

METODA SKOPLJENE MREŽE ELEKTROD KOT POSTOPEK ZA DOLGOČASOVNO SPREMLJANJE KOROZIJE

Klara Prijatelj, Tadeja Kosec

Znanstveni članek

Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva ulica 12, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispevku so predstavljene osnove spremljanja korozijskih procesov z metodo sklopljene mreže elektrod. Metoda sklopljene mreže elektrod omogoča časovno in prostorsko spremljanje anodnih in katodnih tokov na površini kovine, ki je v stiku z elektrolitom ali elektrolitskim okoljem, kot so na primer zemlja, beton, bentonitna glina itd. Za tovrstno spremljanje tokov potrebujemo matriko elektrod kot senzor in brezuporovni ampermetr. Meritve potekajo v prosto korodirajočem sistemu, ki najbolj posnema dejansko stanje kovine ali zlitine v stiku z agresivnim okoljem. V prispevku je predstavljen primer spremljanja elektrokemijskih procesov bakra in jekla v simulirani podtalnici, kar je del študije razgradnje zabojnikov za shranjevanje jedrskih odpadkov.

Ključne besede: spremljanje korozije, sklopljena mreža elektrod, galvanjska korozija, baker, jeklo

The multi-electrode array method as a procedure for long-term corrosion monitoring

ABSTRACT

The paper presents the basics of monitoring corrosion processes using the coupled multi-electrode array method. The coupled multi-electrode array method enables temporal and spatial monitoring of anodic and cathodic currents on the surface of a metal in contact with an electrolyte or an electrolytic environment, such as soil, concrete, bentonite clay, etc. For such monitoring currents a multi-electrode array as a sensor and a zero resistance ammeter is needed. The measurements take place in a free-corroding system, which best imitates the actual state of the metal or alloy in contact with an aggressive environment. The paper presents an example of monitoring the electrochemical processes of copper and steel in a bentonite clay environment, which is a part of the study for decommissioning of nuclear waste storage containers.

Keywords: corrosion monitoring, coupled multi-electrode array, galvanic corrosion, copper, steel

1 UVOD

Procesi korozije potekajo na površini kovinskega materiala v agresivnem okolju, kjer prihaja do kemijskih ali elektrokemijskih reakcij. Reakcije potekajo zaradi termodinamske nestabilnosti materiala v določenem okolju, kar zelo močno vpliva na življenjsko dobo materiala. Posledica korozijskih procesov je nastanek korozijskih produktov, degradacija materiala, poslabšanje lastnosti materiala in posledično prihaja do njegove porušitve [1, 2].

Za spremljanje in merjenje korozije poznamo več različnih metod. Večina jih temelji na elektrokemijskih procesih, medtem ko je metoda izgubljanje mase inženirski pristop in temelji na izgubi teže kovine v določenem časovnem okvirju. Tehnike, ki temeljijo na elektrokemiji, se uporabljajo, ko želimo pridobiti hitro oceno stopnje korozije v izbranih

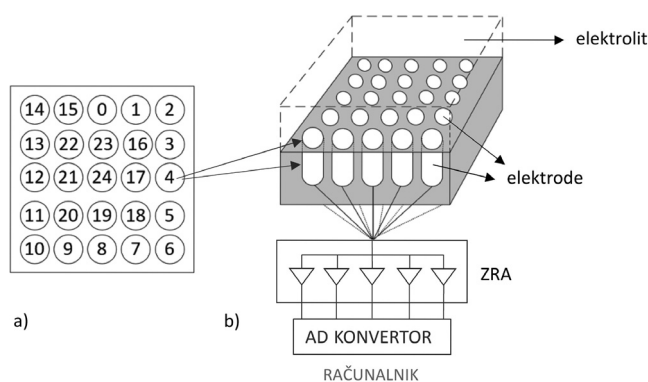
medijih. Zagotoviti morajo dovolj zanesljive podatke o korozijskih lastnostih izbranega sistema v nekaj minutah ali urah. Elektrokemijske tehnike se uporabljajo za določevanje korozijskih parametrov, kot so korozijski potencial, korozijski tok, polarizacijska upornost, Taflova koeficienta za anodni in katodni proces ter narava katodnega procesa. Iz pridobljenih parametrov lahko izračunamo hitrost korozijskega procesa [1, 2].

