

ANALIZA ELEKTROKEMIJSKEGA [UMA, GENERIRANEGA Z RAZLI^NIMI KOROZIJSKIMI PROCESI

ANALYSIS OF ELECTROCHEMICAL NOISE GENERATED BY DIFFERENT CORROSION PROCESSES

MIRJAM LEBAN¹, V. DOLE^EK¹, A. LEGAT², V. KUJAR²

¹Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

²Zavod za gradbeništvo Slovenije, Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Analizirali smo elektrokemijski {um, ki ga povzro-ijo korozijski procesi na povr{ini elektrod. Tokovni in napetostni {um, ki skupaj sestavljata elektrokemijski {um, sta bila merjena med tremi vzporedno postavljenimi elektrodami iz nerjavnega jekla AISI 302. Srednja - skupna elektroda, ki je bila z ostalima dvema povezana v tokovni in napetostni vir, je bila obremenjena s konstantno natezno silo. Elektrokemijski {um smo merili v vodnih raztopinah z razli-nimi koncentracijami NaCl in HCl. Med meritvami smo z ra-unalni{kim vizualizacijskim sistemom posneli spremembe na povr{ini elektrod, ter jih primerjali s posameznimi fluktuacijami elektrokemijskega {uma. Za karakterizacijo izmerjenih signalov, predvsem pa, da bi razlo-ili med posameznimi tipi korozije, smo uporabili razli-ne matemati-ne metode v frekven-nem (analiza spektralne gostote mo-i) in faznem prostoru (rekonstrukcija atraktorjev, dolo-itev fraktalne dimenzije in maksimalnega Ljapunovega eksponenta). Raziskava je pokazala, da z merjenjem elektrokemijskega {uma in njegovo analizo lahko lo-imo med splo{no korozijo, ter razli-nimi tipi lokalne korozije. Pri lokalnih oblikah korozije detektiramo preboje pasivnega filma, njegovo repasivacijo in rast jamic. Odkrijemo lahko tudi za-etek napetostno - korozijskega pokanja, ne moremo pa oceniti hitrosti propagacije posameznih razpok, oziroma napovedati pretrga presku{anca.

Klju-ne besede: korozija, napetostno korozijsko pokanje, elektrokemijski {um, ra-unalni{ki vizualizacijski sistem, spektralna analiza, kaoti-na analiza, fraktalne dimenzije, Lyapunov eksponent

In the present study the characteristics of electrochemical noise generated by different types of corrosion have been examined. The potential and current noise have been measured between three identical electrodes made from the same material (AISI 302) in aqueous solutions with different concentration of chlorides and/or additions of acid at the higher temperature. The common electrode was under tensile load. The optical microscope supported by a computer visualization technique was used simultaneously during the tests and compared with signals of electrochemical noise generated at the same time. In order to characterise the measured signals, and especially to distinguish between the signals of electrochemical noise generated by pitting corrosion, stress-corrosion cracking and uniform corrosion, various parameters known from the fractal theory and theory of chaos were estimated. It is concluded that the electrochemical noise measurements and analysis can distinguish between uniform corrosion and different types of localised corrosion. We can detect breakdown of passive film, repassivation and growth of stable pitting. We can also detect the initiation of cracks, but we still cannot follow to the propagation of cracks.

Key words: corrosion, stress corrosion cracking, electrochemical noise, computer visualization technique, spectral analysis, chaos analysis, fractal dimensions, Lyapunov exponent

1 UVOD

[koda, ki jo povzro-a korozija v razli-nih kompleksnih industrijskih sistemih ter objektih potrjuje nujnost preventivnega merjenja in pravo-asno ukrepanje. Spremljanje hitrosti korozije kovin, ne da bi pri tem vedeli za vrsto korozijskega napada, ne pove dovolj oziroma je lahko celo varljivo. Poznamo {tevilne uveljavljene metode za merjenje korozije (merjenje polarizacijskih krivulj, impendan-na spektroskopija), vendar ve-ina od njih posega v korozijski sistem z zunanjim virom elektri-ne napetosti in tako lahko vpliva na korozijske procese. Za razliko od ve-ine elektrokemijskih metod za spremljanje korozije, kjer v korozijski proces posegamo z zunanjim virom elektri-nega toka, so lastnosti elektrokemijskega {uma¹⁻¹⁶ odvisne samo od hitrosti in vrste korozije⁴⁻⁶. Medtem ko druge elektrokemijske metode omogo-ajo le dolo-itev osnovnih karakteristik korozijskih procesov, pri elektrokemijskem {umu z meritvami in njegovo analizo lahko ugotovimo

tudi prehode med razli-nimi oblikami korozije. V zadnjih letih je bilo na tem podro-ju narejenih 'e veliko {tudij, vendar {e vedno ni enotne teorije o mehanizmu elektrokemijskega {uma in optimalnega matemati-nega modela, ki bi uspe{no povezal karakteristike elektrokemijskega {uma z vrsto in hitrostjo korozije.

