUN, Z. – HSU, C. H. – NAGIUB, A.: Concerning trend removal in electrochemical noise measurements, Corrosion Science, 43, 2001, pp. 341 –352
17. MARTIN, J. W. – TALBOT, D. E. J.: A study of crack initiation in corrosion fatigue of AISI type 316 stainless steel by dynamic measurement of corrosion current transients, Nuclear technology, 55, 1981, pp. 499 – 504
18. VARNER, M.: Měření šumu korozního proudu při korozní únavě supermartenzitické oceli, nepublikovaná práce, 2003
19. VARNER, M. – KOULA, V. – KANICKÝ, V.: Corrosion current noise – resources for corrosion fatigue crack initiation modeling, In: Proc. of 3rd Inter. Conf.: Materials Structure & Micromechanics of Fracture, CD ROM, June 2001, Brno.
20. CHMELÍK, F.–LUKÁČ,P.: Application of acoustic emission in metal physics and materials science, In: Proc. of AE 99, Brno, University of Technology, 1999, pp. 57 – 64
21. SODOMKA, L.: Acoustic emission on dislocation, In: Proc. of AE 99, Brno University of Technology, 1999, pp. 249 – 252
22. NOSKIEVIČ, J.: Kavítace, Academia, 1969, Praha
23. ARORA, A.: Acoustic Emission Characterization of Corrosion Reactions in Aluminium Alloys, Corrosion, 40, 1984, pp. 459 – 465
24. ČERNÝ, M. – MAZAL, P. – ŠUBA, V.: Method of AE and possibilities of corrosion degradation damage, In: Proc. of AE 99, Brno, University of Technology, 1999, pp. 41 – 50

25. BŘEZINA, M. – KUPČA, L.: Systémy na monitorovanie korozného stavu konštrukčných materiálov, Sborník přednášek z III. mezinárodní konference: Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z ocelí, FS VUT Brno, 2003,
26. VARNER, M.: Porovnání mohutnosti kavitace v odlehčovacích potrubích mezilopatkového prostoru turbíny TG1 PVE Dlouhé Stráně měřením akustické emise a chvění, Zpráva ČKD Blansko Strojírny, 2001
27. VARNER, M.: Regulační uzávěr DN 200/500 PN 25/6 – měření akustické emise, Zpráva ČKD Blansko Strojírny, 2002
28. WANG, Z. F. – ZHU, Z. – KE, W.: Behavior of Acoustic Emission for Low-Strength Structural Steel During Fatigue and Corrosion Fatigue, Metalurgical Transaction , 22A, 1991, pp. 2677 – 2680
29. JONES, R., H. – FRIESEL, M., A.: Acoustic Emission During Pitting and Transgranular crack Initiation in Type 304 Stainless Steel, Corrosion, 48, 1992, pp.751 – 758
30. FREGONESE, M. - IDRISSE, H. – MAZILLE, H. – RENAUD, L. – CETRE, Y.: Initiation and propagation steps in pitting corrosion of stainless steels: monitoring by acoustic emission, Corrosion Science, 43, 2001, pp. 627-641