Med tehnike za spremljanje in merjenje korozije spadajo linearna polarizacija (LPR), potenciodinamske polarizacijske meritve, elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) in elektrokemijski šum (ang. *electrochemical noise*, EN). Ena sodobnejših tehnik za merjenje korozijskih procesov pa je metoda sklopljene mreže elektrod, ki je nadgradnja metode elektrokemijskega šuma [1–3].

2 METODA SKOPLJENE MREŽE ELEKTROD

Značilnost neenakomerne in lokalizirane korozije je ta, da na kovinski površini obstaja nekaj majhnih območij, ki so bolj anodna, in nekaj takih, ki so manj anodna in bolj katodna. Učinkovita metoda za preučevanje lokalizirane korozije je metoda sklopljene mreže elektrod. Sklopljena mreža elektrod (ang. *coupled multi-electrode array*, CMEA) je metoda, pri kateri zvezno merimo korozijske tokove po prostoru in času. Omogoča hkratno prostorsko in časovno meritev elektrokemijskih procesov na različnih mestih kovinske površine. Metodo lahko uporabljamo za spremljanje lokalizirane korozije in dolgočasovno spremljanje korozije tako v laboratorijskem okolju kot na terenu [3, 4].

Izmerimo lahko tudi potencial vsake posamezne elektrode, potencial določenih števil elektrod ali vseh elektrod, če so med seboj sklopljene. Tehnično je izvedljiva polarizacija ene ali več elektrod z uporabo enokanalnega ali večkanalnega potenciostata za oceno učinka polarizacije na sosednjih elektrodah. Zaradi majhnosti elektrod so polarizacijski tokovi zelo majhni (manj kot 1 μA) in njihove učinke na meritve potenciala sosednjih elektrod lahko zaradi IR-padca zanemarimo [4]. Če pa so elektrode med seboj povezane z žicami ali z uporabo večkanalnih ampermetrov, ki med elektrodami in sklopnim spojem povzročijo skoraj ničelne napetosti, se imenuje niz takih elektrod **sklopljeni niz elektrod**. Ampermetri,



Slika 1: Shematski prikaz matrike (a) in brezuporovnega ampermetra - ZRA (b).

ki povzročajo napetost skoraj nič in imajo ničelni upor, se imenujejo brezuporovni ampermetri (ang. *zero resistance ampermeter*, ZRA) [4–6].

Na **sliki 1** je predstavljen shematski prikaz matrike vzorca, ki je sestavljen iz mreže elektrod, in shematski prikaz brezuporovnega ampermetra (ZRA). Sklopljene elektrode so oblikovane tako, da omogočajo natančno simulacijo ravne površine elektrode, hkrati pa omogočajo spremljanje korozijskih tokov na vsaki elektrodi posebej. Običajno so sestavljene iz večjega števila elektrod istega materiala za simulacijo večjih površin [4, 6].

2.1 Izdelava sklopljene mreže elektrod

Za študijo korozije določene kovine ali za spremljanje korozije morajo imeti elektrode kemijske in metalurške lastnosti, ki se dobro ujemajo z lastnostmi kovin, ki jo želimo preiskovati. Elektrode, ki jih uporabimo za izdelavo sklopljene mreže elektrod, so po navadi majhne (manj kot 2 mm v premeru), zato se za izdelavo vzorcev pogosto uporabljajo žice iz primerne materiala. Pri uporabi iztiskanih in vlečenih žic je potrebna previdnost, ker mikrostruktura vlečene ali iztiskane žice morda ne bo natančno odražala mikrostrukture preiskovanega materiala [6]. Če delamo z litinami, kjer žice za te vrste kovin niso na voljo, je treba elektrode izrezati iz plošče, palice ali iz primerne kosa materiala. Med samim postopkom rezanja je treba zagotoviti dovolj močno hlajenje, da se ohrani mikrostruktura litine [6].

Za študij galvanske korozije med različnimi kovinami se za izdelavo elektrod lahko uporabita dve ali več vrst kovin za simulacijo galvanskega para. Na primer, galvansko korozijo med nerjavnim jeklom in aluminijevo zlitino (pritrdilni element iz nerjavnega jekla v strukturi aluminijevega letalskega ogrođja) lahko opazujemo glede na prostorsko in časovno razporeditev toka in potenciala [6].

Za časovno in prostorsko spremljanje anodnih in katodnih tokov na površini kovine mora biti število

elektrod veliko. Število elektrod, ki je navedeno v literaturi, je bilo med 24 in 100 [6–8]. Elektrode sklopljene mreže so običajno poravnano vstavljene v epoksi ali v visokotemperaturni izolator. Prav tako morajo biti predhodno premazane, da čim bolj zmanjšamo oziroma preprečimo pojav špranjske korozije med stransko površino elektrod in epoksi oziroma izolatorjem [6].