Glavni namen na{ega dela je bil karakterizacija elektrokemijskega {uma, ki ga generira napetostna korozija, ter primerjava z elektrokemijskim {umom, ki ga generirajo drugi tipi korozije (jami-asta, splo{na korozija).

2 EKSPERIMENTALNO DELO

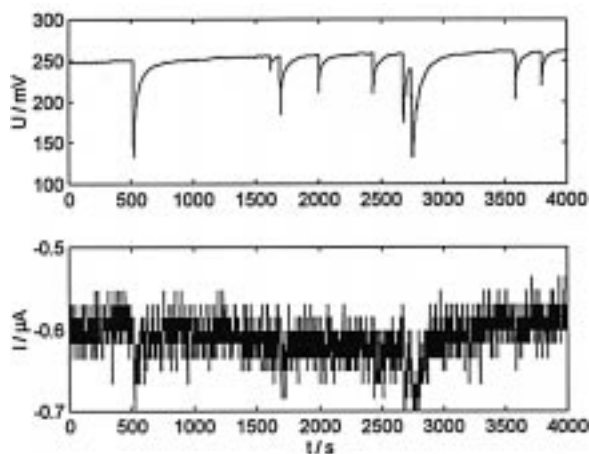
Elektrokemijski {um (tokovni in napetostni) smo merili v prosto korodirajo-em sistemu med tremi enakimi elektrodami iz nerjavnega jekla AISI 302. Preskuse smo izvajali pri dveh tipih elektrod: hladno valjani 'ici in epruветah, izdelanih iz tanke plo-evine z jedkanjem. V obeh primerih je bila srednja elektroda natezno obremenjena (80% napetosti te-enja). Procesu

korozije je bil izpostavljen le 5 mm dolg srednji del vsake elektrode, da smo lahko dogajanje na celotni prosti površini spremljali z vizualizacijskim sistemom. Druga površina je bila pred vplivom medija zaščitena z epoksidnim premazom. Elektrode iz hladno valjane žice smo predhodno toplotno obdelali (avstenitizacija v zaščitni atmosferi pri temperaturi 1050°C/1 uro, ohlajanje do sobne temperature). Pred pričetkom vsakega preskusa smo nezaščitene dele vseh treh elektrod najprej razmastili z alkoholom ter jih polirali s korundnim papirjem zrnatosti 600 in diamantno pasto 3 μm. Preskusi so potekali v kisljih in nevtralnih slanah raztopinah. pH vrednosti raztopin so se spreminjale od 6,7 do 1, temperatura je bila ves čas konstantna (55°C).

Prvi par elektrod (skupna elektroda je bila obremenjena, druga prosta) je tvoril napetostni vir, drugi pa tokovni. Izhodna napetost in tok sta bila predojena in digitalizirana z 12-bitnim oziroma s 16-bitnim A/D-pretvornikom. Rezolucija toka je bila 160 nA (3 nA), napetosti pa 180 μV (30 μV). Dolžina izmerjenih časovnih vrst je bila 8192 točk pri merjenju z 12-bitnim in 16384 točk pri merjenju s 16-bitnim A/D-pretvornikom. Hitrost zajemanja podatkov je bila v obeh primerih 2 Hz.

