



Zavod za elektrokemiju

Odabir pseudoreferentne elektrode za sustav unutarnje katodne zaštite

Barbara Šimanović

Mentorica: izv.prof.dr.sc. Helena Otmačić Čurković, mentor u industriji: Krešimir Kekez, dipl.kem.ing.



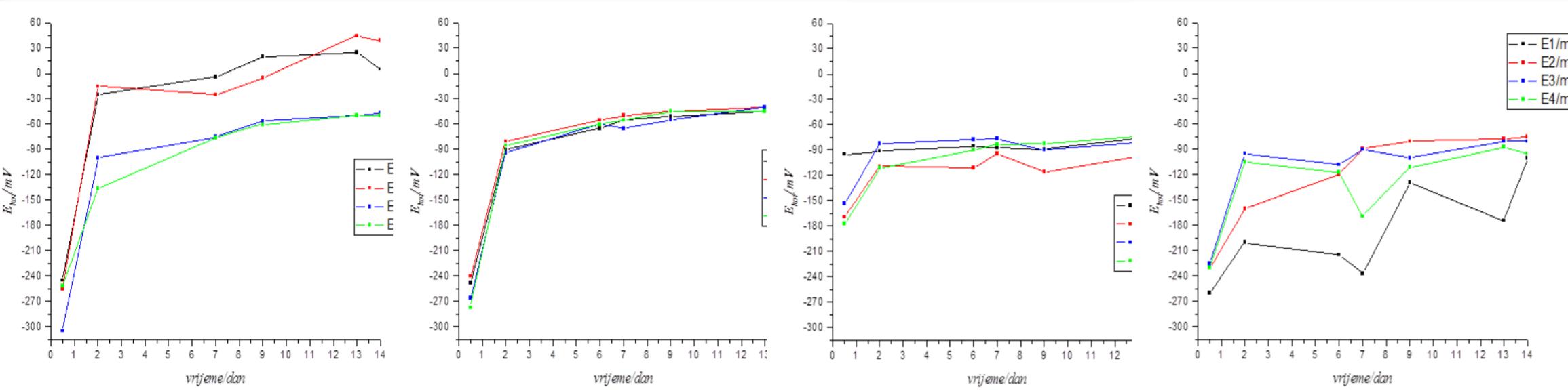
Sajam ideja 2017

UVOD

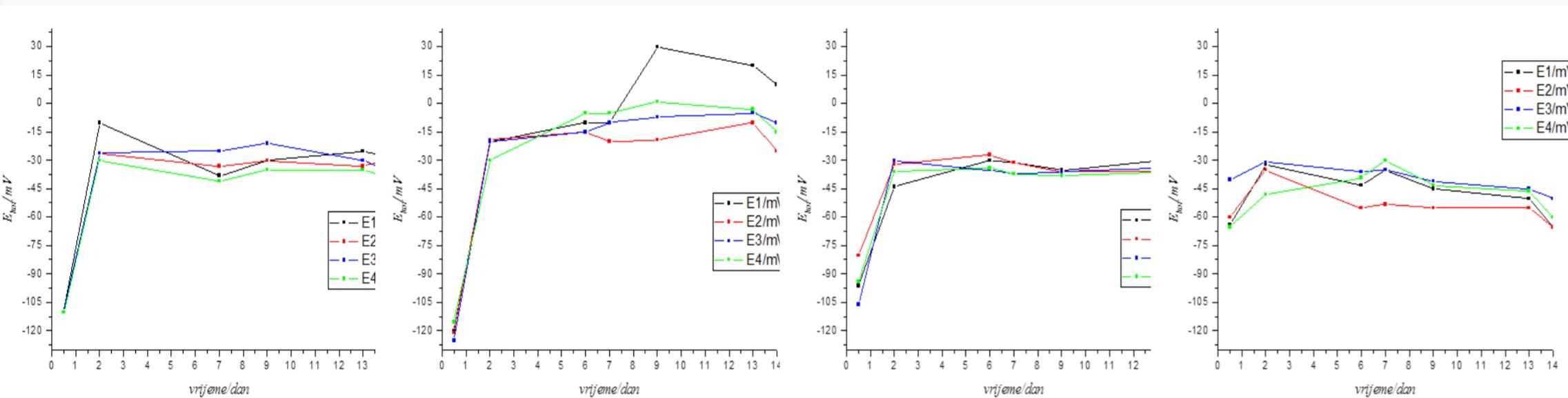
U primjeni unutarnje katodne zaštite, gdje su prisutni visoki tlakovi, temperature i veliki protoci nije moguće koristiti klasične referentne elektrode. Zato se kao referentne elektrode koriste polućelije ili jednostavne žice od metala za koje se pretpostavlja da imaju relativno stabilan potencijal, a nazivaju se pseudoreferentnim elektrodama. Odabir pseudoreferentnih elektroda temelji se na stabilnosti njihovih potencijala i pouzdanosti. Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene različitih metalnih materijala kao pseudoreferentnih elektroda u sustavima unutarnje katodne zaštite. Metali na kojima se vršilo ispitivanje su titan i nikal70-krom30 legura u obliku tankih šipki te bakar70-nikal30 legura izvedena kao elektroda.