2.2 Brezuporovni ampermetri

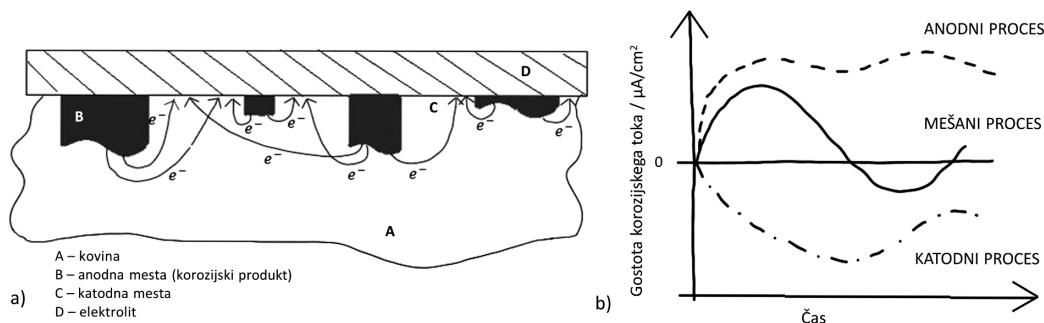
Prednost sklopljene mreže elektrod je ta, da omogoča meritve procesov v realnem času, ki potekajo na površinah elektrode. Pri sklopljeni mreži elektrod je v nizu vsake elektrode povezana z drugimi elektrodami preko ampermetra. Uporabljeni brezuporovni ampermetri so merilne naprave za merjenje zelo nizkih tokov, ki merijo korozijski tok na posamezni elektrodi. Posebnost tehnike je ta, da je med vhom in izhom ampermetra upornost praktično 0Ω [4–6].

2.3 Merjenje tokov

Za časovno in prostorsko spremljanje neenakomerne ali lokalizirane korozije morajo biti elektrode nameščene s čim manjšim razmikom, da dosežemo učinkovito sklopljenost elektrod skozi potencialno polje in skozi kemijske interakcije. Za dosego sklopljenosti skozi potencialno polje se zahteva, da mora biti padec potenciala, ki ga povzroči raztopina za dani tok, nizek. Za učinkovito sklopljenost skozi kemijske interakcije pa se zahteva, da je razdalja med sosednjima elektrodama majhna, tako da se lahko kemijske vrste, tvorjene na eni elektrodi, prenesejo na sosednje elektrode v razumnem časovnem obdobju. Na splošno pa razmik ne sme biti večji od velikosti premera elektrode [6, 9].

Pri spremljanju korozije v cevovodih za surovo nafto in zemeljski plin je pogosto prisoten H_2S , ki reagira z jeklom in tvori prevodne korozijske produkte na osnovi železa. Pri tem je treba uporabiti vzorec, narejen z bolj razmaknjenimi elektrodami, da preprečimo nastanek kratkega stika sosednjih elektrod zaradi prevodnih korozijskih produktov. Tokovi v sklopljeni mreži elektrod so po navadi majhni ($<1 \mu A$), prevodnosti elektrolita v cevovodih pa so visoki ($>10 \text{ mS/cm}$), zato je učinek sklopitve skozi potencial zanemarljiv [6].

Na elektrodah, ki simulirajo celotno površino kovine, se ustvarijo anodno-katodno pari. Posamezne elektrode se lahko obnašajo anodno, katodno ali pa imajo mešani značaj. Shematski prikaz anodnih in katodnih mest ter pripadajočih tokov v odvisnosti od časa je prikazan na **sliki 2**. Rezultat, ki ga pridobimo z



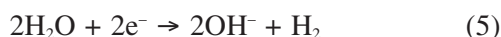
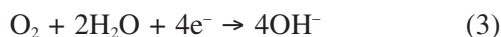
Slika 2: Shematski prikaz anodnih in katodnih procesov

merjenjem, so tokovi, ki jih normiramo na enoto površine [3, 5, 6]. Pozitivni tokovi predstavljajo anodne procese in anodna mesta (mesto B na **sliki 2**), kjer poteka oksidacija materiala na naslednji način:



kjer je M poljubna kovina (mesto A na **sliki 2**) in n število izmenjenih elektronov na atom kovine, ki je potrebno za oksidacijo kovine [1].