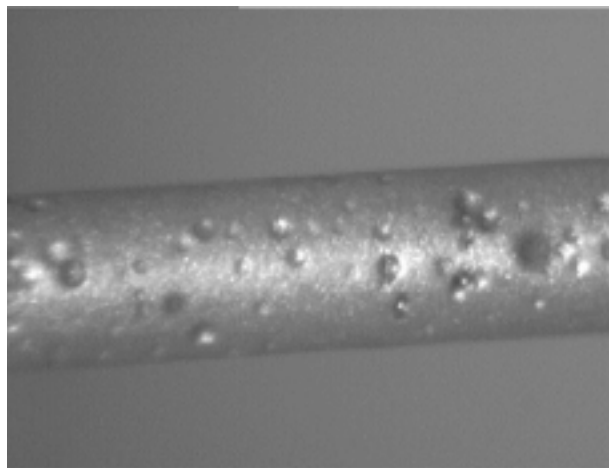
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Elektrokemijski šum, ki je bil merjen na žici, so generirali različni korozijski procesi na elektrodni površini. Značaj korozije je bil odvisen predvsem od dodatka HCl (od 0,05 do 0,5%) v slano raztopino NaCl. V prvih urah izpostave v nevtralni raztopini 3,5% NaCl so se pri izmerjenem elektrokemijskem šumu pojavljale visoke in pogoste napetostne fluktuacije, istočasno generirane tokovne fluktuacije so bile nižje in manj izrazite (slika 1). Različni avtorji^{4,5,11,12}, ki so se ukvarjali s temi pojavi, so dokazali, da tak tip fluktuacij generira iniciacija/repasivacija jamic (metastabilno jamicenje). Po-



Slika 1: Elektrokemijski šum, merjen na žici takoj po izpostavitvi v 3,5% NaCl

Figure 1: Electrochemical noise measured on wires during the first hours in 3,5 % NaCl

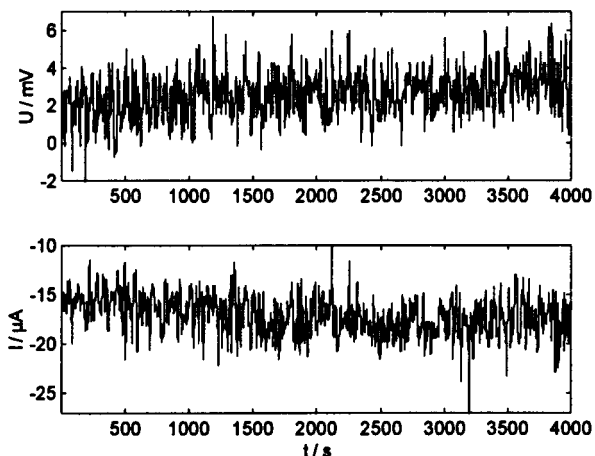


Slika 2: Jamicasta korozija na napeti žici v kislji raztopini 3,5% NaCl, 25x

Figure 2: Pitting corrosion on stressed wire in acid 3,5% NaCl solution, 25x

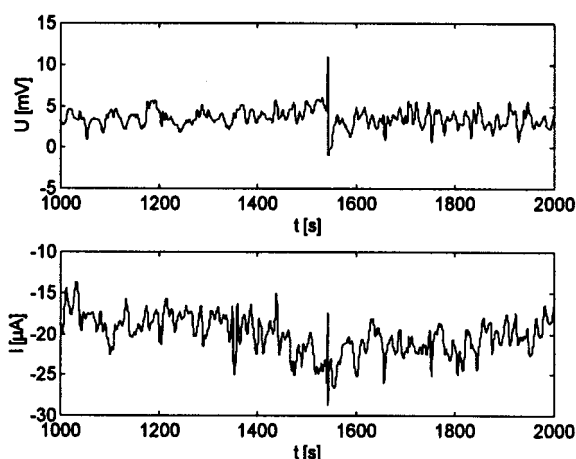
jav prvih stabilnih jamic smo z vizualizacijskim sistemom detektirali približno po prvem tednu izpostave v kislji raztopini 3,5% NaCl (slika 2). Med preskusom sta njihova velikost in število narasla. V kislji raztopini je bila poleg lokalne korozije (na začetku preskusa samo jamicaste) prisotna predvsem splošna korozija.