KOROZIJSKI POTENCIJAL

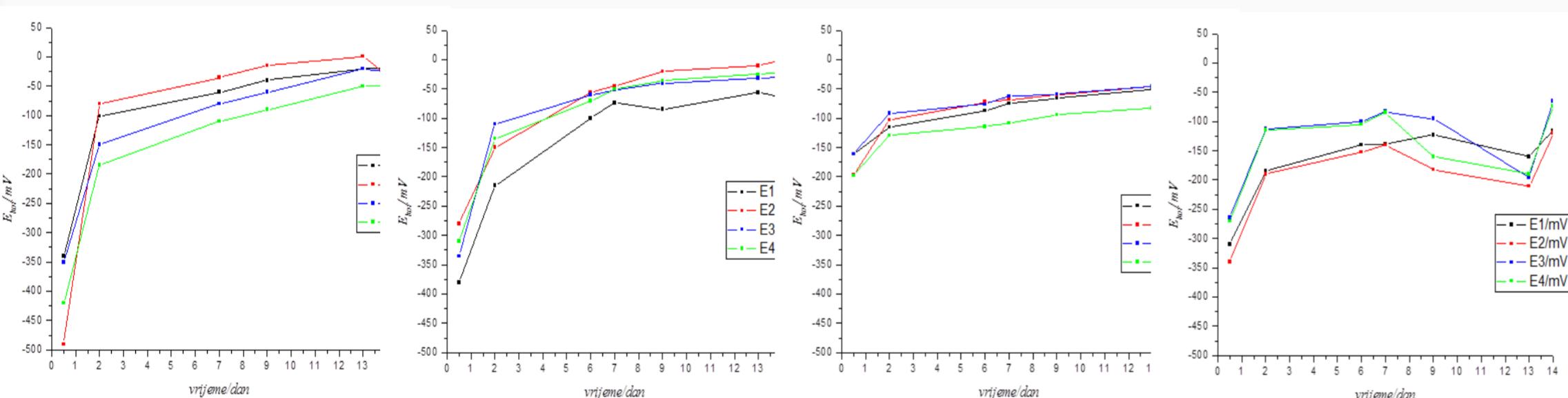
Krivulje ovisnosti koroziskog potencijala o vremenu pri temperaturama od 23°C, 30°C, 50°C i 60°C za leguru Cr-Ni



Krivulje ovisnosti koroziskog potencijala o vremenu pri temperaturama od 23°C, 30°C, 50°C i 60°C za leguru Cu-Ni



Krivulje ovisnosti koroziskog potencijala o vremenu pri temperaturama od 23°C, 30°C, 50°C i 60°C za titan