Negativni tokovi so povezani s katodno reakcijo, ki potekajo na katodnih mestih (mesto C na **sliki 2**). Najpogostejše katodne reakcije, ki nastanejo pri koroziji kovin, so naslednje: redukcija kisika v kislem mediju (2), redukcija kisika v nevtralnem in bazičnem mediju (3) in tvorba plinastega vodika v kislem okolju (4). V brez kisiknem okolju pa poteka reakcija (5) [1, 10].



Korozijsko hitrost (ang. *corrosion rate*, CR) na posameznih elektrodah lahko izračunamo po enačbi (6), kjer upoštevamo le anodne tokove:

$$\text{CR} = \frac{3.27 j_{\text{corr}} W}{\rho z} \quad (6)$$

kjer je CR korozijska hitrost v $\mu\text{m}/\text{leto}$, W atomska masa v g, z valenčno število kovine, ρ gostota kovine v g/cm^3 , j_{corr} izmerjena gostota korozijskega toka v $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in 3,27 numerična konstanta, v kateri je zajeta Faradayeva konstanta in časovni pretvorbeni faktorji v $\mu\text{m}/\text{A}\cdot\text{cm}\cdot\text{leto}$.

2.4 Začetki merjenja s sklopljeno mrežo elektrod

Metoda sklopljene mreže elektrod se uporablja za preučevanje elektrokemijskega vedenja kovin in lokalizirane korozije kovin in zlitin že od leta 1970 [6]. Dokazano je bilo, da je sklopljena mreža elektrod zmogljiva metoda za hkratno prostorsko in časovno

preučevanje vedenja kovin v laboratorijih in za spremljanje neenakomerne korozije, zlasti lokalizirane korozije. Metoda sklopljene mreže elektrod se uporablja tudi za preučevanje statističnega vedenja korozije kovin in za oceno inhibitorjev [6].

Začetki meritev z mrežo elektrod je opisal Tan [11, 12], pri katerem pa elektrode še niso bile sklopljene. Opravljal je meritve tokov in korozijskih potencialov na snopu žičnih elektrod (ang. *wire beam electrode*, WBE). Tako je lahko meril korozijske tokove le na eni elektrodi naenkrat. Metodo je uporabil v študijah korozije pod prevlekami in usedlinami soli. Ugotovil je, da lahko zanesljivo zazna lokalno obliko korozije. Metoda sklopljene mreže elektrod se je pojavila nekoliko kasneje in so jo uporabili pri raziskavah na področju elektrokemijskega obnašanja jekla in drugih kovin v različnih elektrolitih [3, 7, 13].

Sklopljeno mrežo elektrod so kasneje uporabili za preučevanje špranjske korozije, korozijo kovin pod različnimi premazi ter za spremljanje korozije jekla v betonu [3]. Sun [14, 15] je s sodelavci obsežno preučeval dinamiko korozijskih procesov materialov v zemlji in morski vodi z uporabo sklopljene mreže elektrod. Dokazali so, da je uporaba sklopljene mreže elektrod kot senzor učinkovita metoda za spremljanje stopnje korozije v tleh. Prav tako so ugotovili, da uporaba sklopljene mreže elektrod kot senzor zagotavlja realne indikatorje o učinkovitosti katodne zaščite v zemlji.

Prav tako je Wang [16] s sodelavci preučeval korozijo ogljikovega jekla v mešanici morske vode in biodizla. Ugotovili so, da ogljikovo jeklo v mešanici morske vode in biodizla korodira zelo hitro. Večina anodnih mest je bila locirana v vodni fazi zaradi nizke izpostavljenosti raztopljenemu kisiku, medtem ko je večina katodnih mest nastala med mejo biodizla in vodno fazo. Anodna mesta je prekrila rja, vzdolž katodnega področja pa je nastala oljnata snov.

Naganuma [17] je s sodelavci preučeval korozijo jekla v umetno narejeni špranji. Anodne in katodne reakcije se pri špranjski koroziji pojavljajo na ločenih območjih korodirajočega se materiala. Porazdelitev in

intenzivnost reakcij pa sta odvisni od oblike in velikosti špranje, sestave in pH raztopine ter od dovoda ionov in kisika v špranjo. Tehniko sklopljene mreže elektrod so uporabili za merjenje korozije jekla, kjer je bil vzorec sestavljen iz desetih elektrod, ki so bili postavljeni v umetno špranjo in potopljene v raztopino natrijevega klorida. Izmerili so prostorske porazdelitve tokov in spremembe tokov s časom potopitve. S to tehniko so potrdili, da so anodni tokovi v špranji večji.