Proces splošne korozije v kislji raztopini je generalna na elektrodah fluktuacije napetostnega in tokovnega elektrokemijskega šuma z visoko amplitudo (slika 3). V tem obdobju preskusa so se najprej občasno, kasneje pa pogosteje, pojavljale ostre konice posameznih signalov. Domnevamo, da so bili ti signali generirani z nastankom razpok⁷⁻⁹. Prve razpoke smo na napeti žici opazili z optičnim mikroskopom v povezavi z vizualizacijskim sistemom približno dva dni pred pretrgom. Pretrg napete žice je povzročil izrazito fluktuacijo obeh: napetostnega in tokovnega šuma (slika 4). Prelomna površina žice je

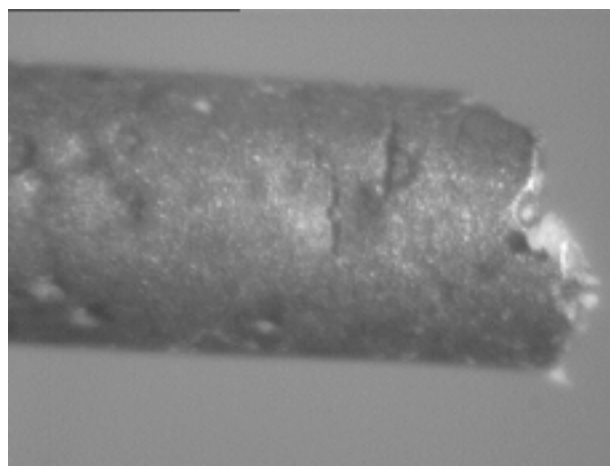


Slika 3: Elektrokemijski šum, merjen v kislji raztopini 3,5% NaCl pred pretrgom

Figure 3: Electrochemical noise measured in acid 3,5% solution before the break



Slika 4: Pretrg 'ice detektiran z meritvijo elektrokemijskega {uma
Figure 4: Electrochemical noise measured during the break occurred in acid NaCl solution



Slika 5: Prelom napete 'ice, 35x
Figure 5: Fracture of stressed wire, 35x

bila krhka, razpoke, ki so nastale na dnu jamic po celotni izpostavljeni povr{ini, so bile lepo vidne na nejedkanem metalografskem obrusu (sliki 5 in 6).

^asovne vrste meritev elektrokemijskega {uma smo transformirali v frekven-ni prostor. Kot je znano 'e iz predhodnih {tudij razli-nih avtorjev⁴⁻⁶, je spektralna gostota mo-i tokovnega {uma v vi{jem frekven-nem podro-ju sorazmerna s korozijsko hitrostjo. Iz nagiba krivulje v diagramu log PSD (spektralna gostota mo-i proti log frekvence (Hz)) pa lahko razlikujemo posamezne tipe korozije (tabela 1).

Tabela 1: Nagibi krivulj v diagramu log PSD proti log frekvence za -asovne vrste elektrokemijskega {uma, transformirane v frekven-ni prostor

Table 1: Slopes of power-spectra densities of electrochemical noise measured during the test

	α_U (dBV/dekado)	α_I (dBA/dekado)
metastabilno jami-enje	36	*
pred pretrgom	32	39
po pretrgu	29	36

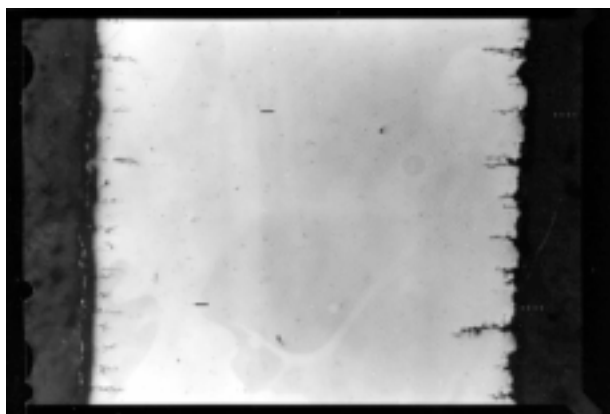
Najve-ji nagib krivulje smo ugotovili pri -asovni vrsti, izmerjeni v nevtralni raztopini 3,5% NaCl, kar ka'e, da je bila v tem mediju izrazita lokalna korozija. Vrednosti, dobljene za meritvi pred pretrgom in po njem sta ni'ji, pred pretrgom je ta vrednost nekoliko vi{ja kot po pretrgu.