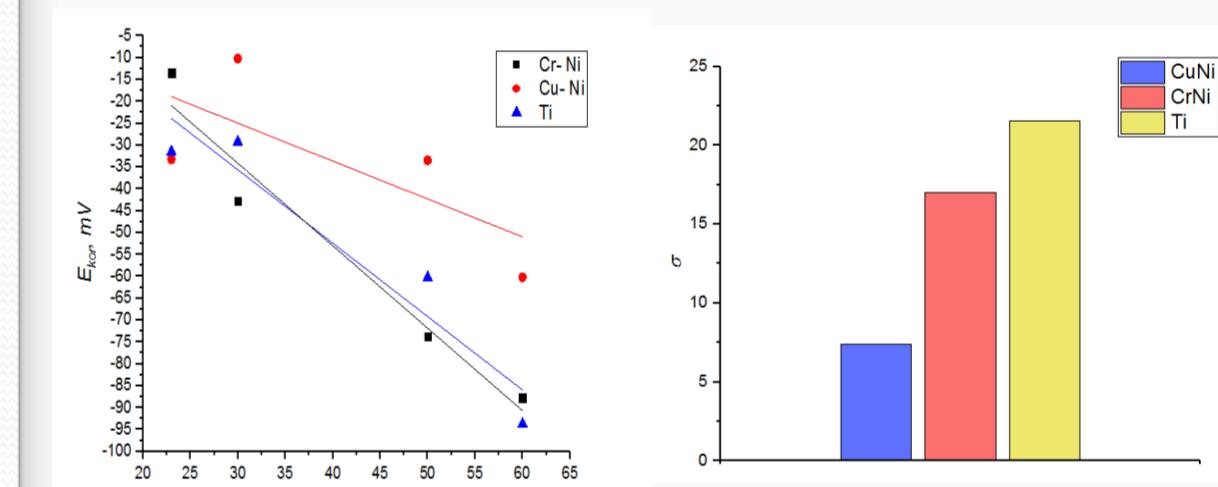
EKSPERIMENTALNI DIO

Navedenim metalima ispitivao se koroziski potencijal pri različitim temperaturama u trajanju od 14 dana. Na početku te na kraju mjerena za svaki uzorak metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana su svojstva otpornosti. Temperature pri kojima se vršilo mjereno su 23°C, 30°C, 50°C i 60°C.

Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) s potencijalom +0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Kako bi se održala stalna temperatura tijekom 14 dana, setovi čaša stavljeni su u sušionik.

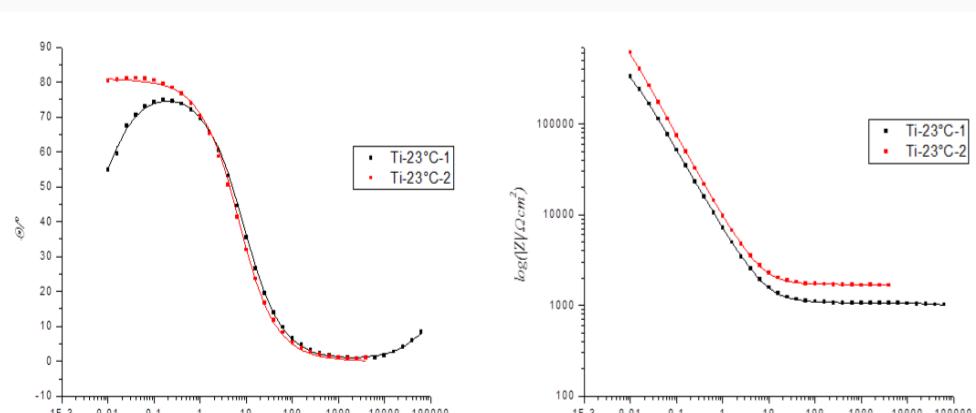


STATISTIČKA OBRADA



Ovisnost aritmetičke sredine zadnjih vrijednosti koroziskog potencijala o temperaturi

Prikaz standardnih devijacija svih uzoraka za svaki metal u svrhu usporedbe pouzdanosti materijala



Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za uzorak titana pri 23°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.

Uzorak	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Q_s , $S \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n_1	R_1 , $\Omega \text{ cm}^2$
Ti (23°C); 1. mjereno	1069,0	$2,888 * 10^{-5}$	0,8750	$7,932 * 10^5$
Ti (23°C); 2. mjereno	1698,0	$2,023 * 10^{-5}$	0,9000	$1,780 * 10^{15}$
Ti (30°C); 1. mjereno	1316,0	$4,139 * 10^{-5}$	0,8264	$5,142 * 10^5$
Ti (30°C); 2. mjereno	1403,0	$2,327 * 10^{-5}$	0,8935	$4,688 * 10^{13}$
Ti (50°C); 1. mjereno	829,1	$2,610 * 10^{-5}$	0,8746	$1,778 * 10^6$
Ti (50°C); 2. mjereno	872,2	$1,713 * 10^{-5}$	0,8255	$1,426 * 10^{15}$
Ti (60°C); 1. mjereno	517,1	$2,943 * 10^{-5}$	0,8074	$1,042 * 10^6$
Ti (60°C); 2. mjereno	529,6	$2,234 * 10^{-5}$	0,8256	$3,221 * 10^{15}$

Otpori i kapaciteti ispitivanih uzoraka titana dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara

EIS

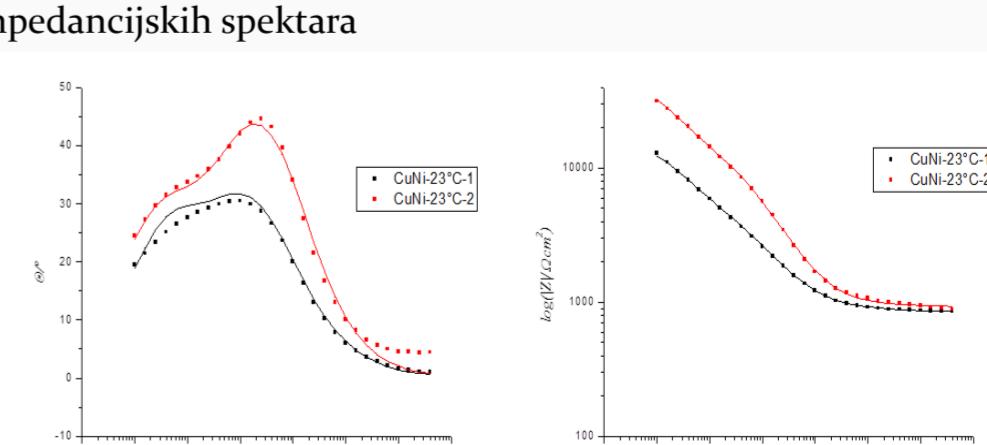
Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni su impedancijski spekttri.

U impedancijskim spektrom za Ti vidljiv je jedan maksimum faznog kuta pri niskim frekvencijama što ukazuje na stvaranje pasivnog sloja na površini metala. Parametri u tablici ukazuju na pad otpora elektrolita R_{el} s povećanjem temperature. Nakon 14 dana dolazi do značajnog porasta otpora oksida. S povećanjem temperature također dolazi do porasta otpora oksidnog sloja R_1 i pada kapaciteta oksida Q_s što ukazuje na stvaranje sloja oksida. Iste značajke primjećene su i kod legure Cr-Ni.

U slučaju Cu-Ni elektroda, na impedancijskim spektrom uočavaju se dva fazna vrha pri nižim frekvencijama. Vidljivo je da s vremenom dolazi i do porasta otpora oksidnog sloja R_1 i otpora odvijanja korozionske reakcije na površini metala R_2 , osim kod 60°C. Može se pretpostaviti da pri ovoj temperaturi dolazi do izraženijeg otapanja korozionskih produkata zbog čega se koroziski proces ne usporava u vremenu.

Uzorak	R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$	Q_s , $S \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n_1	R_1 , $\Omega \text{ cm}^2$	Q_s , $S \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n_2	R_2 , $\Omega \text{ cm}^2$
CuNi (23°C); 1. mjereno	853,4	$1,197 * 10^{-4}$	0,6586	6112,0	$3,824 * 10^{-4}$	0,7467	9444,0
CuNi (23°C); 2. mjereno	929,9	$4,149 * 10^{-5}$	0,7395	$1,403 * 10^4$	$1,598 * 10^{-4}$	0,6935	$3,539 * 10^4$
CuNi (30°C); 1. mjereno	617,7	$9,861 * 10^{-5}$	0,6348	2267,0	$1,275 * 10^{-4}$	0,6685	$2,317 * 10^4$
CuNi (30°C); 2. mjereno	725,0	$3,881 * 10^{-5}$	0,5328	$7,288 * 10^3$	$2,218 * 10^{-4}$	0,6644	$3,000 * 10^4$
CuNi (60°C); 1. mjereno	402,0	$1,708 * 10^{-4}$	0,6854	653,8	$1,923 * 10^{-4}$	0,6937	$2,809 * 10^4$
CuNi (60°C); 2. mjereno	393,6	$7,570 * 10^{-5}$	0,3707	251,3	$3,184 * 10^{-5}$	0,8127	$2,480 * 10^4$

Otpori i kapaciteti ispitivanih Cu-Ni uzoraka dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara



Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za Cu-Ni uzorak pri 23°C

ZAKLJUČAK

U periodu od 14 dana može se primjetiti postupno postizanje stabilnosti ispitivanih metala. Najmanje oscilacije u potencijalu, kao i najmanje razlike među pojedinim uzorcima pokazuje Cu-Ni legura dok su razlike najveće kod titana. S temperaturom koroziski potencijal svih ispitivanih materijala postaje negativniji. Analizom standardne devijacije koroziskog potencijala dokazano je najmanje raspršenje podataka kod legure Cu-Ni, dok je najveće raspršenje prisutno kod titana, pa je uporaba legure Cu-Ni najpouzdanija. EIS metodom utvrđeno je da sloj oksida na površini titana ima bolja svojstva u odnosu na leguru Cr-Ni. Za razliku od toga, legura Cu-Ni ne pokazuje svojstva pasivnosti te je najsklonija koroziji.