2.5 Merjenje različnih oblik korozije

Mreža sklopljenih elektrod predstavlja zelo učinkovito metodo za preučevanje lokaliziranih oblik korozije. Uporablja se za preučevanje procesov iniciacije in širjenja lokalizirane korozije, torej kdaj in kje se lokalizirana korozija prične ter kako se širi po površini. Na površini nastajajo območja, ki so bolj anodna, medtem ko so druga bolj katodna [6].

Metoda se prav tako lahko uporablja za dolgočasovno spremljanje korozije na terenu in se uporablja kot senzor. Za uporabo metode na terenu je vzorec narejen iz manjšega števila elektrod. Elektrode so lahko naključno porazdeljene, medtem ko so elektrode v laboratorijskih preizkusih urejene v nizih (**slika 1a**). Pomembno je omeniti, da operaterju ni treba poznati vseh posameznih tokov. Zadostuje že, da pozna največjo stopnjo korozije na najbolj korodirajočem območju in s tem povezano globino prodiranja. Senzorji za spremljanje korozije na terenu imajo dva ključna parametra: največjo stopnjo korozije in največjo globino prodiranja, ki jo izračunamo iz najbolj anodnega toka (najbolj korodirajoča elektroda). Tako se lahko inženirji odločijo, kako pogosto naj se pregleda oprema na posameznih obratih [6, 18].

Senzor iz sklopljene mreže elektrod brez polarizacije se lahko uporablja za merjenje stopnje korozije pri prostem korozijskem potencialu. V primeru, da se senzor uporablja brez polarizacije, so vse elektrode povezane skupaj in simulirajo vedenje enotne površine pri prostem korozijskem potencialu. Neenakomerna stopnja korozije, izmerjena s senzorjem, ustreza neenakomerni stopnji korozije, ki se pojavi na različnih anodnih mestih v pogojih proste korozije.

Metoda omogoča tudi oceno učinkovitosti katodne zaščite. Ko se senzor sklopljene mreže elektrod uporablja za oceno katodne zaščite, so vse elektrode polarizirane na isti katodni zaščitni potencial kot kovina. Senzor meri korozijo pod pogoji katodne zaščite. Če je katodna zaščita nezadostna, bo ena ali več elektrod podvržena koroziji in maksimalna korozijska hitrost bo izračunana iz najbolj korodirajoče elektrode. Če je stopnja korozije blizu nič, so vse elektrode zaščitene s katodno zaščito. Senzor iz

sklopljene mreže elektrod ima dolgo življenjsko dobo in lahko zdrži od 10 do 50 let v suhih ali mokrih pogojih [6].

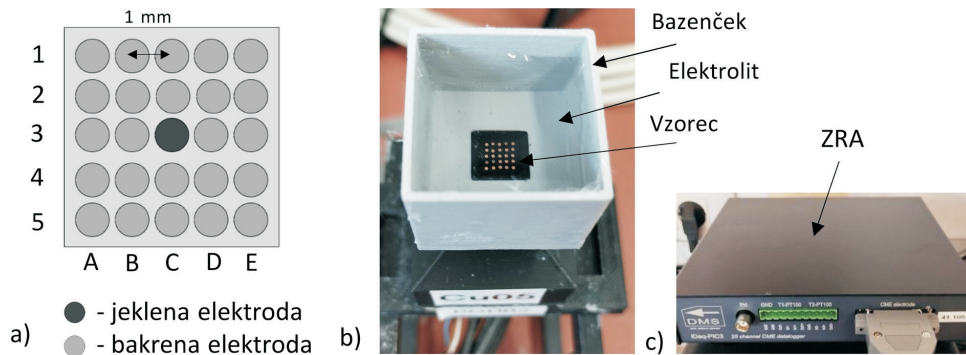
Mreža sklopljenih elektrod ima tudi potencial za uporabo preučevanja elektrokemijskih procesov na zvaru. Pri varjenju materiala nastane toplotno vplivana cona, ki ima drugačne lastnosti kot osnovni material [19]. Poleg tega se lahko metoda uporablja tudi za oceno učinkovitosti žrtvenih elektrod in za preučevanje inhibitorjev korozije. Metoda omogoča tudi spremljanje specifične oblike korozije, kot je na primer špranjska in galvanska korozija. Pri preučevanju galvanske korozije lahko izdelamo mrežo sklopljenih elektrod, ki vključuje dve ali več različnih vrst kovin, s čimer simuliramo galvansko korozijo. Interakcije različnih kovin lahko opazujemo glede na prostorsko-časovno porazdelitev toka [6, 18].