Tabela 2: Izra-unane vrednosti korelacijske dimenzije in maksimalnega Lyapunovega eksponenta za izmerjen elektrokemijski {um med razli-nimi korozijskimi procesi

Table 2: Correlation dimension and maximum Lyapunov exponent for electrochemical noise generated by different corrosion processes

	korelacijska dimenzija		maksimalni Lyapunov eksponent	
	D_2 (napetost)	D_2 (tok)	λ_U (napetost)	λ_I (tok)
metastabilno jami-enje	1,760,2		0,1060,05	
pred pretrgom	5,260,2	3,760,2	0,2260,03	0,2260,05
po pretrgu	5,660,2	4,060,2	0,3060,01	0,5660,02

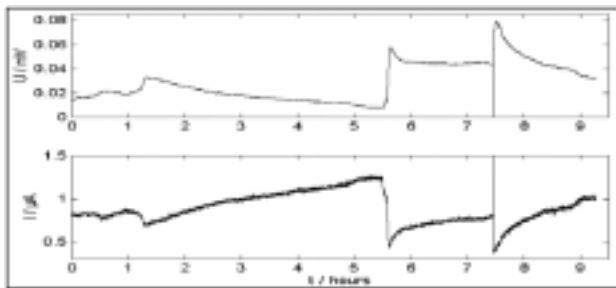
* Opomba: Zaradi slabe lo-ljivosti tokovnega {uma izmerjenega v prvih dneh v nevtralni raztopini NaCl, nismo mogli izra-unati vrednosti korelacijske dimenzije in maksimalnega Lyapunovega eksponenta.



Slika 6: Metalografski posnetek nejedkanega prereza 'ice po pretrgu, 60x

Figure 6: Metallography of unetched longitudinal cross section after break, 60x

Ker na mehanizme korozijskih procesov vplivajo {tevilni parametri in samo spektralna analiza ne daje dovolj zanesljivih podatkov o tipu korozije, smo za analizo -asovnih vrst uporabili tudi nekatera matemati-na orodja, poznana iz kaosa^{4-6,13-16}. Rekonstruirali smo atraktorje merjenega elektrokemijskega {uma ter ugotovili njihove stati-ne karakteristike (korelacijska dimenzija) in dinami-ne karakteristike (maksimalni Lyapunov eksponent), ti podatki so zbrani v Tabeli 2.



Slika 7: Elektrokemijski šum, merjen na vzorcu iz pločevine v nevtraln raztopini 3,5% NaCl

Figure 7: Electrochemical noise measured on thin sheet during the exposure in neutral NaCl solution

Dimenzionalnost atraktorja se navezuje na najmanjšo število spremenljivk, ki vplivajo na pripadajoči dinamični sistem (imenujemo jih tudi prostostne stopnje sistema). Maksimalni Lyapunov eksponent določa povprečno hitrost divergence sosednjih trajektorij v faznem prostoru, karakterizira dinamične lastnosti sistema oz. ugotavlja, kako nepredvidljiv je sistem v odvisnosti od začetnih pogojev.

Korelacijska dimenzija, ki smo jo izračunali za proces iniciacije/repasivacije jamic je veliko nižja od dimenzij, izračunanih za korozijske procese, ki so se dogajali pred pretrgom in po njem. Najvišjo vrednost korelacijske dimenzije smo dobili za proces po pretrgu. Prav tako smo za to časovno vrsto izračunali največji maksimalni Lyapunov eksponent. Razlike v izračunanih vrednostih med korelacijskimi dimenzijami ter prav tako med maksimalnim Lyapunovim eksponentom pred pretrgom in po njem, so majhne. Vrednosti dimenzij, izračunanih za časovne vrste pred pretrgom so nekoliko manjše. To lahko pomeni, da je stopnja lokalnosti pred pretrgom višja, kar je v skladu s prisotnostjo napetostno korozijskega pokanja v tem obdobju. Na posnetkih površine napetostne krivulje po pretrgu je vidna množica razpok, vendar so fluktuacije, generirane z iniciacijo razpok, v primerjavi z množico fluktuacij, ki jih je generirala splošna korozija, redke.

Časovna vrsta za elektrokemijski šum, ki smo ga merili na vzorcih iz pločevine samo v nevtralni raztopini 3,5% NaCl, je prikazana na **sliki 7**. Narava tega korozijskega procesa, kjer ni prisotna splošna korozija, je v primerjavi s časovnimi vrstami, ki so bile izmerjene v kislih raztopinah, popolnoma drugačna. Fluktuacije elektrokemijskega šuma imajo bistveno nižjo amplitudo, vendar so zato dogodki v časovni vrsti dobro vidni.