3 EKSPERIMENTALNE METODE

Na **sliki 3a** je prikazana shema vzorca sklopljene mreže elektrod za preučevanje galvanske korozije. Mreža elektrod je narejena iz 24 bakrenih in ene jeklene elektrode. Elektrode so bile razporejene v mreži 5×5 , pri čemer je bila jeklena elektroda nameščena v sredini (prikaz na **sliki 3a**). Površina posamezne elektrode je $0,00196 \text{ cm}^2$, skupna površina elektrod pa $0,049 \text{ cm}^2$. Razdalja med središčema dveh sosednjih elektrod je 1 mm. Površino smo pripravili z brušenjem z brusnim papirjem granulacije P2500 in očistili v etanolu. Na vzorec smo namestili bazen, ki ga napolnimo s poljubnim elektrolitom (raztopina, bentonit, cement itd.). Vzorec je lahko prekrit z debelo plastjo elektrolita, lahko imamo tankoplastno izpostavo ali izmenični suh in moker cikel izpostavljenosti [6]. Vzorec in ZRA-sistem sta predstavljena na **sliki 3b** in **3c**.

Za spremljanje korozijskih tokov vzorca, le-tega priključimo na sistem ZRA. Merilna naprava je bila nastavljena na natančnejše merilno območje. Sprememba $5 \mu\text{A}$ toka je predstavljala spremembo 1 V na 16-bitnem pretvorniku. Analogno-digitalni pretvornik je povzročil napetost na $\pm 1 \text{ V}$. Za vsako elektrodo v mreži so se podatki vzorčili s frekvenco 30 Hz, zapisovali pa s frekvenco 1 Hz. V posamezno mapo se je zapisovalo podatke za 15 minut, kar pri 27-dnevni izpostavi elektrolitu pomeni skupaj 30.378.842 podatkov.

Vzorec smo izpostavili simulirani podtalnici za 27 dni pri sobni temperaturi $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Raztopino smo menjavali vsakih sedem dni, saj se ioni iz raztopine porabljajo za procese korozije. Kemijska sestava simulirane podtalnice je bila $0,181 \text{ M Cl}^-$, $0,44 \text{ mM HCO}_3^-$, $4,6 \text{ mM SO}_4^{2-}$ in $0,005 \text{ mM HS}^-$. Pri pripravi smo uporabili natrijeve soli.



Slika 3: a) Shema vzorca z razmerjem elektrod CS/Cu = 1/24, b) celoten vzorec in c) ZRA-sistem

Morfologijo korozijskih produktov na elektrodah smo pregledali in analizirali z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM, JSM-IT5500LV, JEOL, 2018, Japonska) pri pospeševalni napetosti 20 kV. Elementarno sestavo korozijskih produktov, ki so nastali na površini elektrod, smo raziskali z analizatorjem energijsko disperzivne rentgenske spektroskopije (EDS, Oxford Instruments, 2018, Združeno kraljestvo).

Za obseg korozijskih poškodb in karakterizacijo vrste poškodbe smo uporabili mikrotomograf Xradia microCT-400 (Xradia, 2011, ZDA). Skeniranje smo izvedli pri 150 kV z uporabo dveh različnih leč. Dosegli smo ločljivost 8,17 μm za manjšo oziroma 1,03 μm za večjo povečavo.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

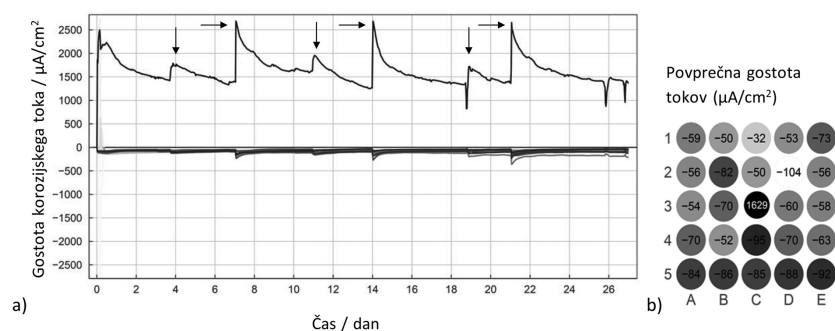
Z opisano metodo lahko spremljamo posebne oblike korozije, kot je galvanska korozija. Vzorec sklopljene mreže elektrod, sestavljen iz 24 bakrenih elektrod in 1 jeklene elektrode, smo izpostavili simulirani podtalnici za obdobje 27 dni. Na **sliki 4** je prikazan časovni potek anodnih in katodnih korozijskih tokov, kjer sta osveževanje in menjava raztopine označeni s puščico.

Iz **slike 4a** opazimo, da je odziv jeklene elektrode C3 zelo anoden in doseže vrednost $\approx 2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Na ostalih elektrodah smo opazili negativne oziroma

katodne tokove. Izmerjeni anodni tok je merilo intenzivnosti galvanske korozije. Opazimo lahko, da se je po dodajanju sveže raztopine ($\downarrow$) anodni tok elektrode C3 rahlo zvišal, nato pa se zopet začel zniževati. Po enem tednu izpostavitve je anodni tok padel na vrednost okoli $1400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Raztopino simulirane podzemne vode smo zamenjali vsakih 7 dni s sveže pripravljeno raztopino ($\rightarrow$). Tako smo elektrodam dodali svež SH^- in kisik. Anodni tok elektrode C3 se je ponovno zvišal do $2800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, nato pa se je skozi sedem dni izpostave tok znižal na okoli $1400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ta pojav smo opazili vsakokrat, ko smo zamenjali raztopino.

Na **sliki 4b** je prikazana vrednost povprečnih anodnih in katodnih tokov na posamezni elektrodi. Kot opazimo, je le jeklena elektroda (C3) anodna, vse ostale bakrene elektrode pa se vedejo katodno. Povprečna gostota toka na jekleni elektrodi (C3) je bila $1629 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, kar lahko po enačbi (1) preračunamo v korozijsko hitrost približno 18,9 mm/leto. Skupni volumen poškodbe na jekleni elektrodi (C3) smo izračunali na $272 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, kar znaša 1,40 mm korozijske poškodbe v 27 dneh.

Po končanem preizkusu smo vzorec poslikali z optičnim stereomikroskopom, korozijske produkte analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom in izvedli analizo microCT.



Slika 4: a) časovni potek anodnih in katodnih tokov na vzorcu in b) povprečna gostota toka po 27-dnevni izpostavitvi v simulirani podtalnici

Na **sliki 5a** je prikazana slika vzorca z optičnim stereomikroskopom pri 60-kratni povečavi, na katerem so prisotni korozijski produkti železovih hidroksioksidov in oksidov. Oksidi pokrivajo osrednje elektrode, na robnih elektrodah pa je prisotno malo korozijskih produktov.

Na **sliki 5b** je prikazan SEM-posnetek korozijskih produktov, na katerih smo izvedli točkovno EDS-analizo. Korozijski produkti so različne morfologije: kroglasti (mesto A), igličasti (mesto B) in v obliki lističev (mesto C). Na korozijskih produktih kroglaste oblike je analiza pokazala, da so sestavljeni iz 68 m.% Fe, 16,5 m.% O, 13,2 m.% C ter vsebujejo sledove Na in Cl okoli 1 m.%. Korozijski produkti v obliki iglic vsebujejo 33 m.% Fe, 41,1 m.% O, 20 m.% C, 3,2 m.% Na in 2,7 m.% Cl. Produkti v obliki lističev pa vsebujejo 49,6 m.% Fe, 38,8 m.% O in 10 m.% C. Korozijski produkti v obliki lističev prav tako vsebujejo sledi Na in Cl do 1 m.%.

Izvedli smo tudi analizo microCT, ki je predstavljena na **sliki 5c**. Volumen korozijske poškodbe, ovrednotene z analizo microCT, je bil $286 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, kar pomeni 1,46 mm korozijske poškodbe v 27 dneh. Korozijska hitrost je torej 19,7 mm/leto.

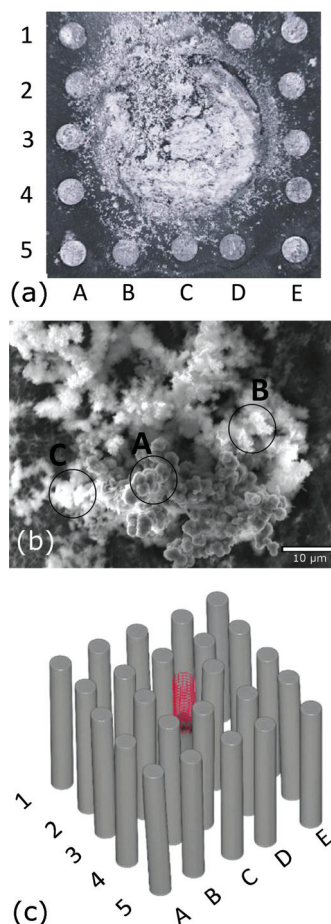
Ocena volumna korozijske poškodbe preko izmerjenih tokov z metodo CMEA je znašala $272 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, kar predstavlja 1,40 mm korozijske poškodbe v 27 dneh. Z metodo analize microCT smo ocenili volumen korozijski poškodb $286 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, kar pomeni 1,46 mm korozijske poškodbe v 27 dneh. Glede na pridobljene rezultate lahko potrdimo, da je ocena iz tokov primerljiva z oceno analize microCT in da je odstopanje med njima okoli 5 %.

5 SKLEP

Lastnosti kovin lahko uspešno študiramo z uporabo različnih elektrokemijskih metod. V prosto korodirajočem sistemu brez narinjene zunanje napetosti lahko spremljamo korozijo v dolgočasovnem opazovanem oknu z metodo sklopljene mreže elektrod. Za to potrebujemo sklopljeno mrežo elektrod in brezuporovni ampermeter. V prispevku smo predstavili primer dolgočasovnega spremljanja korozije na vzorcu, ki predstavlja problematičen galvanski spoj med bakrom in jeklom. Uspešno smo izmerili povprečni anodni tok na jekleni elektrodi C3 in ocenili globino poškodb preko izmerjenih tokov ter z analizo microCT.

6 LITERATURA

- [1] L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Ljubljana, samozaložba, 1991
- [2] T. Kosec, I. Milošev, *Vakuumist*, 24 (2004) 1/2, 26–38
- [3] A. Legat, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 27, 7590–7598



Slika 5: a) Slika vzorca z optičnim stereomikroskopom pri 60-kratni povečavi, b) SEM-posnetek korozijskih produktov pri 2000-kratni povečavi in c) analiza microCT po 27-dnevni izpostavi v simulirani slani podtalnici

- [4] N. D. Budiansky, F. Bocher, H. Cong, M. F. Hurley, J. R. Scully, *Corrosion*, 63 (jun. 2007) 6, 537–554
- [5] M. Hren, T. Kosec, A. Legat, *Cem. Concr. Res.*, 168 (jun. 2023), 107–134
- [6] Corrosion of metals and alloys – Multielectrode arrays for corrosion measurements, *ISO-DIS-23449* (2020)
- [7] Z. Fei, R. G. Kelly, J. L. Hudson, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 49, 18986–18991
- [8] G. Hinds, A. Turnbull, *Corrosion*, 66 (apr. 2010) 4, 046001–046001-10
- [9] T. Y. Jun, *Prog. Org. Coat.*, 19 (1991), 257–263
- [10] T. Kosec, S. Lanek, *Vakuumist*, 32 (2012) 1, 4–11
- [11] Y. J. Tan, *Corrosion*, 50 (apr. 1994) 4, 266–269
- [12] Y. Tan, *Corrosion*, 54 (maj 1998) 5, 403–413
- [13] T. T. Lunt, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (1999) 6, 271
- [14] X. Sun, L. Yang, C. Instruments, S. Antonio, Real-time monitoring of crevice corrosion propagation rates in simulated seawater using coupled multielectrode array sensors, *Conference Paper No. 06679*, Proceedings of the NACE Corrosion Conference 2006, 16
- [15] X. Sun, C. Instruments, Real-time monitoring of corrosion in soil utilizing coupled multielectrode array sensors, *Conference Paper No. 05381*, Proceedings of the NACE Corrosion Conference 2005
- [17] A. Naganuma, K. Fushimi, K. Azumi, H. Habazaki, H. Konno, *Corros. Sci.*, 52 (apr. 2010) 4, 1179–1186
- [18] T. Kosec, M. Hren, K. Prijatelj, B. Zajec, N. Gartner, A. Legat, *Material. Corros.*, 74 (2023), 1–9
- [19] What is the Heat Affected Zone?, *Joining Technologies*, <https://joiningtech.com/what-is-the-heat-affected-zone/>, zadnjič dostopano: 26. 1. 2024