Približno dve uri pred pretrgom smo detektirali ostro fluktuacijo napetostnega in tokovnega šuma, ki jo je najverjetneje generiral nastanek razpoke. Sledil ji je padec tokovnega in naraščanje napetostnega šuma (nekaj minut), kar je značilno za proces repasivacije (v našem primeru je bila to repasivacija nastalih sten razpoke). Od tega dogodka naprej pa do konca pretrga, ki je generiral nenadno fluktuacijo elektrokemijskega šuma, je tok postopno in enakomerno naraščal, napetost pa padala. Pred-

videvamo, da se je v tem obdobju razpoka odtapljala. Pri natančnem pregledu po pretrgu nismo našli na površini elektrode nobene druge razpoke.

4 SKLEPI

Rezultati našega dela so potrdili možnost prepoznavanja nekaterih korozijskih procesov (jamičasta korozija, splošna korozija, iniciacija razpok) z metodo elektrokemijskega šuma. Pri tem študiju smo se posvetili predvsem meritvam in analizi signalov elektrokemijskega šuma, ki jih generira napetostna korozija. Izkazalo se je, da v prisotnosti splošne korozije detekcija nastanka in rasti razpok ni zanesljiva, medtem ko so ti procesi v nevtralni raztopini NaCl dobro vidni. Rezolucija našega vizualizacijskega sistema je bila prešlaba, da bi z njim lahko detektirali iniciacije razpok. Zato je bilo nemogoče primerjati signale elektrokemijskega šuma, ki je bil merjen v obdobju pred pretrgom, ko je bila prisotna napetostna korozija, s posnetki elektrodnih površin.

Za analizo elektrokemijskega šuma, generiranega z različnimi korozijskimi procesi, se je pri ugotavljanju razlik med določenimi tipi korozije izkazala kaotična analiza za primernejšo od spektralne. Rezultati obeh analiz kažejo, da je stopnja lokalizacije pred pretrgom, ko je bila prisotna napetostna korozija, večja. Iz rezultatov kaotične analize izmerjenih časovnih vrst tik pred pretrgom lahko rečemo, da je proces napetostne korozije nepredvidljiv - kaotičen.

Vendar pa iz rezultatov kaotične analize (končna korelacijska dimenzija, pozitiven Lyapunov eksponent) nismo natančno ugotovili razlik med procesi iniciacije in rasti razpok.

5 REFERENCE

- ¹ K. Hladky, J. L. Dawson, *Corrosion*, 22 (1982) 231
- ² K. Hladky, J. L. Dawson, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988) 1908
- ³ U. Bertocci, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 529
- ⁴ A. Legat, V. Doleček, Chaotic Analysis of Electrochemical Noise Measured on Stainless Steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1851
- ⁵ A. Legat, V. Doleček, Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise, *Corrosion*, 51 (1995) 4, 295-300
- ⁶ A. Legat, E. Govekar, A Comparison of Spectral and Chaotic Analysis of Electrochemical Noise, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, American Society for Testing and Materials Publication, STP 1277, Philadelphia, 1996, 129
- ⁷ C. A. Loto, R. A. Cottis, *Corrosion*, 43 (1987) 8, 499-504
- ⁸ C. A. Loto, R. A. Cottis, Electrochemical Noise Generation during SCC of a High-Strength Carbon Steel, *Corrosion*, 46 (1990) 1, 12-19
- ⁹ B. Malki, A. Legris, J. L. Pastol, D. Grose, Stress Corrosion Cracking of Cu₃Au in Sulfuric Acid Solution, by Coupling Strain Rate Tests and Electrochemical Noise Measurements, *EUROCORR 96*, IV P 18-8, Nica, 1996
- ¹⁰ R. C. Newman, *Corrosion*, 50 (1994) 9, 682
- ¹¹ C. Boulleret, D. Grose, B. Baroux, *EUROCORR 96*, VIII OR 12-1, Nica, 1996

¹² S. T. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson, Analysis of Electrochemical Noise from Metastable Pitting in Aluminium, Aged Al-2% Cu, and AA 2024-T3, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, American Society for Testing and Materials Publication, STP 1277, Philadelphia, 1996, 307

¹³ A. Tsonis, *Chaos - From Theory to Applications*, Plenum Press, New York, 1992

¹⁴ P. R. Roberge, *Corrosion*, 50 (1995) 241

¹⁵ M. R. Bassett, J. L. Hudson, *Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989) 1989

¹⁶ S. Corcoran, K. Sieradzki, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